

Lidia Dudek, Małgorzata Kowalska-Włodarczyk

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Pragmatyczne podejście do adsorpcji w skałach łupkowych złóż typu *shale gas*

W publikacji przedstawiono wyniki badań 32 próbek sylurskich skał łupkowych wykonanych na aparaturze Tristar II 3020 w celu pomiarzenia powierzchni właściwej i wykreślenia krzywej kumulacyjnej rozkładu średnic porów powyżej 1 nm. Pomiar umożliwia wyznaczenie krzywej kumulacyjnej objętości porów w funkcji ich średnicy (BJH – adsorpcja lub desorpcja i pomiar powierzchni właściwej BET). Analizy te pozwolą na wykonanie obliczeń parametrów charakteryzujących właściwości zbiornikowe skały (będącej jednocześnie skałą macierzystą i uszczelniającą), do których należy zaliczyć: porowatość całkowitą, gęstość materiałową i objętościową oraz rozkład średnic porów od mikroporów do makroporów, a także powierzchnię właściwą.

Słowa kluczowe: adsorpcja, desorpcja, powierzchnia właściwa, monowarstwa, wielowarstwa, krzywa kumulacyjna, objętość porów, średnica porów.

A pragmatic approach to adsorption present in shale gas bearing rocks

This publication describes research work conducted on 32 samples of Silurian Shale Rocks using Tristar II 3020 measuring their Specific Surface Area and plotting pore diameter distribution accumulation curves from diameters above 1 nm. The measurement allows plotting pore volume accumulation curves as a function of pore diameter (BJH – adsorption / desorption and BET specific surface measurement). The resultant analyses allow characteristic calculations for container rock (which is also both the source rock and the seal rock) which includes: total porosity, mass and bulk densities and the distribution of pore diameter from micro- to macro-pores and also the specific surface.

Key words: adsorption, desorption, surface area, monolayer, multilayer, cumulative curve, pore volume, pore diameter.

Wstęp

Poszukiwania niekonwencjonalnych zasobów gazu ziemnego w Polsce są na etapie prac rozpoznawczych. Jedną z istotniejszych cech odróżniających gaz ziemny w łupkach (*shale gas*) i gaz ziemny tzw. „zamknięty” (*tight gas*) od konwencjonalnych akumulacji węglowodorów jest brak samoistnego przyływu gazu do otworu w ilościach ekonomicznie uzasadniających eksploatację. Konieczne staje się więc szczelinowanie otworu, polegające na zatłaczaniu odpowiednich płynów do odwiertu, co stymuluje przyływ gazu. W podstawowej wersji do otworu tłoczy się tzw. płyn szczelinujący (głównie wodę z dodatkami chemicznymi, pod ciśnieniem przekraczającym nawet 600 barów). Gdy w strefie poddanej obróbce wytworzy się odpowiednia ilość szczelin,

tłoczony jest wraz z wodą piasek o odpowiedniej granulacji, który wciska się w wytworzone szczeliny i uniemożliwia ich zamknięcie, tworząc jednocześnie drogi komunikacji dla gazu dopływającego do otworu.

Główną specyfikę gazu ziemnego zawartego w łupkach ilasto-mułowcowych (*shale gas*) stanowi to, że gaz ten znajduje się w skale macierzystej. Kompleksy ilaste zawierające ekonomiczne akumulacje gazu ziemnego muszą mieć stosunkowo dużą miąższość. W konwencjonalnej geologii naftowej spełniają one również rolę kompleksów uszczelniających. Kompleksy ilasto-mułowcowe zawierają gaz ziemny w formie wolnej w mikroporach ($d < 2$ nm) w obrębie lamin ($h < 1$ cm) wzbogaconych w krzemionkę oraz inne detry-

tyczne komponenty (okruszy skał, minerałów, twardych szczątków organicznych, powstałych podczas wietrzenia i erozji), jak również w obrębie naturalnych szczelin i mikroszczelin ($h < 1$ mm). Ponadto zawierają one również gaz ziemny zaadsorbowany przez nierozpuszczalną substancję organiczną oraz przez minerały ilaste. Tego typu gaz jest generowany *in situ*. Łupki tworzą bardzo wyjątkowy system węglowodorowy, w którym ta sama formacja skalna stanowi skałę macierzystą, zbiornikową, uszczelniającą oraz pułapkę, a migracja gazu zachodzi jedynie w skali mikro bądź nie występuje wcale [12].

Akumulacje gazu w tego typu złożach są więc związane nie tylko z klasycznymi porami międzyziarnowymi, ale również z mikroporami występującymi w substancji organicznej oraz mezoporami ($d = 2\text{--}50$ nm). Występowanie mikroporów wpływa na wartość powierzchni właściwej (wyrażonej w m^2/g materiału) oraz na związaną z tym parametrem ilość gazu zaadsorbowanego na powierzchni porów. Takie pomiary wykonuje się w INiG – PIB na aparacie Tristar II 3020, będącym na wyposażeniu Zakładu Geologii i Geochemii. Powierzchnie właściwe od $0,01$ m^2/g mogą być mierzone w standardowym systemie azotowym. Tristar II 3020 pozwala

również używać argonu, kryptonu, CO_2 oraz innych gazów niekorodujących. Opcja kryptonowa może rozszerzyć zakres pomiaru powierzchni właściwej od minimum $0,001$ m^2/g , czyli oferuje dziesięciokrotny wzrost dokładności. Pomiar porowatości dla złóż niekonwencjonalnych, w odróżnieniu od złóż konwencjonalnych, jest trudny, zarówno do wykonania, jak i interpretacji. W przestrzeni porowej występuje bowiem rezydualna substancja organiczna, która zajmuje część przestrzeni międzyziarnowej, ale ma równocześnie własną porowatość. Istnieje zatem bilans objętości porów międzyziarnowych, wewnątrzziarnowych oraz porów zawartych w substancji organicznej [14]. Dominują więc średnice porów wyrażone w nanometrach, co oznacza znaczne wartości powierzchni właściwych oraz związaną z tym parametrem dużą ilość gazu zaadsorbowanego na powierzchni porów. Obecność odkrytych w 1991 roku nanorurek węglowych (CNT) – mogących występować w postaci form gąbkowych w niekonwencjonalnych złożach gazu zarówno w formach jednościanowych (SWCNT) [6], jak i w formacjach koncentrycznych (typu *Russian doll*), tj. wielościanowych (MWCNT) [8] – znacznie zwiększa porowatość własną złóż, jednak szczegółowa ich analiza nie jest przedmiotem tej publikacji.

