



**Національна академія наук України
Інститут кібернетики ім. В. М. Глушкова**

**СЕРГІЄНКО І. В.
ПЕТРИК М. Р.
ХІМІЧ О.М.
КАНЕ Д.
МИХАЛИК Д. М.
ЛЕКЛЕРК Д
ФРЕСАР Ж.**

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
МАСОПЕРЕНОСУ В СЕРЕДОВИЩАХ ЧАСТИНОК
НАНОПОРистої СТРУКТУРИ**

Київ 2014

**Academie National of Science of Ukraine
V. M. Glushkov Institute of Cybernetics
Université Pierre et Marie CURIE Paris 6
École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris
ESPCI ParisTech
Université Henri Poincaré Nancy I
Termopil Ivan Pulu'j National Technical University**

**SERGIENKO I. V.
PETRYK M. R.
KHIMICH O.M.
CANET D.
MYKHALYK D. M.
LECLERC D.
FRAISSARD J.**

**MATHEMATICAL MODELING OF
MASSTRANSFER IN MEDIA WITH PARTICLES
OF NANOPOROUS STRUCTURE**

Kyiv 2014

УДК 519.6 : 541.18
ББК 519.4

В монографії запропонована методологія моделювання систем масопереносу та ідентифікації параметрів в середовищах частинок нанопористої структури (дифузія адсорбція, компетитивна дифузія газів, фільтраційна консолідація), описаних некласичними крайовими задачами з урахуванням взаємовпливів потоків мікро- і макропереносу, різнопористості, структури мікропористих частинок, багатокомпонентності, компетитивності, умов рівноваги, зміни градієнтів параметрів переносу на масообмінних межах, та інших визначальних кінетичних чинників. Розвинуті чисельні та аналітичні методи (схеми Кранка-Ніколсона та операційний метод Гевісайда) побудови розв'язків прямих і спряжених задач з отриманням виразів градієнтів функціоналів нев'язки. Одержані теоретичні результати підкріплені значним обсягом числових експериментів.

Для наукових працівників, фахівців у галузі прикладної математики, математичного моделювання, програмної інженерії, викладачів вищих навчальних закладів, аспірантів, інженерів та студентів, що цікавляться питаннями створення програмного забезпечення для моделювання та ідентифікації масопереносу в нанопористих середовищах та суміжними напрямками.

Рецензенти

член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор Ляшко С.І.

,
доктор фізико-математичних наук, ст. наук. співр. Галба Є.Ф.

Відповідальний редактор

доктор фізико-математичних наук, професор Стоян В.А.

Друкується згідно рішення Вченої ради Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя (протокол № 12 від 18.12.2014р.).

ISBN 978-966-02-7480-8

© І.В. Сергієнко, М.Р. Петрик, О.М. Хіміч.
Д. Кане, Д.М.Михалик, С.Леклерк, Ж. Фресар, 2014

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	10
РОЗДІЛ 1 ОСОБЛИВОСТІ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В СЕРЕДОВИЩАХ МІКРОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ.	12
1.1 Дослідження процесів дифузійного масопереносу в каталітичних та дисперсних середовищах частинок мікропористої структури	12
1.2 Інтегральні перетворення для задач моделювання масопереносу в каталітичних та дисперсних середовищах.....	19
1.3 Чисельні методи для задач моделювання масопереносу в каталітичних і дисперсних середовищах нанопористих частинок	26
1.4 Загальний опис моделей основних досліджуваних процесів масопереносу для середовищ мікро-і нанопористої структури	31
РОЗДІЛ 2 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ АДСОРБЦІЇ ТА КОМПЕТИТИВНОЇ ДИФУЗІЇ В КАТАЛІТИЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЧАСТИНОК НАНОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ.....	37
2.1. Математичне моделювання однокомпонентного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі нанопористих частинок.....	37
2.1.1 Фізико-математичний опис задачі	37
2.1.2. Алгоритм побудови аналітичного розв'язку	40
2.1.3 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі	43
2.1.4 Комп'ютерне моделювання та порівняльний аналіз профілів розподілу концентрацій за аналітичним та чисельним розв'язками моделі	48
2.1.5 Перевірка математичної моделі на адекватність	52
2.2 Математичне моделювання нелінійного однокомпонентного процесу адсорбції в каталітичному середовищі нанопористих частинок.....	57
2.2.1 Фізико-математичний опис задачі нелінійного процесу однокомпонентної адсорбції	57
2.2.2. Алгоритм побудови чисельного розв'язку	59
2.2.3 Комп'ютерне моделювання профілів концентрацій та їх порівняльний аналіз для нелінійної та лінійної моделей.....	62
2.3. Математичне моделювання процесу однокомпонентної адсорбції в багатоскладовому каталітичному середовищі нанопористих частинок.....	65
2.3.1 Фізико-математичний опис задачі	65
2.3.2 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі	68

2.3.3 Комп'ютерне моделювання профілів концентрацій та їх порівняльний аналіз із концентраційними профілями для лінійної моделі	75
2.3.4 Перевірка математичної моделі на адекватність	79
2.4 Математичне моделювання процесу компетитивної дифузії та двокомпонентної адсорбції в каталітичному середовищі	82
2.4.1 Фізико-математичний опис задачі	82
2.4.1.1. Однорідна постановка задачі	82
2.4.1.2. Неоднорідна постановка задачі	85
2.4.2 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі	87
2.4.3 Комп'ютерне моделювання профілів концентрацій для процесу двокомпонентного адсорбційного масопереносу	102
2.5. Ідентифікація параметрів компетитивної дифузії в неоднорідному середовищі частинок нанопористої структури з використанням градієнтних методів	108
2.5.1 Проблема розв'язання задачі ідентифікації	108
2.5.2 Постановка прямої задачі ідентифікації	112
2.5.3 Аналітичний розв'язок прямої задачі ідентифікації	113
2.5.4 Постановка спряженої крайової задачі	114
2.5.5 Побудова аналітичного розв'язку спряженої задачі	115
2.5.6 Отримання аналітичних виразів компонентів градієнту функціоналу нев'язки	116
2.5.7 Відновлення профілів коефіцієнтів дифузії	117
2.5.8 Концентрації і градієнти концентрацій в мікро- і нанопорах частинок	119

