

А.Г. ПЕРЕХОЖЕНЦЕВ, д-р техн. наук,  
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет

## Моделирование температурно-влажностных процессов в пористых строительных материалах. Ч. 2. Методика расчета характеристик пористой структуры по изотермам капиллярного испарения

В настоящее время известны различные методы определения характеристик пористой структуры материалов: ртутная порометрия, адсорбция, хроматографическая, электронная и оптическая микроскопия, рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами и др. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Достаточно подробно они рассмотрены в работах С. Грегга и К. Синга [1], Т.Г. Плаченова и С.Д. Колосенцева [2] и других авторов [3–6]. Так как для расчетов влажностного режима наружных ограждающих конструкций здания необходимо иметь характеристику равновесной влажности капиллярно-пористого материала, для исследования пористой структуры удобно использовать ту же характеристику, применяя для этой цели сорбционный метод. Исследованиям возможно-стей адсорбционного метода посвящено достаточно много работ. Наиболее полно рассмотрен этот метод в работах [1, 3, 6].

Ниже приводится модифицированный метод автора, который использует для расчета характеристик пористой структуры капиллярно-пористых материалов их изотермы капиллярного испарения, полученные от полного водонасыщения.

В условиях термодинамического равновесия адсорбата с пористым телом при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$  изменение энергии Гиббса будет равно нулю ( $\Delta G = 0$ ). В этом случае связь между радиусом капилляра и относительным давлением адсорбата устанавливается известным уравнением Кельвина:

$$r_k = - \frac{2\sigma_a \cos \theta}{RT \ln(p/p_s)} \quad (1)$$

Уравнение Кельвина (1) широко применяется для расчета распределения объема пор по размерам. Теоретической основой метода являются следующие положения. Если граница раздела жидкость – газ находится внутри поры, характеризующейся кельвиновским радиусом  $r_k$ , то разница давлений в жидкой и газовой фазах определяется уравнением Лапласа ( $p_k = 2\sigma_{жг} \cos \theta / r_k$ ), а парциальное давление водяного пара – уравнением Кельвина. Применимость этого уравнения для таких расчетов была предметом специальных исследований многих авторов [1, 6 и др.].

Так как при адсорбции крупнопористыми адсорбентами, какими является большинство строительных материалов, практически невозможно получить полного водонасыщения материала  $w_n$ , эту величину предлагается получать из отдельного опыта. Для этой цели из предварительно высушенного образца и дистиллированной

воды одновременно откачивают воздух под вакуумом, затем образец опускают в дегазированную воду, которая заполняет практически все поры материала. Таким образом, получают величину полного водонасыщения материала  $w_n$ . Так как в пределах  $p/p_s = 0,98 - 1$  получить опытные данные затруднительно, после их обработки вся кривая десорбции интерполируется, включая участок кривой от  $w_d$  до  $w_n$ . Таким образом устанавливают расчетную кривую капиллярного испарения, которая включает в себя десорбционную ветвь и содержит информацию практически обо всем диапазоне изменения размеров пор.

При расчете по уравнению (1) необходимо также учитывать толщину равновесной адсорбционной пленки  $t$ . Радиус поры  $r_p$  получим, прибавив к кельвиновскому радиусу  $r_k$  толщину слоя адсорбционной пленки  $t$ :

$$r_p = r_k + t \quad (2)$$

При этом величину  $t$  можно определить при известной емкости монослоя  $a_m$  как произведение средней толщины монослоя  $\delta$  на число молекулярных слоев  $n$ :

$$t = n \cdot \delta = (w/a_m)\delta \quad (3)$$

Количество молекулярных слоев  $n$  в (3) Г. Хелси [1] предлагает определять по относительным давлениям пара  $p/p_s$ , соответствующим образованию сорбционной пленки при влагосодержании  $w$  и  $a_m$ . Тогда вместо (3) получим:

$$t = \delta (\ln(p_s/p_m) / \ln(p_s/p_w))^{1/3} \quad (4)$$

Среднюю толщину одного слоя адсорбата  $\delta$  можно принять равной среднему размеру диаметра молекулы свободной воды, т. е. 0,35 нм.

