

WPLYW IZOTERM ADSORPCJI SOLI NA JEJ WYTRĄCANIE SIĘ PODCZAS WYSYCHANIA MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

KONIORCZYK Marcin ¹

JIŘÍČKOVÁ Milena ²

PAVLÍK Zbyšek ³

ČERNÝ Robert ⁴

GAWIN Dariusz ⁵

^{1,5} Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych, Politechnika Łódzka

^{2,3,4} Katedra Mechaniki Konstrukcji, Czeski Uniwersytet Techniczny w Pradze

EFFECT OF THE BINDING ISOTHERMS OF A SALT ON ITS' PRECIPITATION DURING DRYING OF BUILDING MATERIALS

In this paper some experimental results concerning the chloride binding isotherms in several building materials are presented. These data were used in numerical analysis of salt precipitation in a building wall during its' drying in ambient with constant relative humidity and temperature. The simulations were performed for three different types of the isotherms by means of the recently developed computer code HMTRA-SALT, based on the mathematical model of coupled heat, moisture and salt flow in porous building materials, considering both diffusive and dispersive mechanisms of salt transport. The results of the simulations show that the shape of the salt binding isotherms has a very important effect on the precipitated salt content profiles, especially in a surface layer.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań izoterm adsorpcji jonów chlorkowych w wybranych materiałach budowlanych. Dane te zostały wykorzystane w numerycznej analizie procesu wytrącania się soli podczas wysychania przegrody budowlanej w warunkach stałej wilgotności względnej i temperatury powietrza. Symulacje komputerowe wykonano za pomocą opracowanego ostatnio programu HMTRA-SALT, bazującego na modelu matematycznym sprzężonego transportu ciepła, wilgoci i soli w porowatych materiałach budowlanych, uwzględniającego zarówno dyfuzyjny, jak i dyspersyjny mechanizm transportu soli. Wyniki symulacji pokazują, że kształt izoterm sorpcji soli ma bardzo duży wpływ na profile koncentracji wytrąconej soli, zwłaszcza w warstwie przypowierzchniowej przegrody.

1. WSTĘP

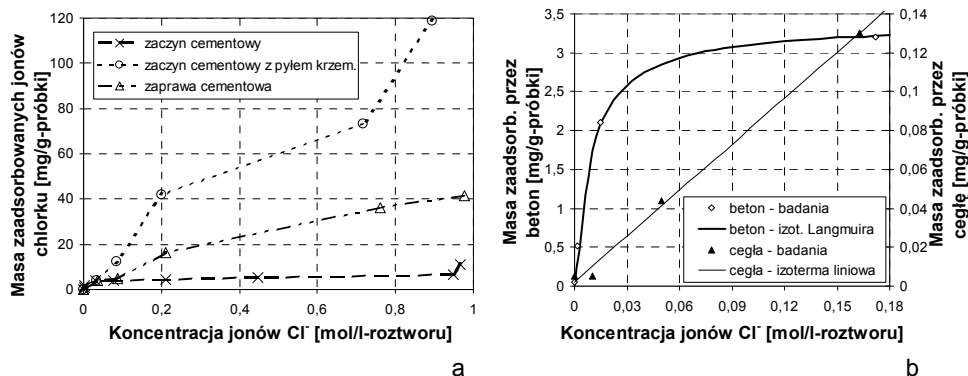
W ostatnim okresie obserwuje się rosnące zainteresowanie problematyką związaną z trwałością materiałów i przegród budowlanych, zwłaszcza w obiektach zabytkowych oraz betonowych, poddanych oddziaływaniu zmiennych warunków klimatu zewnętrznego. Istotnymi elementami badań z tej tematyki jest modelowanie sprzężonych zjawisk cieplno-wilgotnościowych z uwzględnieniem transportu soli, [1-3], oraz badania doświadczalne mające na celu wyznaczenie parametrów i funkcji materiałowych tych modeli, a także analizę ilościową procesów transportu masy, [3-8], zwłaszcza przy wykorzystaniu nowoczesnych

technik pomiarowych, np. bazujących na zjawisku jądrowego rezonansu magnetycznego [4-6].

