

Krzysztof KUPIEC¹, Katarzyna STYSZKO²

e-mail: kkupiec@chemia.pk.edu.pl

¹ Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków² Wydział Energetyki i Paliw, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków**Badanie szybkości ługowania biocydów z porowatych materiałów budowlanych****Wprowadzenie**

Wzrost mikroorganizmów na różnych powierzchniach wystawionych na działanie zmieniających się warunków atmosferycznych jak np. farby, tynki, powłoki ochronne, pokrycia dachowe, kadłuby statków jest częstym problemem. Do walki z tymi mikroorganizmami używa się biocydów, czyli substancji chemicznych, które niszczą je lub hamują ich wzrost. Związki te muszą być obecne w filmie na powierzchni materiału, aby zapewnić jego ochronę.

Organicznie modyfikowane tynki zawierają węglan wapnia, piasek oraz organiczną substancję wiążącą w postaci akrylanów i silikonów, a także inne dodatki. Środki biobójcze są zazwyczaj dodawane jako dyspersja cząstek stałych lub emulsja, zwykle w ilości 0,05÷0,2% mas. Współczesne chemiczne, biobójcze substancje czynne mają szerokie spektrum działania i mogą mieć szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka. Zapobieganie rozwojowi mikroorganizmów za pomocą biocydów ma tę niedogodność, że ich uwalnianie często jest niekontrolowane, powodując nadmierną emisję do środowiska. Biocydy mogą być wymywane z chronionych powierzchni przez wodę deszczową, która często jest bezpośrednio (z wyłączeniem oczyszczalni ścieków) odprowadzana do gleby i wód powierzchniowych. Odpowiednie przepisy mają zagwarantować bezpieczeństwo i ochronę przed niekontrolowaną produkcją i stosowaniem środków biobójczych.

W literaturze znane są opracowania z zakresu modelowania procesu ługowania biocydów z powierzchni tynków [Wittmer i in., 2011; Wangler i in., 2012; Schoknecht i in., 2013; Styszko i in., 2014; Erich i Baukh, 2016]. Styszko i Kupiec [2016] opracowali model cyklicznego ługowania, w którym uwzględniono istnienie naprzemiennych okresów kontaktowania powierzchni tynku z wodą oraz z powietrzem.

Celem niniejszej pracy jest omówienie zagadnień modelowania procesu ługowania biocydów z tynków oraz sposobu wyznaczania współczynników dyfuzji na podstawie wyników badań laboratoryjnych. Ponadto przedstawiono wyniki obliczeń symulacyjnych cyklicznego ługowania biocydów.

Cykliczne ługowanie składnika z porowatego ciała stałego

W pracy wykorzystano opublikowane wcześniej wyniki badań doświadczalnych [Styszko i Kupiec, 2016]. Poniżej przedstawiono zasadę pomiaru będącą podstawą do opracowania modelu matematycznego, a szczegółowy sposób przeprowadzania pomiarów zawarty jest w cytowanej pracy.

Metodyka badawcza. W badaniach używano komercyjnie dostępnych tynków zawierających dwa rodzaje spoiw organicznych: akrylowe (10%) lub silikonowe (15%). Do tynków dodawano mieszaninę następujących biocydów: *isoproturon* (IP), *diuron* (DR) oraz *cybutryn* (IRG). Próbkę umieszczano na dnie naczynka pomiarowego i kontaktowano z wodą o objętości 1 cm³. Faza ciepla (woda) podczas kontaktowania z górną powierzchnią fazy stałej była mieszana (przez wytrząsanie). Ługowanie było prowadzone wielokrotnie, a po określonym czasie ekstrakt (roztwór wodny) był usuwany z naczynia. Kolejne ługowania prowadzono przez 3, 5, 10, 15, 30 i 60 sekund. Po usunięciu wody próbka pozostawała w zamkniętym naczyniu. Po upływie 24 godzin do fazy stałej dozowano kolejną porcję wody i kontynuowano ługowanie. Oznaczano zawartości biocydu w fazie ciekłej w kolejnych otrzymywanych ekstraktach. Do

oznaczeń wykorzystywano chromatograf cieczowy sprzężony ze spektrometrem masowym. Zawartość biocydu w fazie stałej wyznaczano na podstawie bilansu masowego.

Model matematyczny. Porowate ciało stałe potraktowano w modelu matematycznym procesu jako płytę nieskończoną, izolowaną z jednej strony. Zarówno w trakcie ługowania składnika, jak również podczas wyrównywania stężeń w porach ciała stałego zachodziła nieustalona dyfuzja składnika w kierunku powierzchni międzyfazowej.

Równowagę procesu opisano równaniem liniowym:

$$q^* = K_d C \quad (1)$$

gdzie:

C – stężenie składnika w fazie ciekłej wyrażone przez stosunek masy składnika do objętości roztworu, [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]

K_d – współczynnik równowagi (podziału)

q – Stężenie składnika w ciele stałym wyrażone przez stosunek masy składnika do masy ciała stałego, [$\mu\text{g}/\text{g}$]

Równanie dyfuzji w płycie nieskończonej ma postać:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \quad (2)$$

gdzie: D_s – efektywny współczynnik dyfuzji odniesiony do stężeń składnika w fazie stałej.

