

PRZEBIEG PROCESÓW SORPCJI I DESORPCJI PARY WODNEJ NA UTWORACH MURSZOWYCH WYTWORZONYCH Z TORFÓW NISKICH

D. Matyka-Sarzyńska, Z. Sokołowska

Instytut Agrofizyki PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27
e-mail: dmatyka@demeter.ipan.lublin.pl

Streszczenie. Badania przeprowadzono na 4 próbkach gleb torfowo-murszowych o różnym stopniu humifikacji. Stopień humifikacji gleb oznaczono kolorymetrycznie metodą Springera. Z uzyskanych danych eksperymentalnych sporządzono izotermy adsorpcji i desorpcji pary wodnej. Następnie z równania BET obliczono powierzchnię właściwą. Wszystkie otrzymane izotermy mają taki sam kształt zgodny z II typem według klasyfikacji Brunauera. Ponadto prawie w całym zakresie prężności pary wodnej występuje pętla histerezy, co świadczy o hydrofobizacji powierzchni badanego materiału.

Słowa kluczowe: izoterma adsorpcji i desorpcji, pętla histerezy, powierzchnia właściwa, mursze.

WSTĘP

Gleba jest układem trójfazowym składającym się z fazy stałej, roztworu glebowego oraz powietrza glebowego. Trzy wymienione fazy glebowe pozostają do siebie w określonych stosunkach wagowych i objętościowych. Generalnie, dobry rozwój szaty roślinnej zależy głównie od zawartości i przyswajalności składników pokarmowych oraz utrzymania aktywności fizjologicznej korzenia. Określoną rolę spełniają w tym procesy glebowe zachodzące na granicy faz. Podstawowym zjawiskiem zachodzącym na granicy faz ciało stałe-gaz jest adsorpcja. Adsorpcja jest procesem szeroko wykorzystywanym do charakterystyki powierzchni ciała stałego a w szczególności do określania jego powierzchni właściwej [3, 6]. Ze względu na charakter roztworu glebowego podstawowym adsorbentem wykorzystywanym w warunkach środowiska glebowego jest para wodna. Na podstawie

doświadczalnie wyznaczonych izoterm adsorpcji i desorpcji pary wodnej można, oprócz powierzchni właściwej wyznaczyć rozkład mikroporów, pojemność monowarstwy, czy ciepło adsorpcji netto [6].

Pamiętać należy, że adsorpcja jest zjawiskiem fizycznym i dotyczy zjawiska zmian stężenia substancji na powierzchni adsorbentów mineralnych o silnie rozwiniętej powierzchni. Dlatego pomiary izoterm adsorpcji i desorpcji pary wodnej są stosowane głównie dla minerałów i gleb mineralnych. W przypadku gleb organicznych zachodzi równolegle proces objętościowego pochłaniania pary wodnej, właściwsze jest więc stosowanie terminu „sorpcja”. O poprawności stosowania równań adsorpcji dla materiałów organicznych, w tym murszy, świadczą ostatnie testy przydatności pomiarów izoterm adsorpcji do badań gleb organicznych, kwasów humusowych, a nawet materiału korzeniowego [2, 4, 5, 7, 9, 10]. W niniejszej pracy do opisu zjawiska sorpcji zastosowano teorię wielowarstwowej adsorpcji par (BET) na powierzchni homogenicznej [1, 3, 6].

Celem pracy była ocena wpływu stanu shumifikowania masy murszowej na przebieg procesów sorpcji i desorpcji pary wodnej.

