

Jerzy Choma, Jan A. Zdenkowski

## Strukturalne i powierzchniowe właściwości wybranych adsorbentów mineralnych

Znaczącym i do dziś jeszcze niewykorzystanym bogactwem naturalnym w Polsce są minerały ilaste, ziemie okrzemkowe oraz surowce kaolinowe [1], wśród których wymienić można zwietrzliny bazaltowe. Różnorodność i zasobność złóż, względnie niska cena (często znacznie niższa od ceny syntetycznych adsorbentów), a także stosunkowo dobre – jak się wydaje – właściwości adsorpcyjne tych materiałów, stwarzają realną możliwość ich wykorzystania w procesach oczyszczania wody i ścieków [2]. Tylko nieliczne ziemie naturalne nadają się do bezpośredniego zastosowania jako adsorbenty. W większości wypadków, w celu polepszenia zdolności adsorpcyjnych, adsorbenty te poddaje się modyfikacji kwasowej, zasadowej i/lub obróbce termicznej. Modyfikowane adsorbenty mineralne stwarzają realną szansę na stosunkowo tanie usuwanie z wody chlorowcopochodnych metanu (THM) i etanu, a także jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tj. benzenu, toluenu i ksylenu (BTX).

W niniejszej pracy podjęto próbę oceny właściwości adsorpcyjnych wybranych adsorbentów mineralnych poprzez określenie podstawowych parametrów ich struktury porowatej, takich jak powierzchnia właściwa, objętość porów i funkcja rozkładu objętości porów. W tym celu wykorzystano niskotemperaturową ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) adsorpcję azotu, która jest powszechnie uznawana za standardową metodę charakterystyki strukturalnych i powierzchniowych właściwości adsorbentów [3], w tym adsorbentów mineralnych.

### Część doświadczalna

Jako adsorbenty mineralne zastosowano:

– zwietrzelinę bazaltową z miejscowości Dunino (koło Legnicy), rozdrobnioną do frakcji 0,25+0,60 mm, a następnie uwodnioną (oznaczony symbolem Dunino-H<sub>2</sub>O),

– tę samą zwietrzelinę bazaltową rozdrobnioną do frakcji 0,25+0,60 mm, poddaną aktywacji chemicznej 20% roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w temperaturze 100 °C w ciągu 1 godz. oraz 60% roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w temperaturze 200 °C w ciągu 1 godz., a następnie wygrzaną w temperaturze 400 °C w ciągu 4 godz. (oznaczony symbolem Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),

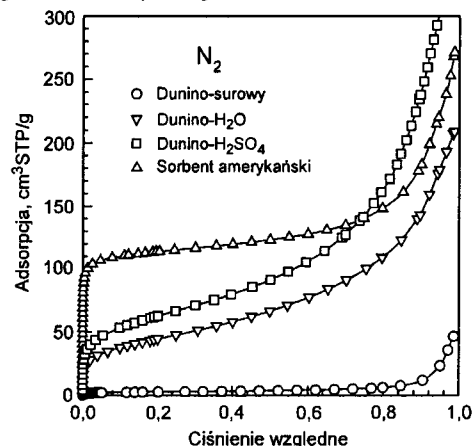
– adsorbent pochodzący ze Stanów Zjednoczonych, badany w celach porównawczych (oznaczony symbolem sorbent amerykański).

Jako standardowym makroporowatym mineralnym adsorbentem odniesienia posłużono się zwietrzeliną bazaltową z miejscowości Dunino, rozdrobnioną do frakcji 0,25+0,60 mm, a następnie wygrzaną w atmosferze powietrza w temperaturze 1200 °C w ciągu 2 godz. (oznaczony symbolem Dunino-surowy) [4].

