www.ptcer.pl/mccm

MATERIA£Y CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 68, 1, (2016), 22-27

Wpływ składu chemicznego i morfologii na sorpcyjność materiałów porowatych

Dorota Riegert[1]*, Katarzyna Radwan[1], Joanna Rakowska[1], Aleksandra Miazga[2]

[1]Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszkowskiego Państwowy Instytut Badawczy, ul. Nadwiślańska 213, 05-420 Józefów,
[2]Wydział Inżynierii Materiałowej Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
*e-mail: driegert@cnbop.pl

Streszczenie

Wzrost rozwoju transportu, techniki i przemysłu powoduje coraz częstsze problemy z niekontrolowanymi rozlewami olejowymi, które mogą powodować skażenie środowiska, zanieczyszczając wody, gleby oraz powietrze. Istnieje szereg metod likwidacji rozlewów substancji ropopochodnych. Wśród najczęściej stosowanych metod ich usuwania jest zbieranie olejów przy użyciu sorbentów mineralnych. Ze względu na dostępność, łatwe stosowanie oraz cenę użytkownik ma możliwość wyboru takiego produktu, który będzie efektywny i nie będzie toksyczny dla środowiska. Według użytkowników najistotniejszym parametrem dla sorbentów, stosowanych zarówno na powierzchniach utwardzonych, jak i powierzchniach wód, jest chłonność. Dobre właściwości sorpcyjne sorbentu umożliwiają zastosowanie niewielkiej ilości materiału do zebrania stosunkowo dużego rozlewu olejowego. Celem artykułu jest pokazanie wpływu składu chemicznego oraz morfologii wybranych sorbentów mineralnych dostępnych na polskim rynku na ich właściwości sorpcyjne. W artykule zaprezentowano wyniki obserwacji z mikroskopii optycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej, analizę jakościową składu chemicznego metodą EDS oraz badania chłonności wykonane metodą wagową.
Słowa kluczowe: sorbent mineralny, struktura, chłonność

IMPACT OF CHEMICAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY ON THE POROUS MATERIALS SORPTIVITY

The development of transport, technology and industry results in more frequent problems with uncontrolled oil spill which could contaminate the environment, polluting at the same time water, soil and air. There are several methods of removing the spills of petroleum derivatives. Among the most commonly used methods to remove them is to collect oil with mineral sorbents. Due to availability, easy usage and accessible price the user is able to select such a product that will be effective and will not be toxic to the environment. According to the users, absorbency is the most important parameter for sorbents used both on paved surfaces and water surface. Good sorption properties of the sorbent make possible the use of small quantities of the product to collect a relatively large oil spill. The main aim of this article is to show the influence of the chemical composition and morphology of selected mineral sorbents which are available on the Polish market on their sorption properties. Presented are the results of optical microscopy observation, scanning electron microscopy, a qualitative analysis of the chemical composition by EDS and absorbency tests performed by the gravimetric method.
Keywords: Mineral sorbent, Texture, Absorbency

1. Wprowadzenie

Podczas działań ratownictwa chemiczno-ekologicznego, w przypadku wystąpienia zdarzeń z udziałem substancji niebezpiecznych, rozlewiska zbierane są mechanicznie lub za pomocą sorbentów [1-3]. Gdy usuwanie skutków wycieku za pomocą sorbentów nie jest wystarczające, dodatkowo stosuje się również środki dyspergujące.

W ratownictwie chemicznym i ekologicznym sorbentami określa się ciała stałe o rozwiniętej powierzchni właściwej, wykorzystywane do zbierania rozlewów cieczy niebezpiecznych [4, 5].

Sorbenty charakteryzują się różną strukturą i charakterem chemicznym. Mogą to być materiały organiczne, nieorganiczne, pochodzenia naturalnego lub syntetycznego [6]. Sorbenty mogą występować w formie sypkiej bądź w formie produktów gotowych, takich jak zapory sorpcyjne czy maty sorpcyjne [7]. Sorbenty najczęściej używane są do usuwania węglowodorów z podłoża stałego, ale występują również produkty, które można stosować do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Ze względu na dużą różnorodność sorbentów oraz ich dostępność są one produktami często stosowanymi w przypadku zbierania rozlewów substancji niebezpiecznych. Niektóre materiały sorpcyjne są wykorzystywane również do pochłaniania gazów i par, np. w celu oczyszczania lub osuszania powietrza. Mechanizm działania sorbentów polega na wchłonięciu rozlewu substancji niebezpiecznej, poprzez trwałe związanie go w porach. Zastosowanie sorbentu zabezpiecza przed dalszym rozprzestrzenianiem się substancji, również przed przedostawaniem się do gruntów i przenikaniem do wód, znacznie ograniczając zasięg rozlewu [4]. Sorbowanie substancji może odbywać się poprzez zatrzymanie substancji sorbowanej na powierzchni materiału sorbującego bądź poprzez wnikanie do wnętrza sorbentu przez mikrokanały

