

Buchwald, A.; Kaps, Ch.:

**Zur Diffusion des Ionenpaares Na^+ und SO_4^{2-} in wassergesättigten Ziegelmaterialien
– Modellexperimente zur Mauerwerksentsalzung^I**

veröffentlicht in:

GDCh-Monographie 15 (1999) 46-51

^I Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.

Zur Diffusion des Ionenpaares Na⁺ und SO₄²⁻ in wassergesättigten Ziegelmaterialien – Modellexperimente zur Mauerwerksentsalzung^{II}

Buchwald, A.; Kaps, Ch.

Bauhaus-Universität Weimar, Professur Bauchemie

Zusammenfassung

Für den speziellen Fall der Mauerwerksentsalzung unter Ausnutzung von Konzentrationsgradienten – wie Kompressenverfahren, Opferputze etc. – wurden an Ziegelmaterialien Modelluntersuchungen unter der Randbedingung der Wassersättigung durchgeführt. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten fand das Modell der „Unendlichen Platte“ Anwendung. Dieses zeigte sich geeignet, den Auslaugvorgang bis 85% des Anfangssalzgehaltes zu beschreiben. Für einen kommerziellen, extrudierten Ziegel mit einer offenen Porosität von 34 vol.-% wurde für das Ionenpaar Na⁺ und SO₄²⁻ ein Diffusionskoeffizient von $(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ in Extrusionsrichtung bestimmt. Senkrecht dazu weist das Ziegelmaterial einen um 40% geringeren Diffusionskoeffizienten auf.

Summary

For the special case of desalination of masonry, experiments using an concentration gradient were carried out on brick material under the condition of complete water saturation. The calculation of diffusion coefficient was done by using the diffusion model of “infinite sheet” which was suitable to describe the eluation process up to 85% of the initial salt content. The diffusion coefficient of the ion pair Na⁺ und SO₄²⁻ in a commercial, extruded brick of 34 vol.-% porosity were determined $(2,3 \pm 0,35) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ in direction of extrusion. Perpendicular to this direction, the examined diffusion coefficient shows a value which is 40% less than the other one.

^{II} Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.

1 Einleitung

Beträchtliche Schäden entstehen jedes Jahr durch die Zerstörung wertvoller Bausubstanz. Daran sind zu einem nicht unwesentlichen Anteil erhöhte Gehalte bauschädlicher Salze in den Baustoffen beteiligt. Wasser spielt in diesem Zusammenhang als Transportmedium sowohl beim Salzeintrag, der -anreicherung und -mobilisierung als auch bei der Schadwirkung eine entscheidende Rolle. Bei der Bauwerksinstandsetzung bedient man sich verschiedener Wirkprinzipien zur Reduzierung der Salzlasten, die in unterschiedlich ausgereiften Verfahren ihre Anwendung finden /1/. Für die Abschätzung der Applikationsdauer bzw. der entfernbaren Salzmenge sind Aussagen zur effektiven Diffusionsgeschwindigkeit von Salzionen in Mauerwerksbaustoffen notwendig. Aufgrund der Komplexität der Porenstruktur und der Vielzahl eingesetzter Bauwerkstoffe ist die Berechnung von Transportkoeffizienten auf der Grundlage von Porenstrukturdaten nur eingeschränkt möglich, so daß man auf die experimentelle Bestimmung effektiver Transportkoeffizienten am porösen Bauwerkstoff zurückgreift.

2 Durchgeführte Untersuchungen

2.1 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Das Modell der unendlichen Platte /2, 3, 4/ beschreibt die eindimensionale Diffusion in Normalenrichtung. Als Lösung der Diffusionsgleichung^{III}

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

erhält man unter Beachtung der Anfangs- und Randbedingungen^{III}:

$$\begin{aligned} c &= c_a \text{ für } 0 < x < h \text{ bei } t = 0 \\ c &= \text{constant für } x = 0 \text{ und } x = h \text{ bei } t > 0 \end{aligned} \quad (2)$$

für $c = f(x, t)$ eine Reihenentwicklung, graphisch dargestellt in Bild 1a. Die Normierung auf eine mittlere Konzentration c_m und die Transformation in relative Konzentrationen führt zu einem vereinfachten Zusammenhang $c_m = f(t)$. Das 1. Glied dieser vereinfachten Reihenentwicklung ergibt für hinreichend großes t folgende Näherung^{III}:

$$\frac{c_m - c_e}{c_a - c_e} \approx \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{h^2}\right) \text{ mit } c_m(t) = \int_0^h c(x, t) dx \quad (3)$$

Die relative Konzentration in der Platte $(c_m - c_e / c_a - c_e)$ ändert sich dabei mit der Zeit wie die der ausdiffundierten Ionen in der verdünnten Lösung $(c_m' - c_e' / c_a' - c_e')$.

