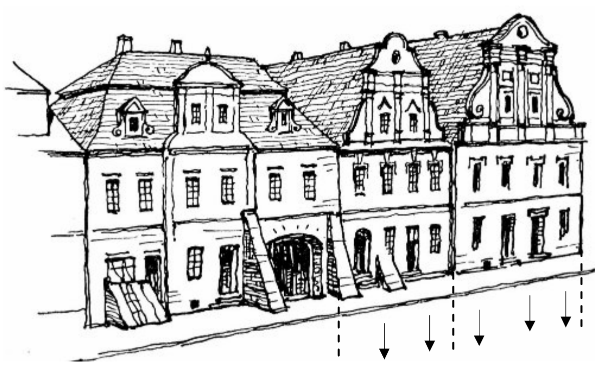
Rozdział IX
PROCES WYMYWANIA SKŁADNIKÓW Z WYPRAW ZABYTKÓW

Wymywanie składników zapraw, wypraw i sztukaterii z zewnętrznych elementów budowli zabytkowych jest podstawowym mechanizmem destrukcji powierzchniowych wypraw zabytków. Występuje on szczególnie często w starych zaprawach i tynkach przyziemia i jest on istotnym szczególnie na styku budowli z nasyconym gruntem. Najprostszym z fizycznych mechanizmów tego procesu destrukcji jest rozpuszczanie składników szkieletu w otoczeniu kapilar bez udziału reakcji chemicznych.

Podobnie przepływające w sieci kapilar roztwory cieczy powierzchniowo czynnych stosowane do oczyszczania powierzchni zabytkowych fasad prowadzą do podobnych zagadnień fizycznych. W tym drugim przypadku roztwór powinien rozpuścić powierzchowne zanieczyszczenie bez zniszczenia patyny pokrywającej powierzchnie zabytku.

Wyszczególnione przypadki prowadzą do podobnych zagadnień brzegowych. Będziemy je więc wspólnie opisywać równaniami przepływów cieczy w sieci kapilar.



Rys. 1. Kluczbork - kamieniczki rynkowe tzw. 12 Apostołów

Proces transportu wilgoci w murze posiada na ogół charakter dyfuzyjny. Jednak długotrwały proces wypłukiwania składników, szczególnie w spoinach muru prowadzi krańcowo do przepływu zbliżonego do filtracji. Taki przepływ świadczy o daleko posuniętej destrukcji, którą postrzegamy zewnętrznie jako wykwity na których wypływają roztwory soli wypłukiwanej z zapraw. Natomiast przepływy wilgoci w gruncie okalającym zabytek mają typowo filtracyjny charakter. Stąd też przepływy w otoczeniu zniszczonych murów przyziemia zabytku mają mieszany dyfuzyjno-filtracyjny charakter.

1. Wstęp

Analizowane będą dyfuzyjno-konwekcyjne przepływy cieczy i gazów w ośrodku porowatym modelującym wyprawę zabytku z możliwością analitycznego ujęcia procesu wymywania składników ze szkieletu. Problem ujmuje się równaniami teorii ośrodka wieloskładnikowego, w którym poszczególne składniki oddziaływują między sobą fizycznie. Przyjmuje się, że w strukturze szkieletu znajdują się składniki, które w trakcie zetknięcia z przepływającą cieczą mogą ulec wymyciu. Procesy tego typu występują często w elementach zabytków i jego podłożu (por. rys. 1 i 2), a także w ekologii. W pierwszym przypadku wymywanie składników z wyprawy jest typowym procesem destrukcji. Natomiast niepożądane rozpuszczanie składników toksycznych ze zdeponowanych na składowiskach odpadów przemysłowych i ich migracja w gruncie jest jednym z podstawowych zagrożeń ekologicznych z którymi się współcześnie spotykamy.