(pory otwarte), wykorzystując całą objętość sorbentu podczas pochłaniania. W procesie sorbowania może występować jeden z tych mechanizmów lub oba jednocześnie. Przeważnie obserwuje się mieszany mechanizm sorbowania, co znacznie zwiększa zdolność pochłaniania zanieczyszczeń [8].

Chłonność jest decydującym parametrem podczas doboru sorbentu, zarówno do zastosowania na powierzchniach stałych jak i powierzchniach wód [7]. Zdolności sorpcyjne materiałów zależą od ich powierzchni aktywnej (wynikającej ze stopnia rozdrobnienia i porowatości), składu fazowego minerałów, właściwości fizykochemicznych, tj. powinowactwa chemicznego do pochłanianego medium, oddziaływań polarnych oraz warunków termodynamicznych przebiegu procesu pochłaniania [9]. Duża chłonność sorbentu umożliwia zastosowanie niewielkiej ilości materiału sorpcyjnego do zebrania dużej ilości rozlewu.

W przypadku sorbentów sypkich ich zdolność pochłania związana jest z wielkością aktywnej powierzchni adsorpcji ziaren, które mogą mieć różny kształt i porowatość oraz ze składem fazowym i budową chemiczną. Materiały o wysokiej porowatości charakteryzują się również dużą powierzchnią właściwą, która jest całkowitą powierzchnią ciała stałego z uwzględnieniem powierzchni zewnętrznej cząstek oraz powierzchni struktury porowatej [10].

Materiał sorpcyjny w postaci silnie rozdrobnionych ziaren ma dużą powierzchnię adsorpcji jednak występowanie bardzo małych i lekkich ziaren powoduje utrudnienia w dozowaniu sorbentu w warunkach działań ratowniczych. Stosowanie materiału o dużym rozdrobnieniu prowadzi do zapylenia miejsca podawania, unoszenia ziaren przez prądy powietrza oraz konieczności stosowania masek przeciwpyłowych. W efekcie, substancja sorbująca podawana jest w znacznej części poza obszar rozlewiska i nie jest wykorzystywana w procesie usuwania zanieczyszczenia. Optymalny skład granulometryczny ziaren o rozwiniętej powierzchni aktywnej zapewnia dobrą skuteczność działania wyrobów stosowanych w postaci sypkiej i jednocześnie wygodne użytkowanie.

Wchłonięcie substancji niebezpiecznej przez sorbent nie powoduje jej chemicznej neutralizacji, zabezpiecza jedynie przed rozprzestrzenianiem się skażenia. Sorbenty po użyciu należy utylizować zgodnie z obowiązującymi przepisami [11].

Celem prezentowanej pracy jest pokazanie wpływu składu chemicznego oraz morfologii wybranych sorbentów mineralnych dostępnych na polskim rynku na ich właściwości sorpcyjne.

2. Materiały do badań

Przedmiotem badań były trzy ogólnodostępne na rynku polskim sorbenty mineralne stosowane do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni stałych. Na potrzeby artykułu zostały one nazwane: X, Y, Z.

Sorbent X (diatomit kalcynowany) charakteryzuje się jasnobrązowym zabarwieniem kulistych ziaren oraz wielkością ziarna deklarowaną przez producenta 0,5-1 mm i gęstością nasypową 463,4 g/l. Deklarowany skład chemiczny sorbentu X jest następujący: 75% SiO_2, 10% Al_2O_3, 6% Fe_2O_3, 1% MgO, 2% CaO, 2% K_2O + Na_2O, 4% inne. Wykazuje bierność chemiczną wobec wszystkich płynów z wyjątkiem kwasu fluorowodorowego. Przeznaczony jest do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni stałych.

