

MW 22.12.06

Najczęstsze izotermy - typ I i typ IV

p.19 s.5

Metody pomiaru porowatości i powierzchni właściwej MW-7/8

Fizyczna adsorpcja gazów - podstawowa i powszechnie stosowana metoda badania porowatości w zakresie mikro- i mezoporów.

- N₂ w 77K
- CO₂ w 273K (298K)
- Benzen w 298K
- Krypton w 77K

Do ilościowego opisu procesu adsorpcji wykorzystywane są **izotermy adsorpcji**.

Z analizy izoterm adsorpcji można uzyskać następujące informacje:

- Oszacować powierzchnię właściwą,
- Oszacować objętości porów w różnych zakresach wymiarów porów,
- Ocenic chemizm powierzchni adsorbentu,
- Poznać podstawy procesu adsorpcji, tj. naturę fazy zaadsorbowanej,
- Ocenic skuteczność węgla w procesach oczyszczania/separacji.

p.20 s.4

MW-7/8

Przykładowa charakterystyka porowatości na podstawie izoterm adsorpcji N₂ w 77K

- Powierzchnia właściwa - S_{BET} (1000-1500 m²/g)
- Całkowita objętość porów - V_T (0,4 -1,2 cm³/g)
- Objętość mikroporów - V_{DR} (z równania Dubinina-Raduszkiewicza)
- Średni wymiar mikroporów - L_0 (z równania Stoeckiego)
- Rozkład wymiarów porów z równania Kelvina
- Dystrybucja wymiarów mikroporów metodą DFT

Jest:	Ma być
"rozkład wymiarów porów z równania Kelvina"	"dystrybucja wymiarów mezoporów metodą BJH"
1000-1500	400-1500
0.4-1.2	0.4-1.0
V_T	$V_T = V_{mic} + V_{mez}$

Jest:	Ma być
Raduszkiewiczza	Radushevicha

p.21 s.2

MW-7/8

Porozymetria rtęciowa

Porozymetria rtęciowa oparta jest na penetracji rtęci pod ciśnieniem w pory badanego materiału i pozwala na mierzenie szerokiego zakresu porów, obejmującego makropory i mezopory. Jest to metoda najpowszechniej stosowana do pomiaru makroporowatości materiałów porowatych. Materiały porowate charakteryzują się występowaniem w stałym materiale pustych przestrzeni (porów) różnych rozmiarów i kształtów, połączonych ze sobą i tworzących rozległą, nieregularną siatkę. Porowatość materiału (P) określa się jako stosunek objętości zajmowanej przez pory do całkowitej objętości materiału porowatego:

$$P = \frac{v_p}{v_p + v_s}$$

gdzie: v_p - objętość właściwa porów
 v_s - objętość właściwa materiału stałego

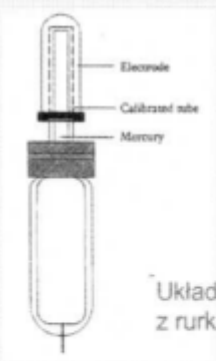
Do mikroporów - charakterystyka porowatości adsorpcją azotu

Do mezo- i makroporów - charakterystyka porowatości penetracją rtęci

p.21 s.5

MW-7/8

Nowoczesne porozymetry pracują w zakresie ciśnień od atmosferycznego (0,1 MPa) do ~400 MPa, co odpowiada zakresowi promieni porów od 7,5 μm do 1,8 nm, tzn. od makroporów do wielkości zbliżonej do dolnej granicy mezoporów. Górny zakres porozymetrii rtęciowej może być rozszerzony do 200 μm przez mierzenie penetracji rtęci przy obniżonym wyrównywaniu ciśnienia.



Porozyometr PASCAL 440

Układ pomiarowy - dylatometr
z rurką kapilarną i elektrodą



Jest:	Ma być:
7.5	15
1.8	3.6

Z powodu znacznego napięcia powierzchniowego rtęć nie zwilża powierzchni materiałów węglowych (graniczny kąt zwilżania $> 90^\circ$), w konsekwencji w porach tworzy się menisk wypukły.