W naszym ujęciu problemu oba te zasadniczo różne zjawiska posiadają wspólny model, który zostanie w pracy zaprezentowany. Uzyskane w efekcie tych rozważań rozkłady stężeń wymywanego medium mogą być podstawą do prognozowania charakteru rozprzestrzeniania się stężeń składnika wypłukiwanego, a w dalszej kolejności do oceny zniszczenia czy stopnia zagrożenia ekologicznego. Właśnie możliwość szacowania stopnia zagrożeń destrukcyjnych muru jest jednym z istotnych oraz praktycznych rezultatów pracy. Wymaga ono jednak wykonania dodatkowych badań pozwalających na określenie stałych występujących w zadaniu, takich jak współczynniki dyfuzji i filtracji, które występują w tych procesach.

2. Model procesu

Porowaty materiał muru i gruntu będziemy opisywać równaniami mechaniki ośrodka wieloskładnikowego. Wyróżniać będziemy w nim następujące składniki:

- inertny wobec procesu szkielet o gęstości ρ^0,

- składnik wypłukiwany ze szkieletu o gęstości ρ^1,

- ciecz przepływająca w sieci kapilar o gęstości ρ^2,

- roztwór cieczy i wypłukiwanego składnika o gęstości ρ^3.

Będziemy dalej zakładali upraszczająco, że pierwsze dwa składniki mają identyczną prędkość, $\mathbf{v}^0 = \mathbf{v}^1 \approx 0$, zaś pozostałe posiadają różne prędkości komponencjalne $\mathbf{v}^2 \neq \mathbf{v}^3$.

Układ równań parcjalnych bilansów masy posiada następującą formę:

- *szkielet*

$$\frac{\partial \rho^0}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

- *składnik wypłukiwany*

$$\frac{\partial \rho^1}{\partial t} = \rho R^1$$

- *ciecz wypłukująca*

$$\frac{\partial \rho^2}{\partial t} + div(\rho^2 \mathbf{v}^2) = \rho R^2 \xrightarrow{c^2 = \rho^2/\rho} \rho \frac{dc^2}{dt} + div\,\mathbf{j}^2 = \rho R^2$$

- *roztwór*

$$\frac{\partial \rho^3}{\partial t} + div(\rho^3 \mathbf{v}^3) = \rho R^1 \xrightarrow{c^3 = \rho^3/\rho} \rho \frac{dc^3}{dt} + div\,\mathbf{j}^3 = \rho R^3$$

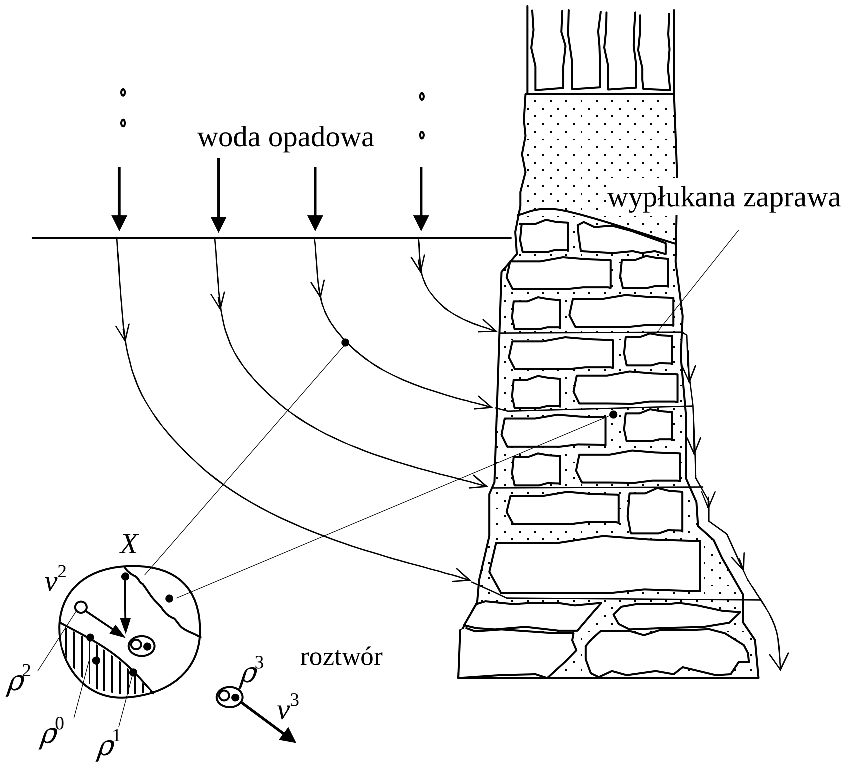
Po zsumowaniu parcjalnych bilansów otrzymamy

