

## ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УРАВНЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БЕТОНА С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

**Файвусович А.С.**<sup>1</sup>, *д.т.н., проф.*, **Рязанова В.А.**<sup>2</sup>, *к.т.н., доцент*,  
**Левадная С.И.**<sup>3</sup>, *ст. преподаватель*

<sup>1</sup> – *НИПИРеконструкция, Киев;*

<sup>2</sup> – *Национальный университет биоресурсов и природопользования  
Украины, Киев, Украина;*

<sup>3</sup> – *Луганский национальный аграрный университет, Харьков, Украина*

### Введение

Построению физико(химико)-математических моделей процессов выщелачивания бетона в настоящее время уделяется самое пристальное внимание, поскольку лишь на их основе могут быть разработаны достаточно надежные методы прогнозирования долговечности и надежности стратегически важных объектов таких как плотины гидроэлектростанций, бетонные хранилища радиоактивных отходов и т. п. [4, 7 - 10].

Детальный анализ результатов экспериментальных исследований и математических моделей процессов выщелачивания приведен в [2 - 4]. В данной статье на основе обобщения результатов анализа сформулированы требования к математическим моделям, соблюдение которых позволяет по мнению авторов обеспечить надежность результатов прогнозирования долговечности бетона сооружений и конструкций. Кроме того, использованы результаты исследований в смежных дисциплинах (гидромеханике, теории фильтрации, химической технологии и т.д.). Во избежание разночтения в статье используется терминология общепринятая в мировой практике.

При разработке моделей должны учитываться следующие основные требования:

1) наличие двойной системы пористости [1 – 6]. При фильтрационном массопереносе она включает поры продольного направления и капилляры, примыкающие к ним, по которым возможен массоперенос в поперечном направлении. При диффузионном массопереносе система включает сквозные капилляры продольного и микрокапилляры поперечного направления. Наличие массопереноса в поперечном направле-

нии объясняет факт нейтрализации частиц твердой фазы в окружающей поре и сквозные капилляры цементной матрице;

2) наличие подвижных границ фазового перехода характеризует соответствующие краевые задачи как задачи типа Стефана;

3) условие баланса веществ, которое обеспечивается помимо включения в исходное уравнение массопереноса изменением скорости нейтрализации вещества в твердой фазе соответствующим условием на подвижной границе фазового перехода;

4) соблюдения условия термодинамического равновесия между фазами (квазистационарности процесса) [7, 10];

5) на границе фазового перехода при кислотном выщелачивании протекает гетерогенная химическая реакция, скорость которой определяется из соотношения скоростей отдельных стадий: стадии диффузионного подвода вещества к границе и скорости химического превращения. Экспериментально установлено, что процесс контролируется стадией диффузионного подвода вещества [2-4];

6) одним из важных условий является возможность получения частных аналитических решений, что упрощает анализ полученных решений. Непосредственное использование исходных уравнений со значительным количеством параметров, как в данном случае, приводит к необходимости, при использовании численных методов решения, анализа большого количества частных решений. Причем, значения параметров часто назначаются на основе экспериментов по которым отсутствуют стандарты;

7) дополнительным и во многом определяющим требованием является необходимость построения инженерных методов расчета с уменьшенным количеством параметров.

Ниже приводится предлагаемый авторами вариант построения моделей выщелачивания, основывающийся на использовании двойной системы пористости, условия квазистационарности и наличия подвижных границ фазовых переходов. Указанное позволяет свести исходную систему к одному уравнению с функцией стока (при кислотном выщелачивании) или источника – в мягкой воде.