РОЗДІЛ 3 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФІЛЬТРАЦІЙНО-ДИFUЗІЙНОГО ПЕРЕНОСУ В НЕОДНОРІДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЧАСТИНОК МІКРОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ 122

3.1 Математичне моделювання фільтраційно-дифузійного масопереносу для однорідного середовища волого насичених частинок мікропористої структури	122
3.1.1 Фізико-математичний опис задачі	122
3.1.2 Алгоритм побудови аналітичного розв'язку задачі	125
3.1.3 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі	130
3.1.4 Комп'ютерне моделювання та порівняльний аналіз профілів за аналітичним та чисельними розв'язками моделі	135
3.1.5 Перевірка математичної моделі на адекватність	140
3.2 Математичне моделювання фільтраційно-дифузійного переносу в середовища сферичних вологонасичених мікропористих частинок	142
3.2.1 Фізико-математичний опис задачі	142
3.2.2 Схема алгоритму побудови аналітичного розв'язку задачі	144
3.2.3 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі	147
3.2.4 Комп'ютерне моделювання та порівняльний аналіз розподілу тисків за аналітичним та чисельним розв'язками моделі	151
3.2.5 Перевірка математичної моделі на адекватність	155

3.3 Математичне моделювання нелінійного фільтраційно-дифузійного переносу в середовищі вологонасичених частинок мікропористої структури	156
3.3.1 Фізико-математичний опис задачі	156
3.3.2 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі	157
3.3.3 Комп'ютерне моделювання профілів розподілу тисків та їх порівняльний аналіз для лінійної та нелінійної моделей.....	161

РОЗДІЛ 4. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЙНО-ДИFUЗІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В БАГАТОСКЛАДОВИХ НЕОДНОРІДНИХ НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ АНАЛІТИЧНИМИ МЕТОДАМИ..... 165

4.1. Нелінійна початково-крайова задача адсорбційно- дифузійного масопереносу в однорідному нанопористому середовищі	165
4.2. Методологія побудови розв'язків крайових задач масопереносу в напівобмежених n-складових неоднорідних нанопористих середовищах.....	168
4.2.1. Неоднорідна модель переносу з системою n – інтерфейсних умов	168
4.2.2 Алгоритм побудови розв'язку лінеаризованої системи задач	170
4.2.3. Рекурсивні алгоритми обчислення визначника системи $\Delta^*(p)$ та допоміжних визначників, що беруть участь в обчисленні розв'язків системи	181
4.3. Методологія побудови розв'язків крайових задач масопереносу в обмежених неоднорідних багатоскладових циліндричних нанопористих середовищах	182
4.3.1. Постановка нелінійної крайової задачі	182
4.3.2. Схема лінеаризації нелінійної циліндричної моделі	184
4.3.3. Побудова розв'язку лінеаризованої системи задач.....	185

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ..... 196

ПЕРЕДМОВА

Процеси адсорбційного масопереносу в мікро- і нанопористих середовищах є одними з найпоширеніших технологічних процесів, що складають основу сучасних екологічно безпечних і ресурсозберігаючих технологій в різних галузях і народного господарства (розділення газів та рідин, глибока очистка і осушка технологічних потоків в хімічній і нафто-газовій промисловості, космічні технології, наносорбенти тощо).

Розглядаючи масоперенос в нанопористих каталізаторах різних технологічних застосувань, в яких використовуються сучасні нанопористі середовища типу цеолітів, необхідно врахувати структуру адсорбентів, розмірів їх частинок та вплив внутрішніх і зовнішніх градієнтів на хід протікання процесу. Одним із перспективних напрямів інтенсифікації масопереносу стосовно їх промислового застосування для очищення та розділення багатокомпонентних сумішей є застосування багатошарових каталітичних мікропористих середовищ з різними фізико-хімічними характеристиками. Врахування визначальних чинників внутрішньої кінетики в таких середовищах дозволить суттєво інтенсифікувати технологічні процеси, повніше дослідити умови рівноваги і як результат, підвищити ступінь розділення та очищення вихідних продуктів, знизити енерговитрати, раціональніше використовувати сорбенти та здійснювати оптимальне керування технологічними режимами.

Авторами розроблена методологія моделювання систем масопереносу та ідентифікації параметрів в середовищах частинок нанопористої структури (дифузія адсорбція, компетитивна дифузія газів, фільтраційна консолідація), описаних неklasичними крайовими задачами з урахуванням взаємовпливів потоків мікро- і макропереносу, різнопористості, структури мікропористих частинок, багатокомпонентності, компетитивності, умов рівноваги, зміни градієнтів параметрів переносу на масообмінних межах та інших визначальних кінетичних чинників. Розвинуті чисельні та аналітичні методи (схеми Кранка-Ніколсона та операційний метод Гевісайда) побудови розв'язків прямих і спряжених задач з отриманням виразів градієнтів функціоналів нев'язки. В монографії розв'язано низку прикладних задач моделювання різних видів масопереносу в нанопористих середовищах, спрямованих передусім на дослідження особливостей внутрішньочастинкового переносу і їх взаємовпливів на загальний перебіг процесу, виявлення механізмів інтенсифікації та підвищення ефективності.