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \mathbf{w}) = 0 \tag{2}$$

gdzie

$$\begin{gathered} \rho = \rho^0 + \rho^1 + \rho^2 + \rho^3, \qquad \rho\mathbf{w} = \rho^2\mathbf{v}^2 + \rho^3\mathbf{v}^3, \qquad \mathbf{j}^2 = \rho^2\mathbf{u}^2, \\ \mathbf{j}^3 = \rho^{32}\mathbf{u}^3, \qquad \mathbf{v}^\alpha = \mathbf{w} + \mathbf{u}^\alpha, \qquad \rho R^1 + \rho R^2 + \rho R^3 = 0, \\ \rho R^3 = -(\rho R^1 + \rho R^2), \qquad \rho R^3 > 0, \qquad \alpha = 0,1,2,3 \end{gathered} \tag{3}$$

W równaniach powyższych symbolami $\rho = \sum_\alpha \rho^\alpha, \mathbf{v}^\alpha, \mathbf{u}^\alpha, \mathbf{w}, \mathbf{j}^\alpha = \rho^\alpha \mathbf{u}^\alpha, \rho R^\alpha$ oznaczono kolejno gęstość ośrodka, prędkość komponencjalną, dyfuzyjną i barycentryczną, strumień oraz źródło masy składnika.



Rys. 2. Filtracja wilgoci przez grunt i mury przyziemia

Po zsumowaniu parcjalnych bilansów masy uzyskamy

$$\rho\left(\frac{dc^2}{dt}+\frac{dc^3}{dt}\right)+\frac{\partial\rho^1}{\partial t}=div(\mathbf{j}^2+\mathbf{j}^3) \tag{4}$$

lub

$$\rho\left(\frac{\partial c^2}{\partial t}+\mathbf{v}^2 grad\, c^2+\frac{\partial c^3}{\partial t}+\mathbf{v}^3 grad\, c^3\right)+\frac{\partial\rho^1}{\partial t}=div(\mathbf{j}^2+\mathbf{j}^3) \tag{4'}$$

W dalszych rozważaniach należy sprecyzować równania fizyczne określające oba strumienie. W najprostszym przypadku strumienie te powinny zależeć od gradientów stężeń

$$\mathbf{j}^2 = \overline{D}^2 grad\, c^2, \qquad \mathbf{j}^3 = \overline{D}^2 grad\, c^3 \tag{5}$$

Ponadto należy określić współzależność między stężeniami cieczy wypłukującej c^2 a roztworu zawierającego ciecz oraz składnik wypłukiwany, tj. $c^2 = c^2(c^3)$ oraz $\rho^1 = \rho^1(c^3)$.

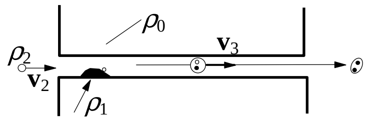
W wyniku znajomości podanych równań fizycznych możemy określić relacje

$$\dot{c}^2 = \frac{\partial c^2}{\partial c^3}\dot{c}^3 = k\dot{c}^3, \qquad \mathbf{j}^2 = -D^2 grad\, c^2 = -D^2 \frac{\partial c^2}{\partial c^3} grad\, c^3 \tag{6}$$

$$\dot{c}^2 = \frac{\partial \rho^1}{\partial c^3}\dot{c}^3 = l\dot{c}^3 \qquad \text{gdzie} \quad l = \frac{\partial \rho^1}{\partial c^3} \approx const. \tag{7}$$

a w dalszej kolejności równanie przepływu przyjmie postać

$$\rho\left(k\dot{c}^3 + \dot{c}^3 + (\mathbf{v}^2 k + \mathbf{v}^3) grad\, c^3\right) + l\dot{c}^3 = div\left[(-D^2 k - D^3) grad\, c^3\right] \tag{8}$$



