

Jerzy Choma, Jan A. Zdenkowski

Standardowe dane adsorpcji azotu do charakterystyki porowatych adsorbentów mineralnych

Adsorpcja gazów jest bardzo ważną metodą charakterystyki porowatych ciał stałych, ponieważ za jej pomocą można wyznaczać powierzchnię właściwą, objętość porów i funkcję rozkładu objętości porów oraz badać właściwości powierzchniowe tych materiałów [1,2]. Chociaż techniki adsorpcji gazów i metody analizy danych adsorpcyjnych wydają się być powszechnie znane, to jednak dokładne i rzetelne określenie tych właściwości niestety ciągle jeszcze jest trudnym problemem. Dotyczy to większości znanych materiałów, szczególnie jeśli chodzi o określenie ich powierzchniowej i strukturalnej niejednorodności. Wpływ strukturalnej i powierzchniowej niejednorodności na właściwości adsorpcyjne porowatych ciał stałych jest niekiedy trudny do oszacowania i zazwyczaj bardzo trudny do określenia udziałów poszczególnych typów niejednorodności. Ostatnie osiągnięcia w syntezie i zastosowaniu nanoporowatych materiałów, np. uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych [3] o rozmaitych strukturach, stwarzają nowe wyzwania i możliwości na polu badań adsorpcyjnych, w tym także w zakresie ulepszenia metod analizy danych adsorpcyjnych.

Możliwości osiągnięcia coraz to lepszych rezultatów w badaniach adsorpcyjnych wynikają także z rozwoju aparatury adsorpcyjnej, umożliwiającej powtarzalność pomiarów, włączając w to również pomiary dla bardzo niskich ciśnień względnych. Pomiary w tych przedziałach ciśnień względnych bardzo ułatwiają charakterystykę właściwości powierzchniowych oraz charakterystykę mikro- i mezoporowatości rozlicznych materiałów [4]. Jednym z obiecujących kierunków analizy danych adsorpcyjnych jest metoda porównawcza doświadczalnych izoterm adsorpcji dla badanych porowatych ciał stałych z izotermą adsorpcji dla właściwego makroporowatego adsorbentu odniesienia. W literaturze znanych jest wiele równoważnych porównawczych metod, takich jak metoda t , α_s czy Θ [5], które są bardzo przydatne do wyznaczania powierzchni właściwej, objętości mikroporów i pierwotnej objętości mezoporów najróżniejszych adsorbentów. Ponadto analiza porównawcza, jak pokazano w pracy [6], pozwala w stosunkowo prosty sposób charakteryzować także właściwości powierzchniowe porowatych ciał stałych. Zazwyczaj jako makroporowaty adsorbent odniesienia wybiera się taki adsorbent, którego właściwości powierzchniowe (w stosunku do stosowanego adsorbentu) są bardzo zbliżone do badanego adsorbentu porowatego. Wszystkie porównawcze metody są oparte na tej właśnie zasadzie. Adsorpcja na makroporowatym cieple stałym przebiega poprzez tworzenie wielowarstwy,