Sorbent Y (wermikulit) o srebrzystym zabarwieniu charakteryzuje się budową „harmonijkową" oraz gęstością nasypową 130,5 g/l. Zgodnie z deklaracją producenta w skład sorbentu Y wchodzą: 35% SiO_2, 14% MgO, 12% Al_2O_3, 7% Fe_2O_3, 3,5% K_2O, 1% CaO, 0,1% Mn_2O_3, a także As, Ni, Cd, Pb, Hg. Stosowany jest do usuwania substancji z wycieków i rozlewów np. olejów, cieczy przemysłowych, benzyn, tłuszczów itp. Do zastosowania wewnątrz i na zewnątrz pomieszczeń.

Sorbent Z (perlit ekspandowany) charakteryzuje się białym zabarwieniem kanciastych ziaren, wielkością ziarna deklarowaną przez producenta 0-4 mm oraz gęstością nasypową 90,36 g/l. Zgodnie z deklaracją producenta w skład sorbentu Z wchodzą: (65-75)% SiO_2, (10-18)% Al_2O_3, (6-9)% K_2O + Na_2O, (2-6)% MgO + CaO, (1-5)% Fe_2O_3. Stosowany jest do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z wody i powierzchni stałych.

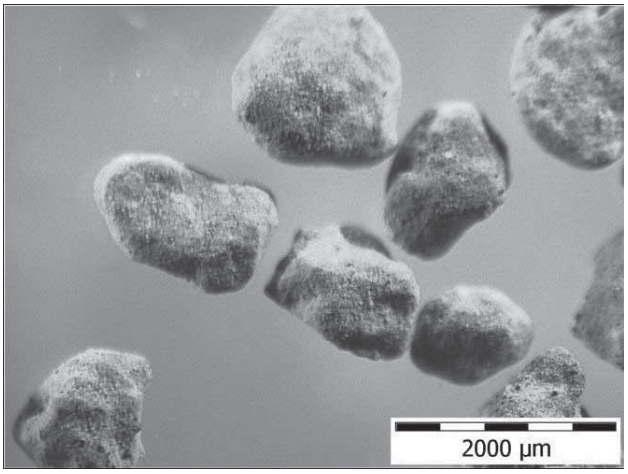
Do badań chłonności stosowano olej napędowy Ekodiesel Ultra, produkt PKN Orlen, o gęstości 0,845 g/cm^3 i lepkości 4,08 mPa·s oraz olej parafinowy lekki, produkcji PPH „STANDARD" Sp. z o.o., o gęstości 0,850 g/cm^3 i lepkości 45,6 mPa·s.

3. Metodyka badawcza

Badania wybranych sorbentów rozpoczęto od obserwacji przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Olympus SZX10 oraz przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI SU-70. Obserwacje pozwoliły na zobrazowanie morfologii oraz porowatości powierzchni poszczególnych materiałów.

W ramach prowadzonych badań przeprowadzono analizę jakościową składu chemicznego metodą EDS poszczególnych sorbentów przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI SU-70 z wykorzystaniem przystawki YAGBSE do analizy EDS.

Ostatnim etapem badań było wykonanie badań chłonności, która polega na oznaczeniu zdolności sorbentu do



Rys. 1. Obraz cząstek sorbentu X z mikroskopu optycznego.
Fig. 1. Optical microscopy image of particles of sorbent X.

pochłaniania oleju napędowego oraz parafiny lekkiej. Do wyznaczenia tego parametru wykorzystano metodę Westinghousa. Analizy prowadzono na stożkach o średnicy 70 mm i wysokości 75 mm, wykonanych z siatki ze stali nierdzewnej o boku oczka 0,25 mm. Do badań stosowano 20 g sorbentu. Parametr chłonności wyznaczono z równania:

$$R = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100\% \qquad (1)$$

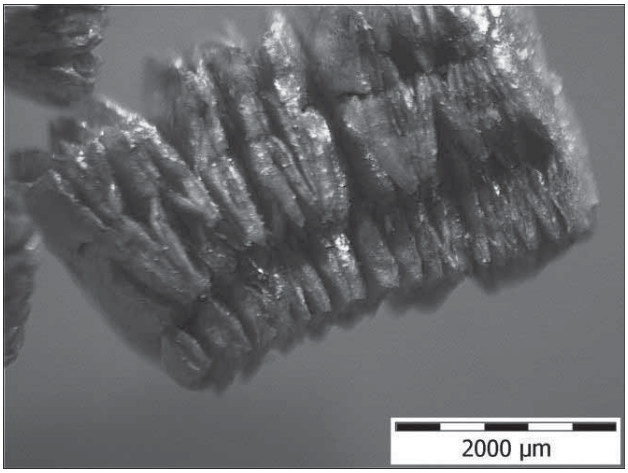
gdzie: R – zdolność sorbowania [% wag.], m_1 – masa próbki sorbentu do badań [g], m_2 – masa nasyconego sorbentu [g].

