

MODEL ADSORPCJI PARY WODNEJ W KAPILARZE

Jadwiga ŚWIRSKA-PERKOWSKA
Politechnika Opolska, Opole, Polska

1. Wprowadzenie

Większość procesów degradacji materiałów zachodzi w obecności wilgoci. Ponieważ wilgoć wpływa niekorzystnie na szereg własności i wartość użytkową materiałów budowlanych dlatego tak istotna jest umiejętność trafego określenia wartości współczynników charakteryzujących zdolność materiałów do przenoszenia wilgoci oraz przewidywania rozkładów różnych form wilgoci w przegrodach budowlanych.

W literaturze światowej od kilkudziesięciu lat ukazują się prace [1-7], które podchodzą do procesu transportu wilgoci w ośrodkach porowatych w sposób odmienny od makroskopowego, a w których odtwarza się strukturę porową rozpatrywanych ośrodków i analizuje przepływ różnych form wilgoci w sieci porów i kapilar materiału.

Modelowanie struktury ciał kapilarno-porowatych może odbywać się na dwa różne sposoby, których wybór zależy od rodzaju danych doświadczalnych posiadanych na temat rzeczywistej struktury rozpatrywanego ciała. Pierwszy sposób, dokładniejszy, polega na odtwarzaniu trójwymiarowej sieci porów i kapilar w ciele na podstawie zdjęć wykonanych przy wykorzystaniu tomografów komputerowych 3D.

Drugi sposób, mniej dokładny, polega na zbudowaniu sieci kapilar na planie siatki kwadratowej złożonej z $n \times n$ elementów (sieć 2D) lub sześcienną z $n \times n \times n$ elementów (sieć 3D). Kapilary rozmieszczane są wzdłuż krawędzi i ewentualnie przekątnych siatki, a ich promienie dobierane są tak, aby porowatość modelowanego ośrodka, średni promień porów oraz krzywa rozkładu gęstości porów względem ich promieni pokrywały się z danymi otrzymanymi z badań porozymetrycznych lub badań sorpcji gazów szlachetnych.

Pory o odpowiednich promieniach można rozmieszczać na siatce w dwojaki sposób [1]: losowo lub półlosowo – rozmieszczając większe pory wzdłuż ścieżki perkolacji, a dopiero potem mniejsze w kierunku końca klastrow, przy zachowaniu wyznaczonego eksperymentalnie rozkładu wielkości porów.

2. Modele przepływu wilgoci w kapilarach spotykane w literaturze

W literaturze przedmiotu podczas modelowania przepływu wilgoci w kapilarze najczęściej przyjmowane są następujące założenia upraszczające [1-7]:

- pory mają kształt cylindryczny,
- węzły siatki mają wymiar zerowy i nie występuje w nich akumulacja wilgoci,
- przepływ jest izotermiczny,

d) medium wypełniające kapilary porusza się jedynie w kierunku osi kapilary.

Dodatkowym założeniem przyjmowanym przez autorów większości prac z analizowanego zakresu jest to, że medium wypełniające kapilary jest jednoskładnikowe. Analizowane są zatem: dyfuzja lub efuzja gazu lub pary bez adsorpcji i bez przepływu powierzchniowego [1,2,4], sumaryczny przepływ wilgoci (pary wodnej, wody kapilarnej i wilgoć powierzchniowej) [6,7], przepływ wody porowej (filtracja) [4,5] lub dyfuzja w obszarze suchym próbki, a przepływ kapilarny w obszarze mokrym [3]. Przy takim podejściu bilans masy substancji migrującej w dowolnej kapilarze znajdującej się między węzłami i oraz j (o promieniu $r_{(ij)}$) sprowadza się do II prawa Ficka, a strumień masy dany jest I prawem Ficka

$$\frac{\partial C_{(ij)}}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C_{(ij)}}{\partial x_{(ij)}^2}, \quad J_{(ij)} = -\rho \pi r_{(ij)}^2 D_p \frac{\partial C_{(ij)}}{\partial x_{(ij)}}. \quad (1)$$

