LUND UNIVERSITY

Inverkan av salt på jämviktsisotermen.

Hedenblad, Göran

1987

Link to publication

Citation for published version (APA):
Hedenblad, G. (1987). *Inverkan av salt på jämviktsisotermen.* (Rapport TVBM; Vol. 3031). Avd Byggnadsmaterial, Lunds tekniska högskola.

Total number of authors:
1

General rights
Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.
• Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
• You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
• You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: https://creativecommons.org/licenses/

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00

FUKTGRUPPEN VID LTH
AVDELNINGEN FÖR BYGGNADSMATERIALLÄRA
TEKNISKA HÖGSKOLAN I LUND

MOISTURE RESEARCH GROUP
DIVISION OF BUILDING MATERIALS
LUND INSTITUTE OF TECHNOLOGY

INVERKAN AV SALT PÅ JÄMVIKTSISOTERMEN

Göran Hedenblad

Forskning med anslag från Byggforskningsrådet

RAPPORT TVBM-3031
LUND SWEDEN 1987

CODEN: LUTVDG/(TVBM-3031)/1-10/(1987)

INVERKAN AV SALT PÅ JÄMVIKTSISOTERMEN

Göran Hedenblad

ISSN 0348-7911

SAMMANFATTNING

Hur närvaro av salt i en vattenlösning påverkar relativa fuktigheten (RF) över vattenlösningen, har varit känt åtminstone sedan 1940-talet. Men denna kunskap har inte beaktats i någon större utsträckning, då man har diskuterat eller bestämt materials jämviktsisotermer, trots att vattnet i porsystemet i många fall innehåller lösta salter.

I rapporten ges beräkningsexempel på salts inverkan på fuktbindningen hos grovporösa icke hygroskopiska material (t ex tegel) och cementbaserade material. Cementets innehåll av alkali(natrium- och kaliumföreningar) sänker exempelvis jämvikts-RF för helt vattenmättad betong till ett värde under 100 %, för normal svensk betong 97 à 98 %.

INVERKAN AV SALT PÅ JÄMVIKTSISOTERMEN

Då ett material innehåller salter av olika slag t ex NaCl eller NaOH påverkas jämviktsisotermen.

Enligt Claesson (1977) kan sambandet mellan mättnads-RF (ϕ_m) och omättade saltlösningars tillstånd tecknas vid termodynamisk jämvikt, dvs temperaturen är konstant och jämvikt råder mellan gasfas och vätskefas.

$$P_\ell - P_s = \frac{RT}{V_\ell} \ln(\phi_m) + \frac{RTM_w}{V_\ell} \cdot v \cdot \phi^\alpha \cdot m^\alpha \qquad (1)$$

där

P_ℓ = tryck i vätskan Pa

P_s = mättnadstryck hos ren vattenånga Pa

R = allm. gaskonstanten 8.314 J mol^{-1} K^{-1}

T = temperaturen i Kelvin

V_ℓ = mol-volymen hos vatten = M_w/ρ_ℓ = 18 · 10^{-6} m^3 mol^{-1}

M_w = molekylvikten hos vatten = 0.018 kg mol^{-1}

v = antal joner per saltmolekyl

ϕ^α = osmotisk koefficient, en funktion av T och P_ℓ och m^α

m^α = molalitet, antal moler löst substans per kg lösningsmedel

I Robinson och Stokes (1955), där koefficienterna ϕ^α är givna som funktion av m^α vid +25°C har man bortsett från inverkan av P_ℓ och P_s och skriver

$$\ln(\phi_m) = -v \cdot m^\alpha \cdot M_w \cdot \phi^\alpha \qquad (2)$$

Detta ger ett litet fel då man har plana vätskeytor och normalt atmosfärstryck i vätskan och mättnadstryck för vattenångan vid +20°C

I bilaga 1 ges ϕ^α för några vanliga salter.