Na Wydziale Inżynierii Lądowej Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze od wielu lat prowadzone są zaawansowane badania eksperymentalne dotyczące zjawisk ciepłno-wilgotnościowych w materiałach budowlanych, ostatnio także z uwzględnieniem wpływu soli na te procesy, [7,8]. W Katedrze Fizyki Budowli Politechniki Łódzkiej od kilkunastu lat rozwijane są modele matematyczne procesów transportu masy i energii w porowatych materiałach budowlanych, czego efektem było m. in. opracowanie programów komputerowych CHEAMOT [9] i HMTRA [10,11], a ostatnio także HMTRA-SALT [2,3], który uwzględnia transport soli i jej wpływ na przebieg zjawisk higro-termicznych. W niniejszej pracy przedstawiono pierwsze wyniki projektu bilateralnej współpracy naukowej między wymienionymi placówkami badawczymi, zatytułowanego „Theoretical and experimental analysis of salt transport phenomena in building materials”. Obejmuje ona wyniki doświadczalnych badań izoterm adsorpcji chlorków przez szkielet różnych materiałów budowlanych oraz numeryczną analizę wpływu tych izoterm na rozkład soli wytrąconej w przypowierzchniowych warstwach wysychających przegród budowlanych. Pokazano, że kształt izoterm adsorpcji ma decydujący wpływ na możliwość wystąpienia wykwitów soli na powierzchni przegrody lub jej wytrącanie się w stosunkowo cienkiej strefie w jej pobliżu, co może prowadzić do mechanicznej degradacji tej warstwy wskutek ciśnienia krystalizacji.

2. BADANIA IZOTERM ADSORPCJI CHLORKU SODU

Badania adsorpcji chlorku sodu wykonano w Laboratorium Katedry Mechaniki Konstrukcji Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze. Niewielkie próbki materiałów umieszczano w wodnych roztworach soli NaCl o różnych jej stężeniach (tj. o różnej koncentracji anionów Cl^-) i stałej temperaturze, a następnie metodami chemicznymi określano masę zaadsorbowanych jonów chlorkowych. Wyniki badań w szerokim zakresie koncentracji jonów (do 1 mola/litr) dla trzech różnych materiałów na bazie cementu: dwóch zaczynów cementowych, zwykłego ($w/c=0.34$) i z dodatkiem mikro-krzemionki ($w/c=0.31$), oraz zwykłej zaprawy cementowej ($w/c=0.35$), wykonanych z dodatkami uplastyczniającymi i opóźniającymi hydratację, pokazano na Rys. 1a. Jak widać, badane zaczyny adsorbowały znacznie więcej jonów chlorkowych niż zaprawa cementowa, dla której izoterma adsorpcji ma kształt zbliżony do klasycznej izotermi Langmuira [12]. Dla zaczynów cementowych kształt izotermi nie ma jednoznacznego charakteru, jednak z pewnym przybliżeniem można traktować ją jako izotermę Freundlicha [12], tj. opisaną zależnością potęgową: dla zaczynu bez domieszki mikro-krzemionki wykładnik potęgowy $n < 1$, zaś z tym dodatkiem $n > 1$. Na Rys. 1b pokazano wyniki badań dla betonu klasy C90 ($w/c/k=1/3/12$) oraz cegły ceramicznej w zakresie koncentracji jonów do ok. 0.18 mola/l. W tym przypadku izoterma dla cegły ma wyraźnie liniowy charakter, zaś dla betonu – kształt izotermi Langmuira [12].



Rys.1. Wyniki badań adsorpcji jonów chlorkowych w różnych materiałach budowlanych: a) w zaprawie i zaczynach cementowych, b) w cegle ceramicznej i betonie klasy C90.
 Fig.1. The chloride binding isotherms for different building materials: a) cement mortar and cement pastes: without and with micro-silica, b) ceramic brick and C-90 concrete.