### **1. Структурная модель порового пространства бетона.**

#### *Диффузионный массоперенос*

Двойная система пористости рассмотрена в ряде работ, например [1, 7]. В работах авторов дано обоснование структуры порового пространства бетона при диффузионном процессе выщелачивания наружной поверхности и при фильтрации [2-5]. В первом случае учитывается, что капилляры по размерам радиусов различаются более, чем на два порядка. В соответствии с указанным выделяются сквозные капилля-

ры и примыкающие к ним в поперечном направлении микрокапилляры с усредненными значениями радиуса элемента  $R_0$ , радиуса сквозного капилляра  $r_0$  и пористостью микрокапилляров  $\varepsilon_r$  (рис.1). Боковые стенки элемента, характеризующие границы влияния, являются непроницаемыми. Частицы нейтрализуемого вещества находятся в интервале  $r_0 \leq r \leq R_0$ . Выщелачивание возможно лишь частичек, соединенных с микрокапиллярами. Длина структурного элемента при реальных скоростях выщелачивания на начальном этапе может считаться полу-бесконечной.

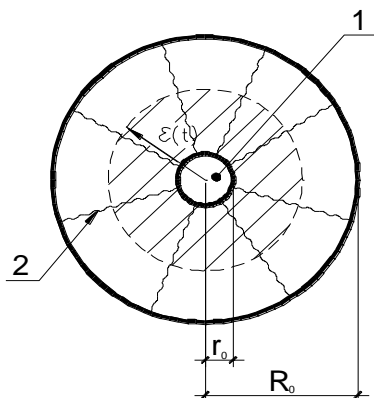


Рис.1. Схема структурного элемента бетона (при диффузионном массопереносе): 1 – сквозной капилляр; 2 – микрокапилляры

В соответствии с изложенным величина капиллярной пористости равна:

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_f, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_f$  - соответственно значения пористости в радиальном и продольном направлении.

$$\varepsilon_f = \frac{r_0^2}{R_0^2} \quad (2)$$

Поскольку диффузионный перенос агрессивного компонента жидкой фазы осуществляется в области, в которой нейтрализованы компоненты в твердой фазе с концентрацией  $m_0$  и объемной массой  $M_0$ , то пористость микрокапилляров в случае образования жидкообразных продуктов коррозии равна:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r^0 + \varepsilon_{rв}; \quad \varepsilon_{rв} = \frac{m_0}{M_0}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_r^0$  - начальное значение величины капиллярной пористости,  $\varepsilon_{rв}$  - дополнительная пористость, образуемая в процессе коррозии.

#### *Фильтрация в порах*

Структурный элемент в случае выщелачивания при фильтрации аналогичен рассмотренному выше при условии, что в центре располагается фильтрационная пора радиуса  $r_0$ , а в радиальном направлении располагаются капилляры, характеризующиеся величиной пористости  $\varepsilon_r$ . Длина структурного элемента в отличие от предыдущего случая является конечной.

#### *Фильтрация в трещинах*

Структурная схема процесса выщелачивания при фильтрации в трещинах показана на рис.2.

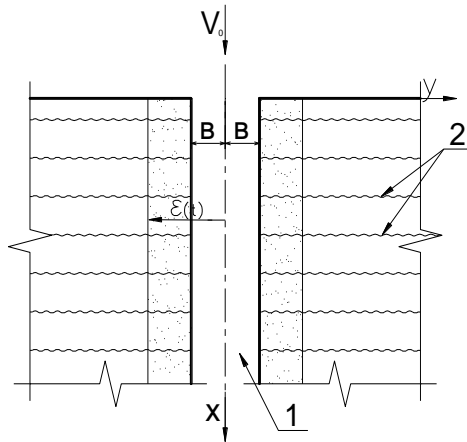


Рис.2. Схема структурного элемента при выщелачивании при фильтрации в трещинах: 1 – трещина; 2 - капилляры.

Принципиальное отличие данной структурной схемы от предыдущей заключается в том, что вместо пространственной системы на микроуровне (3D) рассматриваемая приводится к плоской (2D). Кроме того, в данном случае капилляры, примыкающие к трещине, являются полубесконечными. Ширина трещины равна  $2b$ .