4. Wyniki Badań

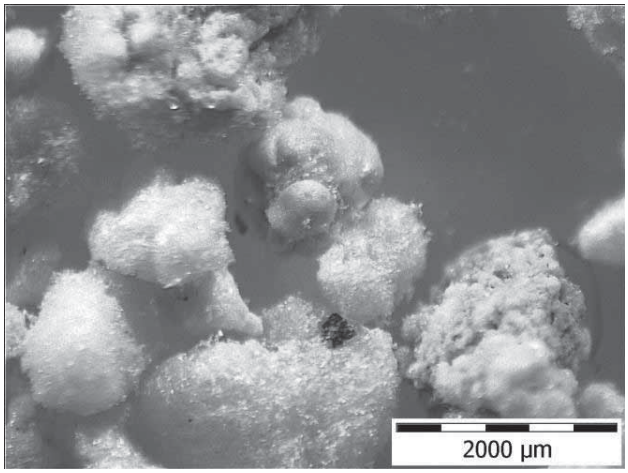
Z obserwacji przy użyciu mikroskopii optycznej wynika, że sorbent X charakteryzuje się obłymi kształtami z nielicznymi ostrymi krawędziami, a na powierzchni poszczególnych ziaren widoczne są liczne pory małych rozmiarów (Rys. 1). Dla dokładniejszego zobrazowania struktury sorbentu przeprowadzono obserwacje z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (Rys. 4). Obserwacje te pozwoliły zaobserwować duże rozwinięcie powierzchni ziaren sorbentu z widocznymi na ich powierzchni licznymi fragmentami okrzemków, dzięki czemu materiał ten charakteryzuje się porami rozmiarów mikro – i nanometrycznych, które mogą mieć wpływ na sorpcyjność tego materiału.

Z kolei podczas obserwacji przy użyciu mikroskopu optycznego sorbentu Y stwierdzono, że produkt charakteryzuje się budową płytkową. Poszczególne płytki tworzą pakiety w formie harmonijek. Pomiędzy poszczególnymi pakietami widoczne są liczne przerwy – pory materiału (Rys. 2). Dokładniejsze zobrazowanie mikrostruktury tego sorbentu umożliwiły obserwacje przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (Rys. 5). Analizy obrazów z SEM potwierdzają płytkową budowę sorbentu Y. Sorbent ten zbudowany jest z płytek, a pomiędzy poszczególnymi pakietami płytek lub płytkami występują puste przestrzenie – pory, które mogą mieć wpływ na chłonność tego materiału.

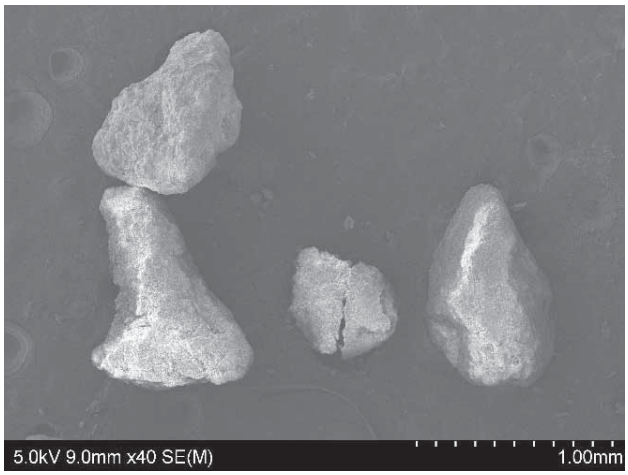
Obserwacje przy użyciu mikroskopii optycznej wykazały, że sorbent Z charakteryzuje się obłymi kształtami i niejednorodnością materiału. Można zaobserwować ziarna o srebrzystym połysku i chropowatej powierzchni oraz ziarna bez połysku o ostrych krawędziach i chropowatej powierzchni (Rys. 3). Obserwacje z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej pozwoliły zaobserwować powierzchnię ziaren



