

IZOTERMY SORPCJI CEGŁY CERAMICZNEJ, SILIKATOWEJ I BETONU KOMÓRKOWEGO

Halina GARBALIŃSKA*, Agata SIWIŃSKA**

* Politechnika Szczecińska, Katedra Dróg, Mostów i Materiałów Budowlanych
Al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, e-mail: Halina.Garbalinska@ps.pl

** Politechnika Szczecińska, Katedra Dróg, Mostów i Materiałów Budowlanych
Al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, e-mail: siwinska@ps.pl

Streszczenie: W referacie przedstawiono wyniki badań sorpcji wilgoci przeprowadzone dla cegły ceramicznej, silikatowej i betonu komórkowego przy sześciu poziomach wilgotności względnej powietrza i trzech temperaturach. Na podstawie uzyskanych wilgotności równowagowych dla badanych materiałów wykreślono izotermy sorpcji oraz podjęto próbę ich opisu matematycznego. Ocenie poddano uzyskane krzywe biorąc pod uwagę z jednej strony znane w literaturze funkcje aproksymujące izotermy sorpcji, a z drugiej strony zgodność ze znanymi typami izoterm wg IUPAC i Brunauera.

Słowa kluczowe: Sorpcja, izoterma sorpcji, równowaga wilgotnościowa.

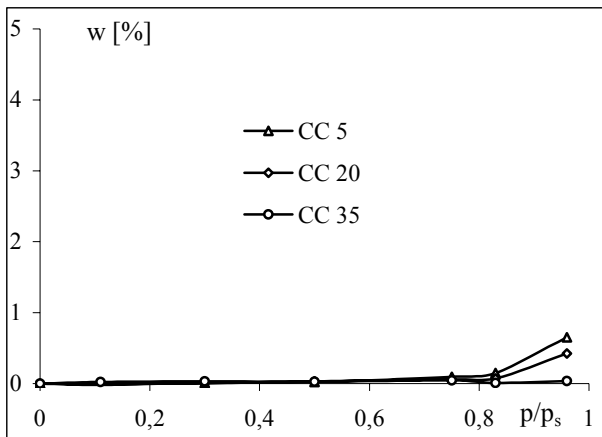
1. WPROWADZENIE

Stan równowagi sorpcyjnej najdogodniej jest przedstawiać w postaci izotermy sorpcji, określającej zależność zawartości wilgoci w materiale porowatym od wilgotności względnej otaczającego powietrza w stanie równowagi. Stanowi ona jedną z podstawowych charakterystyk materiałowych. Na podstawie jej przebiegu można ocenić charakter adsorpcji, sporządzić bilans materiałowy adsorpcji, wyznaczyć powierzchnię właściwą adsorbentu, określić objętość mikroporów oraz obliczyć wielkość ciepła adsorpcji. Funkcje aproksymujące izotermy sorpcji to między innymi [1, 2, 3]: równanie Henry'ego, Langmuira, Freundlicha, Redlicha-Petersona, Spisa, Dubinina i Raduszkiewicza, Kisarowa, BET, Harkinsa-Jury, Hüttiga, Łykowa, Hansena, Kisielewa, Hilla i de Boera, Jovanoviča, Dubinina, Dubinina-Serpinskiego, D'arcy-Watta, Dubinina-Astachowa, Totha, Unilan, Kellera. Wymienione funkcje wykorzystano do opisu uzyskanych eksperymentalnie izoterm sorpcji dla testowanych porowatych materiałów budowlanych. Otrzymane krzywe klasyfikowano również na podstawie izoterm wg Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) i Brunauera. Sześć typów izoterm wg

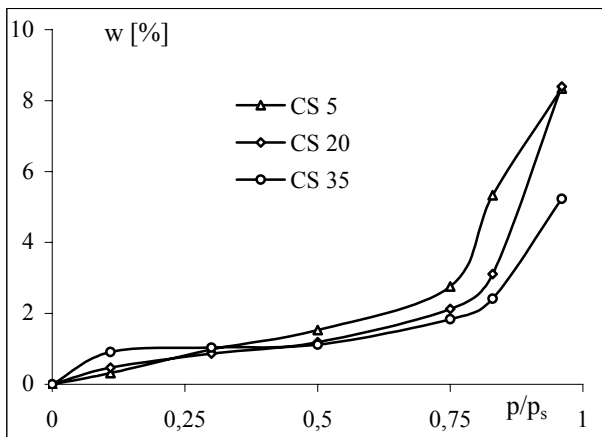
IUPAC oraz pięć typów izoterm wg Brunauera związanych jest z charakterem procesu adsorpcji oraz strukturą porowatości adsorbentu.