Rys. 3. Schemat przepływu roztworu w kapilarze

Wprowadzając zmienne $m = \rho k + 1 + l$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}^3 + k\mathbf{v}^3$ oraz uśredniony współczynnik dyfuzji $D = D^2 k + D^3$ otrzymamy ostatecznie równanie ujmujące dyfuzyjne i konwekcyjne przepływy masy

$$m\dot{c}^3 + v\, grad\, c^3 = div(D\, grad\, c^3 \tag{9}$$

Równanie to opisuje dyfuzyjno-konwekcyjny transport masy w wyprawie z dodatkowym uwzględnieniem wypłukiwania składnika ze szkieletu. Względna prostota tego równania wynika z przyjęcia znajomości relacji łączących stężenie roztworu ze stężeniami składnika wypłukiwanego oraz cieczy wypłukującej.

3. Równania problemu wymywania

Równanie (9) wraz z zależnościami (6) i (7) opisują proces transportu i wypłukiwania we wnętrzu ośrodka. Warto przy tym zwrócić uwagę, że obszar migracji posiada zmienną granicę, co komplikuje rozważania.

W przypadku szczególnym rozważania można ograniczyć do przepływów cieczy i wypłukiwania w półprzestrzeni porowatej. Zadanie można wówczas sprowadzić do jednowymiarowego o zmiennej w czasie granicy $z= z\ (t)$. Równanie (9) opisywać będzie wtedy proces zachodzący w obszarze $0< z <z(t)$, przy czym na górnej powierzchni $z = 0$ określony jest warunek brzegowy dla dyfuzyjnego i konwekcyjnego strumienia masy, zaś na dolnym, zmiennym brzegu $z=z_0\ (t)$ występuje jedynie dyfuzyjny strumień.

Problem brzegowy odnoszący się do jednowymiarowego wymywania składnika z ośrodka porowatego opisuje układ równań

$$m\dot{c} + \mathbf{v}\frac{\partial c}{\partial z} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \qquad 0 < z < z_0(t) \tag{10}$$

$$-D\frac{\partial c}{\partial z} + \mathbf{v}c = \mathbf{v}c_0 \qquad \text{na} \quad z = 0 \tag{11}$$

$$D\frac{\partial c}{\partial z} = \varphi(z)\frac{d\,z_0}{dt} \qquad \text{na} \quad z = z_0(t) \tag{12}$$

W zależnościach tych współczynnik dyfuzji D, prędkość filtracji $\mathbf{v}$, porowatość m i stężenie c_0 na górnym brzegu są stałe. Natomiast z_0 (t) = $\mathbf{v}t/m$ – zasięg strefy wymywania, $c(t)$ – koncentracja i $\varphi(z)$ – początkowe stężenie składnika wypłukiwanego są zmienne.

Wprowadzimy teraz nowe zmienne $x = \dfrac{\mathbf{v}\,z}{D}$, $t' = \dfrac{\mathbf{v}^2 t}{mD}$

i $u(x,t') = [c(x,t) - c_0]\exp\left(\dfrac{t'}{4} - \dfrac{x}{2}\right)$ wówczas zadanie brzegowe (10)÷(12) przekształca się następująco (por.[ ])

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad 0 < x < t \tag{13}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}-\frac{1}{2}u=0 \qquad \text{na} \quad x=0 \tag{14}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}-\frac{1}{2}u=f(t)\exp\left[-t'/4\right] \qquad \text{na} \quad x-t'\,f(t)=\frac{1}{m}\varphi\left(\frac{dt'}{v}\right) \tag{15}$$

Zadanie brzegowe (13)÷(15) ma formę analogiczną jak problemy przewodności cieplnej o zmiennej granicy.

