

文章编号 1000-5013(2003) 01-0064-06

封闭空间调湿材料新的调湿特性 指标及其理论基础

冉茂宇

(华侨大学建筑系, 福建 泉州 362011)

摘要 在评述现有关于调湿材料的调湿特性指标的基础上, 利用热力学基本原理, 从两相平衡的角度导出封闭空间调湿特性指标值的表达式, 并对其进行分析说明. 发现 B 值仅是基于调节的目标状态温度为零度而存在的, 用于非零度的调节目标时会产生较大误差. 就 B 值的不足, 提出新的调湿特性指标 BT 值. BT 值是基于所调节的目标状态而导出的, 较 B 值更为合理准确. B 值和 BT 值都反映材料与水分的结合性质, 与结合能密切相关. 材料与水分的结合能越接近纯态水分子间结合能, 材料的调湿特性越好.

关键词 调湿材料, 调湿特性指标, 吸湿放湿, 热力学, 封闭空间

中图分类号 TU 590.2

文献标识码 A

调湿材料是指不需要借助任何人工能源和机械设备, 依靠自身的吸放湿性能, 感应所调空间空气温湿度变化, 自动调节空气相对湿度的材料^[1]. 利用调湿材料的吸放湿特性来控制调节湿度, 是一种被动式生态性方法, 无需消耗不可再生能源. 研制具有良好调湿能力的材料, 对于改善人居热湿环境、提高物品的保存质量、降低间歇式空调的能耗、保持环境生态的可持续发展, 无疑有着重要的意义. 然而迄今为止, 这方面的研究仍十分肤浅, 且主要集中在日本. 如何反映调湿材料调湿性能的好坏, 研究者们先后提出了 4 种观点. 目前, 普遍采用文 [2] 提出的 B 值. 但 B 值的提出是建立在实验观测现象的, 缺乏理论指导和论证. B 值到底反映材料什么特性, 具有什么物理意义, 与哪些因素有关, 目前仍模糊不清的, 急需从理论上加以证明. 本文在常见的 4 种观点基础上, 从热力学两相平衡的角度, 论证在文 [2] 利用封闭小箱观测到的实验现象, 从而明确 B 值物理意义和影响因素, 进一步完善封闭空间中调湿材料的调湿特性指标的理论.

1 调湿材料调湿特性指标的 4 种观点

材料调湿性能好坏是用吸放湿性能来描述的. 它包含两个方面的内容. (1) 吸放湿量的大小. (2) 吸放湿的快慢. 前者反映吸放湿能力, 后者反映吸放湿的应答性.

1.1 观点一

牧福美提出⁶¹, 用材料水蒸汽扩散系数 D 和最大平衡含湿量 U_{\max} 来衡量材料的调湿性能. 牧氏认为, D 和 U_{\max} 都大的材料, 调湿性能好. 显然, 水蒸汽的扩散系数 D 大, 材料与外界水汽交换快, 能反映材料湿传递的快慢, 但对温度引起的湿度变化感应却不能体现. 材料对湿度变化的应答, 不仅与传湿有关, 还涉及到传热问题. 传热决定着材料内部温度变化和水分蒸发的快慢. 另外, 只有传热传湿速度足够快, 平衡含湿量才能反映动态变化过程中. 材料本身所具有的含湿量.

1.2 观点二

为了能体现对温度引起的湿度变化应答, 池田哲朗基于对材料平衡吸放湿曲线 $u(X, T)$ 的分析, 提出了第 2 种观点⁶¹. 它用最大平衡含湿量 u_{\max} 和下面两个变化率表示, 即

$$k = \left(\frac{\partial u}{\partial X} \right)_T, \quad v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_X. \quad (1)$$

$u(X, T)$ 是材料平衡含湿量, X 是空气绝对湿度, T 是空气的干球温度(). 显然, k 是表示在温度一定时, 材料平衡含湿量随空气湿度变化而变化的能力; v 是表示在空气绝对湿度 X 一定时, 材料平衡含湿量随空气温度变化而变化的能力. 池氏认为, u_{\max} 的大小可表征材料的调湿能力, k 和 v 的大小可表征材料调湿的快慢. 因此, 只要知道了材料的平衡吸放湿曲线 $u(X, T)$, 就可以知道 u_{\max} , k 和 v 值, 从而判明其调湿性能的好坏. 但是, 材料平衡吸放湿曲线反映的是一种静态热湿平衡关系. 只有在空气温度或绝对湿度变化缓慢, 即材料与空气间时时处于热湿平衡时, k, v 才反映材料对外界应答的快慢, $u(X, T)$ 才代表材料的瞬时含湿量. 因此在动态热湿过程中, 要从理论上提出反映材料调湿性能好坏的指标是十分困难的. 因此, 必须对材料的空隙结构、传热传湿特性作全面的理论分析.

