

Математическое моделирование физико-химических процессов в пористых средах при решении задач создания нанокompозиционных материалов и влагонаполнения

Валентина Владимировна Кузина^{1*} , Светлана Васильевна Самченко² , Ирина Васильевна Козлова² ,
Александр Николаевич Кошев¹ 

¹ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: kuzina-vv@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Сложность и трудоемкость системных экспериментальных исследований физико-химических процессов в объеме и на поверхности раздела фаз пористой среды определяют необходимость применения математического моделирования. Это позволяет не только выявить и исследовать определяющие физико-химические процессы в пористой среде, но и решать задачи оптимизации и оптимального управления процессами и режимами посредством выбора наиболее благоприятных условий. **Материалы и методы.** Методом математического моделирования исследуются физико-химические процессы: 1) создание композиционных и нанокompозиционных материалов; 2) увлажнение пористых материалов; 3) влапоглощение в пористых материалах. Пористый материал рассматривается как псевдооднородная среда с усредненными физическими и технологическими параметрами. **Результаты.** Для всех рассматриваемых задач разработаны математические модели и сформулированы краевые условия для расчета распределения физико-химических процессов в объеме пористой среды. Для каждой конкретной задачи и каждого конкретного материала определяются физические и эффективные константы. Исследуются физико-химические процессы в пористой среде при металлизации углеграфитового волокнистого материала, увлажнении компактно сформированного текстильного материала принудительным потоком кондиционированного воздуха и процессы поглощения влаги пористыми строительными материалами. **Обсуждение.** Обсуждается адекватность математических моделей реальным физико-химическим процессам. Сравниваются результаты расчетов, полученных по моделирующим уравнениям, реализованным в виде компьютерных вычислительных алгоритмов и экспериментов. **Выводы.** Установлено, что приведенный метод математического моделирования и полученные зависимости являются эффективным инструментом для исследования процессов распределения физико-химических реакций в пористой среде и могут быть использованы для теоретических исследований закономерностей и для расчета оптимальных значений технологических параметров. Показана работоспособность использования математических методов для определения эффективных технологических режимов металлизации углеграфитового волокнистого материала.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пористая среда, создание композиционных и нанокompозиционных материалов, математическое моделирование; процессы влапоглощения и увлажнения.

БЛАГОДАРНОСТИ. Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов и стратегических партнеров Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № ПГУАС/К-23 от 05.06.2023) в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Кузина В.В., Самченко С.В., Козлова И.В., Кошев А.Н. Математическое моделирование физико-химических процессов в пористых средах при решении задач создания нанокompозиционных материалов и влагонаполнения // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 4. С. 298–309. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-298-309>. – EDN: HJIEDH.

ВВЕДЕНИЕ

Понятие «пористая среда» (ПС), как правило, соответствует некоторому объему пространства, в котором присутствуют как твердая субстанция, называемая обычно матрицей или твердой фазой, так и пустоты – поры, заполненные воздухом, газом или жидкостью разной природы. Основными характеристиками ПС являются: ее пористость – отношение объема пор к общему объему области – и реакционная поверхность – площадь твердой фазы в единичном объеме пористой среды. При решении научных и технологических задач, предполагающих исследование процессов в пористых средах, используются как свойства составляющих их пористых материалов, так и механизмы физико-химических гомогенных реакций в объеме и гетерогенных – на поверхности раздела фаз.

В большинстве случаев для решения различных научных, материаловедческих, технологических и инженерных задач требуются экспериментальные исследования макрокинетики процессов и разработка на их основе научных и технологических рекомендаций по использованию процессов в пористых материалах. Однако сложность и трудоемкость системных экспериментальных исследований процессов в ПС определяют необходимость моделирования, в частности, математического моделирования физико-химических реакций в пористых материалах. Математическое моделирование позволяет не только выявить и исследовать определяющие физико-химические процессы в порах и на твердой фазе пористой среды, но и решать задачи по оптимизации и оптимальному управлению процессами посредством выбора наиболее благоприятных условий и режимов решения технологических задач.

Целью работы является математическое моделирование процессов: 1) создания композиционных и наноконпозиционных материалов; 2) влагопоглощения в пористых материалах; 3) увлажнения пористых материалов.

Для создания композиционных материалов в различных отраслях промышленности (авиационной, космической, машиностроительной, медицинской, химической и др.) широко используются углеродные волокнистые материалы (УВМ), представляющие собой объемно-пористую среду с различными технологическими свойствами. Использование УВМ для перечисленных задач связано с осаждением на поверхность составляющих их волокон металлов, сплавов или их соединений. Одним из перспективных методов для этого является электрохимический, позволяющий управлять токовым и гидродинамическим режимами электролиза, составом электролита, конструкционным оформлением электродной системы. При этом решается задача нанесения равномерного осадка

металла или покрытия УВМ металлом с определенным профилем по толщине материала. Очевидно, что эффективным решением является использование методов математического моделирования и оптимизации процессов осаждения металлов в проточном трехмерном электроде (ПТЭ) на основе УВМ.

Задачи влагопоглощения и увлажнения пористых материалов возникают при реализации различных технологических процессов в материаловедении, в промышленной и строительной экологии. Как и в предыдущем случае, эффективными методами расчета оптимальных условий физико-химических процессов увлажнения-влагопоглощения являются методы математического моделирования процессов в пористых средах, опирающиеся на физико-химическую теорию пористых сред, современные численные методы и вычислительные технологии.

Задача математического моделирования распределения относительной влажности кондиционированного воздуха в пористой среде, в частности, в объеме компактно сформированного текстильного полуфабриката, является актуальной как для разработки теоретических положений, так и для совершенствования технологических процессов влагопоглощения-увлажнения материалов. Значимость решения научных и технологических задач увлажнения – влагопоглощения различных материалов определяется необходимостью улучшения физико-механических свойств увлажняемых волокон, таких как разрывность, упругость и прочее. Как отмечается в литературных источниках, исследование процессов влагопоглощения-увлажнения, в том числе и методами математического моделирования, способствует развитию теоретических положений и позволяет определять технологические параметры, обеспечивающие наибольшую эффективность процесса [1–7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Математические модели физико-химических процессов в объемно-пористых псевдогомогенных средах

При построении математических моделей процессов в ПС будем использовать идею академика Б.Я. Зельдовича [8], когда пористая среда представляется как псевдооднородная, в каждом элементарном объеме которой протекает кинетическая реакция, соответствующая определенному физико-химическому процессу. Естественно, кинетические и другие параметры, например, такие как коэффициент диффузии, константа скорости адсорбции, удельная реакционная поверхность, коэффициент пористости и прочие при таком подходе должны иметь некоторые усредненные значения. При этом,

исходя из теоретических представлений об описании электродных, диффузионных и гидродинамических процессов в пористых средах, приведем математические постановки в виде краевых задач для систем дифференциальных уравнений и методы их решений для конкретных технологических задач.