MATERIAŁY I METODY

Badaniom poddano 4 mursze wytworzone z torfów torowisk niskich z okolic rzeki Biebrzy i Polesia Lubelskiego. Badany materiał różnił się głównie pod względem stopnia humifikacji. Stopień humifikacji (Hz) gleb wyznaczono na podstawie pomiarów absorbancji (530 nm) dla alkalicznych ekstraktów glebowych (metoda Springera opisana w [8]). Krzywą wzorcową sporządzono przy użyciu roztworów soli sodowej kwasu huminowego (Merc C.Roth.Art. No. 7824) o zawartości HA 55% i popielności 20%. Podstawowe dane charakteryzujące badany materiał podano w Tabeli 1. Pomiary adsorpcji i desorpcji pary wodnej przeprowadzono metodą standardową (Polska Norma PN-2-19010-1) w temperaturze 298K w trzech powtórzeniach. Próbkę gleb umieszczano w komorze próżniowej nad roztworami kwasu siarkowego, początkowo o gęstości rosnącej (desorpcja), a następnie malejącej (adsorpcja). Ilość zaadsorbowanej (zdesorbowanej) pary wodnej przy danym p/p_0 określano z różnicy masy próbki wilgotnej i suchej (suszonej w 378 K po zakończeniu procesu). Z tak uzyskanych danych eksperymentalnych sporządzono izotermę adsorpcji i desorpcji pary wodnej.

Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne badanych utworów murszowych; H_z – stopień humifikacji
Table 1. Physical and chemical properties of the investigated moorsh, H_z – the state of humification

| Nr | H_z | Pop. % | Gęst. Obj. g cm ⁻³ | Po- row. vol.% | pH | | mg/100 g gleby | | | mg/100g mg/1000 g gleby | | | | |
|-----|-------|-----------|-------------------------------------|----------------------|------------------|-----|-------------------------------|------------------|----|----------------------------|-----------------|-----|------|------|
| | | | | | H ₂ O | KCl | P ₂ O ₅ | K ₂ O | Mg | NH | NO ₃ | B | Cr | Zn |
| I | 11 | 22,7 | 0,21 | 88,5 | 5,13 | 4,5 | 26 | 17 | 30 | 7,3 | 23,3 | 4,4 | 4,0 | 83,5 |
| II | 15 | 17,6 | 0,25 | 84,6 | 5,48 | 5,2 | 60 | 19 | 60 | 1,1 | 37,8 | 8,0 | 50,0 | 33,0 |
| III | 17 | 18,9 | 0,31 | 80,9 | 5,5 | 4,9 | 34 | 10 | 8 | 2,8 | 17,4 | 3,4 | 3,5 | 18,0 |
| IV | 21 | 18,0 | 0,36 | 77,8 | 4,9 | 4,5 | 18 | 16 | 50 | 1,2 | 21,0 | 7,5 | 4,5 | 19,0 |

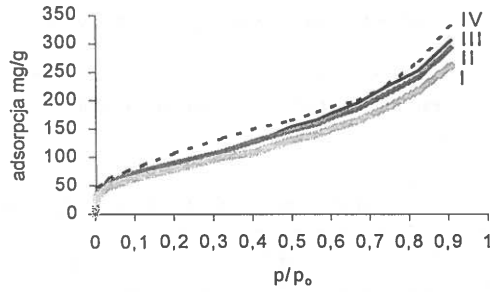
Objaśnienia skrótów: Pop. – popielność; Gęst. Obj. – gęstość objętościowa; Porow. – porowatość całkowita.

WYNIKI I DYSKUSJA

Dla wszystkich badanych prób otrzymano izotermy o takim samym kształcie. Izotermy adsorpcji i desorpcji pary wodnej są izotermami II typu według klasyfikacji Brunauera [1,6]. Taki kształt izotermy jest charakterystyczny dla adsorpcji fizycznej i krzywą taką można opisać równaniem adsorpcji BET [1,3,6]. Stopień humifikacji (H_z) nie ma więc wpływu na kształt izoterm adsorpcji pary wodnej. Na Rys.1 przedstawiono eksperymentalne izotermy adsorpcji dla badanych utworów glebowych. Dla wszystkich badanych prób na izotermach adsorpcji i desorpcji występują pętle histerezy, co przykładowo zilustrowano dla utworu murszowego o stopniu humifikacji wynoszącym 11 (Rys. 2).