У першому розділі проведено систематизацію та обґрунтування підходів до числового моделювання адсорбційного масопереносу в нанопористих середовищах з використанням різних математичних моделей в лінійних і нелінійних постановках.

Другий розділ присвячений моделюванню та ідентифікації адсорбції та компетитивної дифузії в однорідних і неоднорідних середовищах частинок

нанопористої структури. Модифіковано чисельно-аналітичні методи розв'язання задач масопереносу, що дало змогу розробити ефективні алгоритми побудови розв'язків моделей адсорбції в середовищах частинок нанопористої структури та їх розвинення на випадки слабкої нелінійності коефіцієнтів дифузії і багат шаровості середовища. Виконано комп'ютерне моделювання та аналіз часово-просторових залежностей концентраційних профілів адсорбції, що дало змогу дослідити їх характер і залежність від кінетичних характеристик середовища; провести порівняльний аналіз розподілів концентрацій за аналітичним та чисельним розв'язками (випадки однорідного, багатоскладових середовищ та слабкої нелінійної коефіцієнтів дифузії).

Розв'язані нові задачі ідентифікації компетитивної дифузії в багат шарових каталітичних середовищах частинок нанопористої структури градієнтними методами з використанням високошвидкісних аналітичних розв'язків прямих і спряжених задач, що забезпечило суттєве скорочення кількості ітерацій для усіх циклів регуляризаційних процедур. Розроблено нові чисельні алгоритми моделювання сумісного двокомпонентного адсорбційного переносу в неоднорідних нанопористих середовищах, що дало змогу здійснити аналіз часово-просторових залежностей концентраційних профілів при різних співвідношеннях вхідних параметрів.

У третьому розділі розроблено алгоритми побудови аналітичних і чисельних розв'язків моделей фільтраційно-дифузійного переносу середовища вологонасичених частинок мікропористої структури (сферичної та прямокутної форм) з використанням інтегральних перетворень Фур'є і Лапласа та різницевої схеми Кранка-Ніколсона, що дало змогу провести комп'ютерне моделювання та аналіз часово-просторових залежностей профілів тисків в середовищі мікропористих вологонасичених частинок мікро- і макrorівнях, провести порівняльний аналіз отриманих профілів за аналітичним та чисельним розв'язками моделей. Алгоритми розвинено для моделювання нелінійних процесів, для яких коефіцієнти консолідації представляються степеневими залежностями фільтраційно-деформівних характеристик середовищ органічної природи від тиску. З використанням результатів ідентифікації градієнтними методами параметрів масопереносу виконана перевірка досліджуваних моделей на адекватність за даними натурних експериментів.

У четвертому розділі розглянуто моделі адсорбційно-дифузійного переносу у багатоскладових середовищах різної конфігурації та методами інтегральних перетворень побудовано їх аналітичні зв'язки, які є високошвидкісними і підвищують продуктивність регуляризаційних процедур ідентифікації.

В цю монографію увійшли результати виконання спільного французько-українського проекту «Programme de Hubert Curien» PHC - 2014 «Diffusion Compétitive de Gaze un Solide Poreux: imagerie RNM et Modélisation» (співкерівники: Д.Кане, М. Петрик) в рамках Програми спільних дій між Україною і Францією в галузі науково-технічного співробітництва «ДНПРО».

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В СЕРЕДОВИЩАХ МІКРОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ

1.1 Дослідження процесів дифузійного масопереносу в каталітичних та дисперсних середовищах частинок мікропористої структури

В природі та техніці є досить поширеними різноманітні масобмінні процеси, зокрема процеси дифузії та поглинання речовин, осушення, очистки та відновлення газів і рідин, різноманітні хіміко-технологічні та біологічні процеси та ін., в основі яких лежить явище масо переносу [3, 13, 21-22, 39-42, 44, 48-52].

Розрізняють поняття масовіддачі - перенесення маси в межах однієї фази (гомогенний масоперенос), та масопередачі - перенесення однієї або декількох речовин з однієї фази в іншу через поверхню розділу фаз (гетерогенний масоперенос).

Безпосередньо процес масообміну полягає у перенесення деякої речовини, представленої у формі молекул, атомів, іонів, в просторі з неоднорідною концентрацією або при неоднорідних полях температур і тисків. Цей процес перенесення маси між фазами відбувається до настання певного стану, що називається станом рівноваги і при якому з першої фази в другу переноситься така ж кількість речовини, як і з другої в першу. Для масообміну в межах однієї фази - після вирівнювання концентрації речовини по всьому об'єму середовища. Окрім того, речовина може переноситися під одночасним впливом декількох градієнтів – концентрації, температури чи тиску, такий вид масопереносу називається молекулярною дифузією і розрізняють відповідно розрізняють концентраційну дифузію, термодифузію та бародифузію. Процес перенесення маси, окрім молекулярної дифузії, може здійснюватися і під дією конвекції і на відміну від останньої, молекулярна дифузія як правило має місце в нерухомих потоках або в приграничних шарах, що знаходяться поблизу межі розділу фаз і обумовлена хаотичним рухом частинок речовини.

При дифузійному переносі, напрямок перенесення речовини визначається градієнтом концентрації в окремих точках системи, і речовина завжди переходить з фази, де її концентрація вище рівноважної, у фазу чи область, в якій її концентрація нижче рівноважної (або від більшого градієнта до меншого). Швидкість масопереносу пов'язана з механізмом переносу речовини між фазами, які приймають участь у масообміні.