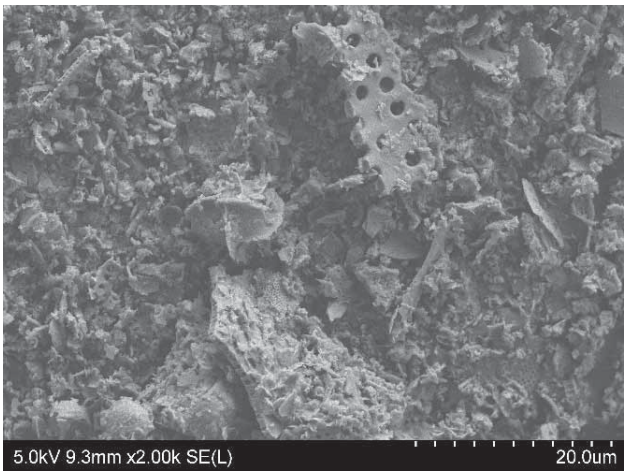
Rys. 2. Obraz cząstek sorbentu Y z mikroskopu optycznego.
Fig. 2. Optical microscopy image of particles of sorbent Y.



Rys. 3. Obraz cząstek sorbentu Z z mikroskopu optycznego.
Fig. 3. Optical microscopy image of particles of sorbent Z.

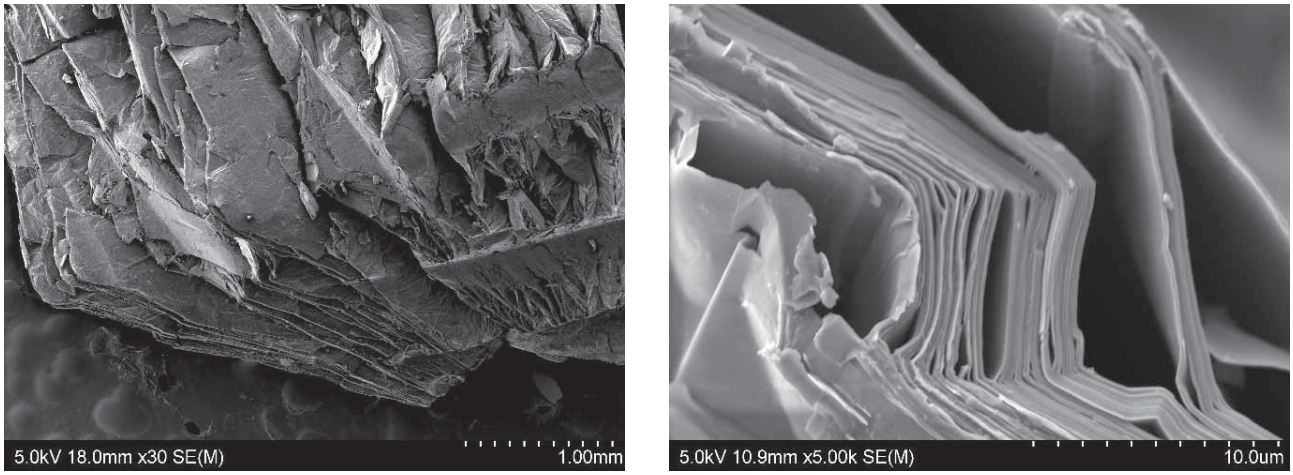


a)



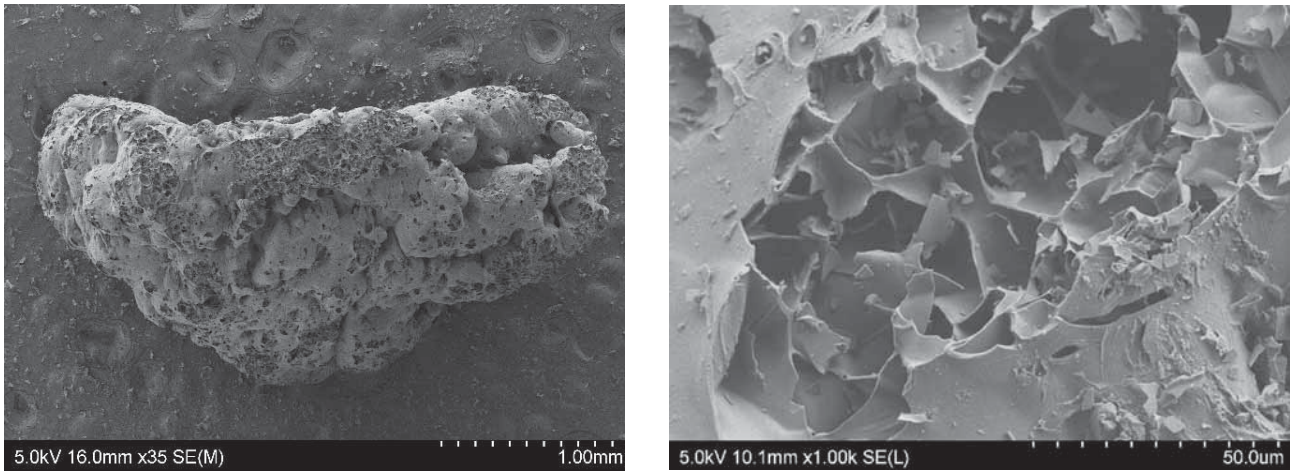
b)

