

Ćwiczenie 3

BADANIE SORPCJI MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

3.1. Podstawy teoretyczne

Adsorpcją nazywamy proces selektywnego pochłaniania gazów, par lub cieczy na powierzchni lub w objętości mikroporów ciała stałego na skutek działania przyciągających sił międzycząsteczkowych.

Adsorpcję dzieli się na adsorpcję fizyczną i adsorpcję chemiczną.

Adsorpcja fizyczna jest procesem uwarunkowanym dążnością ciała stałego do obniżania swojego napięcia powierzchniowego. Jest ona zjawiskiem samoistnym, prowadzącym do zmniejszenia się energii swobodnej układu oraz jego entropii.

Adsorpcja chemiczna jest procesem chemicznym przebiegającym na powierzchni rozdziału faz i zachodzi z wytworzeniem wiązań chemicznych między składnikami adsorptywu a adsorbenta.

W szerokim ujęciu do procesów adsorpcji zalicza się również kapilarną kondensację.

Kondensacja kapilarna jest zjawiskiem warunkowanym obniżaniem się ciśnienia nasycenia gazu lub pary nad wklęsłymi meniskami cieczy, w wyniku czego wewnątrz kapilarno-porowatego ciała stałego kondensacja następuje przy ciśnieniach cząstkowych mniejszych niż nad powierzchnią płaską.

Jak wiadomo materiały porowate o właściwościach hydrofilowych chłoną wilgoć z powietrza w ilości zależnej od jego wilgotności względnej. Chłonięcie w ten sposób wilgoci z powietrza nazywa się sorpcją, a oddawanie jej do powietrza otoczenia – desorpcją. Krzywe przedstawiające równowagową zawartość wilgoci w ciele stałym przy różnych stężeniach wilgoci w otoczeniu i przy stałej temperaturze noszą nazwę izoterm sorpcji. Izoterm adsorpcji starano się opisać w ramach różnych teorii:

- Teorii adsorpcji jednowarstwowej Langmuira. Według tej teorii adsorpcja jest zlokalizowana (cząstki adsorbentu nie mogą się przemieszczać) i zachodzi na miejscach aktywnych, rozmieszczonych stosunkowo rzadko na powierzchni adsorbentu. Wskutek tego nie zachodzi wzajemne oddziaływanie między cząstkami zaadsorbowanymi. Na każdym miejscu może znajdować się tylko jedna cząstka. Zgodnie z tą teorią w miarę wzrostu ciśnienia powiększa się udział powierzchni ciała stałego, pokrytej cząstkami adsorbentu. Na całej powierzchni powstaje jednocząsteczkowa warstwa zaadsorbowana.

$$C = C_{max} \frac{bp}{1 + bp}, \quad (3.1)$$

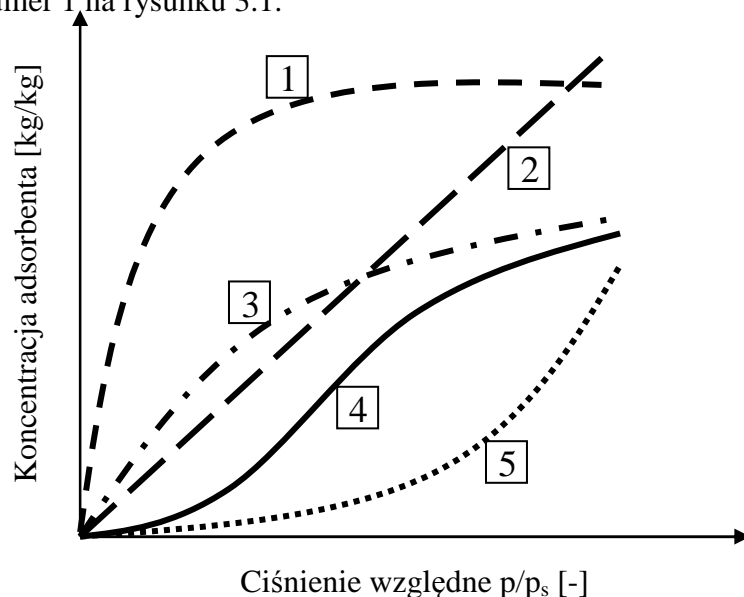
gdzie: C – koncentracja adsorbentu, [kg/kg],

C_{max} – maksymalna koncentracja adsorbentu osiągnięta przy ciśnieniu względnym równym 1, [kg/kg],

p – ciśnienie, [Pa],

b – współczynnik zależny od temperatury, [1/Pa].

