

УДК 536.2:69.022

**УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ
МАТЕРИАЛАМИ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ ЗДАНИЙ**

**EQUATIONS OF ISOTHERMS SORPTION OF WATER VAPORS
BY BUILDINGS CONSTRUCTIONS MATERIALS**

И.Я. КИСЕЛЕВ

I.YA. KISELYOV

(Научно-исследовательский институт строительной физики
Российской академии архитектуры и строительных наук)

(Research Institute of Building Physics of Russian Academy
of Architecture and Construction Sciences)

E-mail: ikiselyov@bk.ru

Предложена эмпирическая формула, описывающая изотермы сорбции паров воды строительными материалами. Разработаны методы определения констант этой формулы и емкости монослоя адсорбированных паров воды по результатам экспериментального измерения равновесной сорбционной влажности материалов. Для семи материалов получены формулы, описывающие зависимость равновесной сорбционной влажности от относительной влажности воздуха. Полученные формулы могут быть применены при расчете сопротивления теплопередачи наружных ограждающих конструкций зданий.

An empirical formula describing the isotherms of water vapor sorption by building materials is proposed. Methods have been developed for determining the constants of this formula and the capacity of a monolayer of adsorbed water vapor from the results of experimental measurements of the equilibrium sorption moisture of materials. For seven materials, formulae describing the dependence of the equilibrium sorption humidity on the relative humidity of the air have been obtained. The obtained formulay can be applied when calculating the heat transfer resistance of the external building envelope.

Ключевые слова: строительные материалы, равновесная сорбционная влажность, изотермы сорбции, эмпирические формулы.

Keywords: building materials, equilibrium sorption humidity, sorption isotherms, empirical formulae.

Для проведения расчетов структурных характеристик строительных материалов на основании изотерм сорбции паров воды этими материалами, а также для проведения теплотехнических расчетов ограждающих конструкций, при изготовлении которых использованы данные материалы, необходимо располагать аналитической записью уравнения изотермы сорбции паров воды этими материалами [1...6]. БЭТ- и N-уравнения [7...15] изотерм сорбции паров воды не могут быть использованы для этой цели, так как оба эти уравнения не учитывают явление капиллярной конденсации паров воды в порах строительных материалов при больших значениях относительной влажности воздуха.

Для аналитического описания процесса сорбции паров воды строительными материалами во всем диапазоне изменения относительной влажности воздуха могут быть использованы две эмпирические формулы. Первая формула выведена У.Д. Харкинсом (W. Harkins) и Г. Джурой (G. Jura) [16], [17], а вторая – Дж. Хелси (G. Halsey) [18], [19]. Дж. Хелси вывел формулу теоретически, рассматривая процесс адсорбции газообразного адсорбата адсорбентом, поверхность которого не является однородной. Несмотря на то, что формула Дж. Хелси выведена теоретически, она представляет собой только хорошую эмпирическую формулу изотермы сорбции, так как входящие в состав формулы константы могут быть определены только по результатам обработки экспериментально полученной изотермы сорбции, то есть яв-

ляются эмпирическими константами. Однако следует отметить, что формула Дж. Хелси имеет преимущество по сравнению с формулой У.Д. Харкинса – Г. Джуря, так как предоставляет возможность для последующего анализа процесса сорбции и прогнозирования хода этого процесса при других температурах. В данной работе формула Дж. Хелси применена в качестве эмпирической формулы для аналитического описания изотермы сорбции паров воды строительными материалами во всем диапазоне изменения относительной влажности воздуха.

Кратко изложим порядок получения эмпирической формулы, аналитически описывающей экспериментально полученную изотерму сорбции. Запишем формулу Дж. Хелси в предложенной им форме:

$$\frac{w_p}{w_m} = \left[\frac{a}{RT(-\ln \varphi)} \right]^{\frac{1}{r}}, \quad (1)$$

где w_p – равновесная сорбционная влажность материала, кг/кг; w_m – емкость монослоя, кг/кг; T – температура, К; $R = 8,314 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К) – универсальная газовая постоянная; φ – относительная влажность воздуха, Па/Па; a – эмпирическая константа, Дж/кмоль; r – эмпирическая константа.