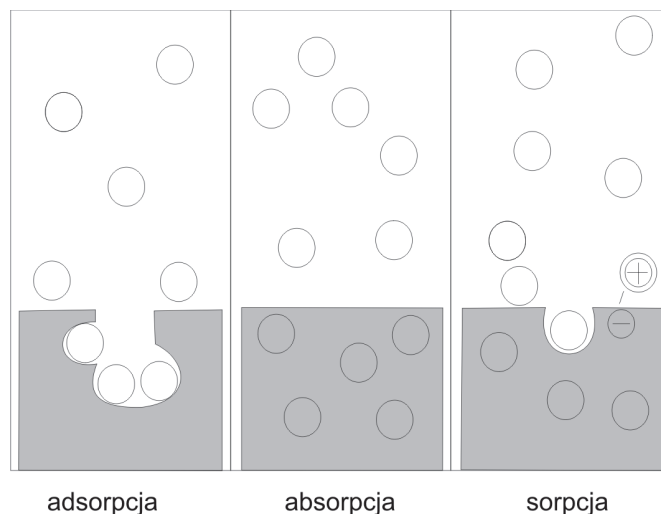
Badania laboratoryjne przestrzeni porowej

W celu pomiaru powierzchni właściwej i wykreślenia krzywej kumulacyjnej rozkładu średnic porów powyżej 1 nm wykonano, przy użyciu aparatu Tristar II 3020, serię badań dla 32 rozkruszonych próbek skał łupkowych z utworów sylurskich. Urządzenie nadaje się szczególnie do pomiarów w zakresie małych średnic porów, w przypadkach, w których porozymetr rtęciowy nie jest w stanie wykonać pomiaru. Zgodności przebiegu krzywych kumulacyjnych rozkładu średnic porów otrzymywanych z obu aparatów zostały potwierdzone w pracach [3, 4, 14, 15] dla większych wartości porowatości właściwej.

Pomiar rozkładu średnic porów na podstawie adsorpcji cząsteczek azotu na próbce w temperaturach ciekłego azotu pozwala na wyznaczenie krzywej kumulacyjnej objętości porów w funkcji ich średnicy (BJH – adsorpcja lub desorpcja oraz pomiar powierzchni właściwej BET). BJH jest to metoda opracowana w 1951 roku przez Barreta, Joynera i Halendę służąca do wyznaczenia objętości, wielkości i rozkładu porów adsorbentu [1].

Nazwa BET pochodzi od nazwisk badaczy: Brunauera, Emmeta i Tellera, którzy opracowali model adsorpcji wielowarstwowej z fazy gazowej. W modelu tym zakłada się, że cząstki adsorbentu adsorbują się na powierzchni adsorbentu w sposób zlokalizowany. Omówienie metod BJH oraz BET przedstawione zostało w dalszej części niniejszego artykułu.

Procesy chemiczne występujące podczas pomiarów aparatem Tristar II 3020 – wstęp teoretyczny



Rys. 1. Graficzne przedstawienie procesów adsorpcji, absorpcji i sorpcji

Adsorpcja/desorpcja/sorpcja (według A. W. Marczewskiego, 2013) [10] to:

- Adsorpcja/desorpcja – proces zmiany składu fazy objętościowej (wzrost/spadek ilości) w wyniku mechanizmu adsorpcji przy wzroście/spadku stężenia/ciśnienia adsorbentu lub innych warunków.

- Adsorpcja/desorpcja – proces pochłaniania objętościowego (wzrost/spadek ilości) przy wzroście/spadku stężenia/ciśnienia lub innych warunków.
- Sorpcja/desorpcja – proces pochłaniania substancji (niezależnie od mechanizmu).

Adsorpcja

Stopień pokrycia powierzchni θ przez adsorbat zazwyczaj wyrażamy jako ułamek zapełnienia powierzchni:

$$\theta = \frac{\text{liczba zajętych centrów adsorpcyjnych}}{\text{liczba dostępnych centrów adsorpcyjnych}} \quad (1)$$

Stopień pokrycia często wyrażamy poprzez objętość zaadsorbowanej substancji; wówczas:

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad (2)$$

V_{∞} – jest objętością adsorbentu, która odpowiada pełnej monowarstwie.

Adsorpcja jest zjawiskiem występującym na granicy zeknięcia dwóch faz związanym z występowaniem pewnego pola niewysyconych sił międzycząsteczkowych (sił wiązań kowalencyjnych lub jonowych, sił van der Waalsa). W wyniku oddziaływania tych sił następuje zmiana stężenia określonego składnika (adsorbentu) w fazie gazowej lub ciekłej oraz jego stężenia na granicy faz. Materiał, na którego powierzchni zachodzi zjawisko adsorpcji, nazywamy adsorbentem. W praktyce najczęściej jest to porowate ciało stałe.