Dla tak przygotowanych adsorbentów mineralnych wyznaczono niskotemperaturowe ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) izotermy adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych od około  $10^{-6}$  do około 1,0. Do pomiarów wykorzystano objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP-2010 firmy Micromeritics (Norcross, Georgia, USA), wyposażony w trzy typy reduktorów ciśnieniowych, tj. 1000 mmHg, 10 mmHg i 1 mmHg, które zapewniają dużą dokładność i precyzję pomiarów, nawet dla stosunkowo małych ciśnień względnych rzędu  $10^{-7}$ + $10^{-6}$ . Przed pomiarem próbki adsorbentów mineralnych odgazowano w temperaturze 200 °C w ciągu 2 godz. pod ciśnieniem  $10^{-4}$  mmHg. Dla tak przygotowanych próbek zmierzono objętość zaadsorbowanego azotu w cm<sup>3</sup> STP na gram adsorbentu w temperaturze  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jako funkcję ciśnienia azotu (p) w przedziale od około  $10^{-4}$  do ciśnienia pary nasyconej.

Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu w temperaturze  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dla badanych adsorbentów mineralnych o symbolach Dunino-H<sub>2</sub>O, Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i sorbent amerykański oraz dla standardowego adsorbentu odniesienia Dunino-surowy, przedstawiono na rysunku 1.

Jakościowa ocena przebiegu tych izoterm wskazuje, że pod względem ilości zaadsorbowanego azotu można badane adsorbenty uszeregować w następującej kolejności: sorbent amerykański, Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Dunino-H<sub>2</sub>O, Dunino-surowy. Ponadto uzyskane izotermy można zaliczyć do różnych typów, zgodnie z klasyfikacją IUPAC [5]. Izotermę adsorpcji



Rys. 1. Niskotemperaturowe ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) izotermy adsorpcji azotu na adsorbentach mineralnych

azotu na sorbencie amerykańskim można zaliczyć do izoterm adsorpcji I typu. Takimi izotermami charakteryzują się adsorbenty zawierające mikropory (tj. pory o liniowych wymiarach mniejszych od 2 nm). Izotermy adsorpcji azotu na adsorbentach Dunino-H<sub>2</sub>O i Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zaliczyć można do izoterm adsorpcji II typu. Takimi izotermami charakteryzują się adsorbenty nie zawierające mikroporów (lub zawierające je w minimalnej ilości), natomiast ich struktura porowata składa się głównie z mezoporów, tj. porów o liniowych wymiarach zawartych w przedziale 2÷50 nm. Izotermę adsorpcji azotu na adsorbencie Dunino-surowy zaliczyć można do izoterm III typu. Takimi izotermami charakteryzują się adsorbenty o powierzchni płaskiej lub makroporowatej, tj. zawierające pory o liniowych wymiarach większych od 50 nm. Oceniając jakościowo przedstawione na rysunku 1 izotermy adsorpcji azotu można wnosić, że badane adsorbenty będą znacząco różniły się parametrami struktury porowatej.

## Dyskusja wyników

Do wyznaczenia powierzchni właściwej adsorbentów mineralnych zastosowano metodę Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [6]. Metoda BET, zaproponowana ponad 60 lat temu, jest powszechnie stosowaną metodą wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów na podstawie danych adsorpcyjnych. Liniowa postać równania BET jest następująca:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_0 \quad (1)$$

w którym  $a_m$  jest pojemnością monowarstwy,  $C$  jest stałą zależną od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji adsorbentu, a jest wielkością adsorpcji, natomiast  $p/p_0$  jest ciśnieniem względnym dla doświadczalnie wyznaczonej izoterm adsorpcji. Pojemność monowarstwy pozwala na wyznaczenie powierzchni właściwej adsorbentu ( $S_{BET}$ ) z zależności:

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

w której  $\omega$  jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w warstwie monomolekularnej, tzw. powierzchnią siadania, równą 0,162 nm<sup>2</sup>, natomiast  $N_A$  jest liczbą Avogadra.