Объем пор, не занятый водой в определенный момент времени, будет равен суммарному объему пустых пор за вычетом пространства, занятого адсорбированным полимолекулярным слоем. Для цилиндрических капилляров:

$$\Delta V = V_p - V_a = \pi \int_r^{r_{\max}} (r_p - t)^2 f(r) dr \quad (5)$$

где  $V_p$  – суммарный объем пор;  $V_a$  – адсорбционный объем при давлении  $p/p_s$ , при котором заполнены все поры с радиусом меньше  $r_p$ ;  $f(r)$  – функция распределения объемов пор по размерам их радиусов.

Объем испарившейся жидкости при десорбции на какой-либо стадии  $n$  обозначим через  $\Delta V_n$ . Тогда объем поры  $\Delta V_{pn}$ , соответствующий этой стадии, получим, прибавив к нему объем адсорбированного слоя за вычетом объема пара, десорбированного в ранее опорожненных порах. М.М. Дубинин [6] считает возможным определять объем пор по приближенной формуле:

$$\Delta V_{pn} = \Delta V_n + \bar{t}_n \frac{2 \Delta V_n}{r_n - t_n} + \Delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2 \Delta V_i}{r_i - t_i}. \quad (6)$$

Далее по известным значениям  $\Delta V_p$  и  $\Delta r_p$  рассчитываем значения дифференциальной кривой распределения объемов пор:

$$f_v(r) = \Delta V_p / \Delta r_p \quad (7)$$

и интегральной кривой распределения объемов пор по размерам радиусов:

$$V_p = \sum_{i=1}^n \Delta V_{pi}. \quad (8)$$

Дифференциальный объем кельвиновских пор  $\Delta V_k$  определим как разность  $\Delta V_k = \Delta V_p - \Delta V_s$ , а объем влаги, соответствующий уменьшению адсорбционного слоя  $\Delta V_s$ , как произведение толщины адсорбционного слоя ( $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ ), на которую он уменьшился при изменении относительного давления адсорбата, на удельную поверхность пор  $s_i$ , ранее потерявших влагу, т. е. дифференциальный объем в порах с размерами радиусов  $r_p > r_{pi}$ , который равен:

$$\Delta V_i = \Delta t \cdot s_i \cdot \rho_o \cdot 10^{-7}, \quad (9)$$

где  $\rho_o$  — объемная масса материала.

Удельная поверхность свободных пор будет равна сумме дифференциальных поверхностей  $\Delta s_p$ , соответствующих освобождающимся объемам  $\Delta V_p$ . Величину  $\Delta s_p$  определим как отношение этого объема к среднему радиусу пор:

$$\Delta s_p = (2 \cdot \Delta V_p \cdot 10^{-7}) / (\bar{r}_p \cdot \rho_o). \quad (10)$$

При полном насыщении пористого материала свободная удельная поверхность  $s$  будет равна нулю. Поэтому для расчета  $s_i = \Sigma(\Delta s_p)$  величина  $\Delta s_{pi}$  при давлении  $p/p_s$ , близких к единице, принята такой, которой можно пренебречь (при  $p/p_s = 0,9999$  принято  $\Delta s_p = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Таким образом, определив последовательно  $s_i$  и затем объемы  $\Delta V_{i-1}$ ,  $\Delta V_{ki}$  и  $\Delta V_{pi}$ , соответствующие размерам радиусов  $r_{pi}$ , можно рассчитать такие важные характеристики пористой структуры строительных материалов, как структурную  $\Delta V_p = \Phi(r_p)$ , дифференциальную  $f_v(r) = V_p / r_p$  и интегральную  $\Sigma \Delta V_p$ , кривые распределения пор по размерам их радиусов и величину удельной поверхности пор  $\bar{s}$  для модельного тела. Для расчета указанных выше характеристик пористой структуры материалов составлена компьютерная программа расчета. Все эти характеристики являются важной составной частью расчетов влагопереносных свойств капиллярно-пористых строительных материалов ограждающих конструкций зданий.