Adsorpcja to w większości przypadków proces egzotermiczny. Częsteczka, adsorbując na powierzchni, traci translacyjne stopnie swobody, w wyniku czego zmiana entropii jest ujemna, $\Delta S < 0$. Aby proces był samorzutny, zmiana entalpii swobodnej, określona zależnością $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, musi być mniejsza od zera, $\Delta G < 0$, zatem zmiana entalpii ΔH również musi być ujemna (proces egzotermiczny). W zależności od rodzaju działających na powierzchni sił rozróżniamy adsorpcję fizyczną i chemiczną [11].

Adsorpcja fizyczna, potocznie zwana fizysorpcją, jest zjawiskiem, w którym cząsteczki adsorbentu znajdujące się na granicy faz podlegają niezrównoważonym siłom van der Waalsa, skierowanym prostopadle do powierzchni granicznej. Fizysorpcja to proces egzotermiczny, odwracalny w podwyższonej temperaturze, którego szybkość jest ograniczona głównie szybkością dyfuzji adsorbentu do powierzchni, przy czym ciepło adsorpcji jest rzędu kilku kJ/mol.

W przypadku adsorpcji chemicznej, zwanej chemisorpcją, cząsteczki adsorbentu wiążą się z powierzchnią dzięki utworzeniu połączeń chemicznych (najczęściej kowalencyjnych). Chemisorpcja jest często procesem nieodwracalnym. Ze

względu na rodzaj granicy faz zjawisko adsorpcji można rozpatrywać w następujących układach:

- ciało stałe–ciecz;
- ciało stałe–gaz;
- ciecz–ciecz;
- ciecz–gaz.

W praktyce najczęściej stosowane są dwa pierwsze układy – ze względu na rozwiniętą powierzchnię stałych adsorbentów. Pomiar adsorpcji polega na określeniu, na podstawie analizy zmian stężenia lub ciśnienia w fazie gazowej lub ciekłej, jaka ilość adsorbentu przemieściła się do lub z adsorbentu [11].

Klasyfikacja i charakterystyka wybranych grup adsorbentów

Adsorbenty różnią się między sobą przede wszystkim strukturą oraz chemiczną naturą powierzchni. Najważniejszymi parametrami opisującymi dane grupy adsorbentów są powierzchnia właściwa oraz ściśle z nią związana wielkość porów (ich średni promień oraz objętość całkowita).

Powierzchnią właściwą nazywamy rzeczywistą powierzchnię adsorbentu, na której zachodzi zjawisko adsorpcji, przypadającą na daną jednostkę masy (najczęściej 1 gram).

Ze względu na porowatość adsorbentów dzieli się je na porowate i nieporowate.

Rzadko stosowane adsorbenty nieporowate są materiałami o stosunkowo niewielkiej powierzchni właściwej, nieprzekraczającej 10 m²/g (najczęściej ok. 1 m²/g).

Adsorbenty porowate są materiałami mającymi szeroki wachlarz zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu. Powodem tego jest duża różnorodność struktur tej grupy adsorbentów. Ich podstawowy podział, ze względu na rozmiar promieni porów (przy założeniu, że kształt porów jest cylindryczny), obejmuje trzy główne typy strukturalne (tablica 1) [5].

Tablica 1. Podział adsorbentów stałych ze względu na wielkość porów

Typ adsorbentu	Promień efektywny porów [nm]	Przykłady adsorbentów
mikroporowaty	< 2	węgle aktywne, zeolity
mezoporowaty	2÷50	zele krzemionkowe, aluminozele
makroporowaty	> 50	tlenki metali

Charakterystyka teksturalna adsorbentów

Badania nad zjawiskiem adsorpcji wymagają zastosowania odpowiedniej teorii i modeli adsorpcji na granicy faz ciało stałe–gaz. Powierzchnia ciał stałych charakteryzuje się dużą

nieregularnością, dlatego też jej właściwości są w różnych miejscach odmienne. Dotyczy to również skał łupkowych, które posiadają specyficzną budowę strukturalną i zawierają w swoim składzie organikę. Atomy lub cząsteczki znajdujące się na granicy faz, a szczególnie na powierzchni adsorbentu, są w innej sytuacji dynamicznej niż atomy wewnątrz fazy. Ponieważ zjawisko adsorpcji na granicy faz ciało stałe–gaz stanowi obszerne zagadnienie, dlatego przytoczono tylko podstawowe teorie adsorpcji [5].

Jednowarstwowa teoria adsorpcji (Langmuira) [5, 9]

Do rozważań nad zjawiskiem adsorpcji na granicy faz ciało stałe–gaz bierze się pod uwagę warstwę międzyfazową składającą się z dwóch obszarów. Pierwszy to tzw. przestrzeń adsorpcyjna, czyli część fazy gazowej pozostająca w polu sił powierzchni adsorbentu. Drugi obszar to część ciała stałego nazywana warstwą powierzchniową adsorbentu. Aktualną do dziś teorię adsorpcji podał w 1916 roku Langmuir. Jest to główna teoria adsorpcji jednowarstwowej. Opiera się ona na następujących założeniach:

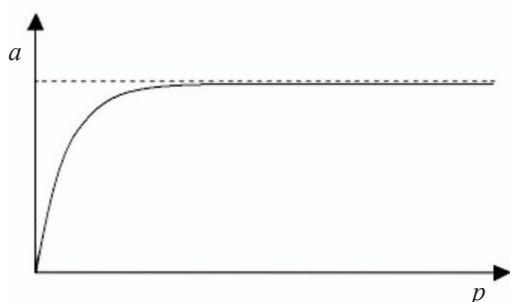
- na powierzchni stałego adsorbentu istnieją tzw. centra aktywne (tj. miejsca, na których zachodzi proces adsorpcji);
- każde centrum adsorpcji adsorbuje tylko jedną cząsteczkę (adsorbent pokrywa się monowarstwą);
- cząsteczki zaadsorbowane na centrach aktywnych nie oddziałują wzajemnie na siebie;
- w jednostce czasu taka sama liczba cząstek ulega adsorpcji co desorpcji (ustala się równowaga dynamiczna);
- ciepło adsorpcji jest identyczne dla każdego centrum adsorpcji.