2. OPIS EKSPERYMENTU

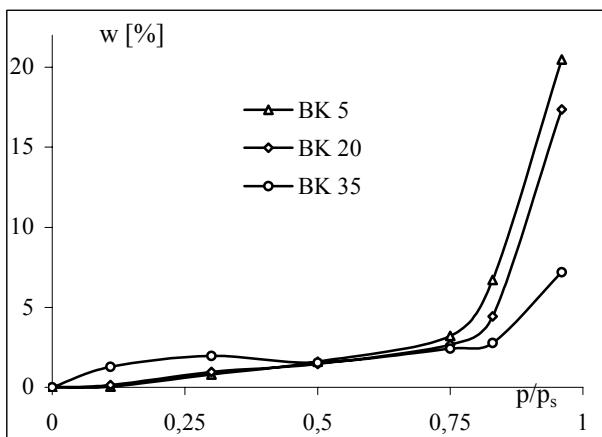
Zrealizowane pomiary dotyczyły trzech porowatych materiałów budowlanych: cegły ceramicznej, silikatowej oraz betonu komórkowego. Badania prowadzono w trzech dodatkowych temperaturach (5, 20, 35°C), każdorazowo przy sześciu poziomach wilgotności względnej powietrza ($\varphi \approx 11, 30, 50, 75, 83, 96\%$). Utrzymanie temperatury na założonym poziomie gwarantowały termostaty komorowe, natomiast stabilizację wilgotności względnej uzyskiwano z pomocą nasyconych roztworów wodnych odpowiednich soli: LiCl ($\varphi \approx 11\%$), MgCl₂ ($\varphi \approx 30\%$), Mg(NO₃)₂ ($\varphi \approx 50\%$), NaCl ($\varphi \approx 75\%$), KCl ($\varphi \approx 83\%$), K₂SO₄ ($\varphi \approx 96\%$). Próbkę zaizolowaną na pobocznicy i wysuszoną do stałej masy umieszczono w szczelnym pojemniku z ustaloną wilgotnością względną powietrza, a te z kolei w komorach klimatycznych o stałej temperaturze. Pomiary polegające na okresowym ważeniu próbek o wymiarach 12×6,5×1 cm prowadzono przez okres sześciu miesięcy (temperatury 5 i 20°C) oraz pięciu miesięcy (temperatura 35°C). Odstępy między badaniami na początku co 6, 8, 12 godzin wydłużono z czasem do 7 dni. Prowadzono je do momentu osiągnięcia stanu równowagi wilgotnościowej we wszystkich próbkach przechowywanych w danych warunkach cieplno-wilgotnościowych, [4]. Uzyskane dla stanu równowagowego wyniki posłużyły do wyznaczenia zawilgocenia sorpcyjnego, wyrażonego jako procentowa zawartość wilgoci odniesiona do masy suchej próbki. Łącznie przebadano 162 próbki. W każdym z 18 klimatów wilgotność sorpcyjna wyznaczana była jako średnia arytmetyczna z trzech próbek.



Rys. 1. Izotermy sorpcji cegły ceramicznej.
Fig. 1. Isotherms of sorption of ceramic brick.



Rys. 2. Izotermy sorpcji cegły silikatowej.
Fig. 2. Isotherms of sorption of silica brick.



Rys. 3. Izotermy sorpcji betonu komórkowego.
Fig. 3. Isotherms of sorption of cellular concrete.