I Fig 1 och Fig 2 redovisas koncentrationens inverkan på mättnads-RF för lösningar av NaCl och KCl i vatten.

Det framgår av Fig 1 och Fig 2 att utan alltför stort fel kan sambandet mellan koncentrationen hos den omättade saltlösningen och mättnads-RF approximeras med en rät linje. Den mättade saltlösningen håller konstant RF.

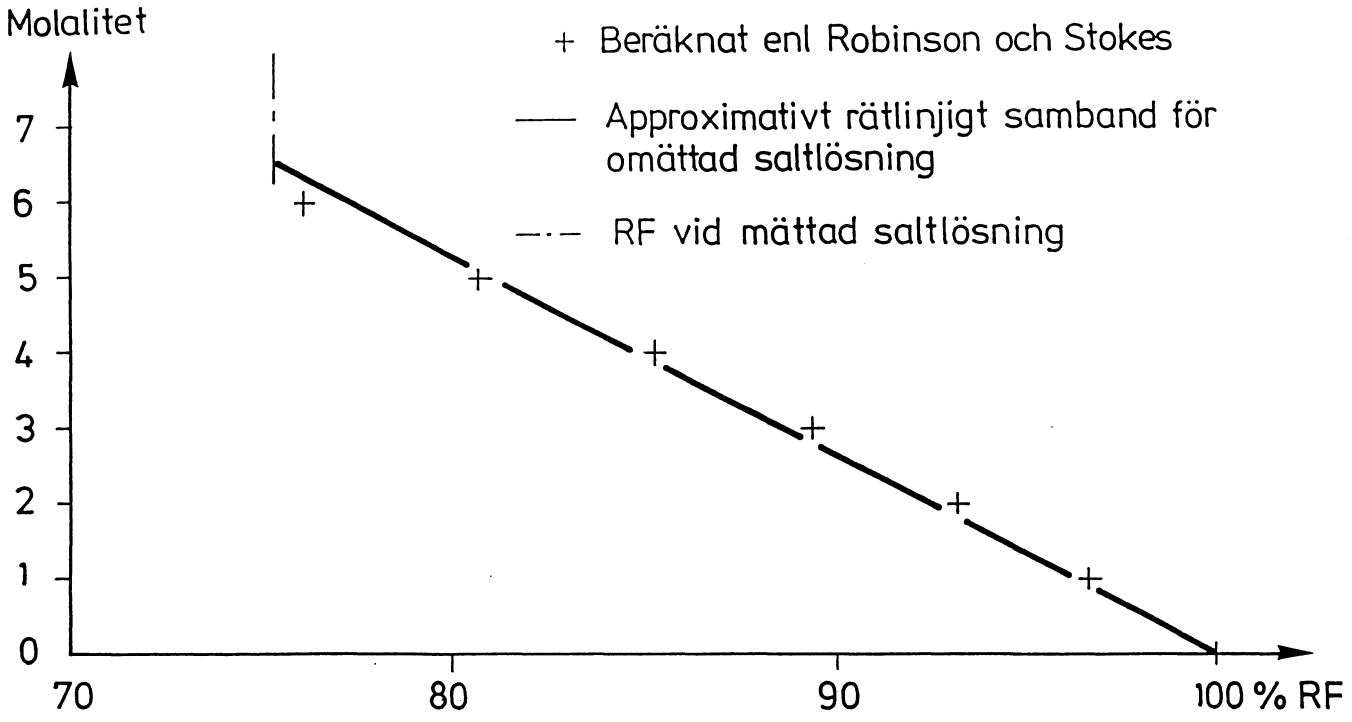

Fig 1. Koncentrationens inverkan på mättnads-RF för NaCl löst i vatten. (1 mol = 58.5 g).