Na podstawie powyższego założenia Langmuir wyprowadził równanie:

$$a = a_m \frac{K_p}{1 + K_p} \text{ [mg/g] lub [mmol/g]} \quad (3)$$

gdzie:

- a – adsorpcja rzeczywista,
- a_m – pojemność adsorpcyjna,
- K – stała równowagi adsorpcji,
- p – ciśnienie adsorbentu.



Rys. 2. Izoterma adsorpcji Langmuira

Wyrażenie to opisuje izotermę adsorpcji Langmuira. Przedstawiając zależność a w funkcji ciśnienia, $a = f(p)$, otrzymujemy charakterystyczny kształt krzywej (rysunek 2).

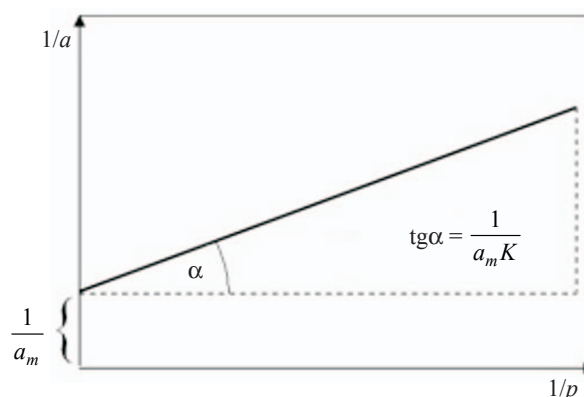
Z przebiegu izotermi widać, że początkowo wartość adsorpcji rośnie proporcjonalnie ze wzrostem ciśnienia. Przy dużych jego wartościach ustala się stan równowagi między adsorpcją a desorpcją. Następuje wysycenie powierzchni adsorbentu jednocząsteczkową warstwą adsorbentu i krzywa adsorpcji jest równoległa do osi ciśnień. Równanie izotermi Langmuira można również przedstawić w postaci równania prostej:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K} \left(\frac{1}{p} \right) \quad (4)$$

gdzie:

- a – adsorpcja rzeczywista,
- a_m – pojemność adsorpcyjna,
- K – stała równowagi adsorpcji,
- p – ciśnienie adsorbentu.

Wykres zależności $1/a$ od $1/p$ jest linią prostą i umożliwia obliczanie stałych a_m i k (rysunek 3).



Rys. 3. Wyznaczanie stałych a_m i k równania izotermi Langmuira

Teoria adsorpcji wielowarstwowej (BET) [5, 13]

W 1938 roku badacze Brunauer, Emmet i Teller opracowali teorię adsorpcji wielowarstwowej (BET).

Podstawowym założeniem teorii adsorpcji BET jest możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej.

Teoria zakłada również, że:

- każde centrum aktywne może zaadsorbować więcej niż jedną cząsteczkę, czyli adsorbent pokrywa się wielowarstwą (pierwsza warstwa zaadsorbowanych cząstek staje się podłożem dla kolejnych warstw, tworząc podwójne, potrójne itd. kompleksy adsorpcyjne);
- podobnie jak w teorii Langmuira pomija się oddziaływania między cząsteczkami adsorbentu w warstwie powierzchniowej wzdłuż powierzchni adsorbentu;

- ilość zaadsorbowanych cząstek adsorbentu zależy od jego ciśnienia par (p_0);
 - ciepło adsorpcji pierwszej warstwy różni się od ciepła kolejnych warstw (przy wyższych wartościach względnych ciśnień p/p_0 ciepło zbliżone jest do ciepła kondensacji par).
- Brunauer, Emmet i Teller zastosowali teorię Langmuira do fizycznej adsorpcji wielowarstwowej cząstek gazowych na adsorbentach stałych i wyprowadzili równanie zwane skrótowo od nazwisk autorów równaniem BET.

Ma ono postać:

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right]} \text{ [mg/g] lub [mmol/g]} \quad (5)$$

gdzie:

- a – całkowita objętość zaadsorbowanego gazu pod ciśnieniem p ,
- p_0 – prężność pary nasyconej adsorbentu,
- a_m – pojemność monowarstwy (objętość zaadsorbowanego gazu dla monowarstwy),
- C – stała równowagi adsorpcji.

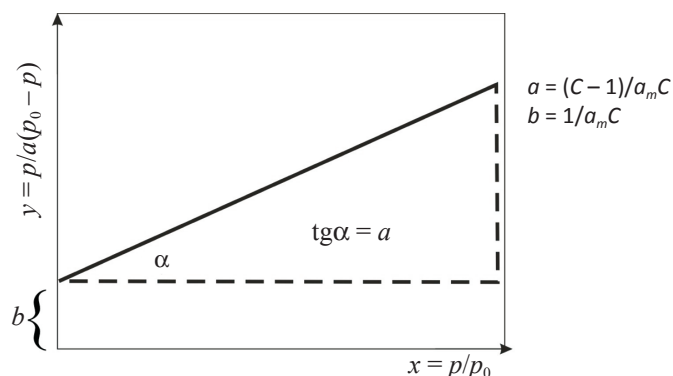
Równanie BET można zapisać w postaci liniowej: $y = b + a \cdot x$

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \left(\frac{C - 1}{a_m C}\right) \cdot \frac{p}{p_0} \quad (6)$$

gdzie:

- $y = p/a(p_0 - p)$,
- $b = 1/a_m C$,
- $a = (C - 1)/(a_m C)$.

Stałe a_m i C mogą być wyznaczone doświadczalnie. Gdy $C \gg 1$ i $p \ll p_0$, równanie adsorpcji BET przechodzi w postać izotermy adsorpcji Langmuira.