3. OBLICZENIA NUMERYCZNE

Przedstawione w poprzedniej części badania wskazują, że izotermy adsorpcji chlorku sodu przez porowate materiały budowlane mogą mieć zróżnicowany kształt. Poniżej przeanalizowano jego wpływ na rozkład soli wytrącającej się w przypowierzchniowej strefie betonowej przegrody budowlanej o grubości 30 cm, wysychającej w warunkach stałej temperatury $T=20^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej $\varphi=40\%$. W tym celu wykonano symulacje komputerowe tego procesu za pomocą programu komputerowego HMTRA-SALT [2,3], który oparty jest na modelu matematycznym zjawisk ciepło-wilgotnościowych i transportu soli w porowatych materiałach budowlanych [2,3], będącym rozszerzeniem modelu [11] na przypadek ośrodka zawierającego wodny roztwór soli, która może podlegać krystalizacji w jego porach. Aby analizy uwzględniały jedynie wpływ kształtu izoterm adsorpcji, obliczenia wykonano dla tego samego zestawu danych materiałowych betonu, ale dla trzech wariantów krzywej opisującej stan równowagi termodynamicznej między solą rozpuszczoną w roztworze o stężeniu ω i wytrąconą w porach (opisaną przez stopień nasycenia porów - S_p):

1. izotermy liniowej:

$$S_p = 0.24 \cdot S_w \omega_{wzgl}, \quad (1)$$

2. izotermy Langmuira:

$$S_p = 0.1 \cdot S_w \frac{50\omega}{1 + 50\omega}, \quad (2)$$

3. izotermy Freundlicha (tj. typu potęgowego, $n=4$):

$$S_p = 0.468 \cdot S_w \omega_{wzgl}^4, \quad (3)$$

gdzie S_w jest stopniem wypełnienia porów cieczą, $\omega_{wzgl} = \omega / \omega_{max}$, zaś ω_{max} oznacza mak-

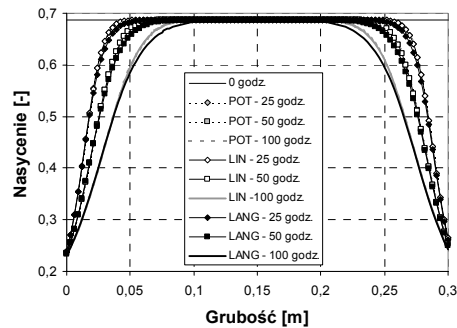
symalne stężenie soli w roztworze o danej temperaturze. Pierwszy przypadek odpowiada izotermie adsorpcji soli dla cegły betonowej (Rys. 3b), drugi dla betonu (Rys. 4b), zaś parametry izotermi typu potęgowego zostały tak dobrane, aby przy stężeniu roztworu $\omega = 0.18$ kg/kg, ilość wytrąconej soli była taka sama jak dla przypadku izotermi liniowej.

W obliczeniach przyjęto następujące właściwości betonu: gęstość $\rho^s = 2200$ kg/m³, porowatość $n = 12.2\%$, wsp. przepuszczalności właściwej $k = 3.0 \cdot 10^{-21}$ m², charakterystyczna długość dyspersji $\alpha_L = 0.0018$ m, wsp. dyfuzji molekularnej soli $D^{mol} = 10^{-9}$ m/s.