Rys. 4 .Obrazy SEM sorbentu X: a) widok ogólny, b) szczegóły mikrostruktury.
Fig. 4. SEM images of sorbent X: a) general view, b) details of microstructure.



a) b)

Rys. 5 .Obrazy SEM sorbentu Y: a) widok ogólny, b) szczegóły mikrostruktury.
Fig. 5. SEM images of sorbent Y: a) general view, b) details of microstructure.



a) b)

Rys. 6 .Obrazy SEM sorbentu Z: a) widok ogólny, b) szczegóły mikrostruktury.
Fig. 6. SEM images of sorbent Z: a) general view, b) details of microstructure.

sorbentu, które charakteryzują się dużą chropowatością spowodowaną licznymi spękaniami powierzchni ujawniającymi puste przestrzenie pod powierzchnią ziaren (Rys. 6). Obecność licznych luk w mikrostrukturze sorbentu Z sugeruje również mała gęstość nasypowa i właściwość ta może mieć wpływ na chłonność badanego materiału.

W ramach prowadzonych badań przeprowadzono także analizę jakościową składu chemicznego metodą SEM – EDS (Tabela 1-3, Rys. 7-9).

Widmo składu pierwiastkowego (Rys. 7) oraz analiza jakościowa składu chemicznego (Tabela 1) sorbentu X wskazują, że głównymi składnikami tego sorbentu są krzem, tlen, glin i żelazo, co poświadczają intensywne piki od linii Si – K, O – K, Al – K, Fe – K. Badania wykazały również obecność węgla, sodu, magnezu, potasu i wapnia, występujących w ilościach poniżej 1% wag.

Spektrum składu pierwiastkowego (Rys. 8) oraz analiza jakościowa składu chemicznego (Tabela 2) sorbentu Y wykazały obecność krzemu, tlenu, magnezu, glinu, potasu, żelaza i węgla, co poświadczają intensywne piki od linii Si – K, O – K, Mg – K, Al – K, K – K, Fe – L oraz C – K. Analiza wykazała także obecność wapnia i sodu.

Widmo składu pierwiastkowego (Rys. 9) oraz analiza jakościowa składu chemicznego (Tabela 3) sorbentu Z wskazują, że głównymi składnikami tego sorbentu są krzem, tlen, glin i potas o czym świadczą intensywne piki od linii Si – K, O – K, Al – K, K – K. Badania wykazały również obecność węgla, sodu, magnezu, wapnia oraz żelaza w ilościach poniżej 1% wag.

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono obecność najczęściej występujących pierwiastków tlenu i krzemu. Stanowią one więc główne składniki wielu minerałów. Krzem zazwyczaj występuje w tych minerałach w postaci tetraedrów $[SiO_4]^4$ – tworzących za pośrednictwem tlenu złożone strukturalnie układy dwu i trójwymiarowe. Występujący w składzie badanych sorbentów glin jest trzecim z kolej najbardziej rozpowszechnionym składnikiem minerałów. Może występować w koordynacji oktaedrycznej $[AlO_6]^9$ – oraz tetraedrycznej $[AlO_4]^{5-}$. Dodatkowo, warstwy tych minerałów mogą zawierać inne składniki np. magnez i żelazo. W zależności od struktury, składu fazowego oraz chemicznego minerały mogą wykazywać różne właściwości [12], a modyfikacje umożliwiają uzyskanie efektywnych adsorbentów [13].

Tabela 1. Średni udział wagowy poszczególnych pierwiastków dla sorbentu X.
Table 1. Average proportion by weight of the individual elements for sorbent X.