Электрохимическая металлизация углеродистых волокнистых материалов

При создании композитных и нанокompозитных материалов на основе УВМ необходима организация процесса нанесения электрохимического покрытия твердой фазы – пористого материала, обеспечивающего равномерный осадок на углеродистых нитях, составляющих проточный трехмерный электрод (ПТЭ), или осадок определенного профиля по толщине электрода. Для определения наиболее благоприятных условий электроосаждения использование математического моделирования позволяет ставить и решать задачи оптимизации и оптимального управления процессом металлизации [9].

В большинстве электрохимических систем реализуются теоретические законы миграции и конвекции заряженных частиц, описываемые системами дифференциальных уравнений в частных производных [10, 11]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (z_i u_i F C_i \nabla E + C_i v), \quad (1)$$

где z_i , C_i , u_i – заряд, концентрация и подвижность i -го электроактивного компонента в псевдогомогенной среде; ∇E – градиент потенциала электрического поля; v – вектор скорости конвективного переноса раствора; t – текущее время процесса; F – число Фарадея, $\nabla \cdot$ – дивергенция вектора.

Система дифференциальных уравнений (1) может быть преобразована с учетом псевдогомогенности среды, когда в каждой точке электродного пространства протекает реакция осаждения ионов металла на твердой фазе среды и, как следствие, не наблюдается электронейтральность раствора, присущая для гомогенных электрохимических систем при отсутствии реакций в объеме электролита. Это влечет за собой неравенство нулю производных от концентраций электроактивных веществ (ионов осаждающихся металлов) в любой точке с координатой x по толщине ПТЭ, $\partial C_i / \partial x \neq 0$. Учтем также, что для большинства задач металлизации УВМ достаточно рассмотреть электролит с одним компонентом – металлом покрытия, $i = 1$, а также случай, когда процесс металлизации можно моделировать одномерным стационарным дифференциальным уравнением, полагая, что во всех сечениях ПТЭ горизонтальными и вертикальными плоскостями происходят одни и те же электрохимические процессы,

а также зависимость концентрации металла в объеме ПТЭ от времени меняется медленно в процессе осаждения и, в первом приближении, этими изменениями можно пренебречь. В таких условиях, в соответствии с правилами построения математических моделей процессов в ПТЭ, описанными, например, в работе [9], в конечном итоге дифференциальное соотношение (1) может быть преобразовано к следующей системе обыкновенных дифференциальных и алгебраических уравнений:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = -\frac{\kappa_l \frac{d\kappa_T}{dx}}{\kappa_s(\kappa_s + \kappa_l)} \frac{dE}{dx} + S_v(x) \left(\frac{1}{\kappa_s} + \frac{1}{\kappa_l} \right) J_s(x), \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{S_v}{vzF} J_s(x) \quad (3)$$

с граничными условиями:

$$C(0) = C_0, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(0) = \frac{1}{\kappa_s} J, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(L) = \frac{1}{\kappa_l} J, \quad (4)$$

$$J(x) = j_0 \frac{\exp(\alpha z F ((E - \phi_R)/RT) - \exp((\alpha - 1) z F (E - \phi_R)/RT)}{1 + j_0 \exp(\alpha z F (E - \phi_R)/RT) / z F K_m C}, \quad (5)$$

где J – габаритная плотность тока, подаваемого на ПТЭ; S_v – удельная реакционная поверхность; C_0 – концентрация металла на входе в электрод; κ_s , κ_l – удельные электропроводности твердой и жидкой фаз, j_0 , α , ϕ_R – соответственно плотность тока обмена, коэффициент переноса и равновесный потенциал электрохимической реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура процесса; K_m – коэффициент массопереноса.

В зависимости от выбранных режимов нанесения металлического осадка на УВМ, некоторые электрохимические параметры процесса и системы могут быть зависимы как от времени процесса, так и от координаты по толщине электрода. Это такие величины, как удельная электропроводность твердой фазы системы – углеродистого волокнистого материала, удельной реакционной поверхности и коэффициента пористости материала электрода. Методы расчета пересчитанных динамических параметров разработаны нами и опубликованы, например, в монографии [11].

Относительно удельной реакционной поверхности необходимо особо заметить следующее. Зависимость $S_v = S_v(x)$, рассматриваемая как функция от координаты по толщине электрода, может быть выбрана в качестве управляющего воздействия при постановке задачи оптимального управления металлизацией УВМ. Это обусловлено, во-первых, существенным влиянием величины S_v на результирующие показатели процесса, такие как равномерность распределения осадка или общее количество осажденного металла и, во-вторых, возможностью обеспечить необходимую удельную поверхность ПТЭ в раз-

личных вертикальных сечениях электрода за счет искусственного сжатия-растяжения материала катода (УВМ) [9]. При таком подходе задача (2)–(5) может быть преобразована к виду, необходимому для реализации принципа максимума Л.С. Понтрягина [12, 13], применение которого позволяет рассчитывать наиболее эффективное, по заданному критерию равномерности, распределение $S_v(x)$.

Увлажнение пористого материала влажным воздухом

При построении математической модели процесса увлажнения пористого материала кондиционированным воздушным потоком с учетом принятых ранее допущений будем считать, что в каждом элементарном объеме пористого пространства, принимаемом за точку в объеме среды, происходит реакция адсорбции влаги, которая имеет свои микроскопические закономерности.

Кроме того, допустим, что температура воздуха во всех точках технологической зоны процесса увлажнения материала одинакова. Это естественно в случае, когда подаваемый кондиционированный воздух не меняет температуру с течением времени, что часто реализуется в рамках технологических требований реальных процессов увлажнения пористых материалов. В случае если перепады температур в различных областях увлажняемого материала существенны, предлагаемый подход к математическому описанию изучаемого процесса не меняется, добавляются уравнения теплопередачи и сохранения тепла, что приводит к усложнению математической модели, но не меняет принципов моделирования и расчета.

Очевидно, важнейшими движущими силами проникновения влажного воздуха к внутренним, труднодоступным участкам пористого материала являются принудительный поток воздуха и диффузионный механизм. При этом учет скорости микроскопической реакции увлажнения среды должен производиться в соответствии с теорией и практикой зависимости влагосодержания материала от относительной влажности воздуха и теплопроводности среды.

Исходя из закона сохранения вещества, в каждой точке рассматриваемой среды изменение влажности ϕ во времени t подчиняется уравнению [14]:

$$\frac{d\phi}{dt} = -\nabla \cdot (j_{con} + j_{dif}) + j_{sou}. \quad (6)$$

Здесь $j_{con} = \phi \cdot \vec{w}$ – принудительный поток воздуха, обусловленный наличием начальной скорости подачи воздуха в пористую среду; $\vec{w} = (w_1, w_2, w_3)$ – вектор скорости движения кондиционированного воздуха сквозь пористую среду; $j_{dif} = D\nabla(\phi)$ – поток, обусловленный диффузией влаги; D – усредненный коэффициент диффузии; $j_{sou} = kF_s f(\phi)$ – от-

рицательный источник, вызванный потерей влаги из увлажняющего воздуха за счет адсорбции влаги в каждой точке объема псевдооднородной среды; k – константа скорости адсорбции на единицу поверхности; F_s – удельная поверхность единицы объема пористой среды.