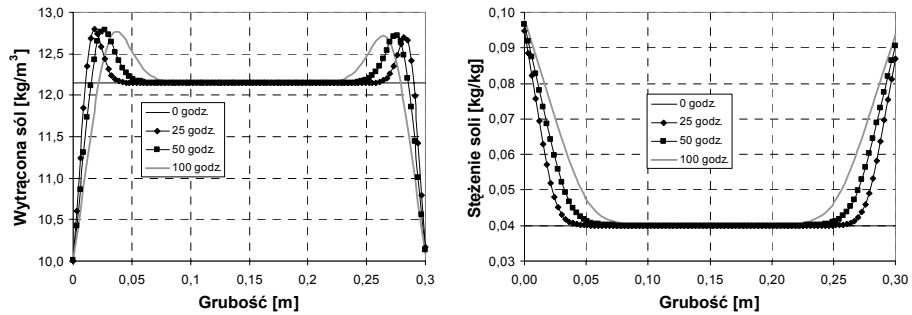
Założono, że izoterma sorpcji wilgoci przez beton dana jest następującym wzorem [13]:

$$p^c(S_w) = a(S_w^{-b} - 1)^{1-1/b} \quad (4)$$

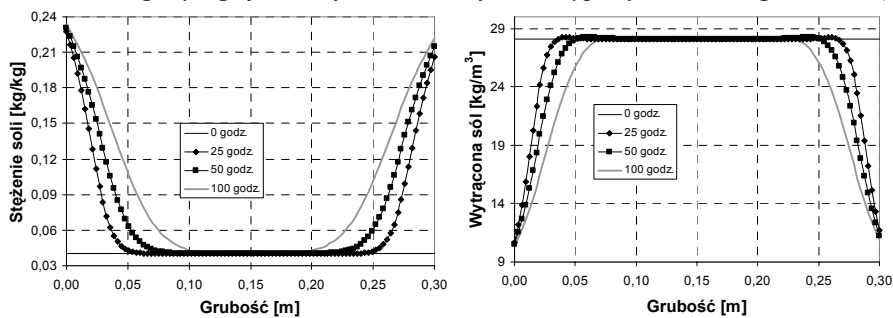
gdzie p^c jest ciśnieniem kapilarnym, zaś stałe materiałowe $a = 18.6237$ MPa, $b = 2.2748$. Analizowany problem rozwiązywano jako zadanie jednowymiarowe. Przegroda początkowo znajdowała się w równowadze termodynamicznej z otaczającym powietrzem o wilgotności względnej $\varphi = 85\%$, co odpowiadało stopniowi nasycenia porów cieczą $S_w \cong 0.688$. Stężenie rozpuszczonej soli początkowo było równe w całej przegrodzie i wynosiło $\omega = 4\%$. Na powierzchniach przegrody przyjęto konwekcyjne warunki wymiany masy ze współczynnikami: $\beta_s = 0.008$ m/s i $\beta_s = 0.023$ m/s. Przegrodę modelowano za pomocą 100 jednakowych, ośmiowęzłowych izoparametrycznych elementów skończonych. Podczas obliczeń, dotyczących początkowych 100 godzin wysychania, stosowano stały krok czasowy $\Delta t = 10$ s. Wyniki obliczeń przedstawiono graficznie na Rysunkach 2-5. Jak widać na Rys. 2, kształt izoterm adsorpcji soli w bardzo niewielkim tylko stopniu wpływa na rozkład wilgoci i przebieg procesu wysychania analizowanej przegrody, który jest nieco wolniejszy dla przypadku izotermi Langmuira, zaś dla izoterm liniowej i Freundlicha jest bardzo podobny. W pobliżu wysychających powierzchni, wskutek odparowywania wody, stężenie soli w roztworze wzrasta, przy czym jego profile mają podobny kształt, niezależnie od typu izoterm adsorpcji, choć wartości maksymalnego stężenia soli, występującego przy powierzchniach przegrody, są różne, Rys. 3a, 4a, 5a. Bardzo wyraźne różnice, nie tylko typu ilościowego, można natomiast zaobserwować dla rozwiązania dotyczącego koncentracji soli wytrącającej się w strefie przypowierzchniowej przegrody. W przypadku izotermi liniowej, Rys. 3b, najwyższa koncentracja wytrąconej soli występuje ok. 2 - 3.5 cm od wysychającej powierzchni, przy czym widoczna jest wyraźna strefa o podwyższonej, w stosunku do początkowej, jej zawartości. W przypadku izotermi Langmuira, Rys. 4b, nie obserwuje się strefy o wyższej od początkowej zawartości soli, mimo najwyższego, spośród analizowanych przypadków, stężenia roztworu, Rys. 4a. Wynika to z kształtu izotermi Langmuira, która asymptotycznie dąży do pewnej stałej wartości przy wzrastającym stężeniu roztworu soli. W przypadku analizowanej izotermi Freundlicha ($n=4$) widoczny jest wyraźny, kilkukrotny wzrost koncentracji wytrąconej soli w przypowierzchniowej strefie przegrody, co może być spowodowane stosunkowo wysokim wykładnikiem ($n=4$), który nie odpowiada żadnemu z rozważanych materiałów budowlanych (masa wytrąconej soli jest znacznie niższa od pozostałych przypadków). Rozwiązanie to należy traktować raczej jako pewien przypadek graniczny, wskazujący na ogólną prawidłowość w rozwoju analizowanego zjawiska dla tego kształtu izotermi adsorpcji.