podczas gdy mechanizm procesu adsorpcyjnego na porównywanym porowatym cieple stałym zależy od wymiarów jego porów. Powszechnie uważa się, że mamy do czynienia z odmiennymi mechanizmami adsorpcji w mikroporach o szerokości mniejszej od 2 nm, w mezoporach o szerokości pomiędzy 2 nm i 50 nm, a także w makroporach o szerokości powyżej 50 nm [7]. Adsorpcja w makroporach przebiega według tego samego mechanizmu co adsorpcja na adsorbencie odniesienia, tj. poprzez powstawanie wielowarstwy adsorpcyjnej. W wypadku mikroporów adsorpcja przebiega poprzez ich objętościowe zapełnianie w stosunkowo niskich ciśnieniach, natomiast w wypadku mezoporów mamy do czynienia z tworzeniem wielowarstwy na ich powierzchni, a następnie z ich zapełnianiem według modelu kapilarnej kondensacji dla znacznie większych ciśnień, w porównaniu z ciśnieniem objętościowego zapełniania mikroporów. Tak więc proces adsorpcyjny na danym porowatym cieple stałym może przebiegać według tego samego mechanizmu (tj. tworzenia wielowarstwy adsorpcyjnej) lub różnych mechanizmów (tj. poprzez objętościowe zapełnianie lub kondensację kapilarną), w porównaniu do adsorpcji na adsorbencie odniesienia. Podobieństwo bądź różnica wynika z nieobecności lub obecności porów o rozmaitych wymiarach. Precyzyjnie można stwierdzić czy pory obecne w badanej próbce są mikroporami, mezoporami czy makroporami na podstawie zależności ilości zaadsorbowanej substancji na porowatym cieple stałym w funkcji ilości zaadsorbowanej substancji na standardowym adsorbencie odniesienia. Ilość ta na adsorbencie odniesienia może być wyrażona w rozmaity sposób, np. jako grubość statystycznego filmu (t) [5], jako zredukowana standardowa adsorpcja (α_s) [5] lub powierzchniowe pokrycie (Θ_r) [6]. W wypadku, kiedy adsorpcja na obu ciałach stałych (badanym i standardowym) przebiega według tego samego mechanizmu, tj. poprzez tworzenie wielowarstwy, porównawczy wykres jest liniowy w całym zakresie ciśnień względnych. Kiedy badane ciało stałe zawiera mikropory, to ich obecność znacząco zwiększa ilość zaadsorbowanej substancji w przedziale niskich ciśnień. W związku z tym początkowa część porównawczego wykresu odpowiadająca przedziałowi niskich ciśnień, czyli odpowiednio małym wartościom t , α_s , Θ_r (lub podobnym wielkościom, które rosną wraz ze wzrostem ciśnienia) wyraźnie wzrasta, by następnie osiągnąć względnie płaski poziom dla dużych ciśnień, po tym jak mikropory zostaną zapełnione skondensowanym adsorbentem. Taki porównawczy wykres może być wykorzystany do wyznaczenia objętości mikroporów, zewnętrznej powierzchni właściwej (tj. powierzchni makro- i mezoporów), a nawet wymiaru mikroporów [8]. Jeśli badane ciało stałe zawiera mezopory (lub makro- i mezopory), to adsorpcja na nim początkowo przebiega poprzez tworzenie wielowarstwy (analogicznie jak

na makroporowatym adsorbencie odniesienia), a dalej dla wysokich ciśnień względnych biegnie proces kondensacji kapilarnej. W związku z tym początkowa część porównawczego wykresu jest liniowa, by następnie odchylić się ku górze od liniowego przebiegu w obszarze kapilarnej kondensacji, a następnie ponownie powrócić do liniowego przebiegu, kiedy mezopory zostaną zapełnione skondensowanym adsorbentem. Tego typu porównawczy wykres może być wykorzystany do wyznaczenia objętości mezoporów, jak również do wyznaczenia całkowitej powierzchni właściwej. Taki przebieg porównawczego wykresu przekonuje również o braku mikroporowatości w badanym ciele stałym. Kiedy zarówno mikropory jak i mezopory są obecne w ciele stałym, kształt porównawczego wykresu jest bardziej złożony, co objawia się odchyleniami od liniowości zarówno w obszarze objętościowego zapełniania mikroporów, jak i w obszarze kondensacji kapilarnej w mezoporach.

Zazwyczaj adsorbent odniesienia jest wybierany w taki sposób, by jego właściwości powierzchniowe, w stosunku do stosowanego adsorbentu, były zbliżone do właściwości powierzchniowych badanego porowatego ciała stałego. Postępuje się tak dlatego, ponieważ ewentualne różnice we właściwościach powierzchniowych mogą być przyczyną nieliniowości porównawczego wykresu nawet wówczas, kiedy adsorpcja przebiega wyłącznie według mechanizmu tworzenia wielowarstwy. Takie odchylenia od liniowości wpływają ujemnie na wyniki analizy porównawczej, czyniąc ją mniej dokładną i rzetelną. Tym niemniej w wielu wypadkach odchylenia takie dostarczają cennych informacji o właściwościach powierzchniowych porowatych materiałów [6,9].