На сьогодні в промисловості застосовується низка технологічних процесів, що базуються на явища масопереносу, зокрема: абсорбція - поглинання газу рідиною; адсорбція - поглинання газів, парів або рідин твердими поглиначами; відновлення - видалення кисню з оксидів металів; десорбція - процес зворотній абсорбції та адсорбції; насичення - збагачення поверхневих шарів хімічними елементами; окислення – поєднання горючої речовини з окислювачем; сушіння – усунення вологи з твердих матеріалів шляхом її випаровування та багато інших, з чого можна зробити висновок, що питання математичного опису та моделювання дифузійно-адсорбційного переносу є практично важливою науковою проблемою.

В технологічних процесах дифузійно-адсорбційного розділення сумішей речовин, головно газів, широкого використання в якості адсорбентів набули каталітичні середовища частинок мікро- і нанопористої структури, типовими представниками яких є цеоліти - алюмосилікати, що містять у своєму складі лужноземельні метали і мають строго регулярну структуру пор. Ця система пор за звичайних умов заповнена молекулами води, але якщо її видалити, то пори можуть бути заповнені знову водою або іншою речовиною. Ця властивість і зумовлює їх широке використання в процесах осушування, очищення і розділення речовин.

Поглинання речовини цеолітом відбувається в основному, в адсорбційних порожнинах, однак не всі речовини можуть проникати в ці порожнини, а отже і поглинатися в них. Це пояснюється тим, що порожнини з'єднуються між собою каналами строго певного розміру. Найбільшим споживачем цеолітів є нафто-газова промисловість. Значною мірою, широкому їх використанню сприяли підвищені вимоги до ступеня очищення та осушення газу, які були введені у

зв'язку з впровадженням кріогенних систем розділення вуглеводневих газів та потребами транспортування газу наземними газопроводами в холодну пору року. Крім того, абсорбційні методи використовуються для промислового очищення газів, які переважно містять різноманітні домішки і нерідко ці домішки є каталітичними сповільнювачами чи викликають корозію апаратуру, або ж призводять до порушень робочих режимів технологічних процесів. Такі гази піддають технологічному очищенню, причому необхідний ступінь вилучення домішок вибирається в кожному конкретному випадку окремо.

Як відомо з теорії масопереносу, густина потоку речовини, що переноситься молекулярною дифузією в бінарних сумішах, визначається за першим законом Фіка [22]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.1)$$

який визначає, що густина потоку J ($\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) пропорційна градієнту концентрації речовини c та значенню коефіцієнта дифузії D . Взаємозв'язок часових та просторових градієнтів, для випадку дифузійному масопереносу, визначається другим законом Фіка та записується у вигляді

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1.2)$$

Коефіцієнт дифузії D , який використовується в законах (1.1) та (1.2), визначає кількість речовини, що дифундує за одиницю часу через одиницю поверхні при одиничному градієнті концентрації, і його величина не залежить від гідродинамічних умов масопереносу, а визначається лише типом речовини, що переноситься, властивостями середовища, поточною температурою і тиском.

Оскільки, більшість каталітичних середовища, що застосовуються в технологічних процесах промисловості, мають мікропористу структуру і являють собою систему мікрочастинок та міжчастинкових порожнин [39-41, 44-47], то масоперенос в них необхідно розглядати як на рівні мікропор частинок так і на рівні просторів між цими частинками [58, 72], при цьому враховуючи

встановленням певної динамічної рівноваги між мікро та макро просторами та розподілами концентрацій дифундованої речовини в цих просторах [66, 72].

Відомо, що швидкість дифузійного масопереносу в порах частинок середовища визначається, виходячи із рівняння кінетики адсорбції [69]:

$$\frac{da}{dt} = \beta(c - c_p(a)), \quad (1.3)$$

де - a поточна концентрація дифундованої чи адсорбованої маси (адсорбтиву) в порах частинки, c - поточна вхідна концентрація дифундованої маси в міжчастинковому просторі, c_p - рівноважна їй концентрація в порах частинки, що є функцією від поточної концентрації адсорбтиву, β - кінетичний коефіцієнт масопереносу. В загальному випадку, рівноважна концентрація $c_p(a)$ є нелінійною функцією від концентрації в порах частинок a і залежить від багатьох фізичних чинників. Остання найбільш повно описана відомою залежністю Ленгмюра-Хіншелуда [52].

Для опису двофазного молекулярного переносу в пористих середовищах, в якості однієї з моделей, доволі часто використовується система диференціальних рівнянь в частинних похідних вигляду [15, 21-22]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial a}{\partial t} &= \beta(c - c_p(a)). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Така модель дозволяє на інтегральному рівні оцінити та врахувати масоперенос, що має місце в мікропорах частинок за рахунок додавання до рівняння (1.2) компоненти $\frac{\partial a}{\partial t}$. Однак при такому підході не враховується структура масопереносу на мікрорівні (вплив розмірів частинок, глибини переносу в радіальному напрямку, тощо), що є важливим для оцінки повноти мікродифузії, яка полягає у заповненні (вивільненні) усієї мережі мікропор молекулами дифундованої речовини. Особливо це важливо при розробці новітніх

технологій очищення середовищ від токсикантів, присутність яких навіть у дуже малих концентраціях є небезпечною, для технологій розділення та отримання чистих речовин, тощо.

Певну аналогію із дифузійним масопереносом має перенос типу „фільтрація-консолідація” в середовищах вологовмістких частинок пористої структури. Описується він узагальненим законом Дарсі (Дарсі-Шірато) [41]:

$$\vec{v} - e\vec{v}_s = -\frac{1}{\mu\rho} \text{grad}P, \quad (1.5)$$

тут $\vec{v}$, $\vec{v}_s$ - вектори швидкостей рідини і твердої фази відповідно, e – коефіцієнт пористості, $\text{grad}P$ – градієнт тисків в середовищі, $\frac{1}{\mu\rho}$ – коефіцієнт фільтрації (μ – коефіцієнт динамічної в'язкості, ρ – коефіцієнт опору середовища). У цьому випадку, для врахування впливу переносу на мікрорівні здебільшого використовуються як лінійні так і нелінійні моделі, які у випадку дифузійного масопереносу, побудовані на частковому врахуванні дифузії в частинках або на інтегральному підході і не враховують структуру. Ґрунтуються вони на класичному законі Дарсі та описують фільтраційний перенос з урахуванням різних впливів зовнішніх взаємодій для різних типів областей, обмежених лініями течії та еквіпотенціальними поверхнями з врахуванням різних умов зовнішніх збурень для певних ліній течії.

