

«хвост-к-лучу». Вычислительный эксперимент позволяет варьировать значения поверхностной плотности инжектированных зарядов σ_{surf} и стартовой энергии зонда E_0 . Как показали расчеты, зависимости значений напряженности поля (измеренные на фиксированном расстоянии от инжекционной зоны) не являются линейными функциями σ_{surf} и E_0 . Так, при значении $\sigma_{surf}=1 \text{ К/м}^2$ поле инжектируемых зарядов не способно стимулировать поляризационные процессы в LiTaO_3 .

1. Cazaux, J. Mechanisms of charging in electron spectroscopy // Journal of electron spectroscopy. – 1999. – V. 105. – P. 155-185.
2. Sessler, G.M., West, J.E. Charging of polymer foils with monoenergetic low-energy electron beams // Appl. phys. lett. – 1970. – V. 17, № 12. – P. 507-509.
3. He, J., Tang, S.H., Qin, Y.Q., Dong, P., Zhang, H.Z., Kang, C.H., Sun, W.X., Shen, Z.X. Two-dimensional structures of ferroelectric domain inversion in LiNbO_3 by direct electron beam lithography // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – P. 9943-9947.
4. Suga, H., Tadokoro, H., Kotera, M. A simulation of electron beam induced charging-up of insulators // Electron microscopy. – 1998. – V. 1. – P. 177-178.
5. Raftari, B., Budko, N.V., Vuik, C. Self-consistence drift-diffusion-reaction model for the electron beam interaction with dielectric samples // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 118. – P. 204101 (17).
6. Масловская, А.Г. Физико-математическое моделирование индуцированной электронным зондом зарядки сегнетоэлектриков в процессе переключения доменной структуры // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 7. – С. 84-88.
7. Maslovskaya, A., Pavelchuk, A. Simulation of dynamic charging processes in ferroelectrics irradiated with SEM // Ferroelectrics. – 2015. – V. 476. – P. 157-167.
8. Pavelchuk, A.V., Maslovskaya, A.G. Simulation of internal charge distribution and spatial charge characteristics of ferroelectrics irradiated by focused electron beam // Proc. SPIE 10176, Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, 2016. – P. 101760P(12); doi:10.1117/12.2268165.
9. Сивунов, А.В., Масловская, А.Г. Компьютерное моделирование области взаимодействия пучков электронов с облученными сегнетоэлектрическими материалами // Вестник Иркутского гос. технического ун-та. – 2013. – № 3. – С. 73-79.

УДК 666.96:549.67

С.В. Ланкин

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ПЕРЕНОСА ВЛАГИ И ТЕПЛА В ПОРИСТОМ МАТЕРИАЛЕ ТИПА КЛИНОПТИЛОЛИТА

В статье приведено теоретическое описание переноса влаги и тепла в микропористых изотропных цеолитах типа клиноптилолита для устойчивого стационарного состояния.

Ключевые слова: клиноптилолит, массоперенос, водяной пар, жидкая вода в порах, адсорбционная вода, уравнения тепло-влаги-переноса, изотермы сорбции.

A QUANTITATIVE DESCRIPTION OF THE TRANSPORT OF MOISTURE AND HEAT IN A POROUS MATERIAL SUCH AS CLINOPTILOLITE

The paper presents a theoretical description of the transport of moisture and heat in microporous isotropic zeolites of the clinoptilolite type for a stable stationary state.

Key words: clinoptilolite, mass transfer, water vapor, liquid water in pores, adsorption water, heat-moisture transfer equations, sorption isotherms.

Цель статьи – феноменологически описать процессы переноса влаги и тепла в микропористых кристаллических природных цеолитах (клиноптилолит) в случае термодинамического равновесия.

Природный цеолит – клиноптилолит, представляет собой каркасный алюмосиликат, во внутрикристаллическом пространстве которого размещены обменные катионы щелочных и щелочно-земельных металлов и молекул воды. Катионы компенсируют заряд каркаса. Пористая трехмерная структура цеолитов состоит из чередующихся тетраэдров (AlO_4) и (SiO_4).

В цеолитах матрица имеет каркасный открытый тип, в котором обменные ионы расположены в открытых полостях и каналах, размер окон их меняется от 0,35 до 0,87 нм и определяется строением элементарной ячейки. Способность цеолитов после дегидратации сорбировать молекулы газов и воды, размеры которых не превышают диаметр входных окон, служат основой их применения в качестве молекулярных сит, адсорбентов, катализаторов, ионообменников [2, 3]. Объем внутрикристаллического пространства в клиноптилолите составляет 20-36%. Общее количество воды, выделенной из цеолита, – мера пористости, которая в значительной степени определяет величину адсорбционной емкости минерала. Для сорбции и катализа размеры и расположение каналов и пустот, по которым молекулы проникают внутрь кристаллического каркаса, имеют очень большое значение. Если система каналов трехмерная, катион (молекула) подходящего размера может проникнуть в любое место кристалла. При двухмерной системе молекула движется в плоскости. В одномерной системе возможно движение в одном направлении. Блокировка этих каналов превращает систему в одномерную. В обычных условиях каналы и плоскости в цеолитовом каркасе заполнены молекулами воды до 30%. Количество воды во внутрикристаллических полостях является важной сорбционной характеристикой всех цеолитов.

Массоперенос в пористых веществах интересует исследователей уже в течение многих десятилетий. Классической работой в этом направлении является монография академика А.В. Лыкова (1954 г.) [4]. Им была теоретически разработана система дифференциальных уравнений, которые исследовались для изучения процесса переноса влаги в капиллярно-пористом материале (бетоне). При определенных условиях на границах слоев материала происходит конденсация водяного пара и образование влаги в паровой зоне. Составляющие фазового перехода и их действие описывалось одним параметром – «критерием фазового превращения» [4], который невозможно экспериментально определить.