Значения характеристик пористой структуры по описанной выше методике получены для модельных тел. Однако характеристики модельного и реального тел, независимо от того какую модель мы выбираем, будут отличаться. Это отличие, безусловно, скажется на влагопереносных свойствах материалов. Для приближения параметров модельных тел к реальным, как правило, используют подгоночные коэффициенты. Такие коэффициенты некоторые авторы называют коэффи-

циентами извилистости пор, другие — характеристиками активности пористости. Обычно под извилистостью пор понимают отношение истинной длины поры и ее проекции на направление переноса. В общем случае под коэффициентом извилистости следует понимать параметр, учитывающий все неоднородности пористой среды (извилистость, гофрировку, тупиковые поры и т. п.). Обычно величину извилистости получают на основании каких-либо структурных моделей или эмпирических формул. Под активной пористостью подразумевают величину доли пор в общем объеме, которая принимает участие в том или ином процессе переноса, чаще всего в фильтрации.

Рассматривая в основном процессы, связанные с капиллярным влагопереносом, попытаемся определить характеристику активной пористости и коэффициент извилистости пор, используя для этой цели известные значения внутренних удельных поверхностей пор.

С точки зрения капиллярной влагопроводности основным признаком капиллярности является наличие поверхности раздела жидкой фазы воды с ее паром, а точнее, искривленной поверхности раздела (мениска). Следовательно, обязательным условием капиллярного влагопереноса или пленочного течения воды является наличие свободной внутренней поверхности пор. Так, при полном водонасыщении все поры заполнены водой, внутренняя свободная поверхность пор равна нулю, следовательно, отсутствует поверхность раздела жидкость — пар, необходимая для образования мениска. С уменьшением влагосодержания в результате капиллярного испарения последовательно освобождаются вначале крупные поры, а затем более мелкие. В результате появляется поверхность раздела  $\bar{S}(r_i)$  жидкость — пар, равная свободной внутренней поверхности влажного тела, следовательно, и некоторая капиллярная активность. Поэтому предлагается капиллярную активность пор оценивать наличием свободной внутренней поверхности. Удобнее всего эту оценку делать в относительных единицах, т. е. отношением удельной поверхности модельного тела при заполнении пор радиусами  $r_i$  к максимальному значению этой поверхности. Максимальным значением удельной поверхности пористого тела можно считать внутреннюю поверхность  $S_{БЭТ}$ , определенную по формуле БЭТ [1]:

$$S_{БЭТ} = (a_m \cdot N_A \cdot A_m \cdot 10^{-20}) / M, \quad (11)$$

где  $a_m$  — емкость монослоя, соответствующая количеству вещества, адсорбированного на 1 г адсорбента при молекулярном покрытии поверхности:

$$a_m = s / A_m, \quad (12)$$

где  $s$  — удельная поверхность адсорбента,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $A_m$  — площадь, занимаемая 1 молекул адсорбата на поверхности адсорбента в конденсированном мономолекулярном слое,  $\text{нм}^2$ .

Эммет и Брунауэр [1] предлагают определять величину  $A_m$  по формуле:

$$A_m = f(M / (\rho_{ж} \cdot N_A))^{2/3} 10^{22}, \quad (13)$$

где  $f$  — фактор упаковки монослоя;  $M$  — молекулярная масса,  $18,016 \text{ кг/кмоль}$ ;  $\rho_{ж}$  — плотность адсорбата в жидком состоянии, для воды  $1000 \text{ кг/м}^3$ ;  $N_A$  — число Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{26} \text{ 1/кмоль}$ .

Этот метод определения удельной внутренней поверхности пор можно назвать **методом молекулярного учета**, так как измерительной мерой является площадь поверхности одной молекулы адсорбата (воды).

Тогда активная капиллярная поверхность влажного пористого материала будет равна:

$$m_2 = \bar{S}(r_i) / S_{\text{БЭТ}}. \quad (14)$$

Для сухого материала (при  $r_i = r_0$ ) удельная поверхность имеет максимальное значение  $\bar{S}(r_0) = \bar{S}_{\text{max}}$ . При этом необходимым условием моделирования является равенство объемов пор для модельного и реального тел  $V_m = V_p$ .