Rys. 4. Wyznaczanie stałych izotermy adsorpcji BET

Równanie BET wykazuje charakter liniowy dla wąskiego zakresu ciśnień względnych ($0,05 \div 0,3$) p/p_0 . Poniżej tego obszaru równanie BET przewiduje zbyt małą adsorpcję, a przy wysokich ciśnieniach zbyt dużą. Pomimo tych odchyłeń równanie izotermy adsorpcji BET (jego liniowa forma) jest powszechnie stosowane do wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów. Najczęściej wykorzystuje się tzw. metodę standardową (metodę BET), polegającą na analizie izoterm adsorpcji (najczęściej azotu w temperaturze 77 K). Znana jest również uproszczona technika, zwana jednopunktową metodą BET (dla jednej wartości ciśnienia względnego, najczęściej $p/p_0 = 0,2$, odczytuje się wartość adsorpcji a_m) [5].

Metoda Barreta, Joynera i Halendy (BJH) [5]

Do wyznaczenia objętości, wielkości i rozkładu porów adsorbentu najczęściej stosowana jest metoda opracowana przez Barreta, Joynera i Halendę (BJH). Opiera się ona na założeniu, że w zakresie ciśnień względnych $0,4 < p/p_0 < 0,98$ zachodzi w mezoporach zjawisko kondensacji kapilarnej (gaz adsorbuje się w porach w postaci cieczy przy ciśnieniach zbliżonych do prężności par nasyconych). Wzrost ciśnienia powoduje zwiększenie grubości warstwy adsorbentu na ścianach porów, aż do całkowitego wypełnienia porów. Przyjmując model geometryczny porów w adsorbencie (cylindryczny lub szczelinowy), można obliczyć całkowitą objętość porów i ich rozkład względem rozmiarów.

Promień porów można wyznaczyć z równania opracowanego przez Kelvina (Thomsona):

$$\frac{1}{r_{k,x}} - \frac{1}{r_{k,y}} = -\frac{RT}{\sigma V_m} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (7)$$

gdzie:

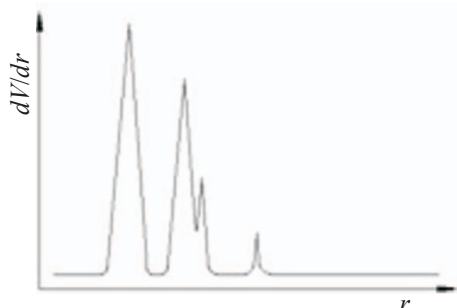
- $r_{k,x}, r_{k,y}$ – promienie krzywizny menisku w dwóch prostopadłych do siebie płaszczyznach xz i yz ,
- σ – napięcie powierzchniowe ciekłego adsorbentu,
- a_m – objętość molowa adsorbentu,
- R – stała gazowa,
- T – temperatura bezwzględna,
- p_0 – ciśnienie pary nasyconej nad płaską powierzchnią ciekłego adsorbentu,
- p – ciśnienie pary nad meniskiem, przy którym nastąpi kondensacja lub odparowanie.

Przedstawiając objętości porów w funkcji promieni wyznaczonych z równania Kelvina w postaci $V = f(r_k)$, a następnie przeprowadzając graficzne różniczkowanie tej krzywej, otrzymuje się tzw. krzywą rozkładu objętości porów. Ma ona postać:

$$dV/dr = f(r) \quad (8)$$

Gdy rozkład objętości porów względem promieni jest:

- jednorodny – obecne jest jedno intensywne maksimum;
- bimodalny – występują dwa znaczące maksima;
- heterogeniczny – widoczne są maksima o różnej intensywności.



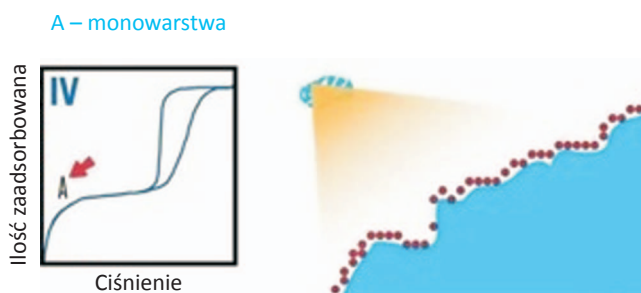
Rys. 5. Krzywe rozkładu objętości porów

Interpretacja izoterm adsorpcji

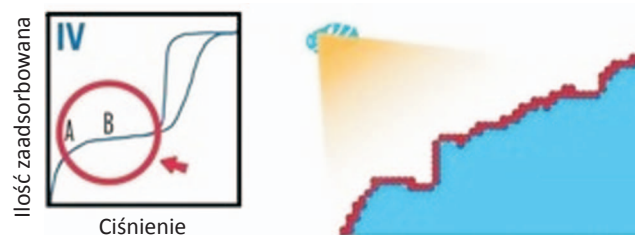
Odzwierciedleniem zmian w strukturze porowatej badanych adsorbentów są przebiegi krzywych izoterm adsorpcji–desorpcji azotu. Zmierzone izotermie można zakwalifikować do odpowiedniego typu izoterm według ogólnie przyjętej klasyfikacji. Do niedawna stosowano opracowaną w 1940 roku klasyfikację według Brunauera, wyróżniającą 5 typów izoterm adsorpcji. Obecnie wykorzystywana jest klasyfikacja według IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej), wyróżniająca 6 typów izoterm adsorpcji:

- typ I – charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych, nazywany izotermą Langmuira;
- typy II – (najczęściej spotykany) i III (bardzo rzadko występujący) – charakterystyczne dla adsorbentów mikroporowatych;
- typy IV (rozpowszechniony) i V (rzadko występujący) – charakterystyczne dla mezoporowatych adsorbentów;

