SZACOWANIE PRĘDKOŚCI KONWEKCYJNEJ ROZTWORU W ZASOLONEJ CERAMICE

Andrzej KUCHARCZYK Politechnika Opolska, Opole

1. Wprowadzenie

Jedną z głównych przyczyn powodujących zniszczenia zabytkowych murów jest ich nadmierne zawilgocenie i zasolenie [2, 8]. W wyniku wypełniania sieci kapilar roztworami soli, w typowych materiałach budowlanych tj. ceramikach, betonach lub zaprawach, dochodzi do złożonych procesów fizyko-chemicznych, powodujących zniszczenia warstw powierzchniowych, które często pokryte są bezcennymi dziełami sztuki. W wyniku odparowania wilgoci znajdującej się w porach materiału dochodzi do zatężania roztworów soli i ich krystalizacji w partiach przypowierzchniowych.

W artykule podjęto próbę opisu tych zjawisk oraz określono prędkości barycentryczne analizowanej mieszaniny w warunkach suszenia w typowym materiale budowlanym, jakim jest cegła ceramiczna dla różnego początkowego stopnia zasolenia.

2. Zadanie początkowo-brzegowe przepływów roztworów soli

Analizuje się jednowymiarowy proces izotermicznego wysychania zasolonej jednorodnej przegrody porowatej o grubości *d* (rys. 1). W rozważaniach przyjmuje się, że transport pary wodnej nie wpływa znacząco na ruch całej mieszaniny. W związku z powyższym można w bilansowaniu pominąć parę wodna i rozważania ograniczyć do mieszaniny czteroskładnikowej złożonej ze szkieletu ($\alpha = 0$), wilgoci ($\alpha = 1$), jonów soli rozpuszczonych w wodzie ($\alpha = 2$) oraz wykrystalizowanej soli ($\alpha = 3$). Opierając rozważania na teorii ośrodka wieloskładnikowego zaproponowano bilanse masy wyróżnionych składników. W postaci lokalnej przyjmują one postać [3, 4]:

$$\frac{\partial \rho^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho^{\alpha} v^{\alpha} \right) = \rho R^{\alpha}$$
(1)

gdzie ρ , ρ^{α} , v^{α} , R^{α} , to kolejno gęstość mieszaniny oraz gęstość, prędkość i źródło masy składnika α . Uwzględniając w powyższym równaniu stężenie składnika c^{α} ($\rho^{\alpha} = \rho c^{\alpha}$) oraz jego prędkości dyfuzyjnej u^{α} i barycentrycznej w ($v^{\alpha} = w + u^{\alpha}$), otrzymano równoważne ujęcie bilansów dla składnika α mieszaniny

$$\rho \frac{\partial c^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho c^{\alpha} w + \rho c^{\alpha} u^{\alpha} \right) = \rho R^{\alpha}.$$
⁽²⁾

Powyższe równanie jest punktem wyjścia do określenia parcjalnych bilansów mieszaniny, które uzupełnione równaniami fizycznymi na strumienie dyfuzji i źródła masy oraz warunkami początkowo-brzegowymi stanowią model transportu roztworów soli w materiale porowatym.

2.1. Szkielet materiału

W rozważanym przypadku przyjmuje się, że szkielet materiału jest nieodkształcalny, co oznacza, że prędkość $v^0 = 0$, a bilans masy przyjmuje postać

$$\rho \frac{\partial c^0}{\partial t} = 0.$$
(3)

Z powyższego wynika, że koncentracja szkieletu jest stała

$$c^{0}(x,t) = const.$$
(4)

2.1. Bilans wilgoci

Parcjalny bilans wilgoci dla składnika $\alpha = 1$, zgodnie z rów. (2), przyjmuje postać

$$\rho \frac{\partial c^{1}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho c^{1} w + \rho c^{1} u^{1} \right) = 0.$$
(5)

Powyższe równanie należy uzupełnić o równanie określające prędkość barycentryczną w, równanie konstytutywne definiujące dyfuzyjny strumień masy $\rho c^1 u^1$ oraz warunki początkowo-brzegowe. Prędkość barycentryczną należy wyznaczyć z zasady zachowania masy rozważanej mieszaniny, natomiast strumień dyfuzyjny przyjęto zależny od gradientu koncentracji, zgodnie z prawem Ficka

$$\rho c^{1} u^{1} = -\rho D^{1} \frac{\partial c^{1}}{\partial x}, \qquad (6)$$

gdzie D^1 jest wyznaczonym eksperymentalnie współczynnikiem zależnym od koncentracji wykrystalizowanej soli. W chwili początkowej koncentracja wilgoci wynosi

$$c^{1}(x,t=0) = c^{1}_{\text{pocz.}},$$
(7)

natomiast na brzegu przyjęto konwekcyjne warunki wymiany wilgoci z otoczeniem

$$\rho a^{1} \left(c^{1} \left(x = 0, d; t \right) - c^{1}_{\text{rów.}} \right) = -\rho D^{1} \frac{\partial c^{1} \left(x = 0, d; t \right)}{\partial x}.$$
(8)

