

水蒸気吸着等温関係における Aranovich 理論の適応

千葉工業大学 細江慶彦

千葉工業大学 押尾翔平

千葉工業大学 内海秀幸

1 はじめに

吸着等温関係を表す理論式は吸着サイトと単分子吸着の概念を導入した Langmuir の理論を基礎として発展してきた。Langmuir の理論では吸着は界面に対して一層目までしか考慮されておらず、吸着質と吸着媒の相互作用が低い場合の吸着等温関係とよく一致するが、相互作用の強い多層吸着が起こる材料には不向きであることが知られている。

多層吸着を考慮した理論吸着式の代表としては BET 理論^[1]があり、今日もっとも広く運用されている。しかし、BET 理論においては多層吸着の概念を導入しているものの、二層目以降の吸着についても吸着分子間の相互作用は一層目と同じと仮定して理論構築が成されているため、実測された吸着等温関係のデータとは相対湿度 $h = 0.35$ の範囲内までしか良好な値を得られないことが知られている。

一方、Aranovich 理論^[2]は BET 理論と類似したモデル形式ではあるが、多層吸着に際して吸着分子間の相互作用についても考慮したモデルとして定式化されており、BET 理論で対応できない高い相対湿度領域での吸着等温関係を表現できる理論式として提案されている。

本研究では硬化セメントペーストの水蒸気吸着等温関係を表現する理論吸着式として Aranovich 理論の適用を試みその整合性を検討した。

2 吸着等温関係の理論式について

BET 理論は多層吸着を想定したモデルにおいて単分子吸着量を評価することが出来る。次式に、BET 理論における吸着等温式を示す。

$$V = \frac{V_m C_B h}{(1-h)[1+(C-1)h]} \quad (1)$$

ここで、 V は相対湿度 h に対応した吸着量、 V_m は単分子吸着量、 C_B は BET 定数であり吸着質と吸着媒の相互作用を表し、吸着等温関係の型を決定付ける定数である。一方、Aranovich 理論は、多層吸着状態における吸着分子間の相互作用の分布が考慮されており、吸着水の凝縮が生じる高い湿度領域においても実験結果との整合性が得られる理論として知られている。Aranovich の理論吸着等温関係は次式のように表される。

$$V = \frac{V_m C_A h}{(1-C_A h)(1-h)^{0.5}} \quad (2)$$

Aranovich 理論において、定数 C_A は BET 理論における定数 C_B と物理的な意味は同じである。吸着試験において得られる吸着等温関係より各理論での単分子吸着量 V_m と相互作用を表す定数は式 (1) と (2) をそれぞれ

$$\frac{h}{V(1-h)} = \frac{1}{V_m C_B} + \frac{(C_B-1)}{V_m C_A} h \quad (3)$$

$$\frac{h}{V(1-h)^{0.5}} = \frac{1}{V_m C_A} + \frac{1}{V_m} h \quad (4)$$

のように変換し、その切片と傾きから算定することが出来る。

3 実験概要

吸着材料は水セメント比 30, 40, 50 % の硬化セメントペーストを使用する。材料は 400 日間 (約 1 年) 20 °C の水中養生を施したものを使用した。また、試料粒径は 2.0 ~ 4.8 [mm]、乾燥重量は 0.2 ~ 0.3 [g] となるようにして実験を実施した。材料の前処理は 105 °C の炉内に 24 時間設置して乾燥を施した。試験開始に際してビュレット内は 10^{-3} MPa 以上の真空度を保つようにした。吸着平衡の判定は 2 分間で圧力変動が 0.015 ~ 0.005 [Tre.] 以内であれば随時水蒸気を注入して吸着を進展させていくこととした。

4 実験結果

4.1 水蒸気吸着等温関係

図-1 に水セメント比に応じた水蒸気吸着等温関係を示す。なお、水吸着試験では高い湿度領域では急激な吸着量の増加が生じるため、予備実験に基づき安定したデータを取得できる範囲内の相対湿度までを計測の対象とした。図-1 より、その傾向は水セメント比に応じた組織構造の特性を表している。

4.2 BET 理論と Aranovich 理論との比較

BET 理論、Aranovich 理論それぞれから得られた比表面積結果を表-1 に示す。なお、表-1 においては水蒸気吸着試験と同じ材料を用いて実施した水銀圧入試験により得られた比表面積の値についても併せて示した。表-1 より Aranovich 理論は BET 理論に比較し 1.5 ~ 2.0 倍程度比表面積を大きく評価する結果となった。

図-2 に実測された吸着等温関係と BET 理論と Aranovich 理論により推定された理論吸着等温関係を併せて

表 1: 比表面積の比較 (単位: m^2/g)

W/C	BET 理論	Aranovich 理論	MIP(400MPa)
30 %	27.079	44.688	7.5
40 %	35.115	48.262	13.0
50 %	42.016	58.644	21.0