В конце XX в. в строительной практике для расчета влажного режима многослойных капиллярно-пористых материалов стали использовать феноменологическую модель К.Ф. Фокина [6], в которой дифференциальные уравнения одномерной модели диффузии влаги и тепла решались с помощью прямых на грубой пространственной сетке с применением схемы Эйлера.

В последнее время появляется все больше работ, связанных с моделированием энергетического баланса, для изучения нестационарных режимов массопереноса для пористых тел с помощью алгоритмов и компьютерных программ [1].

В настоящей статье используется одномерная изотропная математическая модель К.Ф. Фокина [6] для цеолита в нестационарном тепловлажном режиме. Предполагается, что в цеолитовых образцах вода может быть в трех фазах: водяной пар, жидкая вода в порах и адсорбционная вода, жестко связанная с кристаллическим каркасом. Пар и жидкая вода могут диффундировать в паровом пространстве, причем потоки пропорциональны градиентам давления пара, концентрации молекул воды и температуры. Для простоты считаем, что потоки направлены перпендикулярно основаниям образца в виде тонкого параллелепипеда. Для исследуемых материалов обобщенные законы Фика, Фурье и уравнение энергетического баланса запишем в следующем виде [5]:

$$\mathbf{I}_1 = -D_1 \nabla m_1 - D_{13} \nabla T, \quad (1)$$

$$\mathbf{I}_2 = -D_2 \nabla m_2 - D_{23} \nabla T, \quad (2)$$

$$\frac{\partial(m_1 + m_2)}{\partial t} = -\nabla(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2), \quad (3)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\nabla \mathbf{q}, \quad (4)$$

$$H = H_3 + h_1 m_1 + h_2 m_2, \quad (5)$$

$$\mathbf{Q} = -\alpha \nabla T + h_1 \mathbf{I}_1 + h_2 \mathbf{I}_2, \quad (6)$$

где \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 – векторы потоков пара и воды; m_1 , m_2 – масса пара и воды; h_1 , h_2 – удельные энтальпии пара и воды; H – энтальпия системы; H_3 – энтальпия твердого тела; D_1 , D_2 , D_{13} , D_{23} – коэффициенты диффузии; α – коэффициент теплопроводности; \mathbf{q} – вектор теплового потока; T – температура.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = C_0 \frac{\partial T}{\partial t} + h_1 \frac{\partial m_1}{\partial t} + h_2 \frac{\partial m_2}{\partial t} = C_0 \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \left(\frac{\partial m_2}{\partial t} + \nabla \mathbf{I}_2 \right) = \alpha \Delta T + (\nabla \alpha - C_1 \mathbf{I}_1 - C_2 \mathbf{I}_2) \nabla T, \quad (7)$$

где C_0 – суммарная удельная теплоемкость; C_1 , C_2 – удельные теплоемкости пара и воды; λ – теплота фазового перехода.

С учетом пористости μ , в рассматриваемой системе

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} \left(\mu - \frac{m_2}{\rho_2} + \nabla \mathbf{I}_2 \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial m_1} \left(\mu - \frac{m_2}{\rho_2} \right) - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \frac{\partial m_2}{\partial t}, \quad (8)$$

где ρ_1 , ρ_2 – удельные плотности пара и воды. α

Используя выражения (7, 8), получаем уравнения баланса и переноса массы в таком виде:

$$C_0 \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial m_2}{\partial t} = \alpha \Delta T + (k \nabla m_2 + \eta \nabla T) \nabla T - \lambda \nabla (D_2 \nabla m_2) - \lambda \nabla (D_{23} \nabla T), \quad (9)$$

где коэффициенты $k = \frac{\partial \alpha}{\partial m_2} + C_1 D_1 + C_2 D_2$, $\eta = \frac{\partial \alpha}{\partial T} + C_1 D_{13} + C_2 D_{23}$.

$$\omega \frac{\partial T}{\partial t} + \chi \frac{\partial m_2}{\partial t} = \nabla ((D_1 + D_2) \nabla m_2) + \nabla ((D_{13} + D_{23}) \nabla T), \quad (10)$$

где $\omega = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} \left(\mu - \frac{m_2}{\rho_2} \right)$, $\chi = 1 + \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \rho_1}{\partial m_2} \left(\mu - \frac{m_2}{\rho_2} \right) - \frac{\rho_1}{\rho_2}$.

Два последних уравнения (9, 10) в условиях принятой нами модели не хуже старых [4, 6], описывают процессы переноса тепловлаги в пористых цеолитах. Последующая задача состоит в проверке правильности уравнений на экспериментально полученных изотермах адсорбции паров клиноптилолитом [3].

1. Доценко, С.П. Феноменологический подход к описанию процессов переноса в сыпучих материалах // Научный журнал КубГАУ. – 2017. – № 129. – С. 1-9.

2. Евдокимова, В.А., Ланкин, С.В. Структурные изменения клиноптилолита в процессе его дегидратации // Научно-технический вестник Поволжья. – 2015. – № 2. – С. 19-23.

3. Ланкин, С.В. Адсорбция паров воды клиноптилолитом // Сборник публикаций научного журнала «Globus» по материалам V Международной научно-практической конференции: «Достижения и проблемы современной науки» г. Санкт-Петербурга: сборник со статьями (уровень стандарта, академический уровень). – СПб.: Научный журнал «Globus», 2016. – С. 90-92.

4. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. – М.: ГИТЛ, 1954. – 403 с.

5. Пригожин, И., Кондпудм, Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002. – С. 326-367.

6. Фокин, К.Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей зданий. – М.: Стройиздат, 1973. – 397 с.