90

2.2. Bilans jonów soli

Wprowadzając koncentrację jonów soli, zależną od stężenia jonów w wodzie, w postaci $c^2 = C^2 c^1$, uzyskano bilans masy

$$\rho \frac{\partial \left(C^2 c^1\right)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho C^2 c^1 w + \rho C^2 c^1 u^2\right) = \rho R^2.$$
(9)

Jony soli mogą dyfundować wyłącznie w obecności wody, a zatem strumień dyfuzyjny jest funkcją gradientu koncentracji jonów w wodzie (C^2). W konsekwencji, zgodnie z prawem Ficka, strumień jonów soli definiowany jest, jako [5, 6]

$$\rho C^2 u^2 = -\rho D^2 \frac{\partial C^2}{\partial x}, \qquad (10)$$

gdzie D^2 to wyznaczony eksperymentalnie współczynnik zależny od koncentracji wykrystalizowanej soli. Wprowadzając powyższą zależność do (9) uzyskano równanie

$$\rho \frac{\partial \left(C^2 c^1\right)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho c^1 \left(C^2 w - D^2 \frac{\partial C^2}{\partial x}\right)\right) = \rho R^2, \qquad (11)$$

które ujmuje dyfuzję jonów soli, przepływ konwekcyjny wymuszony ruchem całej mieszaniny oraz krystalizację soli. Warunek początkowy w analizowanym przypadku wynosi

$$C^{2}(x,t=0) = C_{\text{pocz.}}^{2}.$$
 (12)

Natomiast na brzegu w miejscu, gdzie następuje odparowanie wilgoci stężenie jonów w wodzie musi być równe maksymalnemu nasyceniu. W związku z powyższym warunek brzegowy przyjmuje postać [7]

$$C^{2}(x=0,d;t) = C_{\text{nas.}}^{2}.$$
(13)

Uzupełnienie powyższych rozważań wymaga sprecyzowania członu źródłowego dla przemiany fazowej jonów soli rozpuszczonych w wodzie. Przyjmując go za [1] uzyskano

$$R^{2} = \lambda^{2} \left(C_{\text{nas.}}^{2} - C^{2} \right)^{n}, \text{ dla } C^{2} \ge C_{\text{nas.}}^{2},$$
(14)

gdzie λ^2 , $C_{\text{nas.}}^2$, *n* to współczynnik szybkości przemiany fazowej, graniczne stężenie jonów soli w wodzie w danej temperaturze, współczynnik dopasowania.

2.3. Wykrystalizowana sól

Parcjalny bilans masy dla wykrystalizowanej soli przyjmuje postać

$$\rho \frac{\partial c^3}{\partial t} = \rho R^3, \tag{15}$$

co wynika z faktu, że w miejscu gdzie następuje krystalizacja strumień konwekcyjny jest równy strumieniowi dyfuzyjnemu

$$\rho c^3 w = \rho c^3 u^3. \tag{16}$$

Uzupełniając równanie (15) wyrażeniem określającym źródło masy

$$R^{3} = -R^{2} = -\lambda^{2} \left(C_{\text{nas.}}^{2} - C^{2} \right)^{n}, \text{ dla } C^{2} \ge C_{\text{nas.}}^{2}$$
(17)

oraz warunkiem początkowym

$$c^{3}(x,t=0) = c_{\text{pocz.}}^{3}$$
(18)

dostajemy możliwość określenia rozkładów wykrystalizowanej soli. Podstawiając zależność (17) do równania (15) otrzymano równanie określające koncentrację soli w jednostce czasu

$$\frac{\partial c^3}{\partial t} = -\lambda^2 \left(C_{\text{nas.}}^2 - C^2 \right)^n, \text{ dla } C^2 \ge C_{\text{nas.}}^2.$$
(19)

2.4. Zasada zachowania masy

Sumując równania (3), (5), (9) i (15) otrzymano zasadę zachowania masy

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial}{\partial x} (c w) = 0, \qquad (20)$$

gdzie: $c = c^0 + c^1 + c^2 + c^3$, $\rho c^1 u^1 + \rho c^2 u^2 - \rho c^0 w - \rho c^3 w = 0$, $R^2 + R^3 = 0$. Przekształcając powyższe równanie określono prędkość konwekcyjną [6]

$$w(x,t) = -\frac{1}{c(x,t)} \frac{\partial}{\partial t} \int_{x}^{0.5d} c(x',t) dx'.$$
(21)

3. Badania eksperymentalne

W celu określenia prędkości konwekcyjnej mieszaniny wyznaczono funkcje suszenia dla cegły ceramicznej, przy różnym zasoleniu.



Rys. 1. Kinetyka suszenia cegły ceramicznej nasyconej roztworami soli NaCl. Fig. 1. Drying kinetics of ceramic bricks saturated with NaCl salt solutions.

