



Př. č. 8 - VLASTNOSTI POPISUJÍCÍ TRANSPORT A AKUMULACI ANORGANICKÝCH SOLÍ VE STRUKTUŘE PORÉZNÍCH STAVEBNÍCH MATERIÁLŮ

- modely popisující transport solného roztoku – jejich vstupní parametry
- základní principy krystalizace – vysvětlení pojmů, základní vztahy
- princip měření vazebných izoterem – BET izoterma, Langmuirova, Freundlichova, lineární – praktické příklady měření
- princip měření součinitele difúze solí
- vysvětlení migračního experimentu – měření součinitele difúze při urychlení transportu iontů pomocí elektrického pole
- Salt-ponding test dle AASHTO



Modely popisující transport solného roztoku

1. Fickova difúzní rovnice

Rovnice bilance hmotnosti solí

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \operatorname{div}(\operatorname{grad}C)$$

- C (kg/m³) koncentrace solí, D_{eff} (m²/s) – efektivní difúzní koeficient
- nedostatkem tohoto modelu je předpoklad konstantního difúzního koeficientu
- není uvažován vliv transportu vlhkosti na transport chemických látek
- použití například pro komparativní měření vlastností materiálů
- jednoduchost modelu je důvod jeho časté aplikace



Modely popisující transport solného roztoku II

2. Nelineární difúzní rovnice transportu solí

Rovnice bilance hmotnosti solí

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D_{\text{eff}}(C) \text{grad}C)$$

- transport solí je popsán stejnou parabolickou rovnicí jako transport kapalné vlhkosti
- uvažován vliv nárůstu koncentrace na součinitel difúze
- stále není zahrnut vliv transportu vlhkosti na transport solí



Modely popisující transport solného roztoku III

3. Difúzně advektivní model transportu solí

Rovnice bilance hmotnosti solí

$$\frac{\partial(wC_f)}{\partial t} = \operatorname{div}(wD \operatorname{grad}C_f) - \operatorname{div}(wC_f \vec{v}) - \frac{\partial C_b}{\partial t}$$

Rovnice bilance hmotnosti vlhkosti

$$\frac{\partial(w)}{\partial t} = \operatorname{div}(\kappa(w) \cdot \operatorname{grad}w)$$

Darcyho rychlost

$$\vec{v} = -\kappa(w) \operatorname{grad}w$$

- uvažován vliv částečného vázání iontů solí a vliv transportu vlhkosti na transport solí



Modely popisující transport solného roztoku V

4. Principy elektrochemického modelování transportu iontů

- elektrochemický potenciál iontu j je tvořen svou chemickou částí – chemický potenciál - $\mu_{j, chem}$ a elektrickou částí ϕ

$$\mu_j = \mu_{j, chem} + z_j F \phi$$

- F je Faradayova konstanta (96 485,339 C/mol) – celkový elektrický náboj jednoho molu plně disociované látky
- z_j – valenční číslo
- pomocí Avogadrovy konstanty můžeme elektrochemický potenciál μ_j vyjádřit následujícím vztahem

$$\mu_j = \mu_{j, chem} + N_A z_j e \phi$$



Modely popisující transport solného roztoku VI

Avogradrova konstanta

- $N_A = 6.0221415 \cdot 10^{23}$ 1/mol – popisuje počet elementárních částic (obvykle atomů či molekul) v jednom molu
- resp. počet atomů ve 12 gramech isotopu uhlíku $^{12}_6\text{C}$

Chemický potenciál dle Gibbsovy definice: jestliže do homogenní směsi látky ve stavu hydrostatického tlaku přidáme nekonečně malé množství látky a tato směs i poté zůstane homogenní a zároveň její entropie a objem zůstanou nezměněny – nárůst energie této směsi podělený množstvím přidané látky je chemický potenciál přidané látky v uvažované směsi o specifickém množství

- **dle této definice může být chemický potenciál popsán také jako parciální molární Gibbsova energie**



Vazebné izotermy solí I

- pro správné pochopení mechanismu transportu solí je nezbytné při návrhu vhodného modelu zohlednit také vliv vázání části iontů ve struktuře porézních materiálů a jejich složek
- ionty solí jsou buď vázány na fyzikálním principu – ionty solí jsou vázány na vnitřní povrch materiálů pomocí van der Waalsových sil
- kromě povrchové adsorpce však může také docházet k chemické reakci iontů solí s aktivní fází materiálů – chemický mechanismus vázání iontů solí – současný stav výzkumu těchto reakčních produktů však v současnosti není dokončen a tento problém není dosud dostatečně popsán
- nejpodrobnější výzkum byl proveden pro vázání chloridových iontů v materiálech na bázi Portlandského cementu