^{III} Verwendete Formelzeichen :

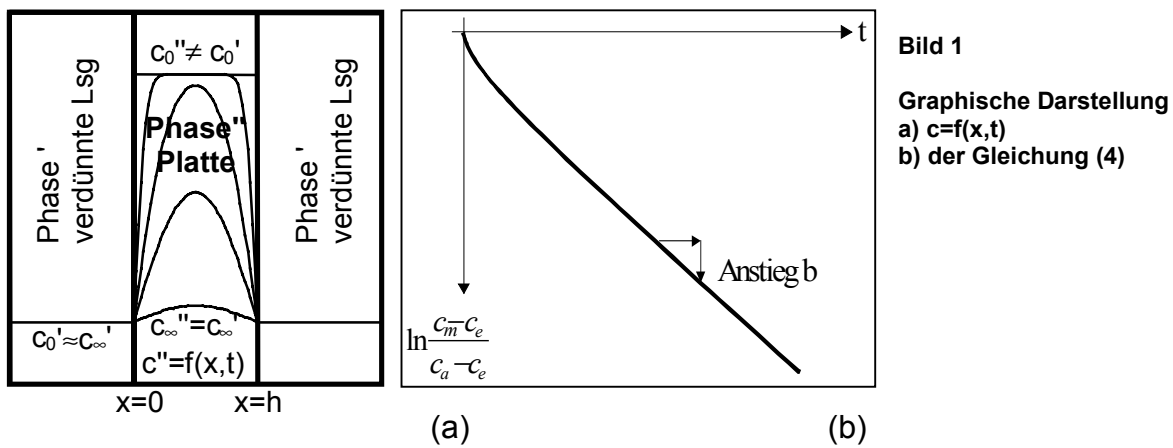
c_a	Ausgangskonzentration in der Platte	x	Ortskoordinate
c_e	Endkonzentration in der Platte	t	Zeit
c_m	Mittlere Konzentration der Platte	h	Höhe der Platte
D	Diffusionskoeffizient	v	Laufzahl

Durch Logarithmieren der Gleichung (3) erhält man für hinreichend großes t eine Geradengleichung^{III} der Form $y=a-b \cdot t$:

$$\ln \frac{c_m - c_e}{c_a - c_e} = a - b \cdot t; \quad b = \frac{\pi^2 D}{h^2} \quad (4)$$

Dieser Zusammenhang wird in Bild 1 (b) veranschaulicht. Aus dem Anstieg b, der wie beschrieben aus der gemessenen Ionenkonzentration $c_m'(t)$ ermittelt wurde, und der Höhe der Platte kann der Diffusionskoeffizient^{III} berechnet werden:

$$D = \frac{h^2 \cdot b}{\pi^2} \quad (5)$$



2.2 Materialien und Probenpräparation

In die Untersuchungen wurden zwei handelsübliche Vollziegelmaterialien einbezogen. Gegenüber Ziegel A, der vorzugsweise untersucht wurde, unterscheidet sich Ziegel B geringfügig bei der inneren Oberfläche, der Gasdurchlässigkeit, der chemischen Zusammensetzung^{IV} und dem Porenvolumen. Einige Werkstoffeigenschaften sind Tabelle 1 zusammengefasst. Die Gewinnung der Prüfkörper erfolgte durch Bohren von Bohrkernen sowohl in Extrusionsrichtung (||) als auch senkrecht dazu (⊥). Üblicherweise entspricht die Extrusionsrichtung der Normalen der Ziegelgrundfläche. Die Bohrkern wurden anschließend in 0,5 cm dicke Scheiben geschnitten. Nach Trocknung erfolgte die Penetration mit 1 molarer Na_2SO_4 -Lösung durch kapillares Saugen unter reduziertem Luftdruck.

IV Hauptbestandteile in M-% Oxide

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Ziegel A	59,4	15,7	6,6	6,9	4,6	2,8	1,2
Ziegel B	59,9	16,3	5,7	7,4	4,7	3,5	1,2

		Ziegel A	Ziegel B
Rohdichte	[g/cm ³]	1,78	1,80
Offene Porosität	[vol.-%]	34,3	32,9
Permeabilitätskoeffizient	[10 ⁻¹⁴ m ²]	1,9	3,3
Spezifische Oberfläche	[m ² /g]	0,99	1,54

Tabelle 1

Werkstoffeigenschaften der verwendeten Ziegelmaterialien

2.3 Durchführung der Diffusionsmessung

Die penetrierten Ziegelscheiben wurden in deionisiertes Wasser eingestellt und die mit der Zeit ansteigende Ionenkonzentration c_m' bestimmt. Simultan erfolgte die Messung der Leitfähigkeit und des pH-Wertes in der als Ionensenke wirkenden stark verdünnten Lösung. Die Stoffmengenbilanz wies nach 48 h einen Auslauggrad von mehr als 95% des Anfangssalzgehaltes nach. Der Diffusionskoeffizient wurde entsprechend Gleichung (4) und (5) bestimmt.