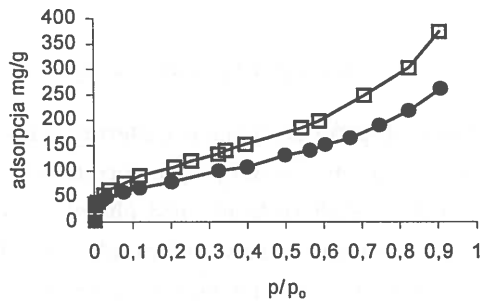
Niejednorodność struktury porowatej adsorbentów organicznych ma odzwierciedlenie w kształcie pętli histerezy. Otrzymane doświadczalnie izotermy mają histerezy o kształcie, który jest kombinacją kilku typów wyróżnionych przez de Boera [6]. Ponadto pętla histerezy występuje z reguły w całym zakresie prężności pary wodnej (Rys. 3). Taki przebieg krzywych świadczy o nieodwracalności procesu hydrofobizacji powierzchni badanego materiału.

Na Rys. 4 przedstawiono liniową postać izotermy adsorpcji BET dla wszystkich badanych murszów. Współczynniki korelacji liniowej R^2 w zakresie p/p_0 od 0 do 0,35 mają wartości powyżej 0,9, co świadczy o dobrym dopasowaniu danych doświadczalnych do izotermy teoretycznej BET.



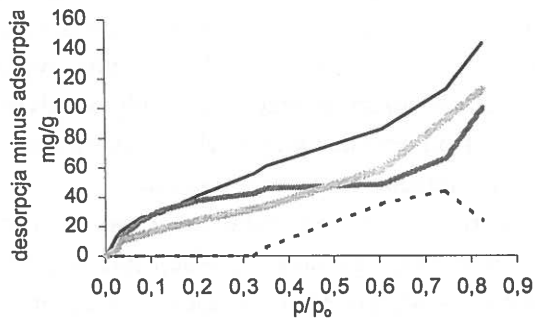
Rys. 1. Izotermy adsorpcji badanych utworów murszowych.

Fig. 1. The adsorption isotherms for investigated moorsh formations.



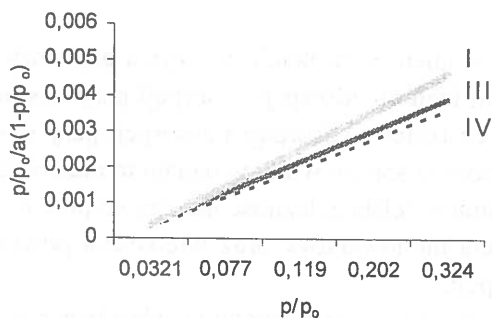
Rys. 2. Izoterma adsorpcji-desorpcji dla utworu murszowego nr I.

Fig. 2. The adsorption-desorption isotherm for the moorsh formation nr I.



Rys. 3. Różnice pomiędzy krzywymi desorpcji i adsorpcji dla badanych murszów.

Fig. 3. The difference between the desorption and adsorption isotherms for all moorsh formations.



Rys. 4. Liniowa postać izoterm BET dla badanych utworów murszowych.

Fig. 4. The linear form of adsorption isotherms for all moorshes investigated.

Badane gleby charakteryzują się natomiast różnym powinowactwem do pary wodnej. Ilość zaadsorbowanej pary wodnej w mg/g zawarta jest w granicach od 360–443 mg/g (z izoterm desorpcji) dla prężności względnej ok. 0,9. Ilościowe różnice w adsorpcji pomiędzy poszczególnymi murszami mogą być lepiej zobrazowane poprzez pojemności monowarstwy (N_m) oraz wielkości ich powierzchni właściwej liczonej ze wzoru $S = N_m L \omega$, gdzie L oznacza liczbę Avogadro, a ω – pole powierzchni cząsteczki wody (Tabela 2). Generalnie, obliczone wartości powierzchni właściwej z krzywych desorpcyjnych są wyższe od analogicznych otrzymanych z izoterm adsorpcji. Największą powierzchnię właściwą ma utwór murszowy nr IV o najwyższym stopniu humifikacji $H_z = 23$, a najniższą gleba nr I ($H_z = 11$).