Alternatywnie wykorzystuje się równanie opisujące bilans pędu w przypadku powolnego przepływu nieściśliwego płynu niutonowskiego o stałej lepkości

$$\rho \frac{\partial v_{(ij)}}{\partial t} = -\frac{\partial p_{(ij)}}{\partial x_{(ij)}} + \mu \frac{\partial^2 v_{(ij)}}{\partial x^2}, \quad (3)$$

gdzie μ jest współczynnikiem lepkości dynamicznej, a strumień masy dany jest prawem Hagena-Poiseuille'a

$$J_{(ij)} = -\rho \pi r_{(ij)}^2 k_p \frac{\partial p_{(ij)}}{\partial x_{(ij)}}, \quad k_p = \frac{r_{(ij)}^2}{8\mu}, \quad (4)$$

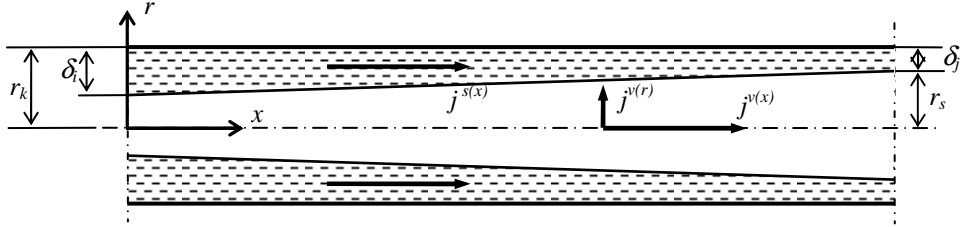
gdzie k_p jest przewodnością hydrauliczną kapilary. Jest sprawą oczywistą, że wykorzystując podane powyżej modele matematyczne nie można poprawnie opisać procesu adsorpcji pary wodnej na powierzchni porów i kapilar, pomimo faktu, że autorzy niektórych prac usiłują to robić (np. [7]). W dalszej części pracy sformułowany zostanie model matematyczny przepływu pary wodnej i wilgoci powierzchniowej w kapilarze z uwzględnieniem zjawiska adsorpcji pary wodnej.

3. Model adsorpcji pary wodnej w kapilarze

Rozpatrzmy pojedynczą kapilarę znajdującą się między węzłami i oraz j , której ścianki pokryte są warstwą zaadsorbowanej wilgoci, a w części centralnej przepływa mieszanina parowo-powietrzna.

W centrum kapilary $r \in \langle 0, r_s \rangle$ występuje mieszanina pary wodnej i suchego powietrza, odpowiednio o gęstościach ρ^v i ρ^a . Zakładając, że przepływ konwekcyjny nie występuje oraz że gęstość mieszaniny parowo-powietrznej jest w przybliżeniu stała, bilans masy pary wodnej możemy zapisać w postaci

$$\frac{\partial C^v}{\partial t} = D_a^v \nabla^2 C^v, \quad (5)$$



Rys. 1. Model transportu wilgoci w kapilarze.
Fig. 1. Transport of moisture in the capillary tube.

gdzie współczynnik D_a^v jest współczynnikiem dyfuzji pary wodnej w powietrzu, który można określić z równania

$$D_a^v = 21,7 \cdot 10^{-6} \left[\frac{T}{273,16} \right]^{1,66}. \quad (6)$$

W układzie współrzędnych biegunowych równanie (5) przyjmie postać

$$\frac{\partial C^v}{\partial t} = D_a^v \left(\frac{\partial^2 C^v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C^v}{\partial r} + \frac{\partial^2 C^v}{\partial x^2} \right). \quad (7)$$

W równaniach powyższych przyjęto, że gęstość strumienia pary wodnej dana jest zależnością

$$\mathbf{j}^v = -\rho_a D_a^v \nabla C^v. \quad (8)$$

Przy ściankach kapilary $r \in \langle r_s, r_k \rangle$ występuje tylko jeden składnik – woda zaadsorbowana, co do której przyjmujemy, że jej gęstość jest w przybliżeniu stała:

$$\rho^s \cong \rho^l \cong const. \Rightarrow \frac{\partial \rho^s}{\partial t} = 0. \quad (9)$$

Z powyższego, przy wykorzystaniu bilansu masy i przy założeniu, że ciecz powierzchniowa porusza się wyłącznie wzdłuż osi x , otrzymamy zależność

$$\nabla \cdot (\rho^s \mathbf{v}^s) = 0 \Rightarrow j^s = const., \quad v^s = const. \quad (10)$$