Tak więc niezawodną analizę wykresów porównawczych przeprowadza się z wykorzystaniem makroporowatych adsorbentów odniesienia o znanych właściwościach powierzchniowych. Na przykład makroporowate sadze są z powodzeniem stosowane jako materiały odniesienia do charakteryzowania najrozmaitszych węgla aktywnych [10], a makroporowate krzemionki [4] są również z powodzeniem stosowane jako materiały odniesienia do charakterystyki nowych uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. Standardowe makroporowate krzemionki odniesienia służą w metodach porównawczych do wyznaczenia pierwotnej objętości mezoporów (tj. objętości uporządkowanych mezoporów), zewnętrznej powierzchni właściwej i całkowitej powierzchni właściwej uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych.

W niniejszej pracy postanowiono przygotować standardowe dane adsorpcji azotu, przydatne do charakterystyki specyficznych porowatych adsorbentów mineralnych za pomocą metod porównawczych.

Znaczącym i do dziś niedostatecznie wykorzystanym bogactwem naturalnym w Polsce są minerały ilaste, ziemie krzemionkowe, ziemie okrzemkowe oraz surowce kaolinowe. Wśród tych ostatnich wyróżnić można zwietrzeline bazaltowe [11]. Wielkość i różnorodność złóż, stosunkowo niska cena (często wielokrotnie niższa w porównaniu z syntetycznymi adsorbentami), a także stosunkowo dobre właściwości adsorpcyjne mineralnych adsorbentów stwarzają realną możliwość ich wykorzystania w procesach oczyszczania wody [12] i ścieków, a także oczyszczania powietrza i gazów odlotowych. Minerały ilaste są składnikami skał (ziem) ilastych, takich jak kaoliny, gliny, łupki, bentonity oraz zwietrzeline, w tym także bazaltowe. Są przeważnie krystalicznymi,

uwodnionymi krzemianami glinu, niekiedy magnezu, o strukturze warstwowej lub warstwowo-wstęgowej. Struktura minerałów ilastych stwarza możliwości podstawień izomorficznych i innych defektów sieciowych. Minerały ilaste już w stanie surowym, ze względu na swoją strukturę porowatą, mają dobre właściwości adsorpcyjne w stosunku do gazów i cieczy. Znaczną pojemnością adsorpcyjną w stanie surowym oraz po aktywacji chemicznej i termicznej charakteryzuje się zwietrzelina bazaltowa z miejscowości Dunino koło Legnicy [13]. Zasoby tego minerału szacowane są na około 10 mln m³. Brak wysokiej klasy czystości wód podziemnych oraz bardzo niekorzystny stan wód powierzchniowych wymaga podjęcia zdecydowanych działań zmierzających do ograniczenia występowania w tych wodach zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych. Zastosowanie mineralnych adsorbentów stwarza realną szansę na stosunkowo tanie usuwanie z wody chlorowcopochodnych metanu (THM) i etanu, a także jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tj. benzenu, toluenu i ksylenów (BTX).

Tylko nieliczne ziemie naturalne nadają się do bezpośredniego zastosowania jako adsorbenty lub nośniki katalizatorów. W większości wypadków, w celu polepszenia zdolności adsorpcyjnych i wytrzymałości mechanicznej, adsorbenty mineralne poddaje się modyfikacji kwasowej, zasadowej, solami oraz/lub obróbce termicznej. Powoduje to znaczną poprawę ich właściwości adsorpcyjnych względem różnych adsorbentów.

Aby móc poprawnie charakteryzować właściwości adsorpcyjne wyjściowych i modyfikowanych adsorbentów mineralnych za pomocą porównawczych metod adsorpcyjnych trzeba dysponować odpowiednimi standardowymi danymi adsorpcyjnymi. I właśnie wyznaczaniem takich standardowych danych na makroporowatych mineralnych adsorbentach zajęto się w niniejszej pracy.