## 2. Обобщенные уравнения процессов выщелачивания

### *Диффузионный массоперенос*

Построение определяющих уравнений процессов выщелачивания осуществляется по следующей принципиальной схеме:

- на основе условия квазистационарности исходная система уравнений сводится к одному уравнению с функцией стока. Причем, функция стока получена из аналитического решения плоской задачи типа Стефана. При постановке задачи учитывается массоперенос в сквозном капилляре по оси  $x$ , а в окружающем пространстве  $r_0 \leq r \leq R_0$  в радиальном направлении [2-4]. Учитывается также массоперенос через проницаемую границу  $r = r_0$ . Особые условия баланса веществ соблюдаются на подвижной границе фазовых переходов. В качестве основного, хорошо согласующегося с экспериментальными данными, принимается условие, что скорость процесса контролируется стадией диффузионного переноса вещества к подвижной границе фазового перехода (рис.1).

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{1ef} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{2}{r_0} D_{ref} \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=r_0}; \quad r < r_0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{ref} \frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r_0} D_{ref} \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=r_0}; \quad r_0 \leq r < \xi \quad (5)$$

$$r = \xi; \quad -D_{ref} \frac{\partial C_2}{\partial r} = \mu m_0 \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (6)$$

$$t = 0; \quad C_1 = 0; \quad (7) \quad x = 0; \quad C_1 = C_0, \quad (8)$$

где  $C_1, C_2$  - концентрация раствора агрессивного вещества в сквозном и микрокапиллярах;  $D_{1ef}, D_{ref}$  - эффективные коэффициенты диффузии в направлении  $x$  и  $r$ ;  $\mu$  - стехиометрический коэффициент;  $\xi$  - координата подвижной границы фазового перехода.

Принципиальным отличием предложенной модели процессов выщелачивания является учет стадии подвода вещества в зону реакции по нормали к направлению основного переноса. Указанное в существующих моделях отсутствует либо учитывается косвенно без учета значений  $D_{ref}$  и  $\xi - r_0$ . Для полноты анализа укажем, что в случае выщелачивания в мягкой воде следует в (4, 5) изменить знак минус перед последним членом, а также в левой части (6) на плюс.

Зависимость (6) является условием Стефана баланса веществ на подвижной границе фазового перехода [2 - 5]. Рассмотрим возможность

упрощения задачи и сведения ее к одному дифференциальному уравнению.

Аналитическое решение плоской задачи типа Стефана в цилиндрической системе координат получено в соответствии с предложенной Л.С.Лейбензоном методикой и является приближенным [5]. В данном случае методика скорректирована применительно к принятой структурной схеме. С учетом условия квазистационарности распределение концентраций равно:

$$t = 0; \quad r = r_0 \quad ; \quad C = C_0 \quad ; \quad (10)$$

Подставляя (9) в (6) с учетом начального условия (10) получаем:

$$\xi(t) = \sqrt{Rt + r_0^2}; \quad R = \frac{2D_{ref}C_0}{\mu m_0} \quad (11)$$

Особенность решения (11) заключается в том, что оно учитывает начальное условие. Указанное имеет важное значение, т.к. позволяет избежать появления особой точки при  $t = 0$ . При массопереносе раствора скорость связывания вещества на границе фазового перехода при условии квазистационарности процесса на выделенных элементарном слое и временном интервале на единицу длины капилляра равна:

$$q(x_i, t_j) = \frac{2}{\xi(t_j)} \mu m_0 \frac{\partial \xi(t_j)}{\partial t} \quad (12)$$

Используя (11) и (12) получаем:

$$q(x_i, t_j) = \frac{2D_{ref}C_{ij}}{\frac{2D_{ref}C_{ij}}{\mu m_0} t_j + r_0^2} \quad (13)$$

Заменяя в (4) последний член на (13), получаем:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ref} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m q(x_i, t_j) \quad (14)$$

#### *Выщелачивание в фильтрационных порах.*

Для перехода от структурной схемы, представленной на рис.1 к случаю фильтрационного выщелачивания достаточно в структурном элементе вместо усредненного значения сквозного капилляра соответствующее значение фильтрационной поры, а вместо пористости микрокапилляров – общую для капилляров. Повторяя процедуру выполненную в предыдущем разделе, исходное уравнение можно представить в виде [4]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{1ef} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_0 \frac{\partial C}{\partial x} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m q(x_i, t_j) \quad (15)$$

Поскольку для исследования процессов выщелачивания достаточно широко используются модели, в которых в уравнения массопереноса дополнительно включен член  $\kappa C_f$  ( $\kappa$  - коэффициент массоотдачи), то очевидно, что в рассматриваемых моделях он может быть представлен в виде:

$$\kappa = \frac{2D_{ref}}{\frac{2D_{ref}Ct}{\mu m_0} + r_0^2} \quad (16)$$

Из анализа (16) следует, что капиллярная пористость существенным образом влияет на процессы выщелачивания. [3, 4].