1.3 观点三

鉴于理论分析的复杂性和因素的多样性, 小野公平从实测的角度提出了第 3 种描述调湿性能指标的观点⁶¹. 他把密闭窖中温度波动引起的材料单位表面积吸放湿量, 作为材料的调湿能力. 其数学表示为

$$F = \frac{\sum \Delta X_k / \sum \Delta T_k}{A/V}. \quad (2)$$

式(2)的 F 为调湿能力($\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1}$), V 为密闭空间中空气的体积(m^3), A 为贴于空间内表面的调湿材料的外露面积(m^2), A/V 称为气积比(m^{-1}); $\Delta X_k, \Delta T_k$ 分别为密闭空间中 k 时刻空气的绝对湿度 X_k 、温度 T_k 与平均值 X_a, T_a 之差值. 只要将调湿材料贴于密闭的空间中, 给予一定的初始条件和周期性温度变化, 同时记录密闭空气温度和相对湿度的变化, 就可计算出材料的调湿能力. 但实验表明, 调湿力 F 随气积比 A/V 变化而变化, 也与温度变化的周期和平均值与振幅有关. 同时, 它还与材料的用量和厚度有关. 因此, F 不是材料固有的属性.

1.4 观点四

在小野公平密闭空间实验基础上, 大釜敏正发现密闭小箱中, 绝对湿度 $X(t)$ 的对数与箱外平衡摄氏温度 t 有近似直线关系. 从而, 他提出了描述材料调湿能力的第 4 种观点⁶¹, 即用参量 B 值来体现. 绝对湿度 $X(t)$ 的对数与温度 t 的关系近似为

$$\log X = \log X_0 + bt. \quad (3)$$

在温度 $0 \sim 40$ 范围内,对饱和和绝对湿度 X_s 与温度 t 的关系进行拟合,得关系式

$$X_s = 5.16 \times 10^{0.0255t}, \quad (4)$$

$$\log X_s = \log 5.16 + 0.0255t. \quad (5)$$

由式(3)减去式(5),可得

$$\begin{aligned} \log \Phi &= \log 19.4X_0 + b(-0.0255)t = \\ &= \log 19.4X_0 + Bt. \end{aligned} \quad (6)$$

在式(6)中, $\Phi(t) = 100X(t)/X_s$ 是以百分制表示的相对湿度, $B = (b - 0.0255)$, 表示材料的调湿能力. 当材料不具有调湿能力时, $b = 0, B = -0.0255$; 而当材料有调湿能力时, $b > 0, B > -0.0255$; 当 $b = 0.0255$ 时, 有 $B = 0$, 室内相对湿度与外界温度无关. 无论外界温度如何变化, 室内相对湿度将保持不变. 如果 $b > 0.0255$, 即 $B > 0$, 则室内相对湿度将随外界平衡温度的升高而增加, 起不到稳定室内相对湿度的作用. 因此, B 值越接近于零, 对室内相对湿度稳定性越好, 也就是调湿能力越好. 不难看出, B 值仍是建立在热湿平衡或准平衡基础之上的, 只适于外界温度缓慢变化的情况. B 值仍要受到材料种类、用量等的影响. 但在材料厚度和气积比都相同的条件下, B 值可反映不同材料调湿性能的好坏. 从这种意义上讲, B 可以作为衡量材料调湿性能的指标. 用 B 值作为描述调湿材料调湿好坏的指标, 是目前唯一相对合理的指标, 且能为调湿材料的选择和用量设计, 提供简单方便而有效的途径. 但这一指标仍有 3 点不足之处. (1) 只适于密闭空间内. 由于温度缓慢变化引起相对湿度变化的情况. (2) 是建立在绝对湿度的对数与外界平衡温度成近似线性关系. 但这一实验观测现象缺理论依据, 需进理论论证. (3) B 值到底具有什么物理意义, 反映材料什么特性, 与哪些因素有关, 都是不明确的, 必须从理论得到说明.