Tabela 2. Wielkości powierzchni właściwej i pojemności monowarstwy dla badanych gleb

Table 2. Specific surface area and monolayer capacity of investigated soils

| No | H_z | $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | | $N_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}); p/p_0 = 0,35$ | |
|-----|-------|---|-----|---|--------|
| | | ads | des | ads | des |
| I | 11 | 248 | 324 | 68,74 | 89,10 |
| II | 15 | 305 | 399 | 84,20 | 110,29 |
| III | 17 | 318 | 416 | 88,10 | 115,03 |
| IV | 21 | 310 | 417 | 85,97 | 115,50 |

WNIOSKI

1. Stwierdzono, że stopień humifikacji tworzywa gleb torfowo-murszowych nie wpływa na kształt izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej, a zaprezentowany przebieg krzywych izoterm adsorpcji i desorpcji pary wodnej świadczy o nieodwracalności procesu sorpcji wody w badanym materiale.
2. Wykazano, że istnieje ścisła zależność między stopniem humifikacji (H_2) murzu a pojemnością monowarstwy oraz wielkością powierzchni właściwej, liczonych z desorpcji.
3. Pojemność monowarstwy i powierzchnia właściwa rosną wraz ze wzrostem wskaźnika H_2 .

PIŚMIENNICTWO

1. **Bruanauer S., Emmett P.H., Teller E.:** Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309–319, 1938.
2. **Chiou C.T., Lee J.F., Boyd S.A.:** The surface area of soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1164–1166, 1990.
3. **Józefaciuk G., Shin J.S.:** Water vapour adsorption on soils: I. Surface areas and adsorption energies as calculated by BET and Aranovich theories. *Korean J. Soil Sci. and Fertilizer.*, 29/2, 86–91, 1996.
4. **Księżopolska A.:** Rola frakcji próchnicznych w formowaniu powierzchniowych właściwości materiału glebowego. Praca doktorska, Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1996.
5. **Lin T.F.:** Diffusion and sorption of water vapour and benzene within a dry model soil organic matter. *Water Sci. Technology*, 35, 131–138, 1997.
6. **Ościk J.:** Adsorption. PWS Ellis Horwood Ltd., Chichester, 4–206, 1982.
7. **Pennell K.D., Boyd S.A., Abriola L.M.:** Surface area of soil organic matter reexamined. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 1012–1018, 1995.
8. **Schlichting E., Blume H.P., Stahr K.:** *Bodenkundliches Praktikum*, 2 Auflage. Blackwell Wissenschafts Verlag, Berlin – Wien, s.167, 1995.
9. **Sokolwska Z., Hajnos M., Matyka-Sarzyńska D., Gawlik J.:** Effect of secondary transformation state of peat-moorsh soils on adsorption isotherm of water vapour. *Acta Agrophysica*, 26, 41–50, 2000.
10. **Szatanik-Kloc A.:** Wpływ pH i stresu glinowego na właściwości fizykochemiczne powierzchni korzeni roślin zbożowych. Praca doktorska, Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 2000.

WATER VAPOUR SORPTION AND DESORPTION PROCESSES ON PEAT-MOORSH SOILS

D. Matyka-Sarzyńska, Z. Sokołowska

Institute of Agrophysics PAS, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland
e-mail: dmatyka@demeter.ipan.lublin.pl

Summary. Water vapour sorption and desorption on peat-moorsh soils of different humification state was investigated. The Brunauer-Emmet and Teller (BET) equation was used to analyse the experimental sorption and desorption results. The shape of all curves was similar belonged to the second class of BET classification. For studied samples the hysteresis loop was observed.

Keywords: adsorption and desorption isotherm, loop of hysteresis, specific surface area, peat-moorsh soils.