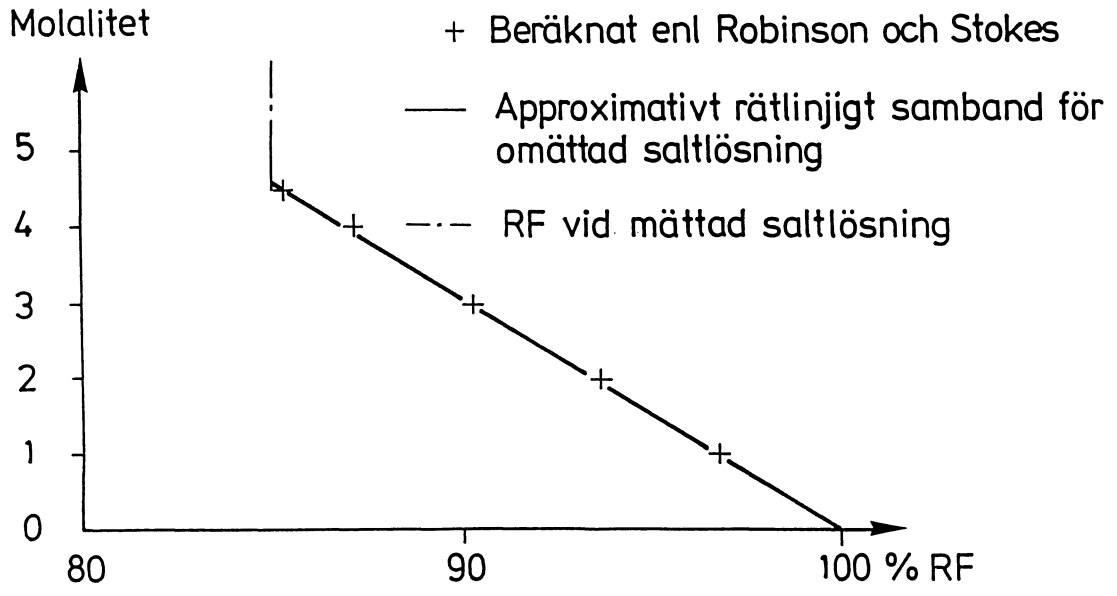

Fig 2. Koncentrationens inverkan på mättnads-RF för KCl löst i vatten. (1 mol = 73.6 g).

Icke hygroskopiskt material

Enligt Hillerborg (1987) kan man beräkna jämviktsfuktkurvan för ett grovporöst material som ej är hygroskopiskt men som innehåller salt t ex NaCl. För RF under mättnads-RF för den mättade lösningen avges all fukt från saltet. För precis mättnads-RF för den mättade lösningen ändras isotermen med ett språng. Saltet ställer sig i jämvikt då den precis är mättad. För högre RF än för den mättade saltlösningen ökar fukthalten kraftigt vid ökande RF.

Exempel:

Ett ej hygroskopiskt tegel innehåller 11 kg NaCl per m^3. Porositeten är 35 %. Precis mättad NaCl-lösning är i jämvikt med 75 % RF och innehåller ca 380 g salt per liter vatten, se Fig 1.
W betecknar fukthalten.

ϕ = 75 %: 0.38 kg NaCl binder 1 kg vatten, 11 kg binder 11/0.38 =28.9 kg vatten per m^3 tegel

$75<\phi\leq100$: Rätlinjig interpolation mellan 380 g NaCl per kg vatten ger 75 % RF och inget NaCl ger 100 % RF. Saltkoncentrationen per kg vatten är 11/W.

$\phi=100-(100-75)\cdot11/W/0.38$ vilket ger

$W=25\cdot11/0.38/(100-\phi)$

Vid fukthalten 350 kg/m^3 är porsystemet fyllt och på grund härav erhålles platån vid ca 98 % RF.
Isotermen redovisas i Fig 3.