Część doświadczalna

Jako standardowe makroporowate mineralne adsorbenty odniesienia wytypowano:

– adsorbent mineralny, tj. zwietrzelinę bazaltową z miejscowości Dunino położonej koło Legnicy, rozdrobioną do frakcji 0,30+0,75 mm, następnie wygrzaną w atmosferze powietrza w temperaturze 1000 °C w ciągu 2 godzin oraz w temperaturze 1200 °C w ciągu kolejnych 2 godzin; oznaczony symbolem Dunino,

– adsorbent mineralny Dunino (niewygrzewany) poddano aktywacji chemicznej za pomocą 40% wodnego roztworu KOH w temperaturze 100 °C w ciągu 1 godziny, a następnie wielokrotnie przemywano wodą destylowaną do uzyskania pH przesącza równego 8,0+8,5, dalej wygrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 1000 °C w ciągu 4 godzin; oznaczony symbolem Dunino-KOH,

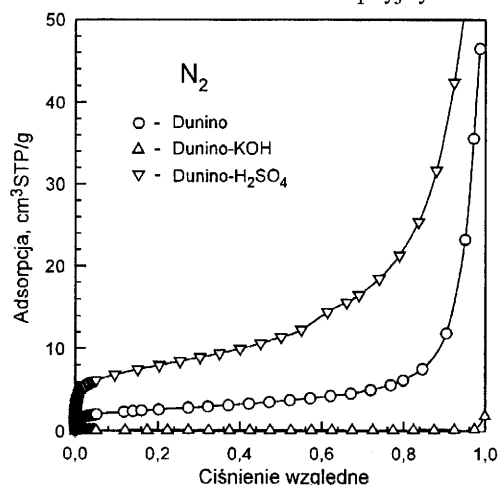
– adsorbent mineralny Dunino (niewygrzewany) poddano aktywacji chemicznej za pomocą 20% wodnego roztworu H₂SO₄ w temperaturze 100 °C w ciągu 3 godz., a następnie wielokrotnie przemywano wodą destylowaną do uzyskania pH przesącza 5,5+6,0, dalej wygrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 1000 °C w ciągu 4 godz.; oznaczony symbolem Dunino-H₂SO₄.

Dla tak przygotowanych standardowych adsorbentów mineralnych wyznaczono niskotemperaturowe (–196 °C) izotermi adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych od

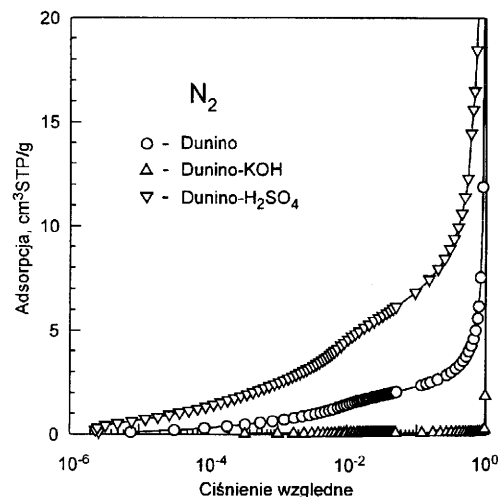
ok. 10^{-6} do ok. 1,0. Do pomiarów wykorzystano objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP-2010 firmy Micromeritics (Norcross, Georgia, USA), wyposażony w trzy typy reduktorów ciśnieniowych 1000, 10 i 1 mm Hg, które zapewniają bardzo dużą dokładność i precyzję pomiarów, nawet dla stosunkowo małych ciśnień względnych rzędu 10^{-7} – 10^{-6} . Na początku pomiarów adsorpcyjnych ciśnienie równowagowe wynosiło ok. 10^{-4} mm Hg. Mierzono objętość zaadsorbowanego azotu w temperaturze -196 °C, jako funkcję równowagowego ciśnienia (p) w przedziale od ok. 10^{-4} do ciśnienia pary nasyconej. Przed pomiarami próbki standardowych adsorbentów zostały odgazowane w temperaturze 200 °C w ciągu 2 godz. pod ciśnieniem 10^{-4} mm Hg.

Doświadczalne izoterm adsorpcji azotu w temperaturze -196 °C dla badanych mineralnych adsorbentów o symbolach Dunino, Dunino-KOH i Dunino- H_2SO_4 przedstawiono w skali liniowej ciśnień względnych na rysunku 1 i w skali logarymicznej ciśnień względnych na rysunku 2.