Równanie (3.1) jest słuszne w obszarze niskich ciśnień cząstkowych, a dla adsorbentów makroporowatych także w obszarze ciśnień średnich i wysokich. Opisana tym równaniem izoterma odpowiada krzywej numer 1 na rysunku 3.1.



Rys. 3.1. Rodzaje izoterm adsorpcji: 1–mocno wypukła, 2–prawie liniowa, 3–wypukła, 4–typu S, 5–wklęsła.

- Teoria adsorpcji wielowarstwowej Brunauer'a, Emmett'a, Teller'a.

Według tej teorii po utworzeniu się warstwy jednocząsteczkowej adsorbentu zaczyna powstawać druga i następne warstwy cząsteczek pokrywających cząstki pierwszej warstwy. Przy czym energia adsorpcji każdej kolejnej warstwy maleje. Przyjęto tu także założenie, że zachowanie się każdej warstwy zaadsorbowanej z osobna odpowiada koncepcji Langmuira: adsorpcja jest zlokalizowana i przebiega przy braku oddziaływania między cząsteczkami adsorbentu, każda warstwa zaadsorbowana podlega równaniu Langmuira. Równanie Brunauer'a, Emmett'a, Teller'a (BET) ma postać

$$\frac{p'}{C(1-p')} = \frac{1}{C_m A} + \frac{A-1}{C_m A} p', \quad p' = \frac{p}{p_s} \quad (3.2)$$

gdzie: C_m – stężenie sorbenta, gdy cała powierzchnia pokryta jest pojedynczą warstwą, [kg/kg],

$$A = \exp\left(\frac{E_{am} - E_k}{RT}\right) - \text{czyste ciepło adsorpcji, [-],}$$

$p'(p)$ - względne ciśnienie cząstkowe sorbenta [-],

p_s - ciśnienie cząstkowe nasycenia sorbenta [Pa],

E_{am} – ciepło adsorpcji dla pierwszej warstwy, [J/kg],

E_k – ciepło kondensacji pary adsorbentu, [J/kg],

R – stała gazowa, [J/(kg K)],

T – temperatura bezwzględna, [K].

Wielkość A określa charakter izoterm. Dla $E_{am} > E_k$ izoterma ma postać krzywej 4, a dla $E_{am} < E_k$ – krzywej 5. Równanie BET najlepiej opisuje izotermy w średnim zakresie ciśnień względnych (0,35 – 0,5), gdy kapilarna kondensacja jeszcze nie występuje.

- Teoria objętościowego zapełniania mikroporów (teoria potencjału).

Różnorodność zjawisk adsorpcyjnych zachodzących w mikroporach i na powierzchni porów przejściowych wymagała wprowadzenia różnych ujęć fizycznych przy ich opisie i interpretacji. Wyobrażenie o mikroporach jako o obszarach przestrzeni współmiernych rozmiarami z cząstkami adsorbowanymi pozwala stwierdzić, że w całym obszarze mikroporów występuje pole adsorpcyjne wytworzone przez ciało stałe. Kolejno adsorbujące się w mikroporach cząsteczki nie tworzą warstw adsorpcyjnych lecz zapełniają całą objętość porów. Dlatego też podstawowym parametrem geometrycznym charakteryzującym adsorbent mikroporowaty jest objętość mikroporów i dlatego izoterma adsorpcji powinna uwzględniać strukturę adsorbenta

$$V = V_c \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right], \quad (3.3)$$