### 3. Аналитические модели процессов выщелачивания бетона.

#### *Диффузионный массоперенос*

Значительное упрощение исходных уравнений может быть достигнуто, если учесть, что процесс выщелачивания протекает на небольшой глубине. В этом случае в (13) можно принять  $C_{ij} = C$ , где  $C$  - среднее значение концентраций [4].

Ниже приводится постановка и решение соответствующей краевой задачи:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{1ef} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q(t) \quad (17)$$

$$t = 0 \quad C = 0; \quad (18)$$

$$x = 0 \quad C = C_0; \quad (19)$$

$$x \rightarrow \infty \quad \frac{\partial C}{\partial x} \rightarrow 0; \quad q(t) \rightarrow 0 \quad (20)$$

Здесь  $C_0$  - концентрация раствора агрессивного вещества.

Решение (17-20) имеет вид [2]:

$$C_f(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{1ef}t}} - \mu m_0 \ell n(\alpha t + 1) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{1ef}t}} \quad (21)$$

$$\operatorname{erfc} u = 1 - \operatorname{erf} u; \quad \alpha = \frac{2D_{ref}C}{\mu m_0 r_0^2}; \quad D_{1ef} = D\varepsilon_f;$$

где  $D_{ref}$  - эффективный коэффициент диффузии в направлении оси  $r$ ;  $\operatorname{erfc}$  - функция ошибок.

Решение (21) определяет распределение концентраций в жидкой фазе и в связанном состоянии. Если ввести функцию нейтрализации  $\theta(x, t)$  ( $0 \leq \theta(x, t) \leq 1$ ), то можно записать:

$$\theta(x, t) = \ln(\alpha t + 1) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{1ef}t}} \quad (22)$$

В зависимости (22) логарифмическая функция характеризует перемещение границы нейтрализации в радиальном направлении. В случае выщелачивания в мягкой воде распределение концентраций жидкой фазы вместо зависимости (9) следует принять:

$$C(r, t) = \left[ C_0 + (C_d - C_0) \frac{r}{\xi} \right] \quad (23)$$

где  $C_d$  – концентрация на границе фазового перехода.

Повторяя описанную выше процедуру, получаем:

$$\xi(t) = \sqrt{\frac{2D_{1ef}(C_d - C)}{m_0} t + r_0^2} \quad (24)$$

В (17) следует принять  $+q(t)$ , считая его источником. В случае выщелачивания в дистиллированной воде следует принять  $C_0 = 0$  и  $C = 0$  в (24).

Зависимость (22) позволяет определять два параметра, используемых для оценки долговечности железобетонных конструкций: глубину нейтрализации бетона и срок достижения критической концентрации жидкой фазы на границе с арматурой, как это требуется, например, нормами EN.

Для сравнения укажем, что стандартом ГОСТ Р 52804 предусматривается определение лишь одного параметра, используемого для расчета глубины нейтрализации, а определение критической концентрации не оговаривается. Замечания по указанному стандарту приведены в [4].

На рис.3 показана зависимость (22) для фиксированных значений  $\alpha$  и  $D_{ref}$ , которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [2, 4]. В случае выщелачивания бетона в мягкой или дистиллированной воде зависимость (22) целесообразно представить в виде [2]:

$$x_c = A \ln(\alpha t + 1) \quad (25)$$

где  $x_c$  - глубина нейтрализации;  $A$  - эмпирический коэффициент.