Takie przedstawienie izoterm adsorpcji ułatwia jakościową ocenę ich przebiegu w przedziale średnich i wysokich ciśnień względnych (rys. 1) oraz w przedziale niskich ciśnień względnych (rys. 2). Na osi rzędnych pokazano ilość zaadsorbowanego azotu w cm^3 STP na gram mineralnego adsorbentu. Jakościowa ocena właściwości adsorpcyjnych badanych



Fys. 1. Niskotemperaturowe (-196 °C) izoterm adsorpcji azotu w liniowej skali ciśnienia względnego na makroporowatych adsorbentach mineralnych Dunino, Dunino-KOH i Dunino- H_2SO_4



Fys. 2. Niskotemperaturowe (-196 °C) izoterm adsorpcji azotu w logarymicznej skali ciśnienia względnego na makroporowatych adsorbentach mineralnych Dunino, Dunino-KOH i Dunino- H_2SO_4

adsorbentów, przeprowadzona na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji azotu (rys. 1 i 2) wskazuje, że adsorbenty te charakteryzują się stosunkowo małymi wartościami adsorpcji, wynikającymi najprawdopodobniej ze stosunkowo małych ich powierzchni właściwych. Można więc wnosić, że adsorbenty te są adsorbentami makroporowatymi (praktycznie nieporowatymi) i w związku z tym dobrze będą spełniać funkcję adsorbentów standardowych.

Dyskusja wyników

Dane zredukowanej standardowej adsorpcji α_s (wartości adsorpcji na mineralnym adsorbencie a_s podzielone przez wartość adsorpcji $a_{0,4}$ dla ciśnienia względnego p/p₀ równego 0,4):

$$\alpha_s = \frac{a_s}{a_{0,4}} \quad (1)$$

przedstawiono w tabeli 1, przy czym wartości $a_{0,4}$ dla poszczególnych adsorbentów podano pod tabelą. Dane zredukowanych standardowych adsorpcji uzyskano w wyniku aproksymacji doświadczalnej izoterm adsorpcji azotu na danym adsorbencie funkcją przedziałowo-sześcienną (spline), a następnie w wyniku obliczenia wartości α_s dla zadanych ciśnień względnych przedstawionych w tabeli 1 w kolumnie 2.

Na rysunkach 3 i 4 porównano zależności zredukowanej standardowej adsorpcji α_s w funkcji ciśnienia względnego dla trzech badanych adsorbentów mineralnych. Na rysunku 3 przedstawiono tę zależność w skali liniowej, natomiast na rysunku 4 w skali półlogarymicznej. Przebiegi zredukowanej standardowej adsorpcji na adsorbentach Dunino i Dunino- H_2SO_4 są bardzo zbliżone. Krzywe wzrastają łagodnie wraz ze wzrostem ciśnienia względnego, natomiast adsorbent mineralny Dunino-KOH wykazuje ten przebieg nieco zróżnicowany, w porównaniu z dwoma poprzednimi. Wskazuje to na nieco odmienne jego właściwości powierzchniowe, w porównaniu z adsorbentami Dunino i Dunino- H_2SO_4 .

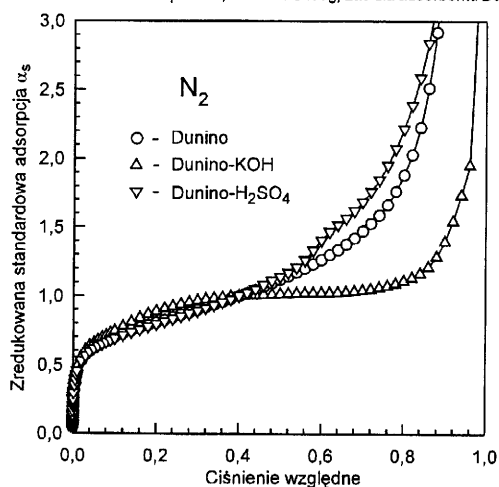
Standardowe zredukowane krzywe adsorpcyjne azotu zaprezentowane w niniejszej pracy, a dotyczące modyfikowanych adsorbentów mineralnych, szczególnie adsorbentów Dunino i Dunino- H_2SO_4 , mają bardzo zbliżony kształt do standardowych zredukowanych krzywych adsorpcyjnych azotu na makroporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000 w całym przedziale ciśnień względnych [2]. W niniejszej pracy nie zaprezentowano matematycznej zależności opisującej przebieg zredukowanej standardowej adsorpcji α_s w funkcji ciśnienia względnego, gdyż w charakterystyce struktury adsorbentu porowatego lepiej jest posługiwać się danymi standardowymi w postaci tabelarycznej. Dodatkowo stosunkowo prostą zależność matematyczną uzyskuje się najczęściej nie dla całego przedziału ciśnień względnych, lecz w ograniczonym zakresie, np. od 0,1 do 0,95, co niewątpliwie utrudnia stosownie którejs z metod porównawczych.