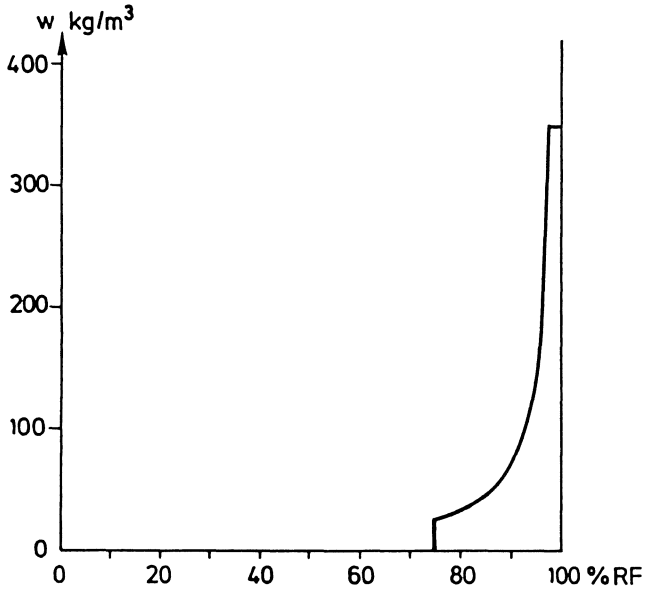

Fig 3. Inverkan av NaCl på isotermen för ej hygroskopiskt tegel. Teoretisk kurva.

Betong, cementbruk och cementpasta

För betong är det framför allt cementets innehåll av alkalimetallföreningar, främst i form av kaliumhydroxid (KOH) och Natriumhydroxid (NaOH), som kan påverka jämviktsfuktkurvan. Peterson (1987) har för Slite Standardcement beräknat att innehållet av alkalimetallhydroxider är ca 0.34 mol per kg cement, främst i form av KOH.

I en första beräkning förutsätts att inga alkalimetaller bindes i hydratationsprodukterna. För cementpasta eller betong med olika vct av Slite Std erhålles koncentrationer av alkalimetallhydroxider enligt Tabell 1 vid fullständig hydratation och vattenmättnad.

Exempel

vct=1.0 w_e^{100} = (vct - 0.19α)C Hydratationsgraden α=1 C=1 kg

w_e^{100} = (1.0-0.19*1)*1 = 0.81 kg vatten per kg cement.

Koncentrationen (c) av KOH+NaOH=0.34/0.81=0.42 mol/kg vatten.

Enl Bilaga 1 är ϕ^{α}=0.944+0.02 / 0.10*(0.953-0.944)=0.946 för KOH

v=2 ($KOH=K^+ + OH^-$)

$\ln\phi_m$=-2*0.42*0.018*0.946 ϕ_m=0.986=98.6 %

Tabell 1. Inverkan av innehållet av NaOH-KOH i porlösningen vid olika vct och fullständig hydratation, då inga alkalimetaller förutsatts bundna i hydratationsprodukter.

vct	(NaOH+KOH)/kg vatten mol/kg	RF %
1.0	0.42	98.6
0.8	0.56	98.1
0.7	0.67	97.7
0.6	0.83	97.1
0.5	1.10	96.1
0.4	1.62	93.9

Taylor (1987) har på grundval av massbalansberäkningar och försöksdata utarbetat en ekvation för bestämning av alkalijonkoncentrationen i porlösningen, där hänsyn tages till att alkalikatjonerna bindes i hydratationsprodukterna.

$$c = m_r/(100 \cdot vct - V_b + (b \cdot P)) \qquad (3)$$

c = koncentrationen av aktuell jon i porlösningen (mol/liter)

m_r = kvantitet av alkalikatjon (Na^+ eller K^+) avgivet av cementet (mmol) per 100 g cement

vct = vattencementtalet

V_b = volym eller vikt bundet vatten (cm^3 eller g) = 31.6 g/100 g cement vid fullständig hydratation vid torkning i 11 % RF och vanlig rumstemperatur

b = bindningsfaktor 31.0 för Na^+ och 20.0 för K^+ (cm^3)

P = 1 vid fullständig hydratation av de produkter som binder alkalikatjonerna

För cementpasta eller betong av Slite Std-cement erhålles Tabell 2 på innehållet av Na^+ och K^+ i porlösningen. Slite Std har antagits innehålla 0.28 mol K^+ per kg och 0.06 mol Na^+ per kg.