A – monowarstwa
B – wielowarstwa



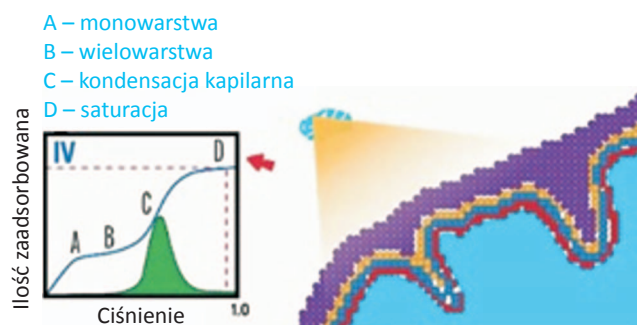
Rys. 6. Tworzenie się monowarstwy wraz z interpretacją izotermie adsorpcji



Rys. 7. Zakończenie procesu tworzenia się monowarstwy i następujący po nim proces wielowarstwowej adsorpcji



Rys. 8. Wielowarstwowa adsorpcja oraz następująca po niej kondensacja kapilarna



Rys. 9. Całkowita objętość porowa oraz interpretacja izotermie adsorpcji: A – monowarstwa, B – wielowarstwa, C – kondensacja kapilarna, D – saturacja

- typ VI – adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni jednorodnej.

Typy I, II i III są zgodne z klasyfikacją według Brunauera.

W zależności od charakteru porów przy obniżaniu ciśnienia adsorbentu jego desorpcja z porów może nastąpić przy niższym ciśnieniu niż kondensacja. Zjawisko to nazywane jest histerezą kapilarną. Obserwuje się je, gdy w procesie desorpcji kształt menisku adsorbentu jest inny niż przy adsorp-

cji. Kształty histerezy adsorpcji uzależnione są od charakteru porów obecnych w adsorbencie. Porównując kształty pętli histerezy badanych adsorbentów z wzorcowymi zaproponowanymi przez de Boera w 1958 roku, można określić teksturę adsorbentów. Danemu typowi pętli histerezy odpowiada szczególnie kształt porów. Na rysunkach od 6 do 9 pokazano proces adsorpcji na przykładowej próbce i odpowiadającą jej interpretację na izotermie adsorpcji [16].

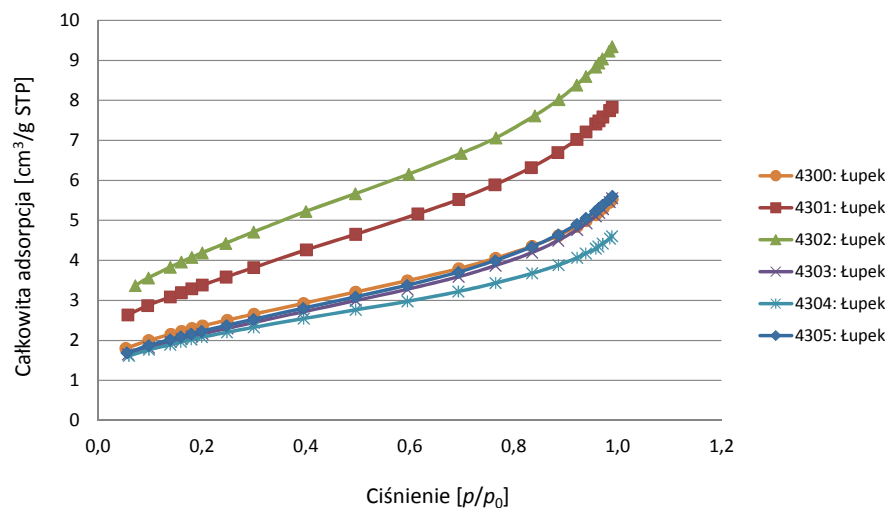
Zestawienie wyników badań

Dla każdej z 32 próbek wykonano rysunki, na podstawie których określono całkowitą powierzchnię porową. Dla sześciu charakterystycznych próbek przedstawiono pochodną objętości porów względem średnicy porów (rysunki 11, 12 i 13). Sumarycznie wyniki zmian powierzchni właściwej i całkowitej powierzchni porowej z głębokością zaprezentowano na rysunku 14.

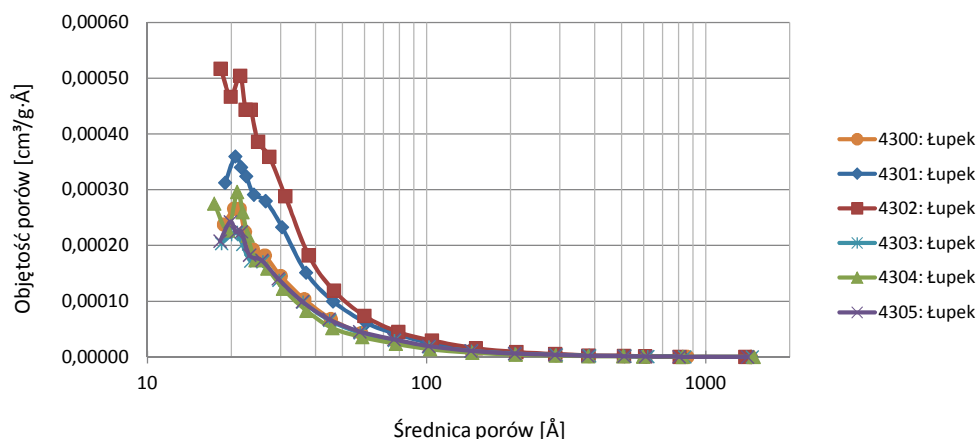
Rysunek 14 przedstawia wykres, na którym zestawiono