gdzie: V – zapełniona objętość przestrzeni adsorpcyjnej, [m³],

V_c – maksymalna objętość przestrzeni adsorpcyjnej, [m³],

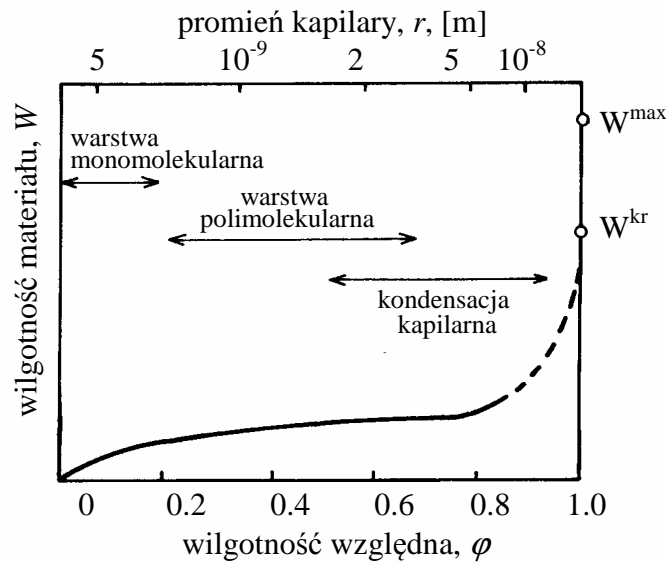
$$A = RT \ln\left(\frac{p}{p_s}\right) - \text{cząstkowa energia sorpcji, [J/kg],}$$

E – charakterystyczna energia sorpcji uwzględniająca strukturę adsorbenta, [J/kg],

n – stała bliska całkowitej o wartości 1-6, [-].

Typowa izoterma sorpcji materiału kapilarno-porowatego przedstawiona jest na rysunku 3.2. Można na niej wyróżnić trzy fazy procesu sorpcji, a mianowicie:

- 1) Pierwsze stadium, charakteryzujące się wypukłością izoterm sorpcji ku górze, kiedy na powierzchni porów jest adsorbowana tylko monomolekularna warstwa cząstek wody (odpowiada ono zakresowi wilgotności powietrza od 0 do 15-20%). Pierwsza zaadsorbowana warstwa ma największą energię wiązania, a jej własności najbardziej odbiegają od właściwości wody porowej.
- 2) Drugie stadium, kiedy jest adsorbowana bi- i polimolekularna warstwa cząsteczek wody (energia adsorpcji maleje dla każdej kolejnej warstwy).
- 3) Trzecie stadium, kiedy zaczyna zachodzić kapilarna kondensacja. Na izotermach sorpcji okres ten charakteryzuje się szybkim wzrostem wilgotności materiału. Zjawisko kondensacji kapilarnej zaczyna zachodzić przy wilgotności względnej powietrza około 60%.

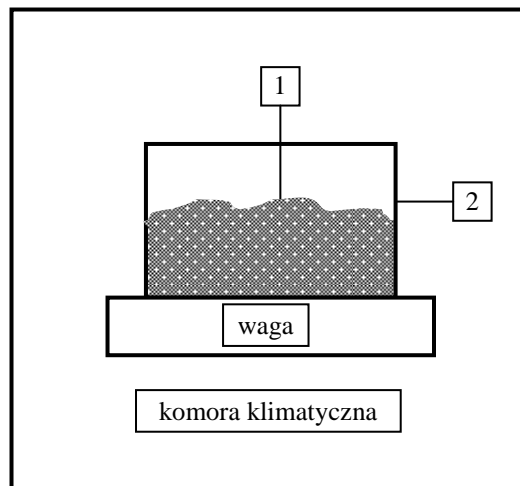


Rys. 3.2. Schematyczna izoterma sorpcji pary wodnej materiału kapilarno-porowatego.

3.2.Przebieg badania

Sorpcyjność materiałów budowlanych bada się najczęściej tzw. metodą eksykatorową. W przebiegu badania wydzielić można 4 etapy:

1. Przygotowanie próbki,
2. Suszenie próbki,
3. Proces sorpcji przy ustalonej wilgotności powietrza,
4. Określenie wilgotności sorpcyjnej.