2 调湿特性指标 B 值的热力学理论基础

如图 1 所示, 在一绝对温度为 T_0 的小室中, 放一密闭的小箱. 小箱内表面贴有厚度为 δ 、暴露面积为 A 的调湿材料, 含湿空气体积为 V . 设初始时调湿材料与湿空气处于热湿平衡, 两者绝对温度都为 T_0 . 记平衡时材料的含湿量为 w_0 , 空气的水蒸汽分压为 p_0 . 将小室中温度变为 T 且维持不变. 经过一段时间后, 调湿材料与湿空气会自动达到新的热湿平衡, 含湿量变为 $w(T)$, 压力变为 $p(T)$. 两者是平衡温度 T 的单一函数, 由总质量不变相互制约. 假设调湿材料所含的水分为靠材料与水分子间作用力形成的“液态水”(不同于常见的靠水分子之间相互作用形成的纯液态水), 那么, 当达到热湿平衡时, 材料中的液态水与空气中的汽态水呈平衡状态, 体系成为有一定外压(空气)存在的两相平衡体系. 外压的存在对平衡态水蒸汽平衡压力影响很小^[6], 可忽略不计. 这样, 体系可视为单一物质水分组成的两相平衡体系. 在两相平衡时, 物质从一相变为另一相, 其吉式状态函数 G 不变, 有 $\Delta G = 0$. 相变过程如图 2 所示, 并有

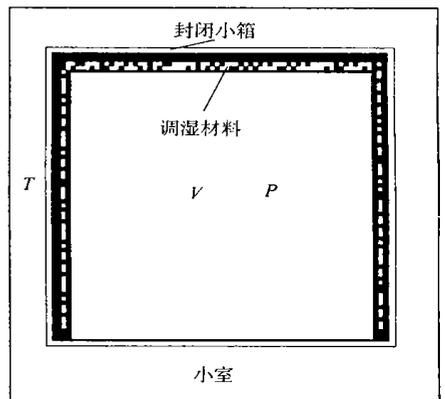


图 1 封闭空间理想调湿实验模型

| 体系 | T 值 | P 值 | 液相 L | 气相 V |
|-----|----------|----------|--------------------------|--------------------------|
| 平衡态 | T | p | $G_W^{(L)}$ | $G_W^{(V)}$ |
| 平衡态 | $T + dT$ | $p + dp$ | $G_W^{(L)} + dG_W^{(L)}$ | $G_W^{(L)} + dG_W^{(V)}$ |

因为 $G_W^{(L)} = G_W^{(V)}$, 所以 $dG_W^{(L)} = dG_W^{(V)}$. 又根据热力学基本公式 $dG = -SdT + Vdp$ 可得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_W^{(V)} - S_W^{(L)}}{V_W^{(V)} - V_W^{(L)}} = \frac{\Delta H}{T(V_W^{(V)} - V_W^{(L)})} \quad (8)$$

这里, $S_W^{(L)}$ 和 $V_W^{(L)}$, $S_W^{(V)}$ 和 $V_W^{(V)}$ 分别为液气两相的熵和体积, ΔH 是相变热焓. 一般液体的体积