wszystkie analizy prób od numeru 4300 do 4332 i odpowiadające im głębokości wyrażone w metrach. Głębokościom przyporządkowano odpowiednie dane empiryczne: BET (powierzchnię właściwą wyrażoną w m²/g) oraz CPA (*cumulative pore area* – całkowitą powierzchnię porową przypadającą na gram materiału dla adsorpcji i desorpcji, w m²/g). Z wykresu tego widać wyraźnie, że przechodząc z głębokości 2831,33 m do głębokości 2832,30 m powierzchnia porowa przypadająca na gram materiału zwiększa się ponad dwukrotnie: z wartości 7,5 m²/g do 15,8 m²/g. Należy stwierdzić, że w celu właściwej identyfikacji łupków zdolnych do adsorbowania maksymalnej ilości gazu konieczne jest wykonywanie pomiarów w odstępach nie większych niż 1 m głębokości. Po sprawdzeniu punktów i odpowiadającej im wartości porowej oraz powierzchni właściwej należy zauważyć, że interesująca jest również strefa na głębokości 2804÷2813 m. Znajduje się tam warstwa o wysokiej, w stosunku do sąsiednich, porowatości, pozwalająca na adsorpcję dużych ilości gazu. Warstwa ta jest uszczelniona zarówno powyżej, jak

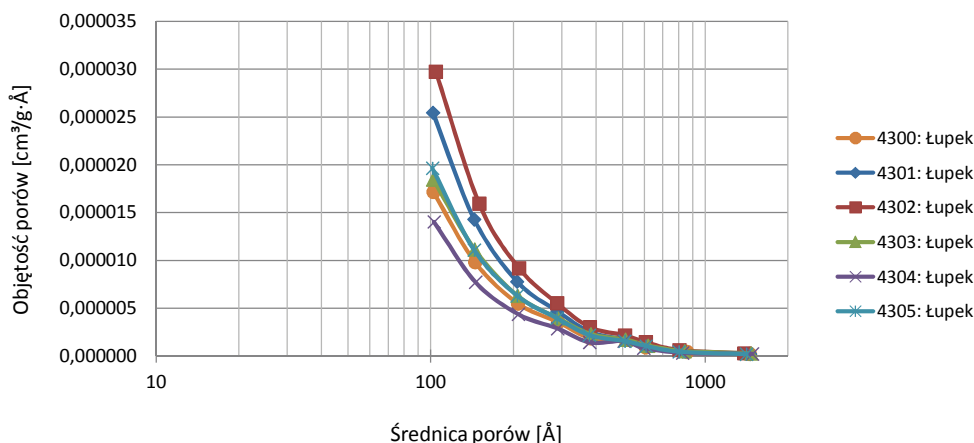
i poniżej sąsiednimi warstwami o bardzo niskiej porowatości, czyli posiadającymi znacznie niższe przepuszczalności.



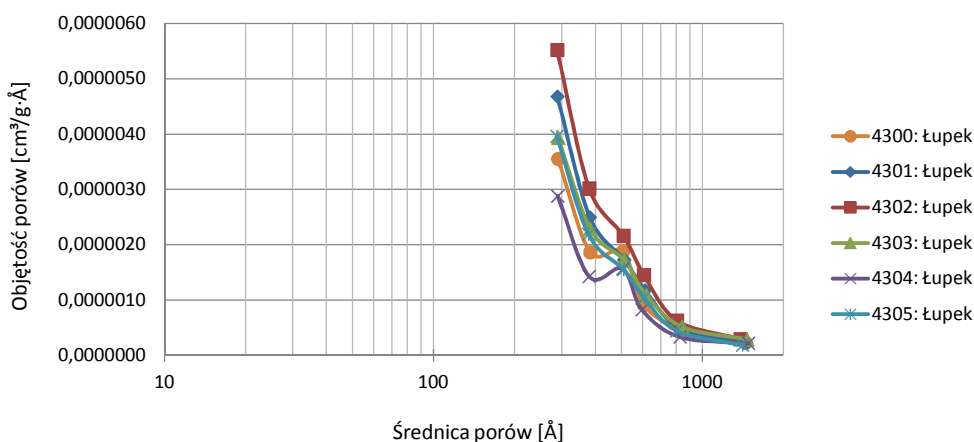
Rys. 10. Izotermy adsorpcji, tj. ilość zaadsorbowanego gazu (N₂) względem bezwymiarowego ciśnienia, dla próbek 4300÷4305



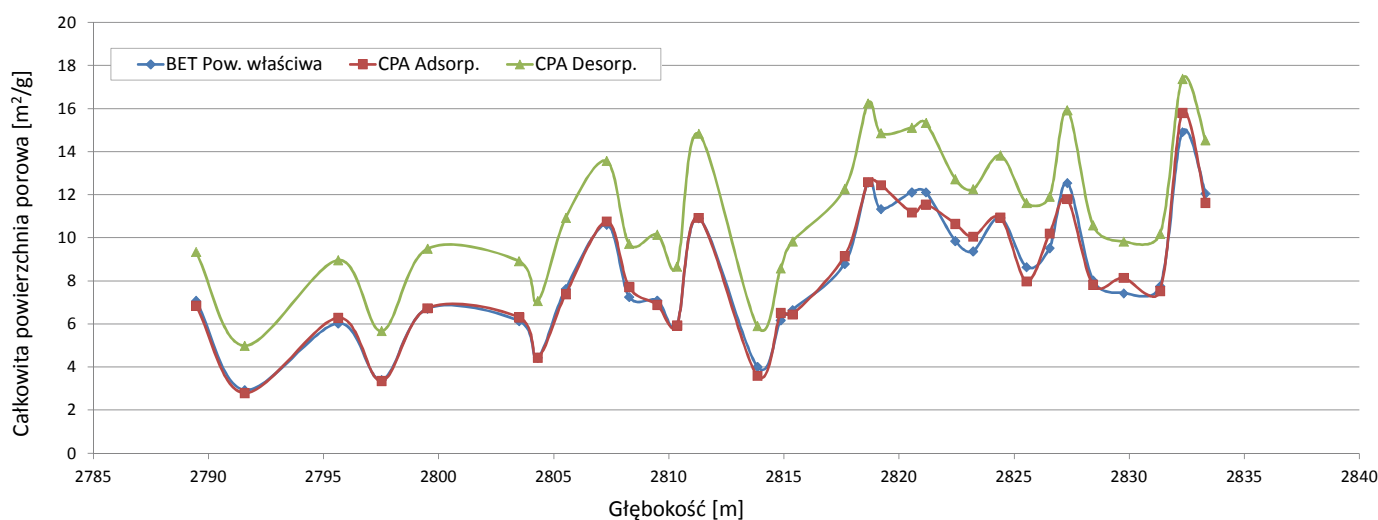
Rys. 11. Pochodna objętości porów względem ich średnicy dla próbek 4300÷4305