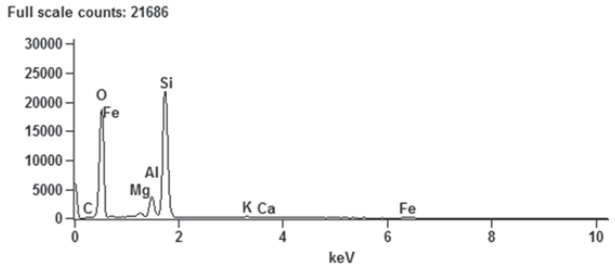
	C-K	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	K-K	Ca-K	Fe-K
Średni udział [% wag.]	0,58	54,63	0,25	0,63	3,54	36,17	0,66	0,38	2,98

Tabela 2. Średni udział wagowy poszczególnych pierwiastków dla sorbentu Y.
Table 2. Average proportion by weight of the individual elements for sorbent Y.

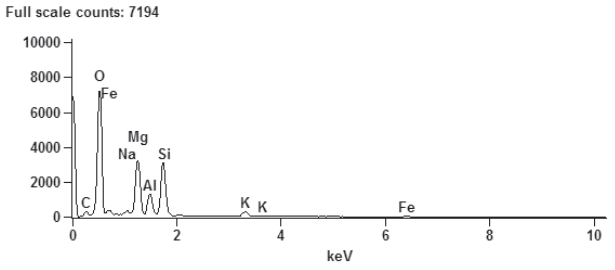
	C-K	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	K-K	Ca-K	Fe-L
Średni udział [% wag.]	1,75	45,08	1,00	15,03	6,68	18,80	4,53	1,10	9,20

Tabela 3. Średni udział wagowy poszczególnych pierwiastków dla sorbentu Z.
Table 3. Average proportion by weight of the individual elements for sorbent Z.

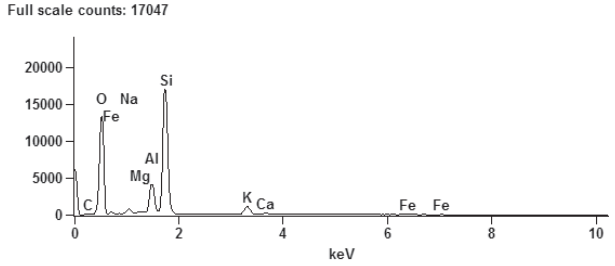
	C-K	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	K-K	Ca-K	Fe-K
Średni udział [% wag.]	0,8	55,4	1,3	0,3	6,1	31,4	3,4	0,6	0,9



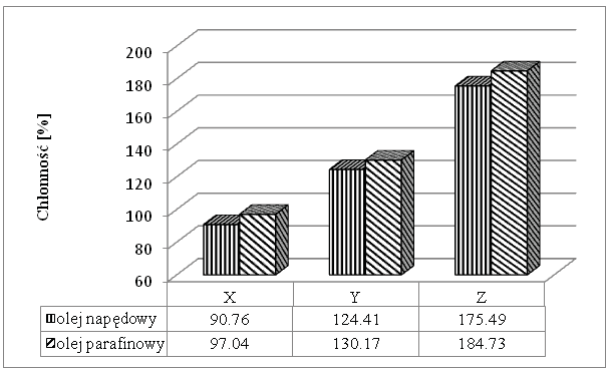
Rys. 7. Widmo składu pierwiastkowego przykładowego badanego mikroobszaru dla sorbentu X.
Fig. 7. A spectrum of elemental composition of an example area of the sorbent X.



Rys. 8. Widmo składu pierwiastkowego przykładowego badanego mikroobszaru dla sorbentu Y.
Fig. 8. A spectrum of elemental composition of an example area of the sorbent Y.



Rys. 9. Widmo składu pierwiastkowego przykładowego badanego mikroobszaru dla sorbentu Z.
Fig. 9. A spectrum of elemental composition of an example area of the sorbent Z.



Rys. 10 .Chłonność sorbentów w oleju napędowym i parafinowym.
Fig. 10. Absorption of sorbents in fuel and paraffin oils.