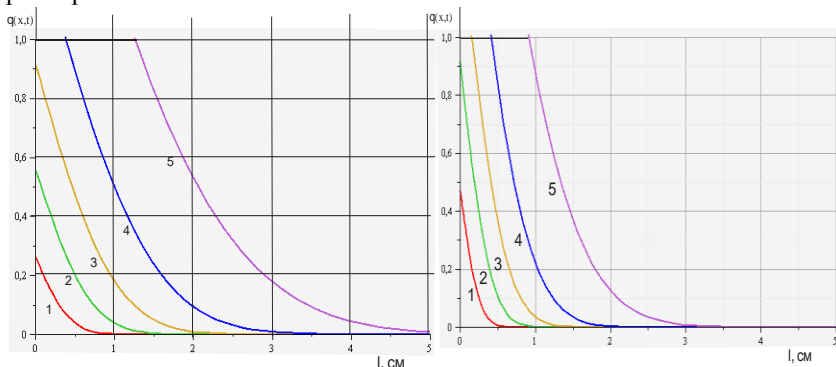
Таким образом, предполагается, что нисходящая ветвь (рис. 4) заменяется эквивалентным по площади участком со значением



$\theta = 1$  При использовании зависимости (25) в экспериментальных исследованиях должно соблюдаться условие проведения эксперимента, исключающее влияние внешней диффузии. Оно обеспечивается смесью растворителя в заданные интервалы времени, например, согласно ИСО 6961.

Полученное решение (21) характеризуется простотой и удобством практического применения, поскольку в нем количество исходных параметров сведено к двум. Поэтому отпадает необходимость раздельного определения параметров, как это принято при использовании численных методов расчета непосредственно системы исходных уравнений

Представляется также целесообразным использование аналитического решения (21) в качестве расчетно-экспериментального, обобщенные параметры которого определяются непосредственно при обследовании на основании данных послойного определения концентраций агрессивного компонента в жидкой и твердой фазе, например, согласно EN. Вычисленные по данным натурного обследования параметры являются усредненными, на всем временном интервале. Таким образом, исключается необходимость проведения сложных вычислительных процедур по осреднению исходных данных для определения параметров.



а)  $1-t = 2$  года;  $2-t = 5$  лет;  
 $3-t = 10$  лет;  $4-t = 20$  лет;  
 $5-t = 50$  лет

б)  $1-t = 2$  года;  $2-t = 5$  лет;  
 $3-t = 10$  лет;  $4-t = 20$  лет;  
 $5-t = 50$  лет

$$D_1 = 0,03 \text{ см}^2 / \text{год} \quad \alpha = 0,15 \text{ 1} / \text{год}$$

$$D_1 = 0,01 \text{ см}^2 / \text{год} \quad \alpha = 0,3 \text{ 1} / \text{год}$$

Рис 3. Распределение степени нейтрализации бетона от параметров процесса

### Выщелачивание при фильтрации

Аналитическое решение задачи процессов выщелачивания при фильтрации в порах приведено в [4]. Поэтому здесь ограничимся анализом исходных уравнений (4, 5), причем в (4) дополнительно учитывается фильтрационный массоперенос. Плотность потоков массопереноса в продольном направлении  $I_1$  и поперечном (радиальном) направлении  $I_2$  определяется из зависимостей:

$$I_1 = \pi_0^2 \left[ D_{1ef} \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial x} - V_0 C_1(x,t) \right] \quad (26)$$

$$I_2 = 2\pi_0 [\ell] D_{ref} \frac{\partial C_2(r,x,t)}{\partial r} \quad (27)$$

где  $[\ell]$  - размерность длины.

На практике могут реализовываться несколько режимов выщелачивания:

$$I_2 < I_1; \quad (a) \quad I_1 < I_2; \quad (b) \quad I_1 = I_2; \quad (c)$$

В случае (a) процесс выщелачивания контролируется диффузионным переносом вещества к фильтрационной поре в радиальном направлении. В случае (b) процесс выщелачивания контролируется фильтрационным переносом. Причем в связи с изменением концентраций  $C_1(x,t)$  вдоль пути фильтрации могут располагаться обе зоны. Точка перехода контролирующих режимов определяется из условия (c). Существенно важно, что перемещение границы зоны выщелачивания осуществляется в продольном и поперечном направлениях.