На сьогодні існує ряд підходів до моделювання процесів масопереносу в пористих каталітичних середовищах, які дозволяють в певній мірі враховувати вплив масопереносу на рівні частинок. Масоперенос, що має місце в кристалічних середовищах частинок мікропористої структури висвітлено в працях Бартера Р., Чена Н., Каргера та Рутвена та інших і основна увага в них приділяється моделям молекулярного транспорту в однорідних пластах кристалічних тіл, який спричиняється двома видами дифузії: дифузією в порожнинах між кристалічними частинками адсорбенту і дифузією в порах частинок адсорбенту, визначаються значення окремих кінетичних параметрів, зокрема коефіцієнтів дифузії, ізотерми

адсорбції та залежності між цими параметрами та концентраційними профілями, що характеризують перебіг процесу масопереносу.

В якості методів математичного моделювання і дослідження масопереносу різної природи використовуються аналітичні, чисельно-аналітичні, асимптотичні та наближені методи теорії крайових задач. Зокрема в якості методики відшукування розв'язків задачі використовувались поряд із класичними методами і методи інтегральних перетворень Фур'є, Лапласа, Бесселя, які є ефективним інструментом моделювання та забезпечують високий ступінь адекватності отриманих модельних розв'язків, забезпечуючи швидку збіжність обчислювальних процедур, збіжність розв'язків до початкових та крайових умов і при цьому надають можливість враховувати впливи широкого класу фізичних та технологічних чинників.

Серед підходів до дослідження моделей переносу у вигляді нелінійних крайових задач широковживаною є група чисельно-аналітичних методів, що застосовуються для дослідження існування та наближеного відшукування розв'язків, які дозволяють представити шукану функцію в аналітичному вигляді, чисельно визначивши окремі її параметри чи коефіцієнти.

Застосування чисельних методів дає практичні алгоритми для побудови наближених розв'язків крайових задач для всієї області зміни аргументів. Для розв'язання крайових задач для рівнянь в частинних похідних ефективно застосовуються такі чисельні методи як: 1) методи скінченних різниць (сіток); 2) варіаційно-різницеві методи; 3) методи скінченних елементів; 4) статистичні методи. Серед цих методів, найбільш широке застосування для побудови розв'язків моделей у вигляді крайових задач для рівнянь в частинних похідних для моделей переносу отримав метод скінченних різниць. Серед варіаційно-різницевих методів, в яких дискретна модель переносу одержується з використанням варіаційного формулювання, найбільш використовуваними є метод локальних колокацій та метод скінченних елементів.

Поряд з чисельними та класичними аналітичними методами в інженерній практиці та фундаментальних наукових дослідженнях широкого застосування

набули операційні методи. Застосування методів операційного числення дозволило розв'язати багато задач, які до того часу вважались нерозв'язними. Основна ідея, покладена в основу методу інтегральних перетворень, полягає в тому, що при його застосуванні вивчається не сама функція (оригінал), а її видозміна (зображення). В залежності від вигляду функції, що застосовується при переході від оригіналу до зображення (ядра перетворення) розрізняють перетворення Лапласа, синус та косинус перетворення Фур'є, перетворення Фур'є-Бесселя та інші. Особливістю цих перетворень є те, що інтегрування відбувається на інтервалі $[0, \infty)$. І якщо для перетворення Лапласа, яке в більшості випадків застосовується стосовно часової змінної, нескінченна границя інтегрування зумовлена самим проходженням нестационарного часового процесу, то в перетвореннях Фур'є та Фур'є-Бесселя, які здійснюються за просторовими координатами, наявність нескінченної межі інтегрування значно звужує коло їх можливого застосування.

Обмеженість інтегральних перетворень Фур'є, Фур'є-Бесселя і в деякій мірі Лапласа та потреба в наявності ефективних інструментів для розв'язання задач із скінченною областю зміни аргументів, призвели до створення методів скінченних інтегральних перетворень. Цим методам надаються перевагу навіть коли поставлені задачі можна розв'язувати класичними методами. Також треба відмітити, що вперше ідея методу скінченних інтегральних перетворень була запропонована Кошляковим Н.С., і в подальшому узагальнена Грінбергом Г. Розробленням методів застосування інтегральних перетворень зі скінченними межами займалися Снеддон І, Трантер К.Дж., Курант Р., Гільберг Д., Задірака В.К. та інші.

Для цілого класу задач дослідження неоднорідних структур і середовищ, у тому числі і масопереносу в неоднорідних мікропористих середовищах, виникає необхідність в розрахунку концентраційних профілів в багатоскладових середовищах з різними фізико-хімічними характеристиками, що в свою чергу, вимагає відповідного математичних методів для побудови інтегральних

перетворень, які б надавали можливість алгебраїзації диференціального рівняння з кусково-неперервними коефіцієнтами. Перетворення вказаного типу одержали назву гібридних інтегральних перетворень, а методика їх застосування до розв'язування крайових задач з'явилися в математичній літературі 60-70 років у працях Куранта Р. та Ликова А.В. Подальший розвиток математична теорія гібридних інтегральних перетворень отримала в роботах Ленюка М.П. та його учнів, в яких при найзагальніших припущеннях на структуру диференціальних операторів, крайових умов та умов контакту здійснена побудова інтегральних перетворень Фур'є-Бесселя і Вебера на полярній вісі та на півосі з m -точками спряження, скінченних гібридних інтегральних перетворень, породжених різними комбінаціями диференціальних операторів з однією і двома точками спряження.