Так как Дж. Хелси анализировал не зависимость w_p от φ , а зависимость отношения w_p/w_m от φ , то необходимые для расчетов численные значения емкости монослоя w_m паров воды для исследованных материалов

предварительно были определены по N-методу [7], [9], [10].

Далее запишем уравнение (1) в следующей форме:

$$\ln\left(\frac{w_p}{w_m}\right) = \frac{1}{r} \ln\left(\frac{1}{-\ln\varphi}\right) + \frac{1}{r} \ln \frac{a}{RT}. \quad (2)$$

При этой форме записи $y = \ln\left(\frac{w_p}{w_m}\right)$ явля-

ется линейной функцией аргумента $x = \ln\left(\frac{1}{-\ln\varphi}\right)$.

Далее для исследуемого материала по n измеренным значениям равновесной сорбционной влажности w_{pi} , которые соответствуют значениям относительной влажности воздуха φ_i , составляем таблицу значений

$$y_i = \ln\left(\frac{w_{pi}}{w_m}\right), \text{ соответствующих } x_i = \ln\left(\frac{1}{-\ln\varphi_i}\right).$$

На основании данных, представленных в этой таблице, методом регрессивного анализа находим коэффициенты линейной регрессии:

угловой

$$a_n = \frac{1}{r} \quad (3)$$

и постоянный

$$b_n = \frac{1}{r} \ln \frac{a}{RT}. \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует:

$$r = \frac{1}{a_n}, \quad (5)$$

$$a = RT \exp\left(\frac{b_n}{a_n}\right). \quad (6)$$

Вычисляем по формулам (5) и (6) значения констант a и r . Подставив ранее определенные значения емкости монослоя w_m [7], [9], [10] и вычисленные значения констант a и r , а также температуры T в формулу (1), получим эмпирическое уравнение изотермы исследуемого материала при той температуре T , при которой проведен эксперимент. Для удобства последующего анализа целесообразно записать уравнение изотермы в виде:

$$w_p(\varphi) = w_m \left[\frac{a}{RT(-\ln\varphi)} \right]^{\frac{1}{r}}. \quad (7)$$

В табл.1 в качестве примера представлены результаты обработки изотерм сорбции паров воды семи исследованных строительных материалов. Изотермы экспериментально измерены на вакуумной сорбционной установке при температуре $+20^\circ\text{C}$. Обработка выполнена с целью получения эмпирических формул, описывающих изотермы сорбции исследованных материалов при этой температуре.

Т а б л и ц а 1

Материал	Плотность γ_o , кг/м ³	Емкость монослоя w_m , кг/кг	Константы эмпирической формулы		Коэффициенты линейной регрессии		Коэффициент корреляции
			a , $10^6 \times$ \times Дж/кмоль	r	угловой a_n	постоянный b_n	
Керамзитобетон	850	0,0166	5,30	2,25	0,445	0,346	0,983
Арболит	650	0,0361	4,79	1,83	0,546	0,369	0,991
Шунгзитобетон	1100	0,0112	6,47	2,67	0,374	0,365	0,981
Пенобетон	750	0,0160	4,55	1,83	0,546	0,341	0,989
Керамзитобетон	1200	0,0746	6,36	2,21	0,453	0,434	0,995
Газобетон	400	0,0136	5,22	2,18	0,460	0,350	0,997
Газобетон	700	0,0184	5,40	1,73	0,579	0,460	0,992
Фильтровальная бумага	-	0,0343	5,50	2,32	0,432	0,352	0,982

В табл. 1 приведены значения емкости монослоя w_m , определенные по N-методу, и значения констант a и τ эмпирической формулы, вычисленные по формулам (5) и (6). В таблице также представлены значения коэффициентов линейной регрессии a_n и b_n , полученные при обработке изотерм сорбции методом регрессивного анализа и значения коэффициента корреляции линейной регрессии. Путем подстановки в формулу (7) значений емкости монослоя w_m , констант a и τ , а также температуры $T = 293,15$ К ($+20^\circ\text{C}$), можно получить эмпирические формулы, описывающие изотермы сорбции каждого исследуемого материала при этой температуре.