Aby wykorzystać porównawcze wykresy do wyznaczania powierzchni właściwej (na przykład zewnętrznej powierzchni właściwej) adsorbentów porowatych, niezbędna jest znajomość powierzchni właściwej nieporowatych adsorbentów standardowych. Powierzchnię właściwą tych adsorbentów zazwyczaj wyznacza się wykorzystując standardową metodę BET [14]. Uzyskanie poprawnej powierzchni właściwej adsorbentu na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu metodą BET wymaga po pierwsze użycia poprawnej powierzchni (ω) zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę azotu

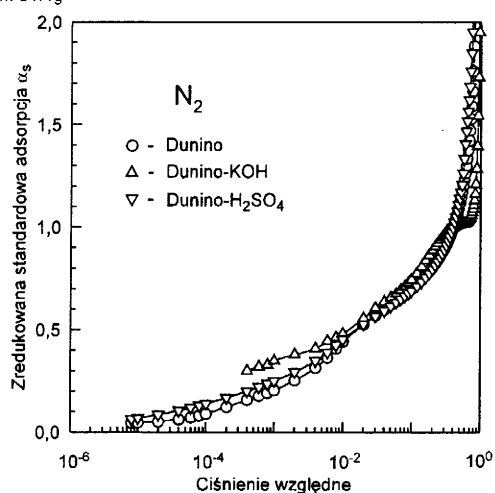
Tabela 1. Standardowe zredukowane izoterm adsorpcji azotu na makroporowych adsorbentach mineralnych (Dunino, Dunino-KOH i Dunino-H₂SO₄)