З точки зору практики, аналітичні та чисельно-аналітичні методи, з урахуванням можливостей сучасних інформаційних технологій, є достатньо гнучкими для багатократних рекурентних обчислень та побудов явно визначених просторово-часових розподілів фізичних параметрів та їх градієнтів і є ефективними при розв'язуванні практичних задач ідентифікації та перевірки моделей на адекватність. Дейнекою В.С. та Петриком М.Р. цей підхід розвинуто для побудови аналітичних розв'язків прямих і спряжених задач ідентифікації параметрів дифузійного масопереносу в неоднорідних нанопористих середовищах та одержання виразів відповідних градієнтів, що дало можливість суттєво знизити число регуляризаційних ітерацій [6-10].

1.2 Інтегральні перетворення для задач моделювання масопереносу в каталітичних та дисперсних середовищах

Як відомо, для розв'язування диференціальних рівнянь часто застосовуються інтегральні перетворення, при використанні яких замість явного відшукування шуканої функції (оригіналу), відбувається дослідження і пошук певної її видозміни (зображення). Так, інтегральне перетворення Лапласа $\mathcal{L}$ від функції $f(t)$ (функції що описує розподіл одного з параметрів переносу (концентрація,

тиск і т.п.) і є неперервною чи кусково-неперервною по часовій змінній t ($t > 0$), визначається як [15]:

$$F(p) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt \equiv \mathcal{L}[f(t)], \quad (1.6)$$

де $f(t)$ - оригінал шуканої функції; $F(p)$ - перетворення за Лапласом функції або зображення функції ($\mathcal{L}[f(t)]$); $p = \xi + i\eta$ - комплексне значення параметрів інтегрального перетворення Лапласа. Говорять, що (1.6) визначає інтегральний оператор прямої дії або пряме перетворення за Лапласом.

Отримавши розв'язок вихідної задачі в зображеннях необхідно знайти вигляд оригіналу для цього зображення, тобто здійснити обернене перетворення, яке в загальному вигляді виконується за формулою обернення (формула Меліна):

$$\mathcal{L}^{-1}[F(p)] \equiv \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\cdot\infty}^{\sigma+i\cdot\infty} F(p) \cdot e^{pt} dp = f(t). \quad (1.7)$$

Застосування інтегрального перетворення Лапласа можна продемонструвати на прикладі практично-важливої модельної задачі Коші, яка є проміжним етапом при розв'язанні змішаних крайових задач двокомпонентного масопереносу за наявності внутрішніх джерел: побудувати на множині $T = \{t > 0\}$ обмежений розв'язок системи рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{d}{dt} + a_{11} \right) U_1(t) + a_{12} U_2(t) &= \mathcal{F}_1(t) \\ a_{21} U_1(t) + \left(\frac{d}{dt} + a_{22} \right) U_2(t) &= \mathcal{F}_2(t) \end{aligned} \right\}, \quad (1.8)$$

з початковими умовами

$$U_1(t)|_{t=0} = U_{1_0}, \quad U_2(t)|_{t=0} = U_{2_0}. \quad (1.9)$$

Застосовуючи до задачі (1.8) – (1.9) інтегральне перетворення Лапласа по часовій змінній t визначене формулою (1.6), отримуємо:

$$\left. \begin{aligned} (p + a_{11})U_1^*(p) + a_{12}U_2^*(p) &= U_{1_0} + \mathcal{F}_1^*(p) \\ a_{21}U_1^*(p) + (p + a_{22})U_2^*(p) &= U_{2_0} + \mathcal{F}_2^*(p) \end{aligned} \right\}. \quad (1.10)$$

В припущенні, що визначник системи (1.15) є відмінним від нуля

$$\Delta^*(p) = \begin{vmatrix} p + a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & p + a_{22} \end{vmatrix} = p^2 + (a_{11} + a_{22})p + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) \neq 0, \quad (1.11)$$

знаходимо її розв'язки

$$\begin{aligned} U_1^*(p) &= \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{vmatrix} U_{1_0} + \mathcal{F}_1^*(p) & a_{12} \\ U_{2_0} + \mathcal{F}_2^*(p) & p + a_{22} \end{vmatrix} = \\ &= \frac{p + a_{22}}{\Delta^*(p)} U_{1_0} + \frac{p + a_{22}}{\Delta^*(p)} \mathcal{F}_1^*(p) - \frac{a_{12}}{\Delta^*(p)} U_{2_0} - \frac{a_{12}}{\Delta^*(p)} \mathcal{F}_2^*(p), \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} U_2^*(p) &= \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{vmatrix} p + a_{11} & U_{1_0} + \mathcal{F}_1^*(p) \\ a_{21} & U_{2_0} + \mathcal{F}_2^*(p) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{p + a_{11}}{\Delta^*(p)} U_{2_0} + \frac{p + a_{11}}{\Delta^*(p)} \mathcal{F}_2^*(p) - \frac{a_{21}}{\Delta^*(p)} U_{1_0} - \frac{a_{21}}{\Delta^*(p)} \mathcal{F}_1^*(p). \end{aligned} \quad (1.13)$$

Для здійснення переходу до оригіналів для функцій $U_1^*(p)$ та $U_2^*(p)$, знайдемо спочатку обернені перетворення для виразів