3. IZOTERMY SORPCJI

Dla badanego materiału, w każdej z temperatur, uzyskiwano po sześć wartości wilgotności sorpcyjnych. Pozwalały one na wykreślenie trzech izoterm sorpcji dla każdego z materiałów. Uzyskane izotermy dla cegły ceramicznej, silikatowej i betonu komórkowego przedstawiono odpowiednio na rys. 1, 2 i 3.

Zebrane wyniki wskazują na wyraźne różnice zarówno w poszczególnych wartościach wilgotności sorpcyjnych badanych materiałów, jak i w kształcie wyznaczonych izoterm. Spowodowane jest to różną powierzchnią właściwą testowanych materiałów oraz różną strukturą porowatości.

Izotermy sorpcji cegły ceramicznej przebiegają bardzo płasko w całym niemal zakresie wilgotności sorpcyjnej. Wyraźniejszy wzrost wilgotności tego materiału obserwuje się przy wzroście wilgotności względnej powietrza ponad 90 %. Jednak i w tym przypadku nie przekracza on 1 %. Zdecydowanie większą wilgotność sorpcyjną wykazuje cegła silikatowa, osiągając maksymalną wartość 8,5 %. Największa wilgotność sorpcyjna wystąpiła w przypadku betonu komórkowego osiągając poziom 20,5 %. Te maksymalne wartości zawilgocenia sorpcyjnego otrzymano przy temperaturze 5°C.

Dla betonu komórkowego oraz cegły silikatowej zaobserwowano również, że wzrost temperatury spowodował osłabienie procesu sorpcji w przypadku wyższych wilgotności względnych powietrza, tj. 75, 83 i 96 %. Natomiast przy niższych wilgotnościach rzędu 11 i 30 % przyczynił się jego wzmożenia. Przy wilgotności 50 % dla betonu komórkowego oraz przy 30 % dla cegły silikatowej zaobserwowano, że temperatura w nieznanym stopniu wpływa na intensywność procesu. W przypadku cegły ceramicznej niewielki wpływ temperatury uwidocznił się przy wilgotnościach względnych powietrza 75, 83 i 96 %. Przy niższych wilgotnościach wpływ temperatury jest pomijalny.

4. OPIS IZOTERM SORPCJI

Za pomocą metod statystycznych określono zgodność danych eksperymentalnych z proponowanymi w literaturze równaniami izoterm adsorpcji [3, 5, 6]. W tabeli 1 zestawiono najczęściej spotykane w literaturze równania izoterm adsorpcji [1, 2, 3], które wykorzystano do analizy danych doświadczalnych. Wyniki estymacji współczynników równań zestawiono dla poszczególnych materiałów w tabelach 2, 3 i 4. W tabelach zamieszczono jedynie te równania, które najlepiej opisywały charakter izoterm.

Do oceny jakości dopasowania równań do danych eksperymentalnych wykorzystano współczynnik korelacji R. Kryterium zgodności modelu matematycznego z danymi

doświadczalnymi było kryterium metody najmniejszych kwadratów zdefiniowane równaniem:

$$\min F = (a_{dos} - a_{obl})^2 \quad (1)$$

gdzie:

a_{dos} – wartość obserwowana,

a_{obl} – wartość przewidywana.

Tabela 1. Równania izoterm.
Table 1. Equations of isotherms.

| Lp. | Nazwa | Równanie |
|-----|-------------------------|---|
| 1 | Henry'ego | $a = K_{a,p} p$ |
| 2 | Langmuira | $a = \frac{a_m k p}{1 + k p}$ |
| 3 | Freundlicha | $a = k p^{\frac{1}{n}}$ |
| 4 | Spisa | $a = a_m \frac{(k p)^{1/n}}{1 + (k p)^{1/n}}$ |
| 5 | Dubinina i Radszkiewicz | $a = a_0 e^{-b \left(RT \ln \frac{p}{p_s} \right)^2} = a_0 10^{-D \left(\log \frac{p}{p_s} \right)^2}$ |
| 6 | Redlicha-Petersona | $a = \frac{A p}{1 + B p^n}$ |
| 7 | Kisarowa | $a = \frac{AB \left(\frac{p}{p_s} \right)^n}{1 + B \left(\frac{p}{p_s} \right)^n}$ |
| 8 | BET | $a = \frac{a_m C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s} \right]}$ |
| 9 | Harkinsa-Jury | $\log \frac{p}{p_s} = B - \frac{A}{v^2}$ |
| 10 | Hüttiga | $a = \frac{a_m C \frac{p}{p_s} \left(1 + \frac{p}{p_s} \right)}{1 + C \frac{p}{p_s}}$ |
| 11 | Łykowa | $u_L = u_{hig} \left(1 - \frac{\ln \varphi}{d} \right)^{-1}$ |