Aby rtęć wypełniła pory potrzebne jest ciśnienie hydrostatyczne p_1 , większe niż ciśnienie par w porach (nad meniskiem) p_0 .

Różnica ciśnień $\Delta p = p_1 - p_0$ potrzebna do wtłoczenia rtęci do porów jest proporcjonalna do promienia porów r , zgodnie z równaniem Washburna, przy założeniu cylindrycznych, nie przecinających się porów:

$$\Delta p = - \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

gdzie: r - promień porów

γ - napięcie powierzchniowe rtęci

θ - graniczny kąt zwilżania

$\theta \Delta p$ - różnica ciśnienia rtęci i ciśnienia gazu w porach ($p_1 - p_0$).

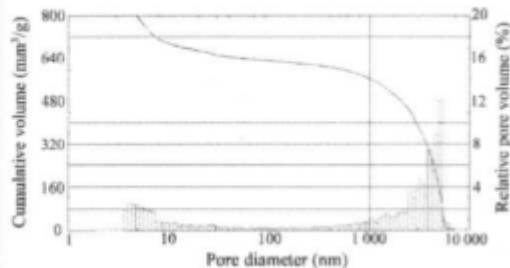
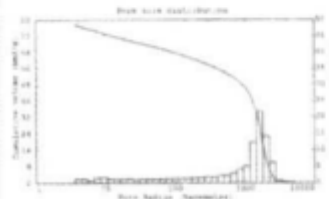
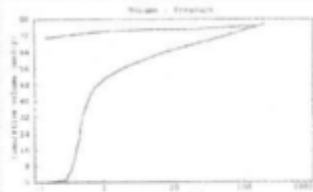
Przyjmując napięcie powierzchniowe $\gamma = 480 \text{ nN/m}$, kąt zwilżania $\theta = 141,3^\circ$ oraz cylindryczny kształt porów otrzymujemy zależność:

$$r = \frac{7500}{p}$$

gdzie: r - promień porów w nm

p - ciśnienie bezwzględne w kg/cm^2

Jest:	Ma być:
>90	~ 140
$\theta \Delta p$	Δp



Wykresy zależności objętości porów od ciśnienia i promieni porów

Próba	d_K g/cm^3	d_p g/cm^3	P %	S m^2/g	V_T cm^3/g	$V_{<50}$ cm^3/g	$V_{>50}$ cm^3/g
MA-PM/NOV-8	0,755	1,139	33,7	38,9	0,460	0,064	0,396
MA-PM/NOV-10/30	0,609	1,052	42,1	101,1	0,691	0,170	0,521