Rys. 12. Pochodna objętości porów względem ich średnicy dla próbek 4300÷4305 (średnica porów powyżej 100 Å)



Rys. 13. Pochodna objętości porów względem ich średnicy dla próbek 4300÷4305 (średnica porów powyżej 300 Å)



Rys. 14. Zmiana wartości BET (powierzchni właściwej) oraz całkowitej powierzchni porowej dla adsorpcji i desorpcji (CPA Adsorption, CPA Desorption) z głębokością dla analizowanych próbek

ocenę ilości gazu będącego zaadsorbowanym w próbce przed badaniem, który został usunięty z próbki w procesie desorpcji.

Ze względu na ograniczony zakres pracy i publikacji nie wykonano porównania wykorzystywanych tutaj metod z metodami stosowanymi przez inne laboratoria [7], jak rów-

niez nie porównywano osiągniętych rezultatów z wynikami testów otrzymanymi w innych rejonach świata. Skupiono się wyłącznie na badaniach zleconych z terenu Polski. Z tego samego powodu nie poruszono w tej publikacji zagadnienia kinetyki sorpcji.

Podsumowanie

W przypadku wszystkich analizowanych próbek wykonano rysunki, na których przedstawiono izotermę adsorpcji, to jest ilość zaadsorbowanego gazu N_2 względem ciśnienia, oraz pochodną objętości porów [$cm^3/g \cdot \text{Å}$] względem ich średnicy. Przykład takich zależności przedstawiają rysunki od 10 do 13. Na podstawie interpretacji wszystkich wykresów dla 32 próbek

stwierdzono, że dla średnicy porów powyżej 100 Å i 300 Å – w przypadku, w którym wydawałoby się, że proces adsorpcji przebiega bez zakłóceń – widoczne są zdecydowane wzrosty objętości porów o średnicy 500 Å (rysunki 12 i 13). W większości próbek przeważają pory o średnicy około 20 Å, które zajmują objętość $0,00010 \pm 0,00060 \text{ cm}^3/g \cdot \text{Å}$ (rysunek 11).

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 7, s. 416–424

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Opracowanie optymalnej metody do badań nanoporów w skałach złóż niekonwencjonalnych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 25/SG/13, nr archiwalny: SG-4101-25/13.

Literatura

- [1] Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P.: *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. J. Am. Chem. Soc. 1951, vol. 73, pp. 373–380.
- [2] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.: *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 1938, vol. 60, s. 309, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [3] Darlak B., Kowalska-Włodarczyk M., Such P.: *Methodological aspects of porosity and pore space measurements in shale rocks*. Nafta-Gaz 2011, nr 5, s. 326–330.
- [4] Darlak B., Kowalska-Włodarczyk M., Such P.: *Nowe możliwości analityczne i interpretacyjne w badaniach właściwości petrofizycznych skał łupkowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, s. 783–787.
- [5] Dudek B.: *Charakterystyka teksturalna adsorbentów*. Skrypt do ćwiczeń, Kraków 2010.
- [6] Esteves I., Cruz F., Muller E., Agnihotri S., Mota J.: *Determination of the surface area and porosity of carbon nanotube bundles from a Langmuirian analysis of sub- and supercritical adsorption data*. Carbon 2009, vol. 47, issue 4, pp. 948–956.
- [7] Jagtoyen M., Pardue J., Rantell T., Grulke E., Derbyshire F.: *Porosity of carbon nanotubes*. Symposium in Memory of Frank Derbyshire TV 2000.
- [8] Kis A., Zettl A.: *Nanomechanics of carbon nanotubes*. Phil. Trans. R. Soc. A. 2008, vol. 366 no. 1870, pp. 1591–1611.
- [9] Klobes P., Meyer K., Munro R. G.: *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. National Institute of Standards and Technology Administration U.S. Department of Commerce, 2006.
- [10] Marczewski A. W.: *II Szkoła Adsorpcji*. Materiały szkoleniowe, 2013.
- [11] Natkanski P.: *Adsorpcja i jej rodzaje*. Skrypt do ćwiczeń, Kraków 2010.
- [12] Poprawa P., Kiersnowski H.: *Perspektywy poszukiwan złóż gazu ziemnego w skałach ilastych (shale gas) oraz gazu ziemnego zamkniętego (tight gas) w Polsce*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 2008, s. 145–152.
- [13] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.: *Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles Methodology and Applications*. Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS and Université de Provence 1998.
- [14] Praca pod redakcją M. Ciechanowskiej: *Rzeczpospolita łupkowa*. Prace Naukowe INiG 2012, nr 183, s. 151–158, s. 159–170.
- [15] Such P.: *Przestrzeń porowa skał łupkowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 9, s. 561–565.
- [16] *TriStar II 3020 Operator's Manual V 1.03 micromeritics*. 2009.



Mgr inż. Lidia DUDEK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: lidia.dudek@inig.pl



Mgr inż. Małgorzata KOWALSKA-WŁODARCZYK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków
E-mail: wlodarczyk@inig.pl