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{\Delta^*(p)} \right] &= \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(p - p_1)(p - p_2)} \right] = -\frac{1}{p_1 - p_2} [e^{p_1 t} - e^{p_2 t}], \\ \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{p - a}{(p - p_1)(p - p_2)} \right] &= \frac{p_1 - a}{p_1 - p_2} \left[\frac{1}{p - p_1} \right] - \frac{p_2 - a}{p_1 - p_2} \left[\frac{1}{p - p_2} \right] = \\ &= \frac{1}{(p_1 - p_2)} [(p_1 - a)e^{p_1 t} - (p_2 - a)e^{p_2 t}], \end{aligned}$$

тоді, відповідно

$$\begin{aligned}
U_1(t) &= \frac{1}{(p_1 - p_2)} \left[(p_1 - a_{22})e^{p_1 t} - (p_2 - a_{22})e^{p_2 t} \right] U_{1_0} + \frac{a_{12}}{p_1 - p_2} \left[e^{p_1 t} - e^{p_2 t} \right] U_{2_0} + \\
&+ \int_0^t K_{11}(t - \tau) \mathcal{F}_1(\tau) d\tau + \int_0^t K_{12}(t - \tau) \mathcal{F}_2(\tau) d\tau, \\
U_2(t) &= \frac{1}{(p_1 - p_2)} \left[(p_1 - a_{11})e^{p_1 t} - (p_2 - a_{11})e^{p_2 t} \right] U_{2_0} + \frac{a_{21}}{p_1 - p_2} \left[e^{p_1 t} - e^{p_2 t} \right] U_{1_0} + \\
&+ \int_0^t K_{21}(t - \tau) \mathcal{F}_1(\tau) d\tau + \int_0^t K_{22}(t - \tau) \mathcal{F}_2(\tau) d\tau,
\end{aligned}$$

де p_1, p_2 - корені рівняння (1.11), а

$$K_{ii} = \frac{1}{(p_1 - p_2)} \left[(p_1 - a_{ii})e^{p_1 t} - (p_2 - a_{ii})e^{p_2 t} \right], K_{ij} = -\frac{a_{ij}}{p_1 - p_2} \left[e^{p_1 t} - e^{p_2 t} \right], i, j = \overline{1, 2}.$$

На відміну від інтегрального перетворення Лапласа, яке як правило застосовується по часовому аргументу, перетворення Фур'є виконується для просторових змінних і відповідно до особливостей просторових розмірів досліджуваних тіл чи середовищ, існують різні типи інтегральних перетворень Фур'є. Зупинимось на алгоритмічних основах використання окремих типів цього перетворень, для чого розглянемо математичну модель молекулярного масопереносу (дифузії) для обмеженого середовища у вигляді наступного диференціального рівняння [15, 22]:

$$\frac{\partial U(t, x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \quad (1.14)$$

з загальною початковою умовою

$$U|_{t=0} = U_0(x) \quad (1.15)$$

та крайовими умовами третього роду

$$\left(\alpha_{11} \frac{d}{dx} + \alpha_{12} \right) U(t, x) \Big|_{x=l_0} = U_{l_0}(t), \quad \left(\alpha_{21} \frac{d}{dx} + \alpha_{22} \right) U(t, x) \Big|_{x=l} = U_l(t). \quad (1.16)$$

Де $U(t, x)$ - функція розподілу концентрації дифундованої речовини; D - коефіцієнт швидкості дифузії; α_{ij} , $i, j = \overline{1, 2}$ - константи, що в загальному вигляді

відображають усі важливі випадки масопереносу на межах середовища ($\alpha_{ij} > 0$, $a_{i1} + a_{i2} \neq 0$).

Задачі (1.14) – (1.16) відповідає спектральна крайова задача Штурма-Ліувілля[6]:

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \lambda_m^2 \right) V_m(\lambda_m, x) = 0, \quad (1.17)$$

з однорідними крайовими умовами

$$\left(\alpha_{11} \frac{d}{dx} + \alpha_{12} \right) V_m(\lambda, x) \Big|_{x=l_0} = 0, \quad \left(\alpha_{21} \frac{d}{dx} + \alpha_{22} \right) V_m(\lambda, x) \Big|_{x=l} = 0. \quad (1.18)$$

Де $V_m(\lambda, x)$ - власна (спектральна) функція задачі Штурма-Ліувілля (1.17) – (1.18), що відповідає власним значенням λ_m [70] і має вигляд:

$$V_m(x) = \frac{1}{\sqrt{\alpha_{11}^2 \lambda_m^2 + \alpha_{12}^2}} [\alpha_{11} \lambda_m \cos \lambda_m x + \alpha_{12} \sin \lambda_m x]. \quad (1.19)$$

Власні значення задачі (1.17) – (1.18) утворюють монотонно зростаючу послідовність $\{\lambda_m\}_{m=1}^{\infty}$ і є коренями трансцендентного рівняння

$$\frac{\alpha_{11} \alpha_{21} \lambda^2 - \alpha_{12} \alpha_{22}}{\alpha_{12} \alpha_{21} + \alpha_{11} \alpha_{22}} = \lambda \cdot \operatorname{ctg} \lambda l. \quad (1.20)$$

Оператор прямої та зворотної дії інтегрального перетворення Фур'є для задачі (1.17) – (1.18) мають вигляд [18]:

$$F_m[U(t, x)] = \int_{l_0}^l U(t, x) V_m(\lambda_m, x) dx \equiv U_m(x), \quad (1.21)$$

$$F^{-1}[U_m(t, x)] = \sum_{m=1}^{\infty} U_m(x) \frac{V_m(\lambda_m, x)}{\|V_m(\lambda_m, x)\|^2}, \quad (1.22)$$

$$\|V_m(\lambda_m, x)\|^2 = \int_{l_0}^l \|V_m(\lambda_m, x)\|^2 dx = \frac{l}{2} + \frac{1}{2} \frac{(\alpha_{11} \alpha_{22} + \alpha_{12} \alpha_{21})(\alpha_{11} \alpha_{21} \lambda_m^2 + \alpha_{12} \alpha_{22})}{(\alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2)(\alpha_{21}^2 \lambda_m^2 + \alpha_{22}^2)}. \quad (1.23)$$