Lineární vazebná izoterma

- odvozena Tuttim v roce 1982
- původně navržena pro popis závislosti vázaných chloridů v betonu

$$C_b = kC_f$$

- C_b [$\text{kg/m}^3_{\text{vzorku}}$] koncentrace vázaných chloridů, k je konstanta materiálu, C_f [$\text{kg/m}^3_{\text{pórového roztoku}}$] koncentrace volných chloridů
- ověřena pro koncentrace chloridových iontů menší než 20 g/l
- přestože lineární závislost byla ověřena a naměřena celou řadou autorů, obecně se má dnes za to, že tato závislost je nelineární
- lineární vyjádření je příliš zjednodušující, a je **platné pouze pro limitovaný rozsah koncentrací**
- při vyšší koncentraci chloridů v roztoku předpokládá vyšší obsah vázaných iontů než je realita



Langmuirova vazebná izoterma

- odvozena na principech fyzikální chemie a předpokládá adsorpci v jedné vrstvě iontů solí

$$C_b = \frac{\alpha C_f}{(1 + \beta C_f)}$$

- α a β jsou konstanty, které jsou variabilní v závislosti na složení materiálu – při studiu materiálu na bázi PC závisí na jeho složení
- tyto koeficienty můžeme obecně považovat za empirické – nemají chemický ani fyzikální význam – získáme je optimálním proložením experimentálních dat

$$\frac{1}{C_b} = \frac{1}{kC_m} \frac{1}{C_f} + \frac{1}{C_{bm}} \quad (\text{jiné vyjádření Langmuirovy izotermy})$$

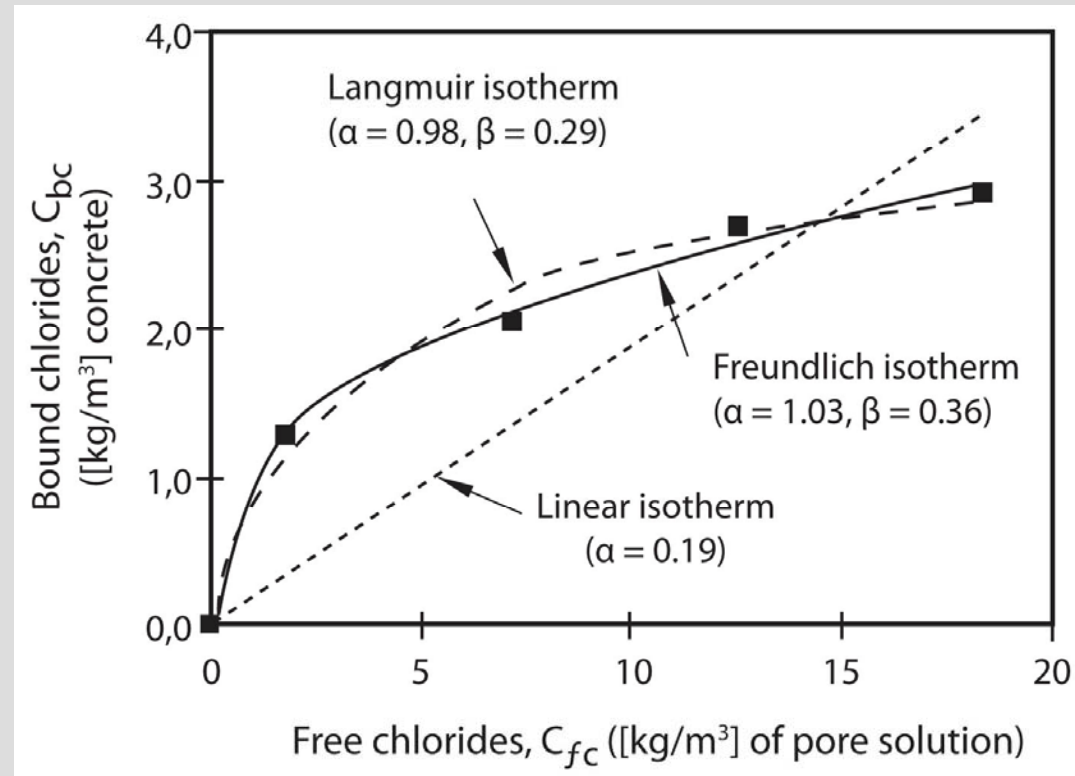
C_{bm} [kg/m³] – obsah vázaných solí při saturované jednovrstvé adsorpci, k adsorpční konstanta



Freundlichova vazebná izoterma

$$C_b = kC_f^m$$

- k a m jsou konstanty, které se musí stanovit pomocí aproximace experimentálních dat
- někteří autoři uvádějí, že při nižším obsahu solí v roztoku dochází k jednovrstvé adsorpci a tato závislost je popsána Langmuirovou izotermou, při koncentracích vyšších než 0.05M pak popisují adsorpci Freundlichovou izotermou