Przedział ciśnień względnych, dla którego wyznacza się powierzchnię właściwą ( $S_{BET}$ ) zależy od porowatości danego adsorbentu. Wartości przedziałów ciśnień względnych, dla których wyznaczono powierzchnię właściwą badanych adsorbentów mineralnych przedstawiono w tabeli 1, w której podano również wartości powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ). Porównanie tych wartości wskazuje, że największą powierzchnią właściwą charakteryzował się adsorbent amerykański, a najmniejszą adsorbent standardowy Dunino-surowy o praktycznie nieporowatej strukturze. Adsorbenty Dunino-H<sub>2</sub>O i Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miały te powierzchnie średnio rozwinięte.

Drugą metodę wykorzystaną do charakterystyki właściwości adsorpcyjnych adsorbentów mineralnych była metoda  $\alpha_s$ , zaproponowana przez Gregga i Singa [7]. Jest to powszechnie znana i szeroko stosowana porównawcza metoda analizy izoterm adsorpcji w szerokim przedziale ciśnień względnych, za pomocą której wyznacza się parametry struktury porowatej adsorbentów. W metodzie tej doświadczalną izotermę adsorpcji, zmierzoną np. dla badanego adsorbentu mineralnego,

porównuje się z izotermą adsorpcji zmierzoną dla standardowego, nieporowatego adsorbentu odniesienia, w tym wypadku dla adsorbentu mineralnego Dunino-surowy [4]. Bardzo ważne w porównawczej metodzie  $\alpha_s$  jest to, aby właściwości powierzchniowe porowatego adsorbentu mineralnego i nieporowatego adsorbentu odniesienia były jak najbardziej zbliżone. W metodzie  $\alpha_s$  wartości adsorpcji na standardowym, nieporowatym adsorbencie, wyrażone są w postaci zredukowanej standardowej adsorpcji  $\alpha_s$  [4], która jest stosunkiem wartości adsorpcji  $a_s$  dla danego ciśnienia względnego  $p/p_0$  do wartości adsorpcji  $a_{0,4}$ , odpowiadającej ciśnieniu względnemu  $p/p_0=0,4$ :

$$\alpha_s = \frac{a_s}{a_{0,4}} \quad (3)$$

W niniejszej pracy – jako dane standardowe – wykorzystano dane niskotemperaturowej (–196 °C) adsorpcji azotu na niemodyfikowanym, makroporowatym (praktycznie nieporowatym) adsorbencie mineralnym Dunino-surowy. Dane te w postaci tabelarycznej zostały zaczerpnięte z pracy [4]. Wykresy  $\alpha_s$  (rys.2) uzyskane przez porównanie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu na adsorbentach mineralnych z danymi na standardzie Dunino-surowy stanowiły podstawę do wyznaczenia następujących parametrów struktury porowatej adsorbentów mineralnych:

– powierzchnia mezoporów ( $S_{mezo}$ ): dla wartości  $\alpha_s$  od ok. 0,8 do ok. 2,0 współczynnik kierunkowy prostej ( $\eta$ ) (rys.2) jest związany z powierzchnią mezoporów adsorbentów mineralnych następującą zależnością:

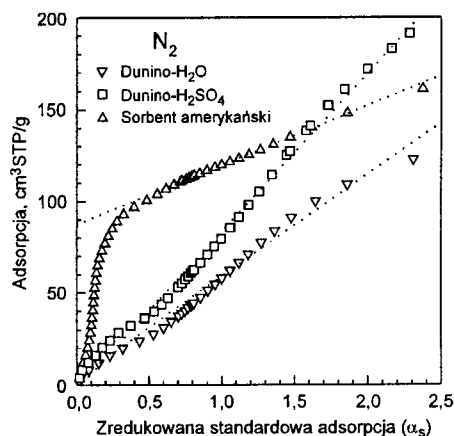
$$S_{mezo} = \eta \frac{a_s^0}{a_{0,4}} N_A \omega \quad (4)$$

w której  $a_s^0$  jest pojemnością monowarstwy nieporowatego standardowego adsorbentu mineralnego Dunino-surowy równą 2,0849 cm<sup>3</sup>STP/g dla azotu w temperaturze –196 °C, zaś  $a_{0,4}$  jest wartością adsorpcji azotu na standardowym adsorbencie Dunino-surowy dla  $p/p_0=0,4$ , która w temperaturze –196 °C wynosiła 3,3087 cm<sup>3</sup>STP/g,