3 Ergebnisse

Bild 2 zeigt einen exemplarischen Kurvenverlauf der relativen Ionenkonzentrationen und Leitfähigkeit entsprechend Gleichung (4). Es ist ersichtlich, daß die Ionen des Schadsalzes (Na^+ und SO_4^{2-}) aufgrund der elektrostatischen Kopplung der Diffusion eine gemeinsame Transportgeschwindigkeit erreichen. Neben der Ausdiffusion des Schadsalzes sind außerdem Ionen aus dem Ziegelscherben (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) nachweisbar. Die simultan gemessene Leitfähigkeit kann ebenfalls analog der Konzentration in ihrer relativen zeitlichen Änderung dargestellt werden und beschreibt aufgrund der dominanten Konzentration des Schadsalzes indirekt dessen Ionen-Diffusionsgeschwindigkeit.

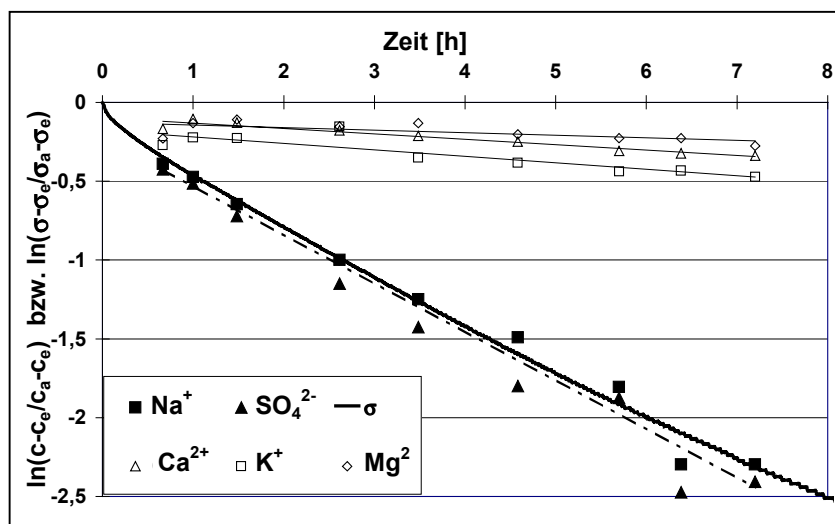


Bild 2

Typische Meßkurve des Auslaugversuches (Ziegel A, 1m Na₂SO₄ (II))

Als Diffusionskoeffizienten für Na^+ und SO_4^{2-} ergeben sich $D=2,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Für ziegeleigene Ionen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ resultieren $D=(0,1 \dots 0,3) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.1 Anisotropie

Da sich aufgrund der Herstellung extrudierter Ziegel ein anisotropes Gefüge ausbildet, sollten Untersuchungen zeigen, inwieweit Ionen-Transportgrößen wie der Diffusionskoeffizient in der Porenlösung ebenfalls richtungsabhängig sind. Tatsächlich konnten deutlich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten bestimmt werden, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten belegen, daß in extrudierten Ziegeln senkrecht zur Extrusionsrichtung effektiv eine geringere Transportgeschwindigkeit erreicht wird. Anhand des Tortuositätsmodells läßt sich diese Richtungsabhängigkeit veranschaulichen /5/. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, daß das Porengefüge in Form von gewundenen Kapillaren vorliegt. Die Tortuosität stellt dabei den Quotienten aus effektiv zurückzulegenden Weg und der realen Entfernung dar. Übertragen auf die untersuchten Ziegelmaterialien müssen demnach die Salzionen bei der Ausdiffusion senkrecht zur Extrusionsrichtung den ca. 1,6fachen Weg zurücklegen als parallel dazu.