Rys. 3.3. Zestaw pomiarowy: 1 – sproszkowana próbka, 2 – naczynko.

Etap pierwszy polega na rozkruszeniu próbki na ziarna o wielkości 1-2 mm, przy czym części pylaste należy odsiać aby nie zwiększały powierzchni adsorpcyjnej. Można także badać większe próbki materiału, ale wówczas badanie trwa znacznie dłużej.

Etap drugi to wysuszenie próbki w suszarce laboratoryjnej, przy czym większość materiałów suszy się w temperaturze 100°C. Materiały, które mają temperaturę przemiany fazowej niższą lub zawierają związaną krystalicznie wodę, suszy się w odpowiednio niższej temperaturze (np. gips w temperaturze 60°C). Ustalenie czy próbka jest już wysuszona polega na kilkakrotnym ważeniu próbki w poszczególnych odstępach czasu. Próbkę uznaje się za suchą gdy nie ma już ubytków masy w czasie. Każdorazowo próbki wyjęte z suszarki powinny być studzone w temperaturze 30-40°C w suchym powietrzu dla uniknięcia adsorpcji. W tym celu próbkę przenosi się do eksykatora zawierającego silny sorbent (np. żel krzemionkowy).

Etap trzeci polega na umieszczeniu próbki wysuszonej do stałej masy na wadze ustawionej w komorze klimatycznej o określonej temperaturze i wilgotności względnej powietrza. Proces sorpcji uznaje się za zakończony, gdy masa próbki ustala się i nie rejestrujemy już zmian wskazań wagi. Osiągnięcie równowagi sorpcyjnej trwa od kilku dni do kilku tygodni, zależnie od badanego materiału i wilgotności względnej powietrza. Wysuszone próbki, włożone do komory klimatycznej, pochłaniają początkowo szybko wilgoć, w miarę zaś zbliżania się do równowagi sorpcyjnej przyrosty masy są coraz wolniejsze.

Etap trzeci powtarza się dla różnych wilgotności powietrza w komorze od 10 do 95% zmieniających się o 5 lub 10%.

Desorpcję materiałów bada się tak samo, ale materiału nie suszy się przed badaniem, lecz wkłada do komory w stanie wilgotnym. W tym przypadku następuje oddawanie wilgoci do otoczenia, początkowo szybko, a potem coraz wolniej. Po ustaleniu się masy próbki waży się i oblicza desorpcję.

3.3. Opracowanie wyników i oszacowanie błędu pomiaru

Zawilgocenie sorpcyjne oblicza się w procentach w stosunku do masy suchej próbki ze wzoru

$$W = \frac{m_w - m_s}{m_s} 100\% , \quad (3.4)$$

gdzie: W - masowa wilgotność sorpcyjna, [kg/kg],

m_w - masa próbki w stanie równowagi sorpcyjnej, [kg],

m_s - masa suchej próbki, [kg].

Na podstawie wyników badań wykreśla się krzywą stanowiącą izotermę sorpcji danego materiału.

Błąd pomiaru można określić z zależności

$$\delta W = \frac{1}{m_s} \delta \Delta m + \frac{\Delta m}{m_s^2} \delta m_s , \quad \Delta m = m_w - m_s , \quad (3.5)$$

gdzie: $\delta \Delta m$ - błąd przy określaniu przyrostu masy równy podwojonej dokładności wagi, [kg],

δm_s - błąd przy określaniu masy próbki równy dokładności wagi, [kg].

3.4. Zakres opracowania

Opracowanie powinno zawierać:

- krótkie omówienie zjawiska sorpcji,
- opis eksperymentu wraz z podaniem właściwości badanego materiału (gęstość, stosunek wodno-gipsowy lub cementowo-gipsowy itp.),
- tabelę pomiarów zawierających wilgotności powietrza otoczenia φ i odpowiadające im masy próbek po osiągnięciu stanu równowagi sorpcyjnej,
- obliczenia wilgotności równowagowych W dla poszczególnych wilgotności powietrza φ według wzoru (3.4) i oszacowanie błędów pomiaru,
- wykres izotermę sorpcji materiału w układzie współrzędnych (W , φ).