Warunek początkowy dla fazy ciekłej dla etapu ługowania wynika z kontaktu z czystą wodą, natomiast warunek dla fazy stałej jest określony przez rozkład stężeń po zakończeniu poprzedzającego etapu wyrównywania stężeń. Na początku etapów wyrównywania stężeń rozkład stężenia składnika w fazie stałej jest taki sam jak po zakończeniu poprzedzającego etapu ługowania.

Warunek brzegowy dla dna naczynia we wszystkich etapach procesu jest konsekwencją nieprzepuszczalności składnika przez tę powierzchnię. Warunek brzegowy na powierzchni międzyfazowej ma różne postaci w poszczególnych etapach procesu. Dla etapu ługowania na powierzchni międzyfazowej istnieje stan równowagi z kontaktującą się fazą ciekłą, natomiast dla etapu wyrównywania stężeń powierzchnia międzyfazowa jest nieprzenikalna dla składnika.

Współczynniki dyfuzji poszczególnych biocydów w tynkach akrylowym i silikonowym wyznaczano na podstawie wyników pomiarów z zależności [Styszko i Kupiec, 2016]:

$$D_s = \frac{s^2}{t} \left[\alpha \cdot \operatorname{erfc}^{-1} \left(1 - \frac{1 - \bar{q}/q_{\text{init}}}{\alpha} \right) \right]^2 \quad (3)$$

przy czym erfc^{-1} jest funkcją odwrotną do funkcji erfc zdefiniowanej jako [Crank, 1956]:

$$\operatorname{erfc}(\zeta) = \exp(\zeta^2) \cdot \operatorname{erfc}(\zeta) \quad (4)$$

gdzie:

m_s – masa ciała stałego

\bar{q} – uśrednione po objętości stężenie składnika w fazie stałej,

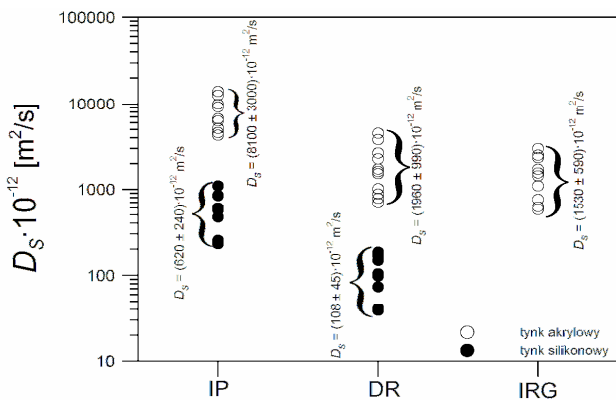
V – objętość fazy ciekłej.

Natomiast parametr α jest określony jako:

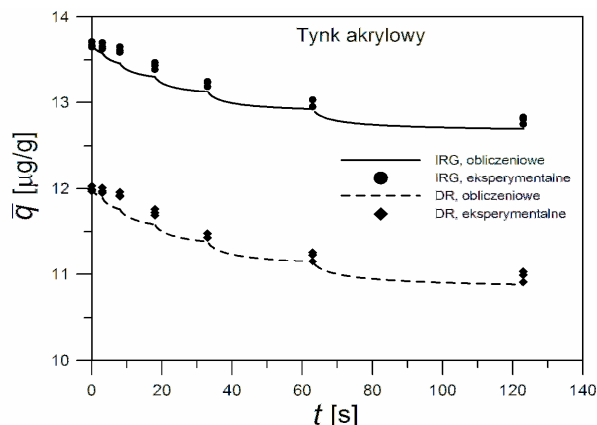
$$\alpha = V/(m_s K_d) \quad (5)$$

Wyniki i dyskusja

Wartości wyznaczonych współczynników dyfuzji przedstawiono na rys. 1. Współczynniki określono oddzielnie dla każdego pomiaru,



Rys. 1. Współczynniki dyfuzji biocydów w porach tynków wypełnionych fazą wodną



Rys. 3. Porównanie wyników obliczeń modelowych z wynikami doświadczalnymi.

a następnie wyznaczono wartości średnie i odchylenia standardowe dla każdej pary porowaty tynku-biocyd.

Wartości D_s wykazują dość duży rozrzut, ale pomimo to można zaobserwować pewne regularności. Dla wszystkich stosowanych biocydów współczynniki dyfuzji w porach są wyższe dla tynku akrylowego w porównaniu ze współczynnikami dla tynku silikonowego.

Obliczenia numeryczne. Współczynniki dyfuzji wyznaczano z zależności (3), słusznej dla jednorodnego stężenia składnika w fazie stałej na początku etapu ługowania. Dla etapów ługowania w drugim i następnym cyklach spełnienie tego założenia zależy od tego, czy osiągnięte zostało wyrównanie stężeń w trakcie przerwy między kolejnymi ługowaniami.