Na Rys. 10 przedstawiono zdolność do pochłaniania oleju napędowego oraz oleju parafinowego badanych sorbentów. Najwyższą chłonność, zarówno oleju napędowego jak i parafinowego, wykazuje sorbent Z. Natomiast najmniejsze zdolności sorpcyjne posiada sorbent X. Sorbent Z charakteryzuje się chropowatą powierzchnią z wieloma spękaniami, tworzącymi puste przestrzenie, dzięki którym pochłaniane medium jest wiązane wewnątrz materiału. Sorbent Y również posiada dużą chłonność, która związana jest z rozwiniętą powierzchnią; budowa płytkowa sprzyja sorbowaniu i zatrzymywaniu pochłanianych zanieczyszczeń.

W przypadku badanych sorbentów skład chemiczny nie ma wpływu na chłonność. Sorbent X i Z posiadają zbliżony skład chemiczny, natomiast ich struktura jest zupełnie inna, co powoduje, że zdolności sorpcyjnie są znacząco różne.

Chłonność sorbentów jest uzależniona nie tylko od mikrostruktury materiału sorpcyjnego, ale również od charakteru i właściwości substancji sorbowanej. Wszystkie badane materiały sorpcyjne wykazują większą chłonność oleju parafi-

nowego niż oleju napędowego. Zaobserwowano większą chłonność materiałów w przypadku pochłaniania substancji o wyższej lepkości (olej parafinowy).

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań struktury i mikrostruktury oraz chłonności potwierdzono, że dla badanych materiałów zdolność sorpcyjna jest tym większa im bardziej porowaty jest materiał. W wyniku przeprowadzonych analiz nie zaobserwowano ścisłego związku między składem chemicznych badanych sorbentów i ich zdolnościami sorbowania substancji olejowych, bowiem sorbent X i Z wykazują zbliżony skład chemiczny, a ich chłonność oleju napędowego wynosi odpowiednio 90,76% i 175,49%, a oleju parafinowego 97,04% i 184,73%. Dominująca rolę w mechanizmie pochłaniania substancji olejowych przez rozważane sorbenty odgrywa mikrostruktura i skład fazowy, natomiast skład chemiczny materiałów ma znaczenie drugorzędne.

Podziękowania

Obserwacje przy użyciu mikroskopii stereoskopowej zostały wykonane na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Badania wykonano w ramach działalności statutowej – zadanie badawcze 016/BC/CNBOP-PIB/2011-2016.

Literatura

[1] Riegert, D., Radwan, K., Suchorab, P., Rakowska, J.: Charakterystyka podstawowych właściwości fizycznych wybranych sorbentów mineralnych, *Materiały Ceramiczne /Ceramic Materials/*, 66, 2, (2014), 115-120.

[2] Lesiak, P., Porowski, R.: Ocena skutków awarii przemysłowej w instalacjach procesowych, w tym efektu domino – część 1, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 3, (2012), 13-26.

[3] Szustkiewicz, I.: Ratownictwo chemiczno-ekologiczne w strukturach Państwowej Straży Pożarnej, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2, (2012), 9-20.

[4] Rakowska, J. i in. (red. Rakowska J.): *Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów*, Wyd. CNBOP-PIB, Józefów 2013, ISBN 978-83-61520-53-5.

[5] Pijarowski, P. M., Tic, W. J.: Sorbenty jako materiały pomocnicze w zbieraniu substancji niebezpiecznych podczas działań Ratownictwa Chemiczno–Ekologicznego, w *Współczesne problemy ochrony środowiska*, Wyd. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Gliwice 2013.

[6] Wilczyński, T.: Sorbenty. Podział i kryteria doboru, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2, (2006), 155-160.

[7] Rajczyk, J., Rajczyk, M., Helbrych, P., Pietrzak, A.: Sorbenty mineralno – organiczne w ratownictwie proekologicznym, *Materiały Budowlane*, 10, (2014), 173-174.

[8] Paderewski, M. L.: Procesy *adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1999.

[9] Sarbak, Z.: *Adsorpcja i adsorbenty – Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe UAM, 2000.

[10] Kowalski, S.: *Inżynieria materiałów porowatych*, Wyd. PP, Poznań 2004.

[11] USTAWA o Odpadach, Dz. U. 2013, poz. 21 z dnia 14 grudnia 2012 r.

[12] Kłapyta, Z., Żabiński, W., Bajda T., i in.: *Sorbenty mineralne Polski*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2008.

[13] Chmielarz, L.: Naturalne krzemiany warstwowe jako materiały do syntezy katalizatorów DeNOx, w Ryczkowski, J. (red.), *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, Nauka dla gospodarki, 2/2012, Rzeszów 2012.

♦

Otrzymano 21 września 2015, zaakceptowano 1 grudnia 2015.