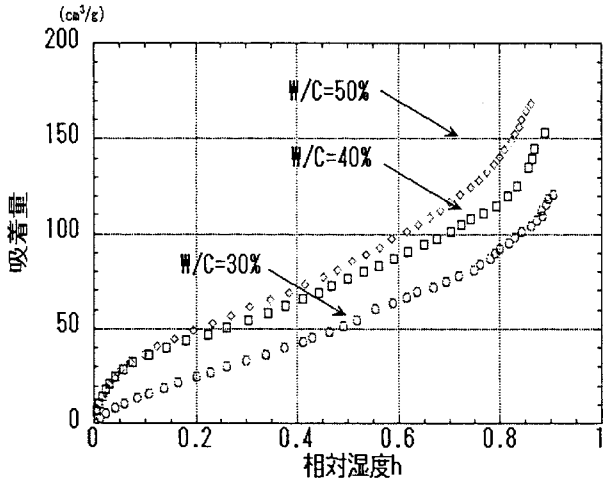


図 1: 水蒸気着吸着等温関係

示した。図中、完全飽和 $h=1.0$ における吸着量は、前処理に際して材料を 105°C で 24 時間乾燥させることにより得られた飽和含水率をプロットしたものである。図-2の結果より、まず BET 理論は湿度 $h=0.4$ 程度までは実測されたデータと良好な一致を示しているが、それ以上の高い相対湿度領域においては急激に吸着量が増大することから、実測データと良好な一致は見られない。一方、Aranovich 理論については $h=0.4$ 以上においても実測データと良好な一致を示している。しかし、Aranovich 理論においても $h=1.0$ では吸着量が発散してしまうため、相対湿度が限りなく $h=1$ に近づいた場合においては正確なプロセスを表現することは出来ない。

5 まとめ

本研究では硬化セメントペーストの水蒸気吸着等温関係を表現する理論吸着式として Aranovich 理論の適用を試みその整合性を検討した。その結果、Aranovich の理論吸着等温関係は水蒸気吸着試験の結果に対して相対湿度 $h=0.9$ 程度までの実測データを良く表現することが確認できた。

水蒸気吸着試験において $h=0.4$ まで実測の吸着量を求めればその後の吸着等温線は Aranovich 理論においてある程度までは推定することが可能であると考えられる。

参考文献

- [1] Brunauer S, Emmett P.H., Teller E. : Adsorption of gas in multimolecular layers, J. American chemical Society, Vol.60, pp.309-319,1938.2.
- [2] G.L.Aranovich:Polymolecular absorption isotherm, J. colloid and interface science,Vol.141,pp.30-43,1991.

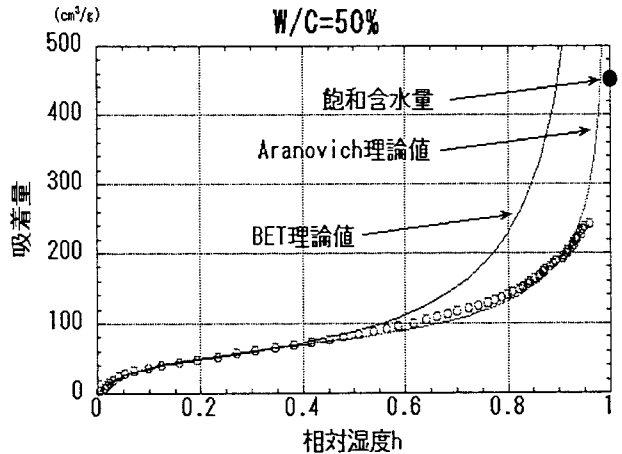
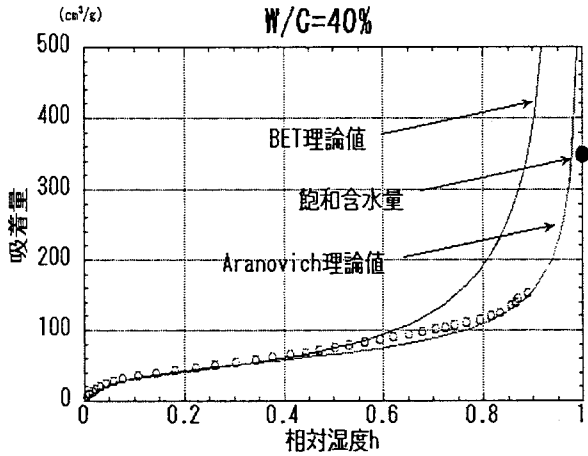
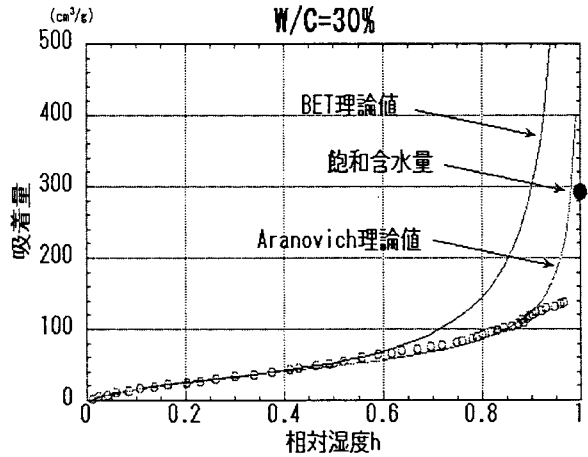


図 2: 理論吸着等温関係と実測結果との比較