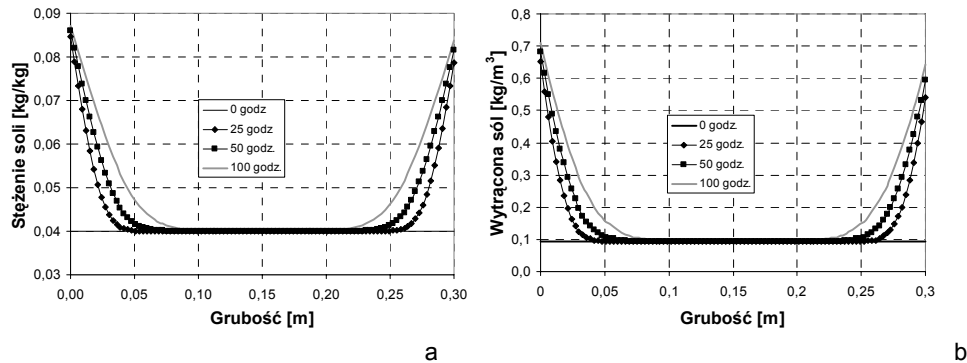
Rys. 2. Zmiany profilu nasylenia porów cieczą dla trzech analizowanych wariantów izoterm adsorpcji soli: LIN – liniowej (1), LANG – Langmuira (2) i POT – Freundlicha (3).
 Fig. 2. Changes of moisture saturation profiles for the three analysed types of chloride binding isotherms: LIN – linear (1), LANG – Langmuir's (2), POT – Freundlich's (3).



Rys. 3. Zmiany profili: a) stężenia rozpuszczonej soli, b) koncentracji wytrączonej soli, podczas wysychania przegrody dla liniowej izoterm adsorpcji soli (1).
 Fig. 3. Changes of profiles of: a) salt solution concentration, b) precipitated salt concentration, during drying of a wall for the case of linear type of salt binding isotherm (1).



Rys. 4. Zmiany profili: a) stężenia rozpuszczonej soli, b) koncentracji wytrączonej soli, podczas wysychania przegrody dla izoterm adsorpcji soli Langmuira opisanej wzorem (2).
 Fig. 4. Changes of profiles of: a) salt solution concentration, b) precipitated salt concentration, during drying of a wall for Langmuir's type of salt binding isotherm (2).