– objętość mikroporów ( $V_{mikro}$ ): dla wartości  $\alpha_s$  od ok. 0,8 do ok. 2,0 prosta (rys.2) odcina na osi rzędnych wartość adsorpcji równą pojemności mikroporów ( $a^0_{mikro}$ ), która jest związana z ich objętością następującą zależnością:

$$V_{mikro} = 0,0015468 a^0_{mikro} \quad (5)$$

gdzie 0,0015468 jest stałą przeliczeniową objętości zaadsorbowanego azotu w cm<sup>3</sup>STP/g na objętość ciekłego azotu w cm<sup>3</sup>/g w temperaturze –196 °C.



Rys. 2. Wykresy  $\alpha_s$  dla adsorbentów mineralnych

Wartości parametrów struktury porowatej badanych adsorbentów mineralnych wyznaczone metodą  $\alpha_s$  przedstawiono w tabeli 1. Wskazują one na to, że zarówno adsorbent Dunino-H<sub>2</sub>O jak i Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nie zawierały mikroporów ( $V_{\text{mikro}}=0$ ). Mineralny adsorbent amerykański zawierał w swojej strukturze pewną ilość mikroporów, których objętość wynosiła 0,14 cm<sup>3</sup>/g. W związku z tym, że adsorbenty Dunino-H<sub>2</sub>O i Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nie zawierały mikroporów, ich struktura porowata składała się głównie z mezoporów. Oprócz nich mogły również występować makropory, których nie można było zmierzyć metodami adsorpcyjnymi. W związku z tym powierzchnia właściwa mezoporów (tab. 1) określała ich właściwości adsorpcyjne.

Tabela 1. Wartości parametrów struktury porowatej adsorbentów mineralnych wyznaczone na podstawie adsorpcji azotu w temperaturze -196 °C

| Symbol adsorbentu                     | p/p <sub>0</sub> | S <sub>BET</sub><br>m <sup>2</sup> /g | S <sub>mezo</sub><br>m <sup>2</sup> /g | V <sub>mikro</sub><br>cm <sup>3</sup> /g | V <sub>g</sub><br>cm <sup>3</sup> /g |
|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| Dunino-H <sub>2</sub> O               | 0,02+0,20        | 160                                   | 180                                    | 0  | 0,32                                 |
| Dunino-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,02+0,20        | 224                                   | 250                                    | 0  | 0,53                                 |
| Sorbent amerykański                   | 0,02+0,20        | 394                                   | 89                                     | 0,14                                     | 0,42                                 |
| Dunino-surowy                         | 0,05+0,35        | 9,1                                   | -                                      | -  | -                                    |

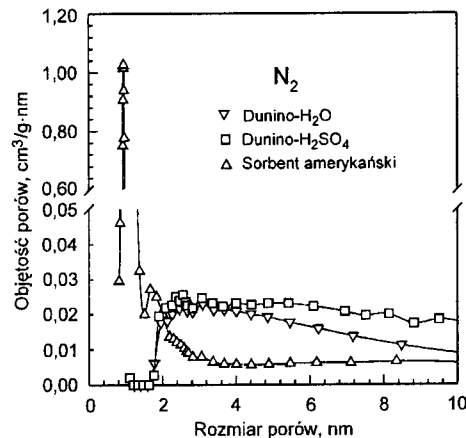
Dysponując doświadczalnymi izotermami adsorpcji azotu, zmierzonymi dla dostatecznie dużych wartości ciśnień względnych (rys. 1), można obliczyć całkowitą objętość porów badanych adsorbentów mineralnych. W tym celu należy wartość adsorpcji dla ciśnienia względnego p/p<sub>0</sub>=0,99 pomnożyć przez 0,0015468. Wartości całkowitej objętości porów (V<sub>c</sub>) przedstawiono w tabeli 1. Z porównania tych wartości wynika, że największą objętością porów charakteryzował się adsorbent mineralny Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a najmniejszą adsorbent mineralny Dunino-H<sub>2</sub>O.