Dalej założymy, że strumień cieczy powierzchniowej dany jest wzorem analogicznym do prawa Darcy'ego, a siłą wywołującą jej przepływ jest gradient ciśnienia kapilarnego

$$j^s = -\rho^s k_c \frac{\partial p^c}{\partial x}, \quad (11)$$

gdzie ciśnienie kapilarne dane jest równaniem Laplace'a

$$p^c = \frac{\sigma}{r_s} = \frac{\sigma}{r_k - \delta} \Rightarrow \frac{\partial p^c}{\partial x} = \frac{\sigma}{(r_k - \delta)^2} \frac{\partial \delta}{\partial x}. \quad (12)$$

Wynika stąd, że bodźcem do przepływu wilgoci powierzchniowej jest gradient jej grubości, dlatego równanie (11) można zapisać w postaci

$$j^s = -\rho^s k_\delta \frac{\partial \delta}{\partial x}, \quad (13)$$

gdzie k_δ jest współczynnikiem przepływu cieczy powierzchniowej w kapilarze.

Na granicy rozdziału faz czyli przy $r = r_s$ zachodzi przemiana fazowa

$$-\rho_a D_a^v \frac{\partial C^v}{\partial r} = \rho_a \beta (\delta^* - \delta). \quad (14)$$

Z wyrażenia (14) wynika, że ruch pary wodnej w kierunku promienia kapilary zaniknie (nastąpi wyrównanie stężenia pary wodnej w obrębie przekroju), kiedy grubość warstwy cieczy powierzchniowej osiągnie wartość równowagową δ^* .

4. Współczynnik przepływu cieczy powierzchniowej w kapilarze

Zakładając, że mamy do czynienia z powolnym, ustalonym, izotermicznym przepływem newtonowskiego płynu nieściśliwego wzdłuż kapilary przy stałym gradientie ciśnienia i postępując w analogiczny sposób jak przy wyprowadzaniu przewodności hydraulicznej kapilary k_p , można uzyskać wyrażenie na współczynnik przepływu cieczy powierzchniowej w kapilarze [8]

$$k_\delta = \frac{\sigma}{(r_k - \delta)^2} k_c = \frac{\sigma}{r_s^2} \frac{r_k^2 - r_s^2}{8\mu} = \frac{\sigma}{8\mu} \frac{r_k^2 - r_s^2}{r_s^2}. \quad (15)$$

Wykorzystując założenie dotyczące stałości gradientu ciśnienia kapilarnego, można otrzymać wyrażenie na rozkład grubości cieczy powierzchniowej w kapilarze $\delta = r_k - r_s$ w analizowanym przypadku:

$$\frac{\partial p^c}{\partial x} = \frac{\sigma}{(r_k - \delta)^2} \frac{\partial \delta}{\partial x} = const., \quad \delta(0) = \delta_i, \quad \delta(l) = \delta_j, \quad (16)$$

skąd

$$\delta(x) = r_k - \frac{1}{\left(\frac{1}{r_k - \delta_j} - \frac{1}{r_k - \delta_i} \right) \frac{x}{l} + \frac{1}{r_k - \delta_i}}. \quad (17)$$

Zgodnie z równaniem (10) strumień j^s powinien mieć stałą wartość wzdłuż kapilary, co wobec (16) implikuje stałość współczynnika k_c . Z wyrażenia (15) wynika jednak, że współczynnik ten zmienia się wraz z grubością filmu cieczy w kapilarze. Aby spełnić zależność (10), do wyrażenia (15) należy podstawić średnią wartość współczynnika k_c daną wzorem

$$\bar{k}_c = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{r_k^2 - r_s^2}{8\mu} dx = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{r_k^2 - (r_k - \delta(x))^2}{8\mu} dx = \frac{r_k^2 - (r_k - \delta_i)(r_k - \delta_j)}{8\mu}. \quad (18)$$

Należy tu zauważyć, że przy niewielkich zmianach grubości filmu cieczy w kapilarze (czego należy się spodziewać ze względu na małą długość kapilar), współczynnik k_c jest praktycznie rzeczą biorąc wielkością stałą.

5. Uwagi końcowe

Z przedstawionych rozważań wynika, że:

1. Stosowane w pracach z zakresu modelowania sieci porowych modele matematyczne opisujące transport wilgoci w kapilarze nie są w stanie poprawnie opisać zjawiska adsorpcji pary wodnej na ściankach kapilar;
2. Budując dokładniejszy model tego zjawiska trzeba się liczyć z tym, że powszechnie wykorzystywane w modelach sieciowych procedury obliczeniowe, nie dadzą się w tym przypadku bezpośrednio zastosować i trzeba będzie wprowadzić modelowanie wieloskalowe.
3. Założenie stałej gęstości wilgoci powierzchniowej i jej ruchu jedynie w kierunku osi kapilary implikuje warunek niezmienności strumienia tej cieczy wzdłuż kapilary, natomiast założenie stałego gradientu ciśnienia kapilarnego – krzywoliniowy rozkład grubości filmu cieczy w kapilarze.