Поскольку рассматривается псевдооднородная модель пористой среды, то значение D , естественно, не является истинным коэффициентом диффузии влаги в однородной среде, а представляет собой некоторый рабочий параметр, позволяющий с определенной степенью точности описывать процесс диффузии влаги в пористой среде.

Плотность источника поглощения влаги из увлажняющего воздуха $f(\phi)$, очевидно, зависит от механизма увлажнения материала и определяется формой связи влаги с влажным материалом [7, 14]. Для описания такого механизма существует множество моделей, например [3], которые описывают частные физико-химические процессы и неудобны при математическом моделировании. Нами разработан оригинальный подход к описанию кривой адсорбции влаги в виде функциональной зависимости $f(\phi)$, представленный ниже.

Моделирование кривой адсорбции влаги

Адсорбционная кривая в рассматриваемом случае представляет зависимость равновесной влажности волокон $W(x)$ в любой точке псевдогомогенной среды от относительной влажности воздуха $\phi(x)$. Экспериментально полученные адсорбционные кривые изображены на рис. 1.

Анализ вида кривых, представленных на рис. 1, позволяет выделить для описания экспериментальной зависимости аналитической функцией два участка: при $0 < \phi(x) < \phi_c$ (60–70%) – участок выпуклостью вниз и при $\phi_c < \phi(x) < 100\%$ – участок выпуклостью вверх; ϕ_c – некоторая усредненная константа, имеющая определенное значение для каждого вида пористого материала. На каждом из выделенных участков установим аналитическую зависимость равновесного влагосодержания от влажности воздушного потока, при этом используем следующие рассуждения.

На первом участке кривой скорость роста объема адсорбированной влаги пропорциональна как ее значению при данной влажности W , так и разности $(W_M - W)$, где W_M – предельное влагосодержание пористого материала. Это обусловлено тем, что, во-первых, осаждаемые молекулы влаги создают дополнительные центры адсорбции, что способствует ускорению увлажнения, а во-вторых, возможности роста W до точки насыщения W_M . Итогом приведенных рассуждений является уравнение:

$$dW/d\phi = kW(W_M - W),$$

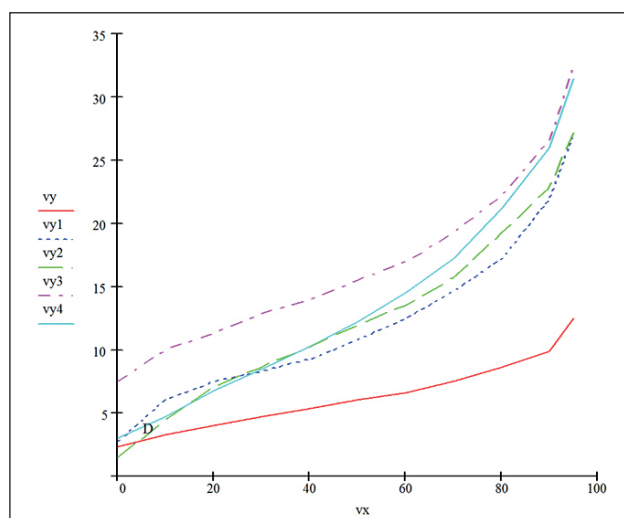


Рис. 1. Зависимость равновесной влажности волокон: vy4 – вискоза, у3 – пряжа, vy2 – шерсть, vy1 – ровница, vy – капрон

где k – некоторый коэффициент пропорциональности.

Зная начальную равновесную влажность волокон W_n , нетрудно получить решение этого уравнения:

$$W = \frac{W_n}{1 + (W_n/W_M - 1) \cdot \exp(-k\phi)}. \quad (7)$$

На втором участке изменения ϕ при $\phi \geq \phi_c$ механизм влагонаполнения капиллярнопористой среды имеет мономолекулярный, а затем и капиллярный характер [13], что определяет экспоненциальный рост W при возрастании ϕ :

$$W = k_2 \cdot \exp(k_1 (\phi - \phi_c)), \quad (8)$$

где k_1 , k_2 и ϕ_c – некоторые эффективные параметры, значение которых можно определить методом наименьших квадратов для каждого конкретного

пористого материала. Объединение кривых (7) и (8) приводит к описанию зависимости W от ϕ в виде алгебраической функции

$$W = k_2 \exp(k_1 (\phi - \phi_c)) + \frac{W_M}{1 + (W_M/W_n - 1) \exp(-k\phi)}. \quad (9)$$

Соответствующие данным рис. 1 теоретические и экспериментальные кривые приведены на рис. 2.

Параметры кривых (9), рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Математическая модель распределения влажности в объеме пористой среды

Уравнение (6) с учетом представлений (7), (8) в развернутом виде выглядит следующим образом:

$$\frac{d\phi}{dt} = - \left(w_1 \frac{d\phi}{dx} + w_2 \frac{d\phi}{dy} + w_3 \frac{d\phi}{dz} \right) - D \left(\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{d^2\phi}{dy^2} + \frac{d^2\phi}{dz^2} \right) + kF_s f(\phi). \quad (10)$$

Будем считать также, что поток кондиционированного воздуха через границу пористой среды позволяет упростить уравнение (10) до одномерного. Это возможно, например, когда линии движения воздуха, проходящего через плоскую границу пористой среды, параллельны или когда уравнение (10) можно записать в цилиндрических или сферических координатах, что часто реализуется в реальных технологиях увлажнения. Сделанные предположения не ограничивают общности математической модели, но позволяют избежать громоздких преобразований при описании решения задачи.