Exempel

vct=1.0

K^+= 0.28 mol/kg=28 mmol/100g

C = 28/(100*1-31.6+20*1)=0.32 mol/liter

Tabell 2. Innehåll av Na^+ och K^+ i porlösningen vid olika vct och fullständig hydratation då viss del av alkalimetallerna bundits i hydratationsprodukterna enligt ekv (3).

vct	K^+ mol/l	Na^+ mol/l	$K^+ + Na^+$ mol/l
1	0.32	0.06	0.38
0.8	0.41	0.08	0.49
0.7	0.48	0.09	0.57
0.6	0.58	0.10	0.68
0.5	0.73	0.12	0.85
0.4	0.99	0.15	1.14

Med de ϕ^α som ges i Bilaga 1 för KOH kan maximal RF beräknas enligt ekv (2). Som en försiktig gissning väljes värden enligt Tabell 2 istället för Tabell 1 och sambandet mellan vct och maximal RF i cementprodukter redovisas i Tabell 3. För det fall hydratationen inte är fullständig, erhålles ännu lägre RF-värde än Tabell 3.

Tabell 3. Sambandet mellan vct och maximal RF i cementprodukter vid fullständig hydratation och membranhärdning. Innehåll av Na^+ och K^+ enligt Tabell 2.

vct	beräknad RF
1.0	98.8
0.8	98.4
0.7	98.0
0.6	97.6
0.5	97.0
0.4	95.9

Nilsson (1977) har redovisat desorptionsisotermer för i princip Slite-Std med olika vct och olika hydratationsgrader (α). Om för

dessa jämviktsfuktkurvor maximal RF i material enligt ovan lägges in, erhålles isotermer enligt Fig 4. Maximal RF är beräknad och kurvans anslutning till ursprunglig kurva är dragen på fri hand.