| | | |
|----|--|---|
| 12 | Hansena | $u_L = u_{hig} \left(1 - \frac{\ln \varphi}{A} \right)^{\frac{1}{n}}$ |
| 13 | Chena Y. i Chena Z. | $u_L = \frac{a \varphi}{(1 + b \varphi)(1 - c \varphi)}$ |
| 14 | Kisielewa | $h = \frac{\Theta'}{K_1'(1 - \Theta')(1 + K_n \Theta')}$ |
| 15 | Hilla i de Boera | $h = \frac{\Theta}{K_1(1 - \Theta)} \exp \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} - K_2 \Theta \right)$ |
| 16 | Jovanoviča dla jednowarstwowej adsorpcji | $a = a_m [1 - \exp(-a''h)]$ |
| 17 | Jovanoviča dla wielowarstwowej adsorpcji | $a = a_m [1 - \exp(-a''h)] \exp(b''h)$ |
| 18 | Dubinina | $a = \frac{a_0 k \frac{p}{p_s}}{1 - \frac{p}{p_s}}$ |
| 19 | Dubinina-Serpinskiego | $\frac{p}{p_s} = \frac{a}{k(a_0 + a) \left(1 - \frac{k-1}{k} \frac{a}{a_s} \right)}$ |
| 20 | D'arcy-Watta | $a = \frac{K_1 K_2 \frac{p}{p_s}}{1 - K_1 \frac{p}{p_s}} + C \frac{p}{p_s} + \frac{k_1 k_2 \frac{p}{p_s}}{1 - k_1 \frac{p}{p_s}}$ |
| 21 | Dubinina-Astachowa | $a = \rho_c W_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \frac{p}{p_s}}{E} \right)^n \right]$ |
| 22 | Totha | $a = a_m \frac{k p}{[1 + (k p)^t]^{\frac{1}{t}}}$ |
| 23 | Unilan | $a = \frac{a_m \ln \left(\frac{1 + k p e^s}{1 + k p e^{-s}} \right)}{2s}$ |
| 24 | Kellera | $a = a_m \alpha_m \frac{k p}{[1 + (k p)^\alpha]^{\frac{1}{\alpha}}}$ |

Tabela 2. Wyniki estymacji dla cegły ceramicznej.
Table 2. Results of estimation for ceramic brick.

| Lp. | Równanie | Współczynniki | R |
|-----------------------|------------------------------|--|--------|
| Cegła ceramiczna 5°C | | | |
| 1 | BET | $a_m=0,0270$ $C=1,4509$ | 0,9989 |
| 2 | Chena Y. i Chena Z. | $a_m=0,0201$ $b=-0,4748$ $c=0,9853$ | 0,9993 |
| 3 | Jovanoviča wielowarstwowa | $a_m=0,0121$ $a''=0,0069$ $b''=9,3812$ | 0,9974 |
| 4 | Dubinina | $a_0=0,2288$ $k=0,1200$ | 0,9987 |
| Cegła ceramiczna 20°C | | | |
| 1 | Kisarowa | $A=1118,69$ $B=0,0006$ $n=10,471$ | 0,9924 |
| 2 | BET | $a_m=0,0174$ $C=1,1498$ | 0,9985 |
| 3 | Chena Y. i Chena Z. | $a_m=0,041609$ $b=1,923164$ $c=1,006998$ | 0,9989 |
| 4 | Jovanoviča wielowarstwowa | $a_m=0,0053$ $a''=0,0032$ $b''=10,6024$ | 0,9935 |
| 5 | Dubinina | $a_0=0,1486$ $k=0,1180$ | 0,9985 |
| 6 | Dubinina- Serpinskiego | $a_0=0,1251$ $k=0,3683$ $a_s=0,6111$ | 0,9519 |
| Cegła ceramiczna 35°C | | | |
| 1 | Chena Y. i Chena Z. | $a_m=0,4447$ $b=9,4599$ $c=-0,5467$ | 0,7107 |
| 2 | Jovanoviča jednowarstwowa | $a_m=0,0293$ $a''=13,6499$ | 0,7094 |
| 3 | Jovanoviča wielowarstwowa | $a_m=0,0329$ $a''=10,9205$ $b''=-0,1642$ | 0,7116 |