В рамках принятых допущений уравнение (10) преобразуется к виду:

$$\frac{d\phi}{dt} = -w \frac{d\phi}{dx} - \phi \frac{dw}{dx} - D \frac{d^2\phi}{dx^2} + kF_s f(\phi). \quad (11)$$

Начальное условие для задачи (10) очевидно:

$$\phi(0, x) = \phi_0. \quad (12)$$

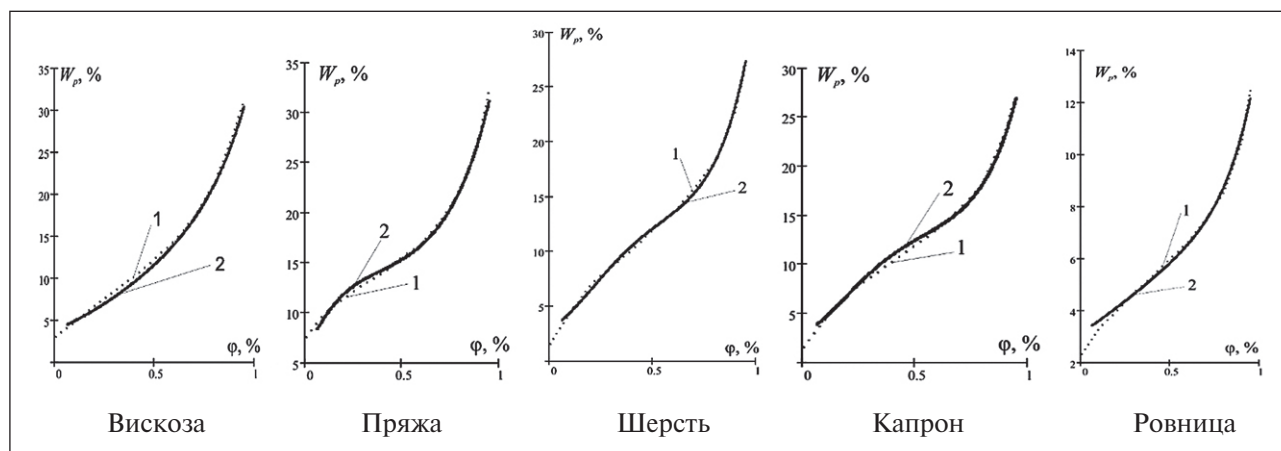


Рис. 2. Адсорбционные кривые: 1 – экспериментальные, 2 – расчетные

Таблица 1

Вид материала	W_n	W	k_2	k_1	k	ϕ_c	S^2
Вискоза	14,9	3,5	3	4,4	3,3	0,55	2,5
Пряжа	13	6	3	4,5	10	0,55	1,8
Шерсть	13	2,7	2	6,6	6,5	0,65	1,9
Ровница	13	2,7	2	6,5	7	0,65	2,4
Капрон	8,5	31	0,9	5,95	23	0,66	0,84

Очевидно также, что в точке $x = 0$ (на границе пористой среды – поверхности), через которую осуществляется увлажнение, влажность соответствует влажности подаваемого в технологическую зону кондиционированного воздуха – ϕ_1 :

$$\phi(t, 0) = \phi_1. \quad (13)$$

Для решения задачи (11)–(13) необходимо знать граничное условие для производной $d\phi(0)/dx$ в точке $x = 0$. Выделим элементарный объем в пористой среде единичной площади сечения и малой толщины V_m и рассмотрим изменение влагосодержания воздуха при прохождении его сквозь пористую среду заданного объема.

Относительная влажность воздуха в этом объеме $\phi(x)$ будет меняться по мере движения сквозь среду. Так, после прохода в толщу среды на расстояние Δ_x влажность воздуха изменится до ϕ_Δ за счет сорбции влаги, следовательно,

$$\phi_0 - \phi_\Delta = (Q_p^0 - Q_p^\Delta) / Q_{max},$$

где Q_p^0, Q_p^Δ – количество водяного пара в единице объема влажного воздуха, соответственно, до и после увлажнения объема V_m пористой среды; Q_{max} – максимальное количество водяного пара в единице объема влажного воздуха. Следовательно, величина $V_{max} (\phi_0 - \phi_\Delta) \cdot V_m / V_e$ равна количеству влаги, адсорбированной в порах среды объема V_m (V_e – единичный объем).

В каждой точке пористой среды влага осаждается согласно закону адсорбции, то есть кривой адсорбции, зависящей от физико-химических характеристик среды: $W(x) = f(\phi(x))$, где $W(x)$ – удельное влагосодержание твердой составляющей пористой среды в точке x . Тогда количество адсорбированной влаги в объеме V_m среды будет равно $\rho S_m \int_0^{\Delta_x} (f(\phi(x)) - W_0) dx$, где S_m – площадь, занятая твердой фазой, ρ – плотность пористого материала, W_0 – удельное влагосодержание материала до увлажнения. Таким образом, получаем:

$$Q_{max} (\phi_0 - \phi_\Delta) \cdot (V_m / V_e) = \rho S_m \int_0^{\Delta_x} (f(\phi(x)) - W_0) dx.$$

Поделим обе части этого равенства на Δ_x и перейдем к пределу при $\Delta_x \rightarrow 0$. При этом логично положить, что после предельного перехода область V_m

будет представлять собой часть единичной поверхности S_m , соответствующей площади пор, т.е. $\varepsilon \cdot S_e$, где ε – коэффициент пористости. А S_m , соответственно, является частью единичной поверхности, занятой твердой фазой среды, т.е. $S_m = (1 - \varepsilon) \cdot S_e$. В результате получим условие для производной функции $\phi(x)$ в точке $x = 0$

$$\frac{d\phi}{dx}(0) = - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho}{Q_{max}} (f(\phi(0)) - W_0). \quad (14)$$

Таким образом, математическая модель увлажнения пористого материала путем воздействия продуваемого сквозь него влажного воздуха в общей постановке представляет собой нестационарную краевую задачу для уравнения в частных производных (10)–(14).

Исходя из реальных технологических условий рассматриваемого процесса увлажнения пористого материала, можно предположить, что в ряде случаев зависимость влажности волокон от времени в толщине среды можно считать кусочно-постоянной, так как изменение условий влагопоглощения происходит достаточно медленно, и, следовательно, для больших промежутков времени процесс распространения влаги в объеме пористой среды носит квазистационарный характер, следовательно, в каждом из таких промежутков $d_\phi/d_t = 0$, и уравнение (11) преобразуется к стационарной форме:

$$D \frac{d^2 \phi}{dx^2} + w \frac{d\phi}{dx} + \phi \frac{dw}{dx} = k \cdot F_s \cdot f(\phi). \quad (15)$$

Уравнение (14) с начальными условиями (12), (14) представляет собой задачу Коши для обыкновенного дифференциального уравнения [15] и может быть решено различными способами, например, конечно-разностными.

В соответствии с представлением зависимости влажности волокон от времени в виде кусочно-постоянной функции, весь временной интервал процесса $[0, T]$ разбивается на подинтервалы точками T_i , и в каждом из подинтервалов $[T_i, T_{i+1}]$ используются специфические значения физических параметров пористой среды, коррекция которых необходима для каждого следующего подинтервала из-за изменения

свойств материала в результате осаждения влаги объемом m на твердые волокна объема среды, их разбухание и, как следствие, увеличение радиуса волокон, что, в свою очередь, приводит к изменению пористости ε_m , реакционной поверхности среды $F_{S,m}$ и линейной скорости движения воздуха v_m . Используя классические выражения для определения удельной реакционной поверхности волокнистого материала и ее пористости, а также измеряемого среднего радиуса волокна d и плотности увлажняющей жидкости ρ :

$$\varepsilon_m = \varepsilon - \frac{m}{\rho V}, F_{S,m} = \frac{4(1-\varepsilon)}{d} \sqrt{1 + \frac{m}{\rho V(1-\varepsilon)}}, v_m = \frac{v}{\varepsilon_m}. \quad (16)$$

Для проведения расчетов по уравнениям (12), (13), (15), (16) использовался метод Рунге-Кутты с автоматическим выбором шага интегрирования.