Próbki były moczone w czystej wodzie oraz w roztworze NaCl, aż do osiągnięcia stałej masy. Następnie umieszczono je w komorze klimatycznej w stałej warunkach otoczenia $T = 25^{\circ}C$, Rh = 70% i dokonywano pomiaru ubytków masy. Na tej podstawie wyznaczono kinetykę suszenia cegły ceramicznej (rys. 1). Otrzymane rezultaty pozwoliły wyznaczyć aproksymacje koncentracji w czasie dla:

czystej wody

$$c(t) = 0.03634 \ e^{-0.008379t} + 0.08501 \ e^{-0.09097t} - 0.000104 \,, \tag{22}$$

- 1% wodnego roztworu soli NaCl

$$c(t) = 0.03844 \ e^{-0.00744t} + 0.08101 \ e^{-0.07001t} - 0.001512 \,, \tag{23}$$

- 3% wodnego roztworu soli NaCl

 $c(t) = 0.03844 \ e^{-0.00744t} + 0.08101 \ e^{-0.07001t} - 0.001512 \ , \tag{24}$

8% wodnego roztworu soli NaCl

$$c(t) = 0.03844 \ e^{-0.00744t} + 0.08101 \ e^{-0.07001t} - 0.001512 \ . \tag{25}$$

4. Prędkość barycentryczna

Prędkości barycentryczne mieszaniny wyznaczono podstawiając rów. (22÷25). do rów. 20. Wyniki obliczeń zilustrowano na rys. 2. Oś pionowa to zmiany koncentracji w stosunku do początkowej koncentracji dla czystej wody $w_{\rm H20} = w_{\rm H20} (x = 0, t = 0) = 1.492 \cdot 10^{-3} \text{ m/h}.$ Natomiast osie poziome to aktualny czas w stosunku do końca procesu suszenia $(t_{\rm II} \cong 550 \text{ h})$ oraz współrzędna przestrzenna w stosunku do połowy grubości próbki poddanej suszeniu (d = 4.5 cm, rys. 1).



Rys. 2. Prędkość konwekcyjna: a) czysta woda, b) 1%NaCl, c) 3%NaCl, d) 8%NaCl. Fig. 2. Barycentric velocity: a) pure water, b) 1%NaCl, c) 3%NaCl, d) 8%NaCl.

5. Podsumowanie

Poznanie procesu wysychania zasolonych materiałów kapilarno-porowatych ma szczególne znacznie dla obiektów zabytkowych, gdzie woda wraz z rozpuszczonymi solami w wyniku podciągania kapilarnego powoduje cykliczne i w większości przypadków nieodwracalne zniszczenia. W powyższych rozważaniach przedstawiono zadanie początkowo-brzegowe oraz wyznaczono prędkości konwekcyjne, co może posłużyć do określania współczynników dyfuzji wilgoci i jonów soli oraz współczynnika szybkości przemiany fazowej na podstawie zadań odwrotnych.

Oznaczenie symboli

- ρ gęstość masy, mass density, [kg/m³],
- ρ^{α} gęstość masy składnika α , diffusion flux of mass, [kg/m³],
- c^{α} koncentracja składnika α , diffusion flux of mass, [kg/(m²·s],
- u^{α} prędkość dyfuzyjna, diffusion velocity, [m/s],
- v^{α} prędkość parcjalna, partial velocity, [m/s],
- w prędkość barycentryczna, barycentric velocity, [m/s],
- ρR^{α} źródło masy, mass source, [kg/(m³·s)].

Literatura

- Espinosa R.M., Franke L., Deckelmann G.: Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence, Construction and Building Materials 22 (2008) 1758-1773.
- [2] Frössel F.: Osuszanie i renowacja piwnic, Polcen, Warszawa 2007.
- [3] Kubik J., Świrska J., Wyrwał J.: Popowodziowe zawilgocenie budowli, OWPO Opole 1999.
- [4] Kubik J.: Przepływy wilgoci w materiałach budowlanych, OWPO Opole 2000.
- [5] Nguyen T.Q., Petkovic J., Dangla P., Baroghel-Bouny V.: Modelling of coupled ion and moisture transport in porous building materials, Construction and Building Materials 22 (2008) 2185–2195.
- [6] Pel L., Sawdyb A., Voronina V.: Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing, Journal of Cultural Heritage 11 (2010) 59–67.
- [7] Sghaier N., Prat M., Ben Nasrallah S.: On ions transport during drying in a porous medium, Transp. Porous. Med. 67 (2007) 243-274.
- [8] Theoulakis P., Moropoulou A.: Salt Crystal Growth as Weathering Mechanism of Porous Stone on Historic Masonry, Journal of Porous Materials 6 (1999) 345–358.

ESTIMATION OF CONVECTION VELOCITY OF SOLUTION IN SALINE CERAMIC

Summary

In the article the initial-boundary value problem for salt solutions in porous media was formulated. Then, on its basis and the experimental studies, the barycentric velocities in ceramic brick were determined.