Максимальные значения удельных поверхностей модельных цилиндрических пор  $\bar{S}_{\text{max}}$  и реальных  $S_{\text{БЭТ}}$  будут различны, следовательно, и условные длины пор будут отличаться. Подставляя соответствующие значения удельных поверхностей и длин для модельного  $l_m$  и реального  $l_p$  пористого тела, получим следующее соотношение:

$$\bar{S}_{\text{max}} \cdot l_m = \bar{S}_{\text{БЭТ}} \cdot l_p. \quad (15)$$

Искомый подгоночный коэффициент, или коэффициент извилистости пор, получим из соотношения (15) как отношение удельных внутренних свободных поверхностей реальных и модельных пор:

$$d_i = \frac{S_{\text{БЭТ}}}{\bar{S}_{\text{max}}} = \frac{l_m}{l_p}, \quad (16)$$

где  $d_i$  – коэффициент извилистости пор.

Так как величины  $S_{\text{БЭТ}}$  и  $\bar{S}_{\text{max}}$  строго индивидуальны для каждого пористого материала, соотношение (16) должно отражать отличие реального материала от модельного. Например, коэффициент извилистости для некоторых пород древесины близок к единице, для березы  $d_i = 1,09$ . Это означает, что структура данного

капиллярно-пористого материала близка к модельной, поэтому подгоночный коэффициент близок к единице. Однако для цементного раствора ( $1795 \text{ кг/м}^3$ )  $d_i = 3,57$ ; для керамзитобетона ( $1350 \text{ кг/м}^3$ ) – 1,4; для обожженного кирпича – 1,17.

Таким образом, чем больше соответствует удельная поверхность модельного тела реальной поверхности, тем ближе коэффициент извилистости к единице. Тем не менее во всех случаях применение подгоночного коэффициента извилистости позволяет приблизить модельное тело к реальному.

**Ключевые слова:** *изотермы капиллярного испарения, пористая структура.*

#### Список литературы

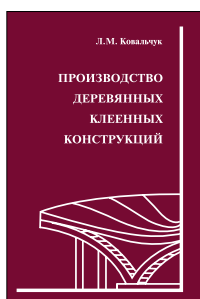
1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
2. Плаченов Г.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 174 с.
3. Algren L. Fuktfixering i porosa byggnadsmaterial // Moisture fixation in porous building materials. Lund. Sweden, 1972. Report 36. 200 p.
4. Hagymassy J., Brunauer S., Mikhail R.S. Pore structure analysis by water vapor adsorption // J. Coll. Int. Sci. 1969. V. 29. B 3. Pp. 485–491.
5. Hall C., Kalimeris A. Rain absorption and run off on porous building surfaces // Canadian Journal of Civil Engineering. 1984. V. 11. Pp. 108–111.
6. Дубинин М.М. Капиллярные явления и информация о пористой структуре адсорбентов: В кн. «Современная теория капиллярности». Л.: Химия, 1980. С. 100–125.

## В издательстве «Стройматериалы» вы можете приобрести специальную литературу



#### Книга «Клеевые деревянные конструкции с узлами на вклеенных стержнях в современном строительстве (система ЦНИИСК)»

Авторы – д-р техн. наук Турковский С.В., канд. техн. наук Погорельцев А.А., канд. техн. наук Преображенская И.П. Книга содержит примеры из опыта применения различных типов конструкций в современном строительстве. Особенность применяемой системы состоит в использовании нового вида соединений в узловых сопряжениях и стыках конструкций, открывающего новые возможности клееной древесины. Система позволяет получить большепролетные сборные конструкции повышенной надежности, в том числе уникальные. Кроме того, теперь имеется возможность на основе серийно изготавливаемых унифицированных элементов создавать самые различные конструктивные системы – как по форме, так и по размерам. Система создана на основании длительных исследований (с 1974 г.), проводимых сотрудниками лаборатории деревянных конструкций ЦНИИСК, а также опыта проектирования, изготовления и применения клееных деревянных конструкций за последние 15–20 лет.



#### Монография «Производство деревянных клееных конструкций»

Автор – заслуженный деятель науки России, д-р техн. наук Ковальчук Л.М. В книге рассмотрены основные вопросы технологии изготовления ДКК, показаны области их применения, описаны материалы для их изготовления. Особое внимание уделено вопросам оценки качества, методам испытаний, приемке и сертификации клееных конструкций. В книге приведен полный перечень отечественных и зарубежных нормативных документов, регламентирующих производство и применение ДКК

Для приобретения специальной литературы обращайтесь в издательство «Стройматериалы»  
Тел./факс: (499) 976-22-08, 976-20-36 E-mail: mail@rifsm.ru www.rifsm.ru