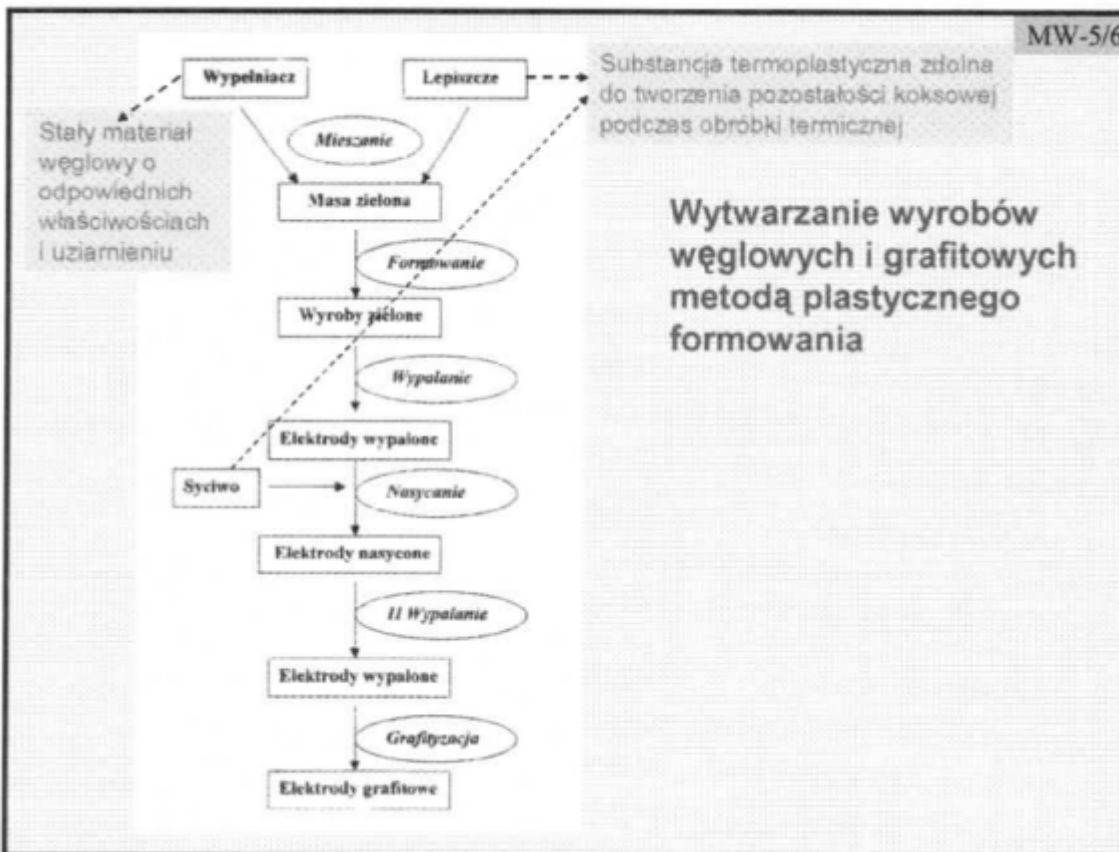
Główne kategorie wyrobów przemysłu elektrodowego

❖ Wyroby grafitowe:

- elektrody do produkcji stali (zużycie ~ 5,5 kg/1 tonę stali)
- elektrody do elektrolizy NaCl
- elementy reaktorów jądrowych
- wykładziny (katody) wanien do elektrolizy aluminium
- wykładziny pieców i urządzeń
- wymienniki ciepła
- drobne wyroby – tygle, szczotki maszyn elektrycznych, pierścienie uszczelniające, kontakty

Wyroby węglowe:

- anody do elektrolizy aluminium (zużycie 0,4-0,5 kg/1 kg Al)
- wykładziny wielkich pieców (wymiana co 10-15 lat)
- wykładziny (katody) wanien do elektrolizy aluminium (wymiana co ~5 lat)
- elektrody węglowe do produkcji stali stopowych, karbidu



Wypalanie - 800-1300 °C

Materiały węglowe stosowane jako wypełniacze

Podstawowe - *koks elektrodo- i pakowy*
antracyty

Pomocnicze - *grafit naturalny*
elektrografit
sadza
koks węglowy

Materiały stosowane jako lepiszcza elektrodowe:

paki węglowe ze smoły koksowniczej
paki mieszane węglowo-naftowe

Materiały stosowane jako syciwa elektrodowe:

paki węglowe ze smoły koksowniczej
paki naftowe
paki specjalne np. z oleju antracenowego

Przygotowanie wypełniaczy:

- rozdrobnienie (3-20 mm - elektrody grafitowe, 0.3-1mm - elektrody do baterii)
- kalcynacja 1100-1300 °C (bez dostępu powietrza, piece retortowe, obrotowemu z trzonem obrotowym), opalane gazem (ziemny, koksowniczy)

Cel: spadek porowatości i oporu elektrycznego, poprawa wytrzymałości, eliminacja siarki