ВЫВОДЫ

Полученные эмпирические формулы с точностью (коэффициент корреляции 0,981...0,997), достаточной для теплотехнических расчетов наружных ограждающих конструкций зданий, описывают зависимости равновесной сорбционной влажности материалов конструкций от относительной влажности воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gagarin Vladimir, Akhmetov Vadim and Zubarev Kirill. Moisture behavior calculation of single-layer enclosing structure by means of discrete-continuous method // MATEC Web Conf. – V. 170, 2018.
2. Gagarin Vladimir, Akhmetov Vadim and Zubarev Kirill. Unsteady-state moisture behavior calculation for multilayer enclosing structure made of capillary-porous materials // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 177 (2018) 01202.
3. Шеина С.Г., Миненко Е.Н. Методика выбора энергоресурсосберегающих решений на этапе эксплуатации жилых зданий // Бюллетень строительной техники. – 2017, № 6 (994). С. 54...55.
4. Пастушков П.П., Павленко Н.В., Кorkина Е.В. Использование расчетного определения эксплуатационной влажности теплоизоляционных материалов // Строительство и реконструкция. – 2015, № 4 (60). С. 168...172.
5. Гагарин В.Г., Пастушков П.П., Реутова Н.А. К вопросу о назначении расчетной влажности строительных материалов по изотерме сорбции // Строительство и реконструкция. – 2015, № 4 (60). С.152...155.
6. Гагарин В.Г., Пастушков П.П. Определение расчетной влажности строительных материалов // Промышленное и гражданское строительство. – 2015, №8. С. 28...33.

7. Брунауэр С. Адсорбция паров и газов. – Т.1. Физическая адсорбция. – М., 1948.

8. Брунауэр С., Гринберг С.А. Гидратация трехкальциевого и р-двухкальциевого силиката при комнатной температуре // В кн. IV Международный конгресс по химии цемента. – М., 1964. С. 21...32.

9. Гагарин В.Г. О модификации t-метода для определения удельной поверхности макро- и мезопористых адсорбентов // Журнал физической химии. – 1985. Т. 59, № 5. С. 1838...1839.

10. Грег С., Синг Л. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М., 1984.

11. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of Gases in multimolecular layers. // J. Am. Chem. Soc. – Vol. 60, № 2, 1938. P. 309...319.

12. Hanna K.M., Older I., Brunauer S., Hagymassy J., Bodor E. Pore structure analysis by oxygen adsorption. I. t-curves and methods of analysis // J. Coll. Int. Sci. – Vol. 45, № 1, 1973. P. 27...37.

13. Lippens B.C., De Boer J.H. Studies on pore in catalysts. 5. The t-method. // J. Catalysis. – Vol. 4, № 3, 1965. P. 319...323.

14. Payne D.A., Sing K.S.W., Turk D.H. Comparison of argon and nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous hydroxylated silica // J. Coll. Int. Sci. – Vol. 43, № 2, 1973. P. 287...293.

15. Sheck T., Oinonen H. Measurements of pore size distribution of porous materials. – Helsinki, 1970.

16. Harkins W.D., Jura G. A vapour adsorption method for the determination of the area and the areas occupied by nitrogen and other molecules on surface of a solid // J. Am. Chem. Soc. – Vol. 66, № 8, 1944. P.1366... 1373.

17. Jura G., Harkins W.D. A new adsorption isotherm which is valid over a very wide range of pressure // J. Chem. Phys. – Vol. 11, № 9, 1943. P. 430...431.

18. Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surface // J. Chem. Phys. – Vol. 16, № 10, 1948. P.931...937.