Tabela 3. Wyniki estymacji dla cegły silikatowej.
Table 3. Results of estimation for silica brick.

| Lp. | Równanie | Współczynniki | R |
|-----------------------|------------------------|--|--------|
| Cegła silikatowa 5°C | | | |
| 1 | Hüttiga | $a_m=34027,27$ $C=0,0001$ | 0,9279 |
| 2 | Chena Y. i Chena Z. | $a_m=1,7808$ $b=0,0277$ $c=0,8353$ | 0,9907 |
| Cegła silikatowa 20°C | | | |
| 1 | BET | $a_m=0,3528$ $C=506029,5$ | 0,9784 |

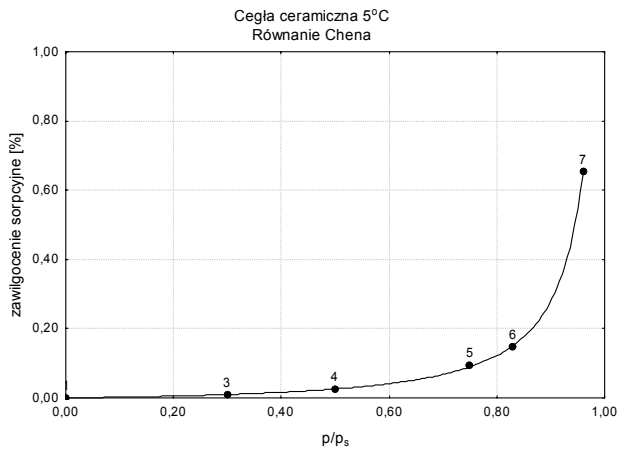
| | | | |
|-----------------------|------------------------------|--|--------|
| 2 | Chena Y. i Chena Z. | $a_m=13,9904$ $b=21,6196$ $c=0,96541$ | 0,9998 |
| Cegła silikatowa 35°C | | | |
| 1 | Jovanoviča wielowarstwowa | $a_m=0,1349$ $a''=112,0666$ $b''=3,7289$ | 0,9533 |
| 2 | BET | $a_m=0,230010$ $C=494953,5$ | 0,8891 |

Tabela 4. Wyniki estymacji dla betonu komórkowego.
Table 4. Results of estimation for cellular concrete.

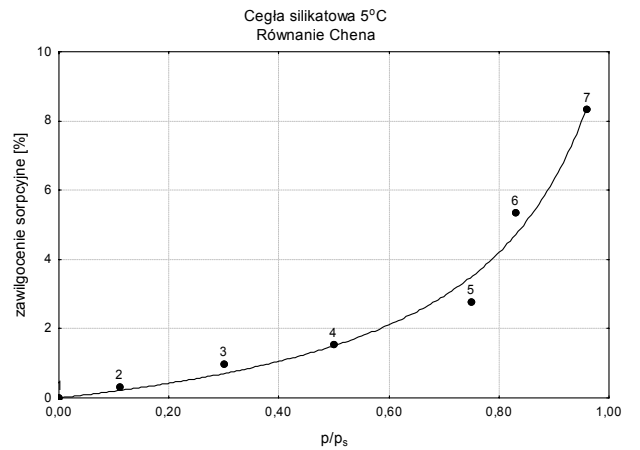
| Lp. | Równanie | Współczynniki | R |
|----------------------|------------------------------|---|--------|
| Beton komórkowy 5°C | | | |
| 1 | BET | $a_m=0,8395$ $C=10,2525$ | 0,9939 |
| Beton komórkowy 20°C | | | |
| 1 | BET | $a_m=0,7013$ $C=10,5160$ | 0,9993 |
| 2 | Chena Y. i Chena Z. | $a_m=4,2826$ $b=4,4701$ $c=0,9951$ | 0,9996 |
| 3 | Dubinina- Serpinskiego | $a_0=1,6922$ $k=0,9109$ $a_s=-1819509,27$ | 0,9884 |
| Beton komórkowy 35°C | | | |
| 1 | Chena Y. i Chena Z. | $a_m=1867513,8$ $b=2419866,9$ $c=0,9282$ | 0,9776 |
| 2 | Jovanoviča wielowarstwowa | $a_m=0,1793$ $a''=106,6323$ $b''=3,7326$ | 0,9078 |