Rys. 5. Zmiany profili: a) stężenia rozpuszczonej soli, b) koncentracji wytrąconej soli, podczas wysychania przegrody dla izoterm adsorpcji soli Freundlicha opisanej wzorem (3).
 Fig. 5. Changes of profiles of: a) salt solution concentration, b) precipitated salt concentration, during drying of a wall for Freundlich's type of salt binding isotherm (3)

O kształcie profili koncentracji wytrąconej soli podczas wysychania, poza izotermą adsorpcji, decydują także procesy transportu masy soli wskutek adwekcji i dyspersji (ku powierzchni wysychającego elementu) oraz dyfuzji (od powierzchni ku wnętrzu), które są zależne od własności konkretnego materiału: przepuszczalności właściwej, długości charakterystycznej dyspersji czy współczynnika dyfuzji jonów soli, [2,3]. Dlatego też, w celu prognozowania procesów krystalizacji soli i wywołanej nią destrukcji, należy każdorazowo wykonać pełną symulację numeryczną przy wykorzystaniu pełnego zestawu danych materiałowych.

Przedstawiona analiza, poza przypadkiem izotermi liniowej, charakteryzującej beton (tj. materiał, którego parametry były użyte w przeprowadzonych symulacjach komputerowych), ma charakter jakościowy i poznawczy. Pozwala ona jednak na wyciągnięcie pewnych wniosków praktycznych, pozwalających na prognozowanie niebezpieczeństwa destrukcji warstwy wierzchniej przegród budowlanych wskutek krystalizacji soli. Widać bowiem wyraźnie, że w przypadku materiałów budowlanych, dla których obserwuje się szybszy od liniowego przyrost masy wytrąconej soli przy rosnącym stężeniu jej roztworu, podczas wysychania wykonanych z nich przegród budowlanych, należy spodziewać się przyrostu masy (i objętości) wykrystalizowanej soli, co może być przyczyną destrukcji ich warstwy przypowierzchniowej.

5. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione wyniki badań doświadczalnych i analiz numerycznych, dotyczące wytrącania się soli w materiałach budowlanych, pozwalają na sformułowanie następujących uwag i wniosków:

1. Zjawisko wytrącania się soli w porach materiałów można scharakteryzować ilościowo za pomocą izoterm adsorpcji, które są niezbędne przy obliczeniach numerycznych dotyczących wpływu soli na zjawiska ciepłno-wilgotnościowe i wywołaną nimi destrukcję materiałów budowlanych, zwłaszcza w strefie przypowierzchniowej.

2. Izotermy adsorpcji soli przez materiały budowlane mogą mieć różny kształt, który w przybliżeniu można opisać za pomocą izoterm Langmuira lub Freundlicha (o wykładniku potęgowym zbliżonym do jedności).
3. W przypadku izoterm Langmuira, podczas wysychania materiału zawierającego w porach roztwór soli, można oczekiwać, że nie wystąpi wzrost koncentracji wytrąconej soli przy powierzchni przegrody budowlanej. Natomiast w przypadku izoterm Freundlicha, zwłaszcza o wartościach wykładnika potęgi wyższych od jedności, można spodziewać się wyraźnego wzrostu zawartości soli w strefie przypowierzchniowej, co może spowodować degradację mechaniczną materiału.
4. Prognozowanie procesów krystalizacji soli i wywołanej nią destrukcji materiałów przegród budowlanych powinno być wykonywane przy wykorzystaniu pełnego zestawu danych materiałowych, gdyż dla tych samych izoterm adsorpcji soli, ale różniących się charakterystykami właściwości transportowych, można uzyskać odmienne profile koncentracji wytrąconej soli.