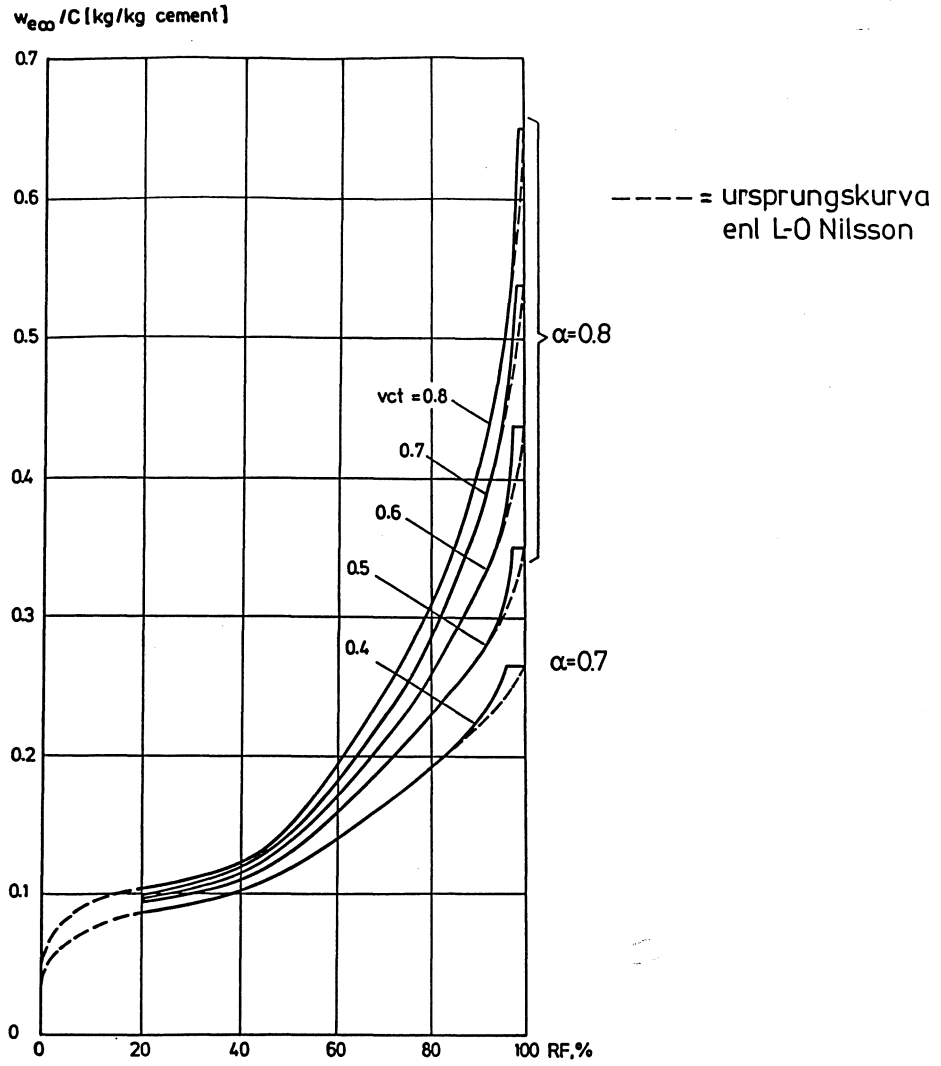

Fig 4. Desorptionsisotermer för olika vct och hydratationsgrader. Baserade på isotermer enligt Nilsson (1980).

Motsvarande platå erhålles i princip för absorptionsisotermer för material av cement med hög alkalihalt. Ahlgren (1972) har redovisat absorptionsisotermer för betong som troligtvis har tillverkats av Limhamnscement. Detta är ett cement som tillverkades enligt våtmetoden och innehöll låga halter av NaOH och KOH.

Om man utgår från Ahlgrens absorptionsisotermer och förutsätter att cementets fuktegenskaper är i övrigt lika cement tillverkat enligt torrmetoden, t ex Slite Std, så kan inverkan av NaOH och KOH beräknas. Den modifierade absorptionsteorin enligt Hillerborg (1985) användes.Tjockleken t för de absorberade lagren sättes lika, och spaltmodell förutsättes, dvs

vätskeytorna antas plana.

$$t = \frac{5.25\phi_1}{(1-\phi_1/\phi_{m1})(1-\phi_1/\phi_{m1}+15\phi_1)} = \frac{5.25\phi_2}{(1-\phi_2/\phi_{m2})(1-\phi_2/\phi_{m2}+15\phi_2)} \quad (4)$$

ϕ_1 = RF avläst i Ahlgrens absorptionsisoterm
ϕ_{m1} = mättnads-RF för cement i Ahlgrens försök ≈ 100 %
ϕ_2 = sökt RF för betong med hög halt NaOH och KOH
ϕ_{m2} = mättnads-RF för cement med hög halt NaOH och KOH

Exempel:

Betong K25; C=284 kg/m^3, std; vct=0.65; Wn/C=0.24; l_o=3.0 %; maximal stenstorlek = 32 mm.

Om vi utgår från Tabell 2, erhålles att $Na^+ + K^+$ är $\approx$ 0.63 mol/liter porlösning, som ger ett $RF_{mättnad}$ = 97.8 %. Absolutmängden $Na^+ + K^+$ bibehålles även vid lägre RF medan mängden vatten som är förångningsbart vid 105°C minskar i princip enligt Ahlgrens ursprungsisoterm i Figur 5.