Влагопоглощение в известковых композитах

Проникновение влажного воздуха к внутренним участкам пористого композита осуществляется, в основном, диффузионным механизмом. Движение воздуха, обусловленное принудительной или естественной конвекцией, в данном случае, по-видимому, менее существенно из-за достаточной плотности материала и его пористости, составляющей менее 50% от общего объема материала.

В процессе влагопоглощения в каждой точке пористого пространства происходит реакция адсорбции влаги в соответствии с макро- и микроскопическими закономерностями. С учетом принятых ранее допущений, все кинетические параметры, в том числе и коэффициент диффузии, имеют усредненные значения, которые могут отличаться от истинных и определяются, как правило, экспериментально.

Механизм реакции влагопоглощения, как и в случае увлажнения пористого волокнистого материала, определяется кривой адсорбции влаги, конкретная форма которой зависит, естественно, от свойств материала. При этом математическая модель адсорбционной кривой, способ моделирования и все выводы относительно ее свойств, сделанные выше, справедливы и для рассматриваемого процесса.

Аналогично тому, как это было сделано для предыдущей задачи, получено математическое описание адсорбционных закономерностей влагопоглощения кривой зависимости равновесной влажности материала W от относительной влажности воздуха ϕ :

$$W = \begin{cases} \frac{W_H}{W_M} + \left(1 - \frac{W_H}{W_M}\right) e^{-k_1 W_M (\phi - \phi_0)}, & \phi < \phi_c, \\ W_M e^{k_2 (\phi - \phi_c)}, & \phi \geq \phi_c. \end{cases} \quad (17)$$

Здесь W_n — начальное значение влагосодержания; W_M — предельно возможное влагосодержание материала; k_1 , k_2 и ϕ_c — рабочие параметры, значение

которых определяется посредством математической обработки экспериментальных кривых с использованием метода наименьших квадратов.

Как и ранее, будем считать, что процесс влагопоглощения, в первом приближении, является одномерным по пространственным координатам, и будем исследовать его закономерности, используя одномерную математическую модель.

Исходя из основного уравнения массопереноса влаги в пористой среде (10), с учетом сделанных предположений и допущений, математическое описание процесса влагопоглощения может быть записано в следующем виде:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - k S f(\phi). \quad (18)$$

Здесь D — эффективный коэффициент диффузии; S — удельная поверхность единицы объема материала; k — некоторая константа; $0 \leq x \leq L$, L — толщина пористого материала.

Решение уравнения (18) получено с использованием функции источника [16], при этом считается, что за пределами массива увлажняющегося материала $x \leq 0$ и $x \geq L$, $f(x) = 0$:

$$\phi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\theta) G(x, \theta, t) d\theta, \quad G(x, \theta, t) = \frac{e^{-k S t}}{2\sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{(x-\theta)^2}{4D(x-\theta)}}, \quad (19)$$

В случае, когда процесс увлажнения можно считать стационарным, уравнение (18) упрощается:

$$D \frac{d^2 \phi}{dx^2} - k S f(\phi) = 0. \quad (20)$$

При значительных начальных показателях влажности воздуха $\phi \geq \phi_c$ можно рассматривать только вторую часть адсорбционной кривой (выпуклостью вверх)

$$k S f(\phi) = W_M e^{k_2 (\phi - \phi_c)},$$

что позволяет записать уравнение для расчета влажности пористой среды в виде

$$D \frac{d\phi^2}{dx^2} - W_M e^{k_2 (\phi - \phi_c)} = 0. \quad (21)$$

Будем считать известными значения влажности воздуха на границах раздела сред воздух — пористый материал: $\phi(0) = \phi_0$, $\phi(L) = \phi_L$.

Решение дифференциального уравнения (21) затруднения не вызывает и представляет собой следующую систему алгебраических выражений:

$$\begin{cases} c_1 = \frac{L^2 \frac{W_M}{2D} - \frac{1}{(k_2)^2} [e^{-k_2 (\phi_L - \phi_c)} - e^{-k_2 (\phi_0 - \phi_c)}]}{\phi_L - \phi_0}; \\ c_2 = -\frac{e^{-k_2 (\phi_L - \phi_c)}}{(k_2)^2} - \frac{\phi_0 - \phi_c}{\phi_L - \phi_0} \left[L^2 \frac{W_M}{2D} - \frac{1}{(k_2)^2} [e^{-k_2 (\phi_L - \phi_c)} - e^{-k_2 (\phi_0 - \phi_c)}] \right]; \\ \frac{W_M}{W(x) \cdot (k_2)^2} - \frac{c_1}{k_2} \ln \frac{W_M}{W(x)} + c_2 = x^2 \frac{W_M}{2D}. \end{cases} \quad (22)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Металлизация углеродных волокон

С целью улучшения свойств композиционных и наноконпозиционных материалов, создаваемых на основе УВМ, выполнено математическое моделирование и оптимизация процессов осаждения металлов в ПТЭ.

Верификация полученных моделей проводилась на основе экспериментальных исследований, выполненных В.К. Варенцовым [17, 18], предполагающих модификацию поверхностных свойств УВМ определенной марки с целью получения равномерных осадков при металлизации материала электрохимическим способом. При этом использовались тканые, нетканые и комбинированные углеродные материалы, отличающиеся удельной электропроводностью, реакционной поверхностью, пористостью [19–22]. Электрохимическую модификацию УВМ осуществляли в растворах различных электролитов анодной поляризацией, или последовательно катодной-анодной поляризацией, или их различной комбинацией. Показано, что в результате электрохимической обработки существенно улучшаются гидрофильные свойства материала, что обусловлено возрастанием количества поверхностных кислородсодержащих групп. Показано также, что электродная обработка УВМ в кислотных и щелочных растворах существенно влияет на адгезию осадка с поверхностью углеродного материала, что повышает эффективность процесса осаждения металла на УВМ [17, 18].

Опыт разработки технологических процессов электроизвлечения благородных и цветных металлов из промышленных растворов на УВМ показал, что осаждение металлов на предварительно электрохимически обработанные материалы позволяет рассчитывать оптимальные режимы электроосаждения, что дает возможность получить равномерно распределенные осадки металла по толщине электрода, улучшить структуру, морфологию и состав осадков, следовательно, и свойства композиционного материала (рис. 3).