Funkcję rozkładu objętości porów adsorbentów mineralnych w zależności od ich średnic wyznaczono metodą Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [8]. Obliczenia przeprowadzono na podstawie adsorpcyjnej gałęzi izotermi dla porów o średnicy większej od 0,8 nm. W trakcie izotermicznego procesu adsorpcji ciśnienie stopniowo się zwiększa i na ściankach porów powstaje zaadsorbowany film. Dla pewnej wartości ciśnienia par adsorbentu część porów zostaje zapełniona cieplem adsorbentem na skutek kondensacji kapilarnej. Zwiększająca się ilość zaadsorbowanej substancji, wynikająca ze zwiększenia się ciśnienia adsorbentu, może być przeliczona na objętość zapełnianych porów, przy założeniu określonej geometrii porów i gęstości cieplego adsorbentu. Ta druga wielkość może być przybliżona gęstością cieplego adsorbentu pod ciśnieniem pary nasyconej w temperaturze pomiaru izotermi adsorpcji. Biorąc pod uwagę, że geometria porów odgrywa istotne znaczenie, najczęściej zakłada się cylindryczny model porów, co w wypadku adsorbentów mineralnych jest założeniem możliwym do przyjęcia. Wyznaczenie funkcji rozkładu objętości porów wymaga dodatkowego uwzględnienia zwiększenia się grubości warstwy zaadsorbowanej na ściankach porów, które jeszcze nie zostały zapełnione kondensującym adsorbentem. Barrett, Joyner i Halenda [8] założyli, że grubość warstwy adsorbentu na ściankach porów adsorbentu jest niezależna od średnicy porów i zależy tylko od ciśnienia adsorbentu. Wyznaczając funkcję rozkładu objętości porów adsorbentów mineralnych posłużono się zależnością zaproponowaną przez Kruka, Jarońca i Sayari (będącą poprawionym równaniem Kelvina) o następującej postaci [9]:

$$w = \frac{4\gamma V_L}{RT \ln(p_0/p)} + 2t + 0,6 \quad (6)$$

gdzie w jest średnicą porów,  $\gamma$  jest napięciem powierzchniowym cieplego adsorbentu (dla azotu w temperaturze -196 °C  $\gamma=8,88 \cdot 10^{-3}$  N/m), V<sub>L</sub> jest objętością molową cieplego adsorbentu (dla azotu w temperaturze -196 °C V<sub>L</sub>=34,68 cm<sup>3</sup>/mmol), R jest uniwersalną stałą gazową, T jest temperaturą bezwzględną, t jest statystyczną grubością warstwy adsorbentu zaadsorbowanego na ściankach porów adsorbentu mineralnego, czyli tzw. krzywą t, którą obliczono na podstawie standardowej izotermi adsorpcji azotu w temperaturze -196 °C na nieporowatym adsorbencie mineralnym Dunino-surowy.

Na podstawie równania (6) wyznaczono funkcje rozkładu objętości porów adsorbentów mineralnych, które różniły się znacznie przebiegiem (rys. 3). Sorbent amerykański charakteryzował się pojedynczym pikiem, którego maksimum było położone w okolicach 1 nm, czyli był to pik odpowiadający wymiarom mikroporów. Adsorbenty Dunino-H<sub>2</sub>O i Dunino-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nie miały tego pików, czyli nie zawierały mikroporów, natomiast miały szerokie funkcje rozkładu mezoporów rozpoczynające się od 2 nm i biegnące w kierunku wzrastających wymiarów mezoporów. Stąd można wnioskować, że o ile adsorbent amerykański miał mieszaną strukturę porów (mikro- i mezopory), to adsorbenty z rodziny Dunino miały strukturę wyłącznie mezoporowatą.