4. Całka zadania brzegowego

Równanie transportu (13) posiada jednoparametrową rodzinę rozwiązań (por.[2])

$$w(x,t,\alpha)=[A_{(\alpha)}\sin\alpha x+B_{(\alpha)}\cos\alpha x]\exp(-\alpha^2 t) \tag{16}$$

która dla $B_{(\alpha)}=2\alpha A_{(\alpha)}$ spełnia warunek brzegowy (14).

Rozwiązanie zadania przedstawimy w postaci

$$u(x,t)=\int_0^{\alpha} A_{(\alpha)}(\sin\alpha x+2\alpha\cos\alpha x)\exp(-\alpha^2 t)\,d\alpha \tag{17}$$

Funkcję $A_{(\alpha)}$ wyznaczymy spełniając drugi warunek brzegowy.

W wyniku zastosowania transformacji całkowych Laplace'a i przekształceń algebraicznych całka zadania brzegowego ma postać

$$u(x,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi t}}\int_0^{\alpha}\psi_{(s)}\left\{\left(\frac{s-x}{t}\right)+l\exp\left[\frac{(s-x)^2}{4t}\right]+\left(\frac{s+x}{t}-1\right)\exp\left[\frac{(s+x)^2}{4t}\right]\right\}ds \tag{18}$$

gdzie

$$\psi_{(s)}=\frac{1}{2}sh^{-1}\frac{s}{2}L_s^{-1}\left[\frac{1}{p}L(f)\right]$$

$$L_p(h)\equiv\int_0^{\alpha}e^{-ps}h_{(s)ds}, \qquad L_s^{-1}H\equiv\frac{1}{2\pi i}\int_{d-i\alpha}^{d+i\alpha}e^{ps}H(p)\,dp \tag{19}$$

Podany wzór pozwala określać rozkład zastępczego stężenia $u(x,t)$ wymywanego składnika a na jego podstawie rozkład poszukiwanego stężenia $c - c_0 = u\exp\left(+\frac{x}{2} - \frac{t'}{4}\right)$. Wynik ten udało się podać w formie zamkniętej, przydatnej do badania rozwiązań, porównywania z wynikami numerycznymi itp. Pewne trudności mogą wystąpić przy wyznaczaniu funkcji $\psi(s)$. Wyznaczymy ją przykładowo, kiedy $f = \exp(-\beta^2 t)$, $\beta = const$. Będzie

$$
\begin{aligned}
&L(f) = (p^2 + \beta^3 t)^{-1} \qquad && p^{-1}L(f) = \left[p(p^2 + \beta^2)\right]^{-1} \\
&L^{-1}\left[p^{-1}L(f)\right] = \frac{1-\cos\beta s}{\beta^2} \qquad && \psi(s) = \frac{1-\cos\beta s}{2\beta^2 sh(s/2)}
\end{aligned}
\tag{20}
$$

5. Wnioski

1. Zaprezentowano spójny model procesu wymywania składników z ciała porowatego, który odpowiada realnemu procesowi destrukcji ceramiki i kamienia używanego w budowlach zabytkowych.
2. Sformułowano zadanie brzegowe dotyczące procesu wymywania w półnieskończonej przestrzeni.
3. Podano w formie zamkniętej wyrażenie na stężenie migrującej w porach mieszaniny. Na podstawie tegoż rozwiązania można szacować stopień wypłukiwania składników z materiału kapilarno- porowatego, jakimi jest większość materiałów budowli zabytkowych.

Literatura

[1] KUBIK J.: Thermodiffusion flows in a solid with a dominant constituent, IfM 44, Ruhr-Uni, Bochum 1985

[2] PIENKOWSKIJ W. J.: K woprosy o matiematiczieskom modielirowanii prociessa rassolienia gruntow, PMTF, 5, 1975

[3] KAPRANOW JU. J: O niekotorych tocznych rieszieniach w zadaczach rassolienia gruntow, Izw. AN SSSR, MRZT, 1, 1972