För t ex vid ϕ_1 = 50 % erhålles i ursprungsisotermen att
W = 35 kg/m^3 W_n/C=0.24 enl figurtext
W_e^{100}=(vct-0.19α)C=(0.65-0.19*4*0.24)*284$\approx$130 kg/m^3 betong
Koncentration (c) vid 50 % RF av KOH=0.63*130/35=2.34 mol KOH/l
Ekv (2) ger $\ln\phi_{m2}$ = -2*2.34*0.018*1.164 ϕ_{m2} =90.7 %
ϕ_{m1} = 100 %
Ekv 4 ger

$$\frac{0.50}{(1-0.50/1.00)*(1-0.50/1.00+15*0.5)} = \frac{\phi_2}{(1-\phi_2/0.907)*(1-\phi_2/0.907+15\phi_2)}$$

ϕ_2 = 0.456 = 45.6 %

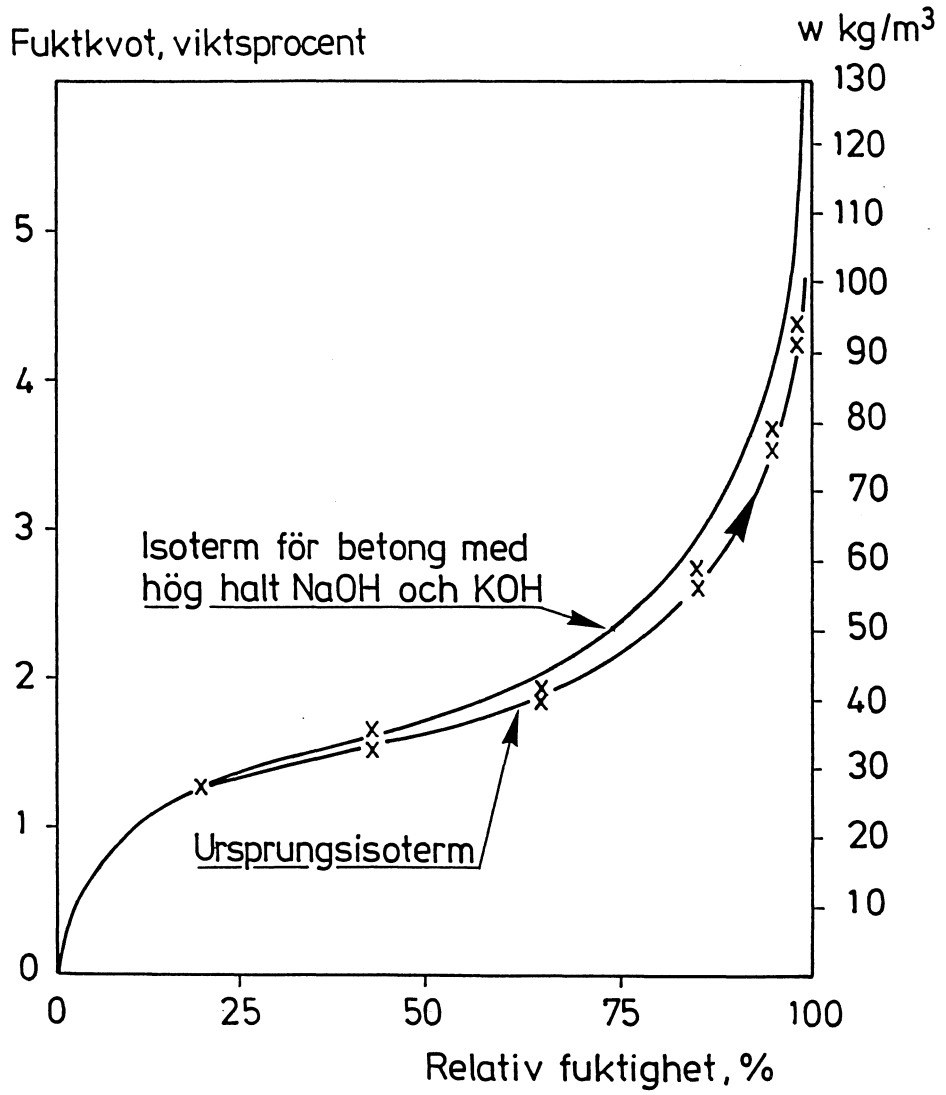

Fig 5. Inverkan av NaOH och KOH på absorptionsisotermer. Betong, concrete K250 P; C=284 kg/m^3, std; vct=0.65; W_n/C=0.24; l_o=3.0 %; max stenstorlek, max size of stones = 32 mm.