Diffusionsrichtung	Effektiver Diffusionskoeffizient des Ionenpaares Na^+ , SO_4^{2-} [$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$]	
	Ziegel A	Ziegel B
	$2,3 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$
⊥	$1,4 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$
Quotient / ⊥	1,6	1,6

Tabelle 2

Richtungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in extrudierten Ziegel

3.2 Temperaturabhängigkeit

Der Einfluß der Temperatur auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Salzionen in Ziegelmaterialien wurde im Temperaturbereich zwischen 16° und 40°C untersucht. Es zeigte sich, daß die Diffusion geringfügig temperaturabhängig ist, der Diffusionskoeffizient steigt im Temperaturintervall auf das 1,5fache. Für den Transportprozeß kann im Mittel für das Ionenpaar Na^+ und SO_4^{2-} eine Aktivierungsenergie von 14 kJ/mol angegeben werden (Bild 3). Diese liegt in der Größenordnung der Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit für 1 molare Na_2SO_4 -Lösung (15 kJ/mol).

3.3 Unterschiedliche Salze

Die Diffusionsgeschwindigkeiten von Ionenpaaren verschiedener Salze werden in freier Lösung durch deren Mobilität bestimmt. Inwieweit sich das auch auf die Ionen bezieht, die in einem wassergesättigten Porensystem vorliegen, wurde im Vergleich zur Diffusion des Ionenpaares Na^+ und SO_4^{2-} ebenfalls an den Ionenpaaren Na^+ und Cl^- sowie an Ca^{2+} und NO_3^- untersucht.

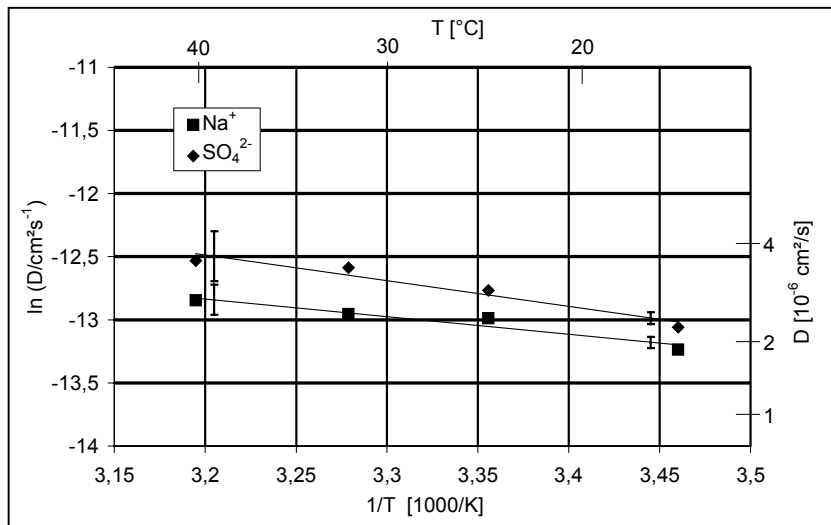


Bild 3

Arrhenius-Diagramm der Diffusionskoeffizienten für Na⁺ und SO₄²⁻ in Ziegel A (||)

Die Tabelle 3 stellt die gemessenen Diffusionskoeffizienten der einzelnen Ionenpaare gegenüber. Die Diffusionskoeffizienten im Ziegelmaterial folgen in ihrer Abstufung derer in freier Lösung. Das bedeutet, daß das Gefüge des Ziegels A den Transport der Salze weitestgehend unabhängig von der Salzart auf ca. 25% (||) bzw. 15% (⊥) vermindert.

(Richtung)	Effektiver Diffusionskoeffizient der Ionenpaare folgender Salze [10 ⁻⁶ cm ² /s]		
	Na ₂ SO ₄	NaCl	Ca(NO ₃) ₂
	2,4	3,8	2,7
⊥	1,4	2,3	
freie Lsg. /6/	9,9	15,2	10,5

Tabelle 3

Diffusionskoeffizienten für Ionenpaare verschiedener Salze

Literatur

- /1/ Goretzki, L. (Hrsg): *Verfahren zum Entsalzen von Naturstein, Mauerwerk und Putz*. WTA-Schriftenreihe Heft 8, AEDIFICATIO Verlag GmbH. Freiburg und Unterringstringen (1996)
- /2/ W. Jost: *Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung*. Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff. Darmstadt. 1957
- /3/ Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed. Oxford : Oxford University Press (1975)
- /4/ Kriegel, R.; Kaps, Ch.: *Bestimmung geometrieunabhängiger Stofftransportgrößen – ausgewählte Beispiele aus der Werkstoffchemie*. Tagung Bauchemie 5./6. März 1999, Posterbeitrag P24
- /5/ Scheidegger, A.E.: *The Physics of Flow through Porous Media*. Toronto : University of Toronto Press. 3rd ed. (1975)
- /6/ Lobo, V.M.M.: *Handbook of electrolyte solutions*. Amsterdam : Elsevier (1989)