В качестве иллюстрации работоспособности использования метода математического моделирования при решении задач по определению эффективных технологических режимов металлизации УВМ выбрана задача покрытия УВМ марки ВВП-66-95 гальваническим осадком серебра из сернокислого тиомочевинного раствора со следующими параметрами электрохимической системы: толщина электрода — 1 см; плотность тока — $0,2 \text{ А/м}^2$, скорость протока раствора — $0,56 \text{ см/с}$; удельная поверхность — $255 \text{ см}^2/\text{см}^3$, удельная электропроводность — $0,03 \text{ См/см}$, пористость — $0,95$; удельная электропроводность раствора — $0,1 \text{ См/см}$; время

электролиза — 60 мин; состав электролита: H_2SO_4 — $0,5 \text{ моль/л}$, тиомочевина — 50 г/л , серебро — 76 мг/л . Результаты расчетов распределения металла по толщине ПТЭ по математической модели (2)–(5) и, для сравнения, экспериментальные данные распределения серебра представлены на рис. 4.

Особо отметим, что на поверхность волокон УВМ можно электролитически осаждают наноразмерные частички металлов, что позволяет получать плотные покрытия углеродных волокон с заданным профилем. В качестве иллюстрации приведем фотографии морфологии осадков платины на углеродные нити (рис. 5).

Соответствие представленных на рис. 4 экспериментальных и расчетных кривых распределения серебра по толщине ПТЭ с катодом из выбранного УВМ подтверждает эффективность использования приведенных математических моделей и алгоритмов расчетов, описанных выше и в других наших работах, например, [9, 11, 13 и др.] для проведения численных

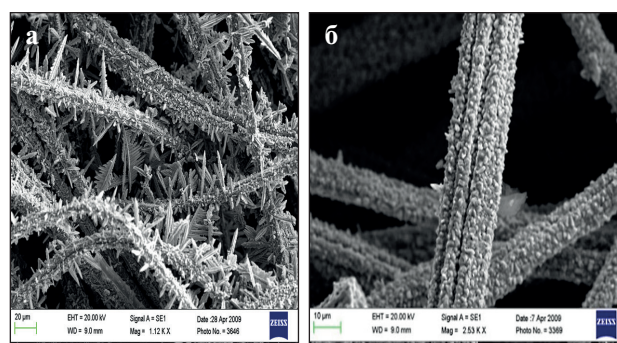


Рис. 3. Микрофотографии осадков меди на исходном (а) и электрохимически модифицированном (б) УВМ

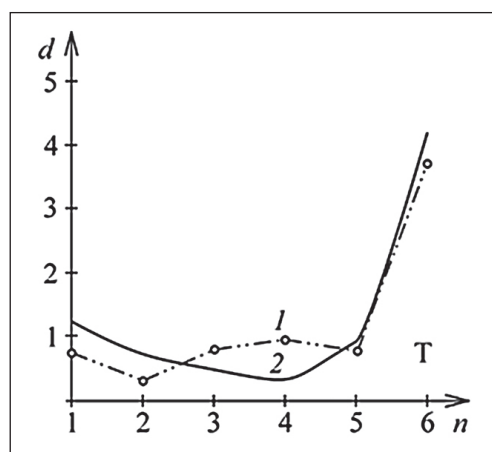


Рис. 4. Распределение осадка серебра по толщине электрода: 1 — эксперимент, 2 — расчет; d — отношение массы металла к массе УВМ; n — номер слоя; Т — тыльная сторона электрода

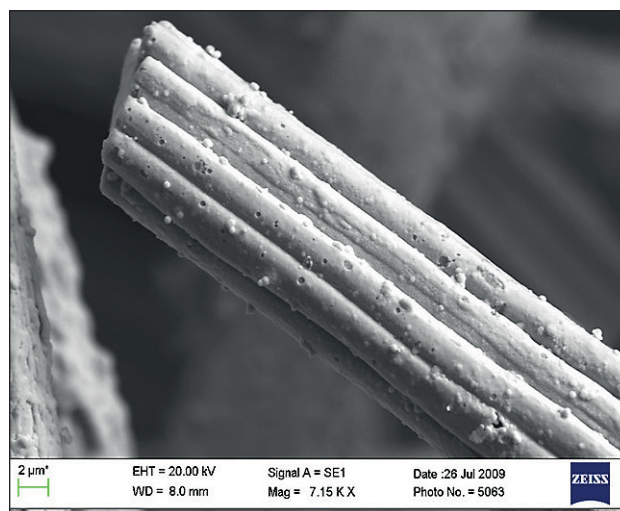
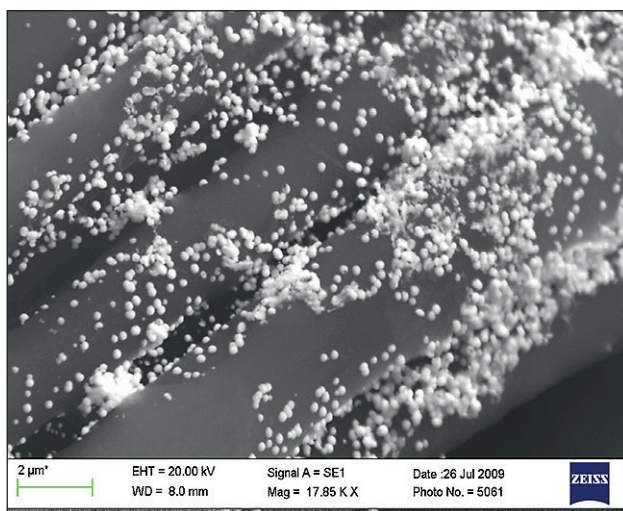


Рис. 5. Микрофотографии осадков платины на УВМ

исследований процессов электроосаждения металлов при создании композиционных материалов с определенной морфологией и распределением осадка металла по поверхности волокон УВМ.

Следует отметить, что композиционные каталитические материалы на основе металлизированных платиной, серебром или их сплавом углеродистых волокон обеспечивают большую эффективность каталитических процессов окисления Ce(III) в сернокислом растворе и окисления алифатических спиртов и альдегидов, а также сложных минерально-органических конденсатов в водных растворах [9, 11, 17]. Кроме того, такие катализаторы более удобны при их использовании в электрохимических реакторах различных конструкций, чем обычно используемый для этих целей активированный уголь.

Принудительное увлажнение компактно сформированных текстильных волокон

Представление увлажняемого материала как ограниченной пористой среды с распределенными по объему основными эффективными характеристиками позволило разработать математическую модель в виде краевой задачи математической физики, позволяющую рассчитывать распределение относительной влажности в объеме пористой среды при ее увлажнении влажным воздушным потоком.

В качестве иллюстрации работоспособности алгоритма на рис. 6 представлены результаты расчета изменения относительной влажности воздуха в объеме пористой среды при линейном законе изменения скорости движения увлажняющего воздуха $w(x) = \gamma x + \mu$.