LITERATURA

- [1] GRUNEWALD J., *Diffusiver und konvektiver Stoff und Energietransport in kapillarporösen Baustoffen* (dissertation), Dresdener Universität, Dresden, 1997.
- [2] KONIORCZYK M., GAWIN D., Model zjawisk ciepłno-wilgotnościowych i transportu soli w materiałach budowlanych, *Mat. L Konf. Nauk. KILiW PAN i KN PZITB "Krynica '2004"*, t.4, 85-92, Krynica, 2004.
- [3] KONIORCZYK M., *Sprężone procesy transportu soli, wilgoci i energii w porowatych materiałach budowlanych* (praca doktorska), Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź, 2005.
- [4] RIJNIERS L.A., HUIJINK H.P., PEL L., KOPINGA K., Salt cristalization in porous materials and its implications for stone decay, *Proc. Int. Conf. EUROMAT-2003, Symp.P2 – Materials and Conservation of Cultural Heritage* (CD), 1-6, EPFL, Lausanne, 2002.
- [5] RIJNIERS L.A., HUIJINK H.P., PEL L., KOPINGA K., Ion transport and cristallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance, *Applied Physics Letters*, Vol.81 (15), 2893-2895, 2002.
- [6] RUCKER P., KRUS M., HOLM A., Einsatz einer kombinierten Massmethode zur Untersuchung von Saltztransportvorgaengen, *Bauphysik*, Vol.25(5), 296-302, 2003.
- [7] ČERNÝ R., PAVLÍK Z., ROVNANIKOVA P., Experimental analysis of coupled water and chloride transport in cement mortar, *Cement and Concrete composites* Vol. 26, 705-715, 2004.
- [8] JIŘÍČKOVÁ M., ČERNÝ R., Chloride Binding Isotherms of Different Types of Building Materials, *Proc. CIB W40 Meeting*, Vol. 1, 8.1-8.10, Glasgow, Glasgow Caledonian University, 2004.
- [9] GAWIN D., A numerical solution of coupled heat and moisture transfer problems with phase changes in porous building materials, *Archives Civil Engng*, Vol. 39 (4), 393-412, 1993.
- [10] GAWIN D., BAGGIO P., SCHREFLER B.A., Modelling heat and moisture transfer in deformable porous building materials, *Arch. Civil Engng*, Vol. 42, 325-349, 1996.

- [11] GAWIN D., *Modelowanie sprzężonych zjawisk cieplno-wilgotnościowych w materiałach i elementach budowlanych*, Zeszyty Naukowe Nr 853, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.
- [12] OŚCIK J., *Adsorpcja*, Wyd. 3, PWN, Warszawa, 1983.
- [13] BAROGHEL-BOUNY V, MAINGUY M, LASSABATERE T, COUSSY O., Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1225-1238, 1999.

Powyzsza praca zostala wykonana w ramach finansowanego przez Ministerstwo Edukacji Republiki Czeskiej projektu KONTAKT Nr. PL-51 oraz finansowanego przez Komitet Badań Naukowych polsko – czeskiego projektu Nr. 20/2004/CZ „Theoretical and experimental analysis of salt transport phenomena in building materials”.



Dr inż. Marcin Koniorczyk, pracownik Katedry Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych Politechniki Łódzkiej.
Tematyka zainteresowań: modelowanie i komputerowa symulacja procesów transportu masy i energii w ośrodkach porowatych, zastosowania informatyki w inżynierii budowlanej.
m_koniorczyk@o2.pl



Dr inż. Milena Jiříčková, wykładowca w Katedrze Mechaniki Konstrukcji Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze.
Tematyka zainteresowań: eksperymentalna analiza procesów transportowych w materiałach budowlanych.
milena.jirickova@fsv.cvut.cz



Dr inż. Zbyšek Pavlík, wykładowca w Katedrze Mechaniki Konstrukcji Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze.
Tematyka zainteresowań: eksperymentalna analiza procesów transportowych w materiałach budowlanych.
zbysek.pavlik@fsv.cvut.cz



Prof. dr hab. inż. Robert Černý, profesor w Katedrze Mechaniki Konstrukcji Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze.
Tematyka zainteresowań: teoretyczna i eksperymentalna analiza procesów transportowych w materiałach budowlanych.
cernyr@fsv.cvut.cz



Dr hab. inż. Dariusz Gawin, profesor w Katedrze Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych Politechniki Łódzkiej.
Tematyka zainteresowań: modelowanie procesów wymiany masy i energii w budynku, higro-termochemo-mechanika i trwałość materiałów budowlanych.
gawindar@p.lodz.pl