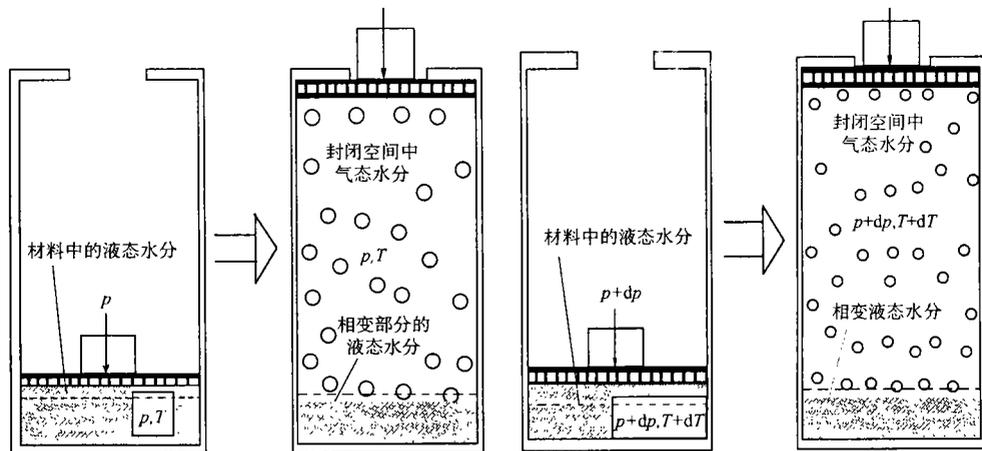


图 2 调湿材料中相变过程示意图

$V_W^{(L)}$ 相对于气体的体积 $V_W^{(V)}$ 很小, 可忽略不计. 蒸气可视为理想气体, 由气体方程得

$$V_W^{(V)} = nRT/p. \quad (9)$$

由式(8), (9) 可得

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{nRT^2} dT, \quad (10a)$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{nRT^2}, \quad (10b)$$

n 为相变摩尔数. 当 n 等于 1 mol 时, 温度变化不大, 视蒸发热 ΔH 视为常数. 积分上式可得

$$\ln p = -\frac{\Delta h}{RT} + C, \quad (11)$$

Δh 为摩尔蒸发热. 代入参考状态 T_0, p_0 , 可得

$$\ln p = \frac{\Delta h(T - T_0)}{RT_0 T} + \ln p_0. \quad (12)$$

上式表示任一物质在两相平衡时, 平衡体系的平衡压力 p 与平衡温度 T 的关系. 对于图 1 所示的两相平衡封闭体系, 式(12)表示其中水蒸气分压力与平衡温度的关系. 取 T_0 为 273.15 K, 将式(12)进一步近似成摄氏温度 t 的关系. 即

$$\ln p = \frac{\Delta h}{273.15R(273.15 + t)} t + \ln p_0 - \frac{\Delta h}{74\,611R} t + \ln p_0. \quad (13)$$

从式(13)可知, 密闭小箱中平衡压力的对数 $\ln p$ 与平衡温度 t 呈近似线性关系. 这就从理论上

论证了大釜敏正观测到的实验现象. 将式(12)用于纯液态水, 得水的饱和压力 p_{ws} 与开尔文温度 T 的关系为

$$\ln p_{ws} = \frac{\Delta h_w(t - T_0)}{RT_0 T} + \ln p_{ws0}, \quad (14)$$

其中, p_{ws} 和 p_{ws0} 分别是对应于 T 和 T_0 的纯水的饱和压力, Δh_w 为 1 mol 水相变热焓. 由式(12)减去式(14), 可得相对湿度与温度的关系为

$$\ln \Phi = \ln p(T) \Phi + \frac{\Delta h - \Delta h_w}{RT_0 T} (T - T_0). \quad (15)$$

这里, $\Phi = p/p_{ws}$, $\Phi_0 = p_0/p_{ws0}$ 分别是平衡温度为 T 和 T_0 时的相对湿度. 按式(12)的近似成式(13)的方法, 将上式变换为

$$\ln \Phi = \ln \Phi_0 + \frac{\Delta h - \Delta h_w}{74\ 611R} t, \quad (16a)$$

$$\log \Phi = \log \Phi_0 + \frac{(\Delta h - \Delta h_w) \log e}{74\ 611R} t. \quad (16b)$$

比较式(16b)和式(6), 可得文[2]的 B 值定义为

$$B = \frac{(\Delta h - \Delta h_w) \log e}{74\ 611R} \quad 7 \times 10^{-7} (\Delta h - \Delta h_w), \quad (17)$$

式中 Δh 和 Δh_w 为温度为零度时调湿材料中“液态水”和纯液态水的摩尔蒸发热.