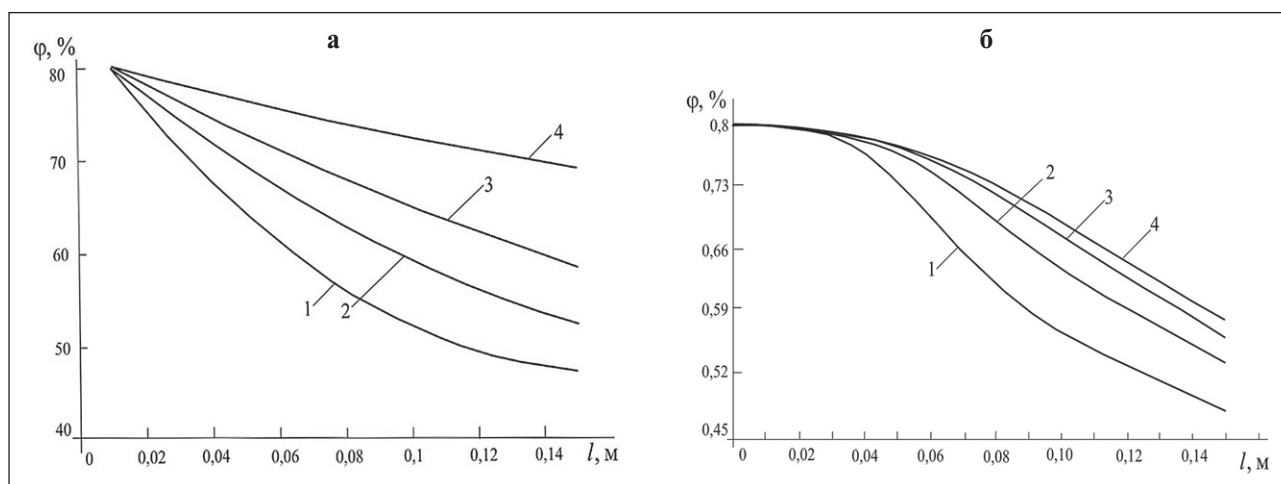


Рис. 6. Влияние начальной скорости потока воздуха v на распределение относительной влажности воздуха в объеме ПС с учетом линейного падения скорости в объеме среды: а – расчетные, б – экспериментальные кривые (1) – (4), соответственно, при $v = 2, 4, 6, 8$ м/с

Результаты расчетов и экспериментальные данные показывают их достаточную корреляцию. Как из расчетов, так и из экспериментов следует, что увеличение скорости движения увлажняющего воздуха способствует более равномерному распределению влаги в объеме увлажняемого материала. В то же время, очевидно, что увеличение интенсивности продувки влажным воздухом компактно сформированного текстильного материала требует либо увеличения мощности вентиляционного устройства, либо увеличения пористости материала. Даже такой простейший анализ показывает, что задача выбора технологического режима увлажнения может быть сформулирована в виде задачи оптимизации технологических параметров, влияющих на процесс увлажнения. Очевидно, что решение такой задачи невозможно без применения методов математического моделирования, оптимизации и расчета.

Влагопоглощение в пористых строительных материалах

На рис. 7 приведены расчетные (кривые) и экспериментальные (точки) данные влагопоглощения для двух пористых материалов: вспененного вермикулитового песка (1) и микросфер алюмосиликатной золы (2). Для численной реализации математической модели (22) использованы следующие значения параметров, найденные из экспериментальных адсорбционных кривых: $k_2 = 0,016$, $L = 2$ см, $\phi(0) = 100$, $\phi(L) = 50$ и коэффициенты диффузии $D_1 = 7,67 \times 10^{-5}$ и $D_2 = 3,43 \times 10^{-5}$ см²/с для соответствующих кривых [23].

Расчетные и экспериментальные кривые, представленные на рис. 7а, показывают хорошее согласие

и, следовательно, эффективность математической модели. Рис. 7б позволяет сделать вывод о достаточных затруднениях проникновения процесса в толщу материала даже при значительно продолжительном времени увлажнения. Очевидно, что задачу по определению значений таких параметров технологического процесса, как толщина материала, его пористость, время процесса и пр., обеспечивающих выполнение поставленной задачи увлажнения, наиболее эффективно решать посредством использования математической модели и численных расчетов.

Анализируя результаты расчетов, можно сделать вывод, что, по-видимому, величина коэффициента диффузии существенно влияет на процесс увлажнения пористого материала и может быть использована в качестве меры возможного влагосодержания композита.

Отметим, что для расчетов были разработаны компьютерные программы с использованием математической среды MathCAD и языка программирования Python с библиотеками/модулями Numpy, Scipy и Matplotlib.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при выполнении исследований, приведенных в данной работе, использованы методы математического моделирования физико-химических процессов в пористых средах, основанные на теоретических представлениях об электродных, диффузионных, миграционных, адсорбционных процессах и их распределении в псевдогомогенных системах. На основе представления пористого мате-

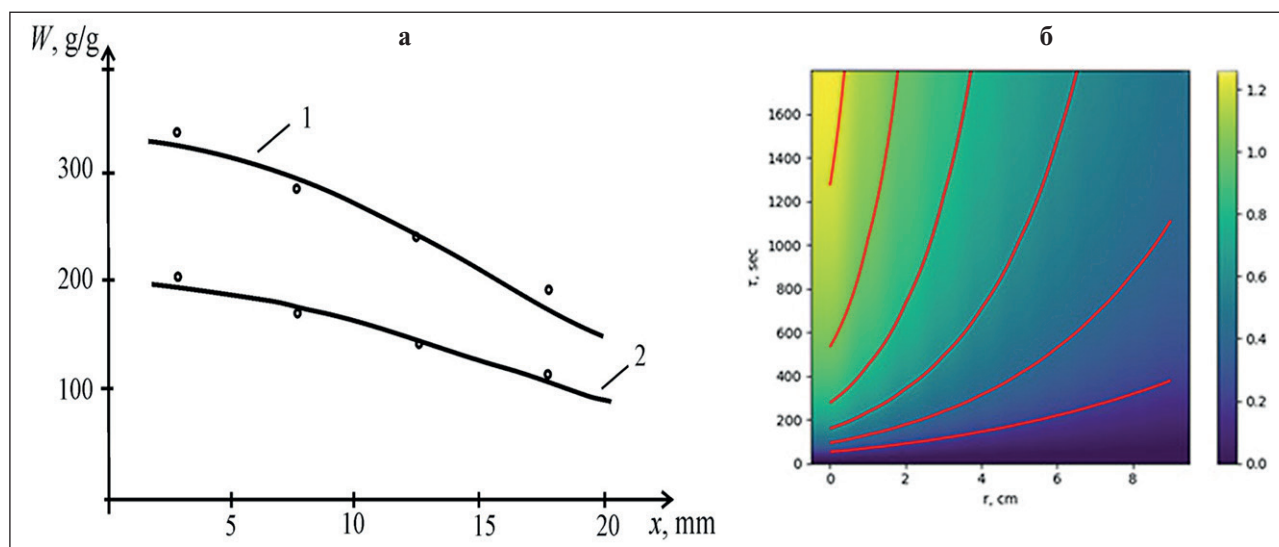


Рис. 7. Распределение содержания влаги в отделочном покрытии: а — расчет во вспененном вермикулитовом песке (кривая 1), в зольных микросферах алюмосиликата (2); точки — эксперимент; б — распределение влаги в объеме пористого материала с течением времени процесса