Na rysunkach 4-12 przedstawiono graficznie najlepiej dopasowane modele do eksperymentalnie wyznaczonych punktów izoterm dla trzech testowanych materiałów przy trzech poziomach temperatury. Z przeprowadzonej analizy wynika, że najlepsze dopasowanie równań izoterm adsorpcji do danych doświadczalnych uzyskano w przypadku równań BET, Chena Y. i Chena Z., Jovanoviča dla wielowarstwowej adsorpcji, Dubinina, Dubinina-Serpinskiego, Hüttiga, Kisarowa. Świadczą o tym wysokie wartości współczynników korelacji R.

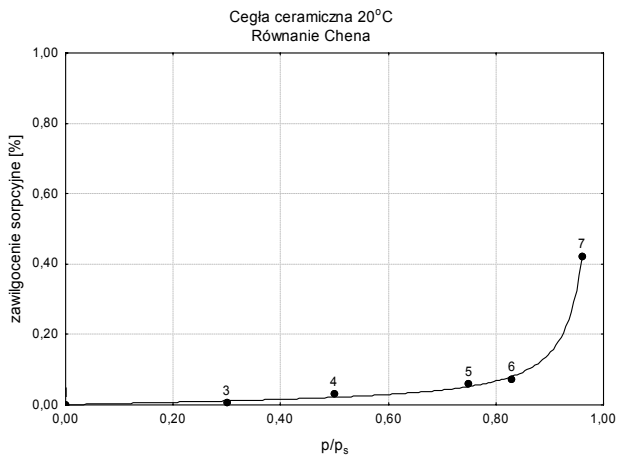
Uzyskane rezultaty wskazują, że w przypadku testowanych materiałów budowlanych dominuje proces tworzenia się wielomolekularnych warstw adsorpcyjnych na ściankach porów.



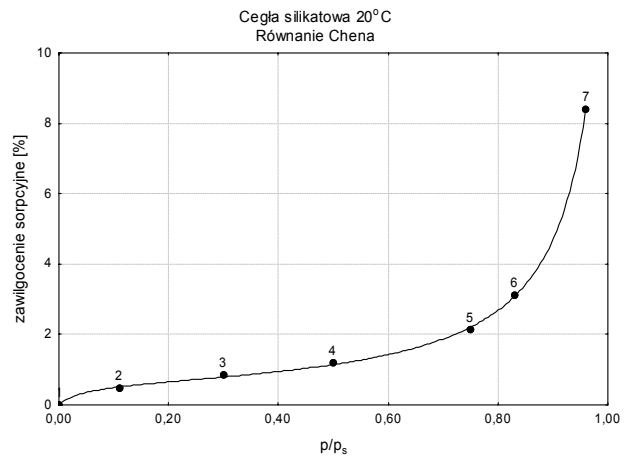
Rys. 4. Izoterma sorpcji cegły ceramicznej 5°C.
Fig. 4. Isotherm of sorption of ceramic brick 5°C.