Schematické znázornění vázání chloridových iontů v betonu

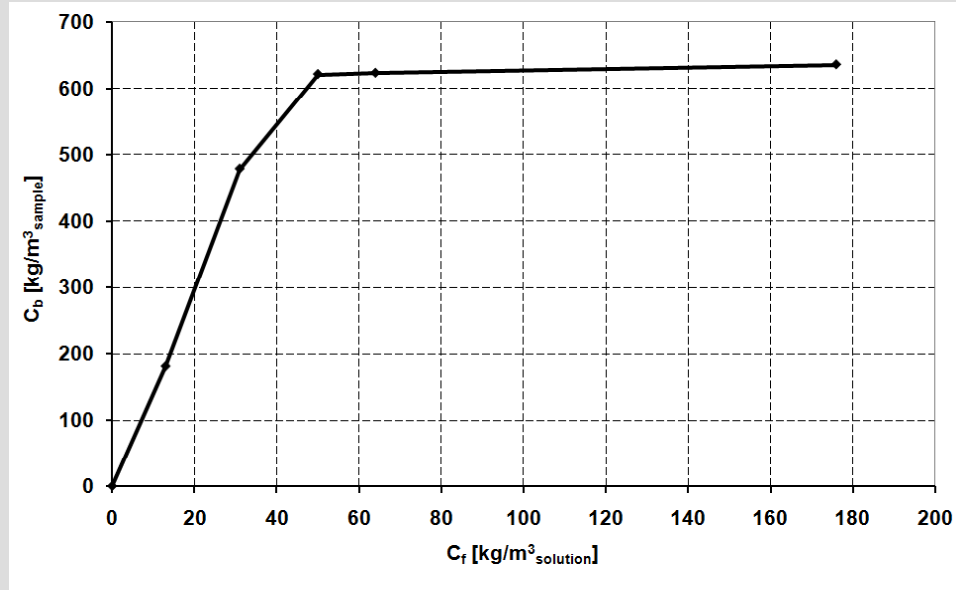


Principy měření vazebných izoterem

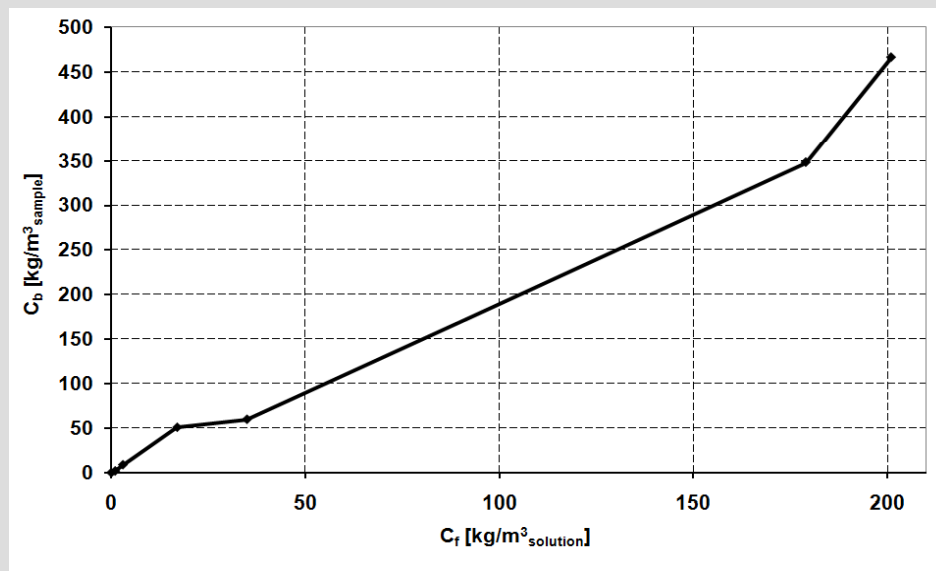
- rovnovážná adsorpční metoda, metoda vytlačení pórového roztoku a migrační metoda

Rovnovážná adsorpční metoda

- patrně nejpřímější a nejvíce rozšířená metoda měření vazebných izoterem
- způsob měření je velmi jednoduchý – vzorky jsou umístěny do solného roztoku o specifické koncentraci, koncentrace roztoku je poté průběžně monitorována až do ustálení (dosažení rovnováhy)
- na základě použití více roztoků získáme poté funkci $C_b = C_b(C_f)$
- Největším nedostatkem této metody je dlouhý čas pro dosažení rovnováhy (vzorky cementové malty až 1 rok)
- snaha urychlit měření – například měření na drcených vzorcích – nadhodnocení množství vázaných iontů



Vazebná izoterma dusičnanů pro pískovec – měřeno adsorpční metodou.



Vazebná izoterma chloridů pro keramickou cihlu – adsorpční metoda.



Krystalizační tlaky solí

- krystalizační tlak je definován jako tlak mezi roztokem a krystalem soli
- původ v povrchové napětí (resp. mezipovrchovém) na rozhraní kapalina-sůl
- generované tlaky během krystalizace můžeme popsat následující rovnicí

$$P = \frac{RT}{V_s} \cdot \ln \frac{C}{C_s}$$

- P (Pa) je tlak vyvolaný růstem krystalu, R (J/K mol) univerzální plynová konstanta, T (K) absolutní teplota, V_s (m³/mol) molární objem pevné fáze soli, C/C_s stupeň supersaturace, kde C je aktuální koncentrace soli a C_s její koncentrace při nasycení roztoku