риала в виде псевдооднородной среды, характеризующей усредненными физическими и технологическими параметрами, а также на основе физико-математических описаний процессов в пористой среде построены математические модели и сформулированы краевые условия для расчета распределения физико-химических процессов в объеме рассматриваемой пористой среды при решении задач: 1) металлизации углеродистого материала при создании на его основе композитных и нанокompозитных материалов; 2) увлажнения волокнистого материала принудительным потоком кондиционированного воздуха; 3) поглощения влаги пористыми строительными материалами.

Имеющиеся в описании математических моделей некоторые характеристики ПС и кинетические параметры (например, удельная реакционная поверхность S_v , коэффициент пористости материала ϵ) могут меняться как в течение процессов металлизации, так и влагопоглощения-увлажнения пористого материала, причем как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения своих значений. Изменения могут претерпеть и другие динамические характеристики процессов, например, линейная скорость движения электролита или увлажняющего воздуха сквозь пористую среду и др. Необходимые коррекционные выражения технологических и кинетических параметров в процессе физико-химических реакций в пористой среде приведены в каждом конкретном рассматриваемом случае.

В работе приводится математическое описание зависимости равновесной влажности пористого материала известкового композита от относительной влажности воздуха в виде кривых адсорбции влаги в исследуемом материале; построена математическая модель процесса увлажнения сухой строительной смеси на основе представления некоторого элементарного объема известкового композита в виде объемно-пористой среды с усредненными физико-химическими параметрами. Приведено сравнение теоретических и экспериментальных кривых, показано их хорошее соответствие.

Выполнены расчеты и проведен некоторый анализ влияния основных параметров процессов металлизации УВМ, увлажнения компактно сформированного текстильного материала и процесса влагопоглощения в известковом композите на распределения процессов в объеме пористой среды, составляющей реакционную псевдогомогенную область.

Представленные математические модели при заданных значениях параметров процессов, участвующих в соотношениях, определенных экспериментальным или расчетным путем, вполне адекватно описывают закономерности распределения физико-химических реакций в рассматриваемой пористой среде и могут быть использованы для теоретических исследований закономерностей, а также для расчета оптимальных значений технологических параметров рассматриваемых процессов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Аристов Ю.И., Мезенцев И.В., Мухин В.А. Исследование влагообмена при протекании воздуха через неподвижный слой адсорбента // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78, № 2. С. 44–50.
2. Гамаюнов Н.И., Плетнев Л.В. Машинное моделирование процесса переноса влаги в капиллярно-пористых телах // Материалы II всесоюз. конф. по применению математических методов и ЭВМ в почвоведении, Пушкино, 17–19 ноября, 1983 г. М.: Академия наук СССР. С. 109–110.
3. Amirkhanov I.V., Pavlusova E., et al. Numerical solution of an inverse problem for the moisture transfer coefficient in a porous material (in Russian). *Materials and Structures*. 2007.
4. Mendes N., Winkelmann F.C. et al. Moisture effects on conduction loads. *Energy and Buildings*. 2003; 35:631–644.
5. Fanga X., Athienitis A.K., Fazio P.P. Methodologies for shortening test period of coupled heat-moisture transfer in building envelopes. *Applied Thermal Engineering*. 2009; 29: 787–792.
6. Steeman M., Janssens A. et al. On coupling 1D non-isothermal heat and mass transfer in porous materials with a multizone building energy simulation model. *Building and Environment*. 2010; 45: 865–877.
7. Лыков А.В. Теплообмен. М.: Энергия, 1972.
8. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // Журнал физической химии. 1939. Т. 13. С. 163.
9. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И. Современные проблемы электролиза и задачи оптимизации процессов в реакторах с трехмерными углеродными электродами: монография. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та архитектуры и строительства, 2015.

10. Ньюмен Дж. [Newman J.] Электрохимические системы. М.: Мир, 1977.
11. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. Окислительно-восстановительные процессы на проточных трехмерных электродах. Математическое моделирование. Теория. Эксперимент: монография. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та архитектуры и строительства, 2020.
12. Моисеев Н.Н. Элементы теории оптимальных систем. М.: Наука, 1975.
13. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Сухов И.Ф. Расчет эффективного профиля электропроводности электрохимического реактора с проточными трехмерными электродами // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48, № 2. С. 195–202.
14. Брунауэр С. [Brunauer S.] Адсорбция газов и паров. Т. 1. Физическая адсорбция. М.: ИЛ, 1948.
15. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969.
16. Будак Б.М., Самарский А.А., Тихонов А.Н. Сборник задач по математической физике. 4-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
17. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электроосаждение металлов и их оксидов на электрохимически модифицированные трехмерные углеродные материалы // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 6, С. 616–622.
18. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электролиз в растворах электролитов – эффективный способ модификации свойств углеродных волокнистых материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 3. С. 353–362.
19. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
20. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997.
21. Варенцов В.К. Электролиз с объемно-пористыми проточными электродами в гидрометаллургии благородных металлов // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. 1984. Т. 17, № 6. С. 106–120.
22. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электролиз с проточными углеграфитовыми электродами в решении вопросов извлечения благородных металлов из отходов ювелирного производства // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 3. С. 293–303.
23. Koshev A.N., Loganina V.I. et al. Regularities of mass transfer in the finishing layer on the basis of a heat-insulating dry construction mixture in the process of moistening. *Regional architecture and construction*. 2018; 1: 136–141.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузина Валентина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Информационно-вычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, kuzina-vv@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4511-7176>

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

Козлова Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, iv.kozlova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-5624>

Кошев Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Информационно-вычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, ankoshev@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3057-4980>

ВКЛАД АВТОРОВ

Кузина В.В. – математическое моделирование, разработка компьютерных программ, проведение расчетов, доработка текста; итоговые выводы.

Самченко С.В. – развитие методологии теоретической и экспериментальной части исследований; постановка расчетных задач, анализ результатов исследований.

Козлова И.В. – развитие методологии теоретической и экспериментальной части исследований; постановка расчетных задач, анализ результатов исследований.

Кошев А.Н. – научное руководство, постановка задачи математического моделирования, развитие методологии моделирования, участие в разработке компьютерных программ и их реализации, написание исходного текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.06.2023; одобрена после рецензирования 30.06.2023; принята к публикации 10.07.2023.