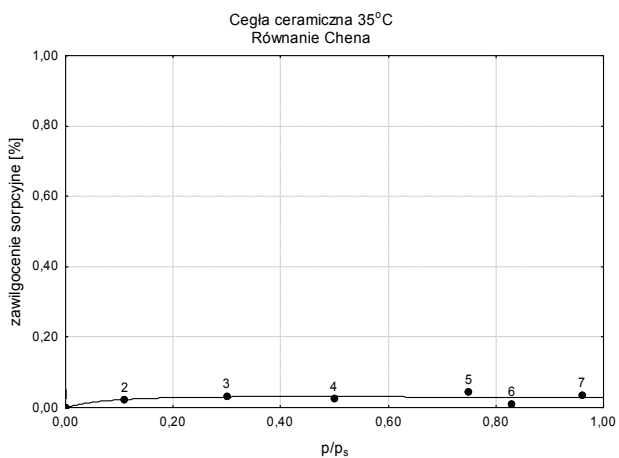
Rys. 7. Izoterma sorpcji cegły silikatowej 5°C.
Fig. 7. Isotherm of sorption of silica brick 5°C.



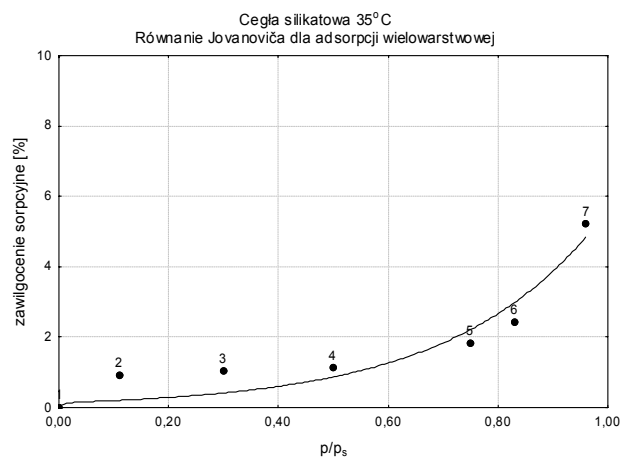
Rys. 5. Izoterma sorpcji cegły ceramicznej 20°C.
Fig. 5. Isotherm of sorption of ceramic brick 20°C.



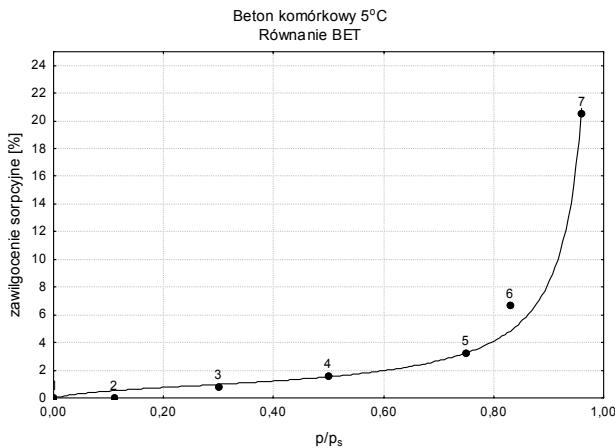
Rys. 8. Izoterma sorpcji cegły silikatowej 20°C.
Fig. 8. Isotherm of sorption of silica brick 20°C.



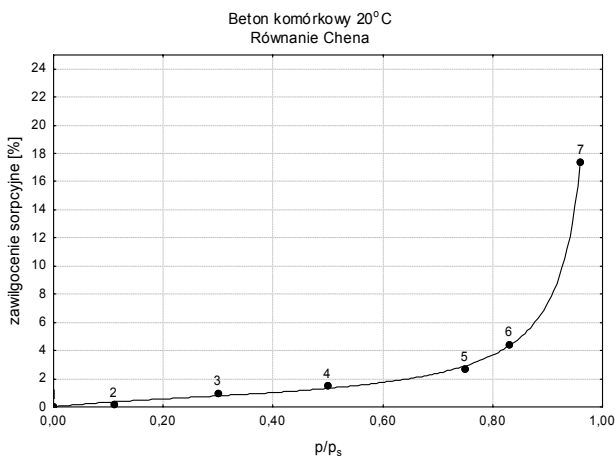
Rys. 6. Izoterma sorpcji cegły ceramicznej 35°C.
Fig. 6. Isotherm of sorption of ceramic brick 35°C.