Fys. 3. Funkcje rozkładu objętości porów adsorbentów mineralnych wyznaczone metodą Barretta, Joynera i Halendy (BJH)

## Podsumowanie

Doświadczalne dane adsorpcji azotu w szerokim przedziale ciśnień względnych od około 10<sup>-6</sup> do około 1,0 wykorzystano do charakterystyki strukturalnych i powierzchniowych właściwości adsorbentów mineralnych, poddanych modyfikacji chemicznej i termicznej. Szczególną uwagę zwrócono na wyznaczenie całkowitej powierzchni właściwej, powierzchni właściwej mezoporów, całkowitej objętości porów oraz funkcji rozkładu objętości porów, w zależności od ich liniowych wymiarów.

Stwierdzono, że mineralne adsorbenty z rodziny Dunino charakteryzowały się stosunkowo dobrze rozwiniętą strukturą mezoporowatą, natomiast w ogóle nie zawierały mikroporów. W związku z tym należy sądzić, że będą dobrze spełniały swoje funkcje adsorpcyjne w stosunku do cząsteczek o dużych liniowych wymiarach oraz że mogą być stosowane do adsorpcji z roztworów wodnych.

Badania, których wyniki opublikowano w niniejszej pracy, wykonano w ramach grantu nr 3 T09B 03616, sfinansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

## LITERATURA

1. M. RUTKOWSKI: Badania nad wykorzystaniem dolnośląskich zwierzelin bazaltowych. Sorbenty mineralne w Polsce. AGH, Kraków 1991, ss. 83–100.
2. J. A. ZDENKOWSKI: Oczyszczanie wód zanieczyszczonych kwasami i chloroformem metodą sorpcji na modyfikowanych ziemiach naturalnych. Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice 2000, ss. 669–677.
3. M. JARONIEC, R. MADEY: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier, Amsterdam 1988.
4. J. CHOMA, J. A. ZDENKOWSKI: Standardowe dane adsorpcji azotu do charakterystyki porowatych adsorbentów mineralnych. Ochrona Środowiska, 2000, nr 4(79) ss. 3–7.
5. J. CHOMA, M. JARONIEC: Analiza strukturalnych i energetycznych właściwości mikroporowatych adsorbentów węglowych. Wiadomości Chemiczne, 1996, t. 50, ss. 759–788.
6. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1982.
7. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1982.
8. E. P. BARRETT, L. G. JOYNER, P. P. HALENDA: The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal Am. Chem. Soc., 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
9. M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI: Applications of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. Langmuir, 1997, Vol. 13, pp. 6267–6273.

### Surface and Structural Properties of Mineral Adsorbents

*Surface and structural properties of thermally and chemically modified mineral adsorbents (originated from Dunino near Legnica) were characterized on the basis of low-temperature nitrogen adsorption isotherms. For the purpose of comparison, one mineral adsorbent from USA was also characterized. Structural parameters were evaluated by using Brunauer, Emmett and Teller (BET), as well as Gregg and Sing  $\alpha_s$  methods. Pore size distributions were determined by the Barrett, Joyner and*

*Halenda (BJH) method with a Kelvin-type relationship proposed by Kruk, Jaroniec and Sayari. The mineral adsorbents from Dunino were found to possess relatively well developed mesoporous structures (as manifested by the relatively large specific surface areas and the pore volumes) and no micropores. They may be of utility in the adsorption of larger molecules from liquid solutions but do not seem to be attractive for gas adsorption applications.*