Oznaczenia symboli

C	– koncentracja migrującego medium, concentration of migrating medium, [kg/kg],
C^v	– koncentracja pary wodnej, concentration of water vapour, [kg/kg],
D_a^v	– współczynnik dyfuzji pary wodnej w powietrzu, coefficient of water vapour diffusion in air, [m ² /s],
\mathbf{j}^v	– wektor gęstości strumienia pary wodnej, vector of density of water vapour flux, [kg/(m ² ·s)],
j^s	– gęstość strumienia wilgoci powierzchniowej, density of superficial moisture flux, [kg/(m ² ·s)],
k_p	– przewodność hydrauliczna kapilary, hydraulic conductivity of capillary, [m ² /(s·Pa)],
k_c, k_δ	– współczynnik przepływu wilgoci powierzchniowej w kapilarze, coefficient of transport of superficial moisture in the capillary, [m ² /(s·Pa);m/s],
l	– długość kapilary, length of capillary, [m],
p	– ciśnienie, pressure, [Pa],
p^c	– ciśnienie kapilarne, capillary pressure, [Pa],
r	– współrzędna radialna, radial coordinate, [m],
r_k	– promień kapilary, radius of capillary, [m],
r_s	– promień cieczy powierzchniowej, radius of superficial liquid, [m],
t	– czas, time, [s],
v^s	– prędkość wilgoci powierzchniowej, velocity of superficial moisture, [m/s],
x	– współrzędna osiowa, axial coordinate, [m],
β	– współczynnik kinetyczny adsorpcji, kinetic coefficient of adsorption, [1/s],

- δ – grubość warstwy cieczy, thickness of liquid film, [m],
 μ – współczynnik lepkości dynamicznej, coefficient of dynamic viscosity, [Pa·s],
 ρ – gęstość, density, [kg/m³],
 σ – napięcie powierzchniowe wody, surface tension of water, [N/m].

Literatura

- [1] Armatas G.S.: Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks, *Chemical Engineering Science*, 61, 2006, p. 4662-4675.
- [2] Armatas G.S., Petrakis D.E., Pomonis P.J.: Estimation of diffusion parameters in functionalized silicas with modulated porosity Part II: Pore network modelling, *Journal of Chromatography A*, 1074, 2005, p. 61-69.
- [3] Carmeliet J., Descamps F., Houvenaghel G.: A multiscale network model for simulating moisture transfer properties of porous media, *Transport in Porous Media*, 35, 1999, p. 67-88.
- [4] Koster M., Hannawald J., Brameshuber W.: Simulation of water permeability and water vapour diffusion through hardened cement paste, *Computational Mechanics*, 37, 2006, p. 163-172.
- [5] Lura G.Y.P., Van Breugel K.: Modelling of water permeability in cementitious materials, *Materials and Structures*, 39, 2006, p. 877-885.
- [6] Prachayawarakorn S., Prakotmak P., Soponronnarit S.: Effects of pore size distribution and pore-architecture assembly on drying characteristics of pore networks, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 51, 2008, p. 344-352.
- [7] Prakotmak P., Soponronnarit S., Prachayawarakorn S.: Modelling of moisture diffusion in pores of banana foam mat using 2-D stochastic pore network: Determination of moisture diffusion coefficient during adsorption process, *Journal of Food Engineering*, 96, 2010, p. 119-126
- [8] Świrska-Perkowska J., Adsorpcja i ruch wilgoci w porowatych materiałach budowlanych w warunkach izotermicznych, KILiW PAN, *Studia z Zakresu Inżynierii nr 77*, Warszawa, 2012.

MODEL OF WATER VAPOUR ADSORPTION IN A CAPILLARY

Summary

In the work a model of water vapour and superficial moisture flow in a single capillary is presented taking into account the phenomenon of water vapour adsorption on the capillary walls. Basing on the condition that the capillary pressure gradient is constant the expression, describing a distribution of thickness of liquid film in the capillary, is derived.