4 B 值的物理意义及新的调湿特性指标 BT 值

从上述的理论分析可知, 文[2]定义参数 B 值是基于参考状态温度为零度而导出的. 它反映材料与水分的结合性质. 仅与结合能相关, 取决于结合能的大小. 材料与水分的结合能越接近纯液态水分子间结合能, B 值越接近于 0, 材料的调湿特性越好. 如果要调节的目标状态温度 T_0 不为零度, 则偏差将增大. 因此, 基于目标状态的温度 T_0 来定义调湿特性指标将更为合理. 在式(15)中, 将 T 表示成 $T + \Delta T$, 则式(15)变为式(18), (19). 即

$$\ln \Phi = \ln \Phi_0 + \frac{\Delta h - \Delta h_w}{RT_0(T_0 + \Delta T)} \Delta T \quad \ln \Phi_0 + \frac{\Delta h - \Delta h_w}{RT_0^2} \Delta T, \quad (18)$$

$$\log \Phi = \log \Phi_0 + \frac{(\Delta h - \Delta h_w) \log e}{RT_0^2} \Delta T. \quad (19)$$

令 BT 为

$$BT = \frac{\Delta h - \Delta h_w}{2.303RT_0^2}. \quad (20)$$

将式(19)变为

$$\log \Phi = \log \Phi_0 + BT \times \Delta T. \quad (21)$$

则 BT 值为封闭空间新的调湿特性指标. 当 T_0 取 273.15 K 时, ΔT 变为 t , 则 $BT = B$. BT 值与 B 值的一般关系式为

$$BT = \left(\frac{273.15}{T_0} \right)^2 B. \quad (22)$$

由以上分析可知, BT 值与 B 值都反映材料与水分的结合性质, 与结合能(摩尔吸附或脱附热

Δh) 密切相关. 材料与水分的结合能越接近纯液态水分子间结合能, BT 值与 B 值越接近于 0, 材料的调湿特性越好.

5 结束语

本文评述现有描述调湿特性指标的 4 种观点, 并从理论上推导了参数 B 值的一般表达式. 同时, 论证了文献 [2] 用密闭小箱观测到的实验现象, 为 B 值提供了理论依据. 另外, 就 B 值的不足, 提出了更为合理的参数 BT 值, 用于描述封闭空间调湿材料调湿性能. 因此, 得出两点主要结论: (1) BT 值和 B 值的理论基础是热力学两相平衡理论. (2) B 值和 BT 值都反映材料与水分的结合性质, 取决于结合能的大小. (3) 材料与水分的结合能越接近纯液态水分子间结合能, 材料的调湿特性越好.

参 考 文 献

- 1 西藤宫野. 屋内湿度变化と 壁体材料[A]. 见日本建筑学会主编. 日本建筑学会研究报告: 第 3 集[C]. 福冈: 秀巧社印刷株式会社, 1949. 21~25
- 2 大釜敏正. 壁装と 调湿[M]. 东京:(株)彰国社出版社, 1997. 114~127
- 3 牧福美他. 内装材料と 湿度调节 研究[A]. 见: 日本建筑学会主编. ト ー ス : 第 6 集[C]. 福冈: 秀巧社印刷株式会社, 1980. 45~49
- 4 池田哲朗. 调湿材料と 湿度调节[J]. 石膏と 石灰, 1992, (240): 69~73
- 5 小野公平. ム ー & ニ N 调湿特性——特に 初期 答性について[A]. 见: 日本建筑学会主编, 旭硝子研究报告: 第 1 集[C]. 旭硝子: 印刷株式会社, 1983. 65~75
- 6 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学: 上册[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 147~148

A New Characteristic Index BT of the Humidity Controlling Material in a Closed Space and Its Theoretical Basis

Ran Maoyu

(Dept. of Arch., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract The present work is based on a commentary on the characteristic index of the humidity controlling material now available. By applying the basic principle of thermodynamics, the expression of characteristic index B to the humidity control in a closed space is derived and is analysed and explained from the angle of two-phase equilibrium. In respect to the inadequacy of B value, a new characteristic index BT to the humidity control is advanced. As indicated by theoretical analysis, the existing B value is based on that the initial state equals to 0; while BT value is derived on the basis of the target state of adjustment and is thus even more reasonable. Both B and BT reflect the combinability of material and water, which is closely related to the binding energy. The more close of the binding energy of water and material to the intermolecular binding energy of pure liquid-state water, the better the humidity controlling characteristic of the material.

Keywords humidity controlling material, index of humidity controlling characteric, absorption and desorption of moisture, thermodynamics, closed space