REFERENSER

Ahlgren, L, 1972, Fuktfixering i porösa byggnadsmaterial (LTH, avd f Byggnadsmateriallära), Lund, Rapport 36.

Claesson, J, 1977, Theory of microcapillarity. (Department of mathematical Physics. University of Lund.) Lund.

Hillerborg, A, 1985, A modified absorption theory, Cement and Concrete Research, Volume 15.

Hillerborg, A, 1987, Intern kommunikation.

Nilsson, L-O, 1977, Fuktproblem vid betonggolv (LTH, avd f Byggnadsmateriallära) Lund, Rapport TVBM-3002.

Peterson, O, 1987, Uppskattning av basiciteten hos portlandcementbetong (LTH, avd f Byggnadsmateriallära) Lund. Intern rapport.

Robinson and Stokes, 1955, Electrolyte Solutions (Butterworth, London) 3a:ch 2, 3b: Appendix 8.3-8.10.

Taylor, H F W, 1987, A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions, Advances in Cement Research, Volume 1, No 1.

Bilaga 1. Osmotiska koefficienter ϕ^{α} för omättade lösningar vid +25°C.

Molalitet m^{α}	NaOH	KOH	KCl	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	Na_2SO_2	K_2SO_4
0.1	0.925	0.944	0.927	0.932	0.861	0.854	0.793	0.779
0.2	0.925	0.936	0.913	0.925	0.877	0.862	0.753	0.742
0.3	0.929	0.938	0.906	0.922	0.895	0.876	0.725	0.721
0.4	0.933	0.944	0.902	0.920	0.919	0.894	0.705	0.703
0.5	0.937	0.953	0.899	0.921	0.947	0.917	0.690	0.691
0.6	0.941	0.962	0.898	0.923	0.976	0.940	0.678	0.679
0.7	0.945	0.972	0.897	0.926	1.004	0.963	0.667	0.670
0.8	0.949	0.983	0.897	0.929	1.036	0.988	0.658	-
0.9	0.953	0.993	0.897	0.932	1.071	1.017	0.650	-
1.0	0.958	1.003	0.897	0.936	1.108	1.046	0.642	-
1.2	0.969	1.026	0.899	0.943	1.184	1.107	0.631	-
1.4	0.980	1.051	0.901	0.951	1.264	1.171	0.625	-
1.6	0.991	1.076	0.904	0.962	1.347	1.237	0.621	-
1.8	1.002	1.100	0.908	0.972	1.434	1.305	0.620	-
2.0	1.015	1.125	0.912	0.983	1.523	1.376	0.621	-
2.5	1.054	1.183	0.924	1.013	1.762	1.568	0.635	-
3.0	1.094	1.248	0.937	1.045	2.010	1.779	0.661	-
3.5	1.139	1.317	0.950	1.080	2.264	1.981	0.696	-
4.0	1.195	1.387	0.965	1.116	2.521	2.182	0.740	-
4.5	1.255	1.459	0.980	1.153	2.783	2.383	-	-
5.0	1.314	1.524	-	1.192	3.048	2.574	-	-
5.5	1.374	1.594	-	1.231	-	2.743	-	-
6.0	1.434	1.661	-	1.271	-	2.891	-	-

De osmotiska koefficienterna är tagna från Robinson and Stokes, 1955, Electrolyte Solutions (Butterworth, London). Appendix 8.10, som innehåller många fler elektrolyter.