19. Singleton J.H., Halsey G.D. Analysis of physical adsorption phenomena // Canad. J. Chem. – Vol. 33, 1955. P. 184...192.

REFERENCES

1. Gagarin Vladimir, Akhmetov Vadim and Zubarev Kirill. Moisture behavior calculation of single-layer enclosing structure by means of discrete-continuous method // MATEC Web Conf. – V. 170, 2018.
2. Gagarin Vladimir, Akhmetov Vadim and Zubarev Kirill. Unsteady-state moisture behavior calculation for multilayer enclosing structure made of capillary-porous materials // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 177 (2018) 01202.
3. Sheina S.G., Minenko E.N. Metodika vybora energoresursosberegayushchikh resheniy na etape ekspluatatsii zhilykh zdaniy // Byulleten' stroitel'noy tekhniki. – 2017, № 6 (994). S. 54...55.
4. Pastushkov P.P., Pavlenko N.V., Korkina E.V. Ispol'zovanie raschetnogo opredeleniya ekspluatatsion-

noy vlazhnosti teploizolyatsionnykh materialov // Stroitel'stvo i rekonstruktsiya. – 2015, № 4 (60). S.168...172.

5. Gagarin V.G., Pastushkov P.P., Reutova N.A. K voprosu o naznachanii raschetnoy vlazhnosti stroitel'nykh materialov po izoterme sorbtzii // Stroitel'stvo i rekonstruktsiya. – 2015, № 4 (60). S. 152...155.

6. Gagarin V.G., Pastushkov P.P. Opredelenie raschetnoy vlazhnosti stroitel'nykh materialov // Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo. – 2015, № 8. S.28...33.

7. Brunauer S. Adsorbtsiya parov i gazov. – V.1. Fizicheskaya adsorbtsiya. – M., 1948.

8. Brunauer S., Grinberg S.A. Gidratatsiya trekhkal'tsievogo i r-dvukhkal'tsievogo silikata pri komnatnoy temperature // V kn. IV Mezhdunarodnyy kongress po khimii tsementa. – M., 1964. S. 21...32.

9. Gagarin V.G. O modifikatsii t-metoda dlya opredeleniya udel'noy poverkhnosti makro- i mezoporistykh adsorbentov // Zhurnal fizicheskoy khimii. – 1985. V.59, № 5. S. 1838...1839.

10. Greg S., Sing L. Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'. M., 1984.

11. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of Gases in multimolecular layers.// J. Am. Chem. Soc. – Vol. 60, № 2, 1938. P. 309...319.

12. Hanna K.M., Older I., Brunauer S., Hagymassy J., Bodor E. Pore structure analysis by oxygen adsorption. I. t-curves and methods of analysis // J. Coll. Int. Sci. – Vol. 45, № 1, 1973. P. 27...37.

13. Lippens B.C., De Boer J.H. Studies on pore in catalysts. 5. The t-method.// J. Catalysis. – Vol. 4, № 3, 1965. P. 319...323.

14. Payne D.A., Sing K.S.W., Turk D.H. Comparison of argon and nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous hydroxylated silica // J. Coll. Int. Sci. – Vol. 43, № 2, 1973. P. 287...293.

15. Sheck T., Oinonen H. Measurements of pore size distribution of porous materials. – Helsinki, 1970.

16. Harkins W.D., Jura G. A vapour adsorption method for the determination of the area and the areas occupied by nitrogen and other moleculars on surface of a solid // J. Am. Chem. Soc. – Vol. 66, № 8, 1944. P.1366... 1373.

17. Jura G., Harkins W.D. A new adsorption isotherm which is valid over a very wide range of pressure // J. Chem. Phys. – Vol. 11, № 9, 1943. P. 430...431.

18. Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surface // J. Chem. Phys. – Vol. 16, № 10, 1948. P.931...937.

19. Singleton J.H., Halsey G.D. Analysis of physical adsorption phenomena // Canad. J. Chem. – Vol. 33, 1955. P. 184...192.

Рекомендована Ученым советом НИИСФ РААСН.
Поступила 18.06.19.