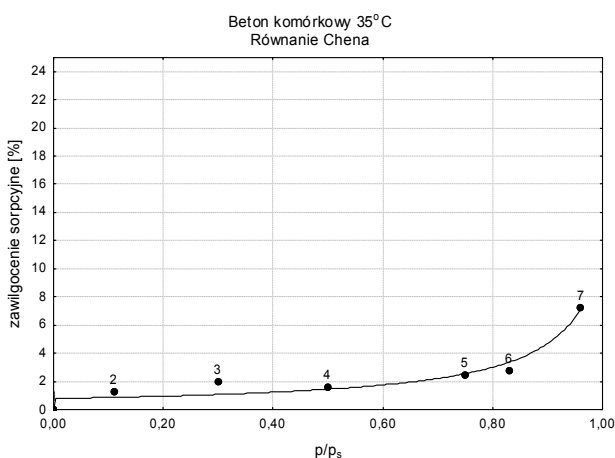
Rys. 9. Izoterma sorpcji cegły silikatowej 35°C.
Fig. 9. Isotherm of sorption of silica brick 35°C.



Rys. 10. Izoterma sorpcji betonu komórkowego 5°C.
Fig. 10. Isotherm of sorption of cellular concrete 5°C.



Rys. 11. Izoterma sorpcji betonu komórkowego 20°C.
Fig. 11. Isotherm of sorption of cellular concrete 20°C.



Rys. 12. Izoterma sorpcji betonu komórkowego 35°C.
Fig. 12. Isotherm of sorption of cellular concrete 35°C.

5. PODSUMOWANIE

Otrzymane izotermy sorpcji skonfrontowano z izotermami wg Brunauera i IUPAC. Charakter wyznaczonych izoterm odpowiada izotermie typu II wg wymienionych klasyfikacji. Ten typ izotermy wiąże się z powstaniem wielomolekularnej warstwy adsorpcyjnej podczas adsorpcji fizycznej. Na uzyskanych krzywych można wyróżnić trzy części odpowiadające trzem etapom adsorpcji gazu. Część pierwsza odpowiada izotermie typu I, gdzie przy małych wilgotnościach względnych na powierzchni adsorbentu tworzy się monomolekularna warstewka adsorbowanej substancji. Następnie wraz ze wzrostem wilgotności zachodzi formowanie się wielomolekularnej warstwy. Powyżej wilgotności ok. 80% rozpoczyna się proces kondensacji kapilarnej w mezoporach adsorbentu. Przeanalizowane równania w zadowalający sposób przybliżają dane eksperymentalne i mogą być z powodzeniem stosowane w praktyce do opisu izoterm sorpcji pary wodnej testowanych porowatych materiałów budowlanych.

SORPTION ISOTHERMS OF CERAMIC, SILICA BRICKS AND CELLULAR CONCRETE

Summary: In the paper there were presented the results of the research of moisture sorption performed for ceramic brick, silica brick and cellular concrete at six levels of relative humidity of the air and three temperatures as well. Received equilibrium humidities for examined materials were the basis to draw sorption isotherms and mathematical description was taken under consideration. Received curves were examined taking on the one hand known in literature functions of approximating sorption isotherms and on the other hand compatibility with well-known types of isotherms according to IUPAC and Brunauer.

Literatura

- [1] Ościk J. *Adsorpcja*. PWN, Warszawa 1983
- [2] Paderewski M. L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa 1999
- [3] Praca zbiorowa pod redakcją B. Ambrożka: *Kinetyka i dynamika procesowa*. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 558, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej Szczecin 2000
- [4] Siwińska A. *Kinetyka procesu sorpcji wilgoci w porowatych materiałach budowlanych*. Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej. Budownictwo z. 109, Gliwice 2006
- [5] Vasanth Kumar K., Sivanesan S.: *Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon*. Journal of Hazardous Materials B123 (2005) 288-292
- [6] Yuh-Shan Ho: *Selection of optimum sorption isotherm*. Carbon 42 (2004) 2113-2130

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006/2008 jako projekt badawczy Nr 4 T07E 033 30