Lp.	p/p_0	Dunino α_s	Dunino-KOH α_s	Dunino-H ₂ SO ₄ α_s	Lp.	p/p_0	Dunino α_s	Dunino-KOH α_s	Dunino-H ₂ SO ₄ α_s
1	$8 \cdot 10^{-6}$	0,045	–	0,063	36	0,30	0,899	0,966	0,892
2	$1 \cdot 10^{-5}$	0,046	–	0,068	37	0,32	0,916	0,976	0,912
3	$2 \cdot 10^{-5}$	0,051	–	0,085	38	0,34	0,936	0,984	0,933
4	$4 \cdot 10^{-5}$	0,061	–	0,105	39	0,36	0,958	0,991	0,954
5	$6 \cdot 10^{-5}$	0,071	–	0,119	40	0,38	0,979	0,996	0,977
6	$8 \cdot 10^{-5}$	0,080	–	0,130	41	0,40	1,000	1,000	1,000
7	$1 \cdot 10^{-4}$	0,088	–	0,138	42	0,42	1,022	1,004	1,025
8	$2 \cdot 10^{-4}$	0,122	–	0,168	43	0,44	1,045	1,007	1,051
9	$4 \cdot 10^{-4}$	0,158	0,395	0,201	44	0,46	1,069	1,010	1,080
10	$6 \cdot 10^{-4}$	0,177	0,397	0,222	45	0,48	1,094	1,013	1,111
11	$8 \cdot 10^{-4}$	0,192	0,399	0,237	46	0,50	1,119	1,015	1,142
12	$1 \cdot 10^{-3}$	0,206	0,401	0,250	47	0,52	1,146	1,016	1,172
13	$2 \cdot 10^{-3}$	0,253	0,410	0,295	48	0,54	1,174	1,018	1,210
14	$4 \cdot 10^{-3}$	0,316	0,428	0,350	49	0,56	1,203	1,020	1,264
15	$6 \cdot 10^{-3}$	0,365	0,447	0,391	50	0,58	1,233	1,021	1,333
16	$8 \cdot 10^{-3}$	0,410	0,465	0,427	51	0,60	1,265	1,021	1,406
17	$1 \cdot 10^{-2}$	0,444	0,482	0,455	52	0,62	1,300	1,022	1,468
18	$2 \cdot 10^{-2}$	0,528	0,558	0,529	53	0,64	1,336	1,025	1,517
19	$3 \cdot 10^{-2}$	0,571	0,608	0,568	54	0,66	1,376	1,029	1,564
20	$4 \cdot 10^{-2}$	0,600	0,637	0,595	55	0,68	1,422	1,035	1,620
21	$5 \cdot 10^{-2}$	0,623	0,658	0,617	56	0,70	1,472	1,041	1,685
22	$6 \cdot 10^{-2}$	0,641	0,677	0,635	57	0,72	1,528	1,049	1,762
23	$7 \cdot 10^{-2}$	0,658	0,695	0,652	58	0,74	1,589	1,061	1,850
24	$8 \cdot 10^{-2}$	0,674	0,713	0,666	59	0,76	1,665	1,075	1,953
25	$9 \cdot 10^{-2}$	0,688	0,730	0,679	60	0,78	1,763	1,091	2,074
26	0,10	0,702	0,746	0,691	61	0,80	1,884	1,109	2,217
27	0,12	0,726	0,778	0,715	62	0,82	2,028	1,132	2,387
28	0,14	0,748	0,809	0,737	63	0,84	2,227	1,164	2,589
29	0,16	0,768	0,839	0,757	64	0,86	2,513	1,211	2,840
30	0,18	0,788	0,866	0,777	65	0,88	2,918	1,286	3,180
31	0,20	0,807	0,888	0,797	66	0,90	3,470	1,395	3,636
32	0,22	0,826	0,907	0,815	67	0,92	4,255	1,544	4,164
33	0,24	0,845	0,924	0,834	68	0,94	5,783	1,732	4,841
34	0,26	0,864	0,940	0,853	69	0,96	8,697	1,950	5,543
35	0,28	0,882	0,954	0,872	70	0,98	12,750	5,100	–

Aby uzyskać wartości adsorpcji w cm³STP na gram mineralnego adsorbentu, należy wartości α_s dla adsorbentu Dunino pomnożyć przez 3,3087 cm³STP/g, dla adsorbentu Dunino-KOH przez 0,1370 cm³STP/g, zaś dla adsorbentu Dunino-H₂SO₄ przez 9,9785 cm³STP/g



Rys. 3. Porównanie zredukowanej standardowej adsorpcji α_s w funkcji liniowej ciśnienia względnego na makroporowych adsorbentach mineralnych Dunino, Dunino-KOH i Dunino-H₂SO₄



Rys. 4. Porównanie zredukowanej standardowej adsorpcji α_s w funkcji logarymicznej ciśnienia względnego na makroporowych adsorbentach mineralnych Dunino, Dunino-KOH i Dunino-H₂SO₄

w monowarstwie, a po drugie wyznaczenia pojemności monowarstwy (a_m) z równania BET w dobrze wybranym przedziale ciśnień względnych. W niniejszej pracy, stosując metodę BET do wyznaczania powierzchni właściwej standardowych mineralnych adsorbentów, przyjęto powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie jako równą $0,162 \text{ nm}^2$, natomiast przedział ciśnień względnych, na podstawie którego wyznaczano pojemność monowarstwy a_m wynosił od 0,05 do 0,32 dla wszystkich trzech adsorbentów. Pojemność monowarstwy a_m pozwala wyznaczyć powierzchnię właściwą adsorbentu S_{BET} na podstawie zależności (gdzie N_A jest liczbą Avogadra):

$$S_{\text{BET}} = a_m \omega N_A \quad (2)$$

W ten sposób wyznaczone powierzchnie S_{BET} wynosiły dla adsorbentu Dunino $9,1 \text{ m}^2/\text{g}$, dla adsorbentu Dunino-KOH – $0,41 \text{ m}^2/\text{g}$ i dla adsorbentu Dunino- H_2SO_4 – $27,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Ogólnie można stwierdzić, że badane standardowe adsorbenty mineralne dość znacznie różniły się między sobą wartościami powierzchni właściwej. Jednakże tak małe wartości powierzchni właściwej dla wszystkich badanych adsorbentów wskazują niewątpliwie, że mamy do czynienia z adsorbentami makroporowatymi (praktycznie nieporowatymi), co jest warunkiem podstawowym z punktu widzenia stosowania tych adsorbentów jako standardów w metodach porównawczych.

Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki wyznaczania standardowych zredukowanych niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu dla mineralnych adsorbentów o różnicowanych właściwościach powierzchniowych. Adsorbenty te poddano modyfikacji chemicznej (zasadowej oraz kwasowej), a dodatkowo także modyfikacji termicznej. Niskotemperaturowe izoterm adsorpcji azotu wyznaczono bardzo dokładnie w szerokim zakresie ciśnień względnych. Uzyskane wyniki pozwalają na niespotykane dotychczas możliwości w charakterystyce mineralnych adsorbentów za pomocą jednej z metod porównawczych. Wykorzystanie zaprezentowanych danych standardowych do charakterystyki porowatych mineralnych adsorbentów za pomocą porównawczej metody α_s zostanie przedstawione w następnej pracy.

LITERATURA

1. M. JARONIEC, R. MADEY: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids, Elsevier, Amsterdam 1988.
2. M. JARONIEC, M. KRUK, J. P. OLIVIER: Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. Langmuir, 1999, Vol. 15, pp. 5410–5413.
3. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Właściwości adsorpcyjne uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. Wiadomości Chemiczne (w druku).
4. J. CHOMA, M. JARONIEC: Powierzchniowe i strukturalne właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych żeli krzemionkowych. Ochrona Środowiska, 2000, nr 2(77), ss. 3–8.
5. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London 1982.
6. M. JARONIEC, K. KANEKO: Physicochemical foundations for characterizing of adsorbents by using high-resolution comparative plots. Langmuir, 1997, Vol. 13, pp. 6589–6596.
7. J. CHOMA, M. JARONIEC: Analiza strukturalnych i energetycznych właściwości mikroporowatych adsorbentów węglowych. Wiadomości Chemiczne, 1996, t. 50, ss. 759–788.
8. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA: Zastosowanie metody α_s do charakterystyki struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z roztworów wodnych. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3(66), ss. 39–41.
9. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, J. KLINIK, A. TYBEL: Zmiany powierzchniowych i strukturalnych właściwości węgla aktywnych wywołane ich utlenianiem. Ochrona Środowiska, 1998, nr 3(70), ss. 13–20.
10. M. KRUK, Z. LI, M. JARONIEC, W. R. BETZ: Nitrogen adsorption study of surface properties of graphitized carbon blacks. Langmuir, 1999, Vol. 15, pp. 1435–1441.
11. M. RUTKOWSKI: Badania nad wykorzystaniem dolnośląskich zwietrzelin bazaltowych. Sorbenty mineralne w Polsce. AGH, Kraków 1991, ss. 83–100.
12. J. A. ZDENKOWSKI: Oczyszczanie wód zanieczyszczonych ksylenami i chloroformem metodą sorpcji na modyfikowanych ziemiach naturalnych. Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice 2000, ss. 669–677.
13. M. LISZKA: Struktura preparatów zwietrzałych tufów bazaltowych i ich właściwości sorpcyjno-katalityczne w reakcjach odsiarczenia. Rozprawa doktorska, Politechnika Wroclawska, Wrocław 1982.
14. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.

Standard Nitrogen Adsorption Data for the Characterization of Porous Mineral Adsorbents

Nitrogen adsorption isotherms at 77 K measured in the relative pressure range from $8 \cdot 10^{-6}$ to 0.98 for three mineral adsorbents (from Dunino near Legnica in Poland) with chemically and thermally modified surface properties and comparatively low specific surface areas are presented in a tabulated form and analyzed. An accurate measurement of these isotherms

in a wide pressure range for properly prepared mineral adsorbents allows for using them as the standard nitrogen adsorption data. These data can be utilized to evaluate the micropore volume, mesopore surface area and total specific surface area, as well as the surface properties of porous mineral adsorbents, by using one of the comparative plots, i.e., the α_s -plot or the t -plot.