W celu sprawdzenia słuszności tego założenia przeprowadzono obliczenia numeryczne. Profile stężeń składnika po zakończonych etapach ługowania i wyrównywania stężeń w poszczególnych cyklach przedstawiono na rys. 2. Stężenia składnika w trakcie etapów ługowania są na znacznej części wysokości ciała stałego wyrównane; tylko w pobliżu powierzchni międzyfazowej stężenia ulegają zmianom osiągając minimalną wartość na tej powierzchni. Zatem w warunkach prowadzenia badań składnik nie był ługowany z głębszych warstw ciała stałego. Etap wyrównywania stężeń trwał znacznie dłużej niż etap ługowania, co pozwoliło w każdym badanym przypadku na całkowite wyrównywanie stężeń składnika w całej objętości ciała stałego.

Na rys. 3 przedstawiono porównanie czasowych przebiegów średnich stężeń składnika w ciele stałym otrzymanych z modelu numerycznego z przebiegami doświadczalnymi.

Oś pozioma przedstawia sumaryczny czas etapów ługowania w kolejnych cyklach procesu. Zgodność wartości obliczeniowych i doświadczalnych jest dobra. Przebiegi obliczeniowe odzwierciedla-

ją stopniowany sposób prowadzenia ługowania. Na początku poszczególnych etapów ługowania spadek stężenia był duży, co wynikało z dwóch powodów: z kontaktowania z czystą wodą oraz z wyrównanego stężenia w fazie stałej w poprzedzającym etapie. Obydwa czynniki wpływają na wzrost siły napędowej przenoszenia masy. Dla długich czasów trwania procesu linie mają coraz bardziej poziome przebiegi co jest spowodowane zbliżaniem się do stanów równowagi.

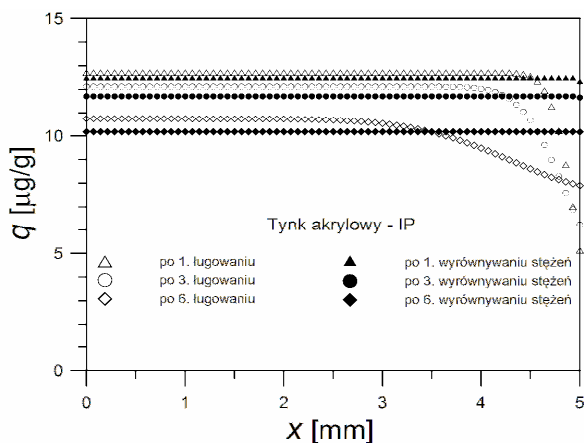
Podsumowanie i wnioski

Wyznaczono czasowe przebiegi średniego stężenia biocydów w obu rodzajach tynków. Stwierdzono zgodność przebiegów obliczeniowych z doświadczalnymi. Ponadto obliczeniowo wygenerowano profile stężeń składników po zakończonych etapach wyrównywania stężeń. We wszystkich przypadkach uzyskano całkowicie płaskie profile stężeń, co uzasadnia wykorzystywanie rozwiązania analitycznego (3) do wyznaczania współczynników dyfuzji.

Szybkość transportu składnika (biocydu) z fazy stałej do cieklej wyznaczona doświadczalnie, jak również obliczona na podstawie równań modelu, jest znacznie większa od szybkości ługowania występujących w warunkach rzeczywistych. Wynika to z warunków w jakich przeprowadzono doświadczenia. Podczas pomiarów ciało stałe było utrzymywane w warunkach praktycznie zapewniających całkowite wypełnienie porów fazą cieklą, natomiast w rzeczywistości pory znajdują się tylko okresowo w takim stanie.

LITERATURA

- Crank J., (1956). *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press Oxford, 42-61.
- Erich S.J.F., Baukh V., (2016). Modelling biocide release based on coating properties. *Prog. Org. Coatings*, 90 171-177. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.009
- Schoknecht U., Sommerfeld T., Borho N., Bagda E., (2013). Interlaboratory comparison for a laboratory leaching test procedure with facade coatings. *Prog. Org. Coatings*, 76, 351-359. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.10.001
- Styszko K., Bollmann U.E., Wangler T.P., Bester K., (2014). Desorption of biocides from renders modified with acrylate and silicone. *Chemosphere*, 95, 187-191. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.064
- Styszko K., Kupiec K., (2016). Determination of diffusion coefficients of biocides on their passage through organic resin-based renders. *Chemosphere*, 160, 273-279. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.06.077
- Wangler T.P., Zuleeg S., Vonbank R., Bester K., Boller M., Carmeliet J., Burkhardt M., (2012). Laboratory scale studies of biocide leaching from facade coatings. *Build. Env.*, 54, 168-173. DOI: 10.1016/j.buildenv.2012.02.021
- Wittmer I.K., Scheidegger R., Stamm C., Gujer W., Bader H-P., (2011). Modelling biocide leaching from facades. *Water Res.*, 45, 3453-3460. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.003



Rys. 2. Profile stężeń biocydów po zakończonych etapach ługowania i wyrównywania stężeń

Praca została sfinansowana w ramach działalności statutowej (11.11.210.374).