Вполне естественно, что если выщелачиваются последовательно два компонента цементного камня (например, ионы  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ ) то решение находится для каждого из компонентов, поскольку процесс протекает последовательно для каждого из указанных компонентов. Данные особенности должны учитываться при обследовании плотин и т.п. Их игнорирование может приводить к ошибочным выводам [4].

### Заключение

Разработанные определяющие уравнения процессов выщелачивания отвечают требованиям универсальности, т.к. построены по однотипной схеме с соответствующими уравнениями других видов коррозии [4].

Функции, характеризующие скорость связывания агрессивного компонента, получены в виде аналитического решения плоской задачи с подвижными границами методом Л.С.Лейбензона. Метод является приближенным. Высокая точность функции источника (стока) в процессах выщелачивания может объясняться очень низкой скоростью процессов коррозии, т.е. их соответствием требованиям квазистационарности.

Принятая в работе система пористости, несмотря на относительную сложность, позволяет более строго описать процессы выщелачивания, а аналитическое решение позволяет свести исходное количество параметров к двум обобщенным.

Предложенная методика использования аналитического решения в качестве расчетно-экспериментального позволяет существенно упростить подготовку исходных данных для прогнозирования долговечности бетона сооружений, конструкций.

Процессы выщелачивания при фильтрации контролируются фильтрационным или диффузионным массопереносом, причем точка перехода от одного режима к другому может перемещаться вдоль пути фильтрации. Соответственно границы зоны выщелачивания также перемещаются вдоль пути фильтрации и в поперечном направлении, например, по берегам трещин. Указанное должно учитываться при обследовании и прогнозировании долговечности бетона, прежде всего ответственных сооружений.

## Summary

**Defining equations of leaching under diffusion and filtrational mass carry were created. There was taken into account the spatial (on micro level) system of porosity. In the general case, the description of leaching process is reduced to the problems of Stefan type with moving boundary of phase transfers. With taking into account the condition of quasi stationarity, they are reduced to the mass carry equations with flow functions; they are the solutions of plane 2D problems of Stefan type. For specific conditions of the processes, linearized equations are recommended; on the basis of these equations, analytical solutions were gained, used for making engineering calculations.**

## *Литература*

1. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. – М.: Химия, 1983. – 264с.
2. Гудкова Е.А., Файвусович А.С. Основные закономерности процессов выщелачивания бетонов// Науковий вісник ЛНАУ. Серія «Технічні науки». №14. – Луганськ, 2010. – С.196-202.
3. Гусев Б.В., Файвусович А.С., Левадная С.И. Закономерности процессов выщелачивания бетона при фильтрации// Промышленное и гражданское строительство. – 2013. - №12.- С.31-36.
4. Гусев Б.В., Файвусович А.С. Прогнозирование долговечности бетона при выщелачивании. – М.: Научный мир, 2014. – 112с.
5. Гусев Б.В., Файвусович А.С. Математическая теория коррозии бетона и железобетона// Инф. научно-технич. журнал Технологии бетонов. – М.: 2014, №10.- С.35-39.
6. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 600с.
7. Мироненко В.А., Румынин А.Г. Проблемы гидрогеологии. – т.1. Теоретическое изучение и моделирование геомиграционных процессов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 611с.
8. Adenot F., Buil M. Modeling of the corrosion of cement paste by deionized water. Cement and Concrete Research. Vol. 22, 1992 (2-3) pp.489 – 496.
9. Dams in a European contex: proceedings of the JCOLD European Symposium, 25 to 27 June 2001. Edited: G. H. Midttomme, B. Honningsvag, K. Repp, K. Vaskinn, T. Westeren. 1. Jan. – 2001 – p.544.
10. Ekström T. Leaching of Concrete. Lund Institute of Technology. 2001 p.229.
11. Nakarai K., Ishida T. and Maekawa K. Modeling of Calcium leaching from Cement Hydrates Coupled with Micro-pore Formation.// Journal of advanced Concrete Technology. Vol. 4 No.3, p.395-407. October 2006.