Основні практично-важливі випадки застосування інтегральних перетворень (1.21) – (1.23) до задач моделювання масо переносу наведені в табл.1.1. [15]

Таблиця 1.1. Вигляд основних складових інтегрального перетворення Фур'є при різних значеннях констант α_{ij} $i, j=1, 2$

№	Значення коефіцієнтів				Трансцендентне рівняння (1.28)	λ_m	$V_m(\lambda, x)$	$\ V_m\ ^2$
	α_{11}	α_{12}	α_{21}	α_{22}				
1	0	1	0	1	$\sin \lambda l = 0$	$\lambda_m = \frac{\pi m}{l}$	$\sin \lambda_m x = \sin \frac{\pi m}{l} x$	$\frac{l}{2}$
2	1	0	1	0	$\sin \lambda l = 0$	$\lambda_m = \frac{\pi m}{l}$	$\cos \lambda_m x = \cos \frac{\pi m}{l} x$	$\frac{l}{2}$
3	0	1	1	0	$\cos \lambda l = 0$	$\lambda_m = \frac{2\pi m - 1}{2l}$	$\sin \lambda_m x = \sin \frac{2\pi m - 1}{2l} x$	$\frac{l}{2}$
4	1	0	0	1	$\cos \lambda l = 0$	$\lambda_m = \frac{2\pi m - 1}{2l}$	$\cos \lambda_m x = \cos \frac{2\pi m - 1}{2l} x$	$\frac{l}{2}$

Відповідно до цього, оператор зворотного переходу для випадків 1, 3, 4 має вигляд:

$$F^{-1}[U_m(t, x)] = \frac{2}{l} \sum_{m=1}^{\infty} U_m(x) V_m(\lambda_m, x), \quad (1.24)$$

а для випадку 2:

$$F^{-1}[U_m(t, x)] = \frac{1}{l} \sum_{m=1}^{\infty} \varepsilon_m U_m(x) \cos \lambda_m x. \quad (1.25)$$

Застосувавши до задачі (1.14)-(1.16) перетворення Фур'є, визначене (1.21)-(1.23), отримуємо задачу Коші [15, 18]:

$$\frac{\partial U_m(t, x)}{\partial t} = -D \lambda_m^2 U_m(t) + D(V_m(\lambda_m, l) \cdot U_l(t) - V_m(\lambda_m, l_0) U_{l_0}(t)) + f_m(t), \quad (1.26)$$

з відповідною початковою умовою

$$U_m(t) \Big|_{t=0} = U_{0_m}. \quad (1.27)$$

Розв'язком цієї задачі є функція [70, 71]:

$$U_m(t, x) = U_{0_m} \cdot e^{-D \cdot \lambda_m^2 t} + D \lambda_m^2 \int_0^t e^{-D \cdot \lambda_m^2 (t-\tau)} (U_l(\tau) - U_{l_0}(\tau)) d\tau + \int_0^t e^{-D \cdot \lambda_m^2 (t-\tau)} f(\tau) d\tau, \quad (1.28)$$

де $V_m(\lambda_m, x) = \sin \lambda_m x$, $\lambda_m = \frac{\pi n}{l}$, $n = \overline{0, \infty}$.

Здійснюючи для розв'язку (1.28) повернення до оригіналів з використанням (1.24), отримуємо розв'язок вихідної крайової задачі масо переносу у вигляді:

$$U(t, x) = \int_{l_0}^l G(t, \xi) \cdot U_0(\xi) d\xi + \int_0^t K(t, \tau, x) (U_l(\tau) - U_{l_0}(\tau)) d\tau + \int_0^t \int_{l_0}^l \varepsilon(t, \tau, x, \xi) \cdot f(\tau, \xi) d\xi d\tau \quad (1.29)$$

В рівнянні (1.29) беруть участь такі функції впливу:

- функція впливу початкової умови:

$$G(t, \xi) = \frac{2}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-D \cdot \lambda_m^2 t} \cdot \sin \lambda_m x \cdot \sin \lambda_m \xi; \quad (1.30)$$

- функція впливу крайової умови:

$$K(t, \tau, x) = \frac{2}{l} \sum_{m=0}^{\infty} D \lambda_m^2 \cdot e^{-D \cdot \lambda_m^2 (t-\tau)} \cdot \frac{\sin \lambda_m x}{\lambda_m}; \quad (1.31)$$

- функція впливу неоднорідності системи:

$$\varepsilon(t, \tau, x, \xi) = \frac{2}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-D \cdot \lambda_m^2 (t-\tau)} \cdot \sin \lambda_m x \cdot \sin \lambda_m \xi. \quad (1.32)$$

Якщо ж розглядати випадок напівобмеженого однорідного середовища (l_0, ∞) , для якого крайова умова (1.16) набуде вигляду:

$$\left(\frac{d}{dx} + \alpha \right) U(t, x) \Big|_{x=l_0} = 0, \quad U(t, x) \Big|_{x=\infty} < \infty, \quad (1.33)$$

то інтегральні перетворення Фур'є (для напівобмеженого середовища) визначається операторами [15]:

$$F_{\infty}[U(t, x)] = \int_0^{\infty} K(\lambda, \xi) \cdot U(t, \xi) d\xi \equiv \tilde{U}(t, \lambda), \quad (1.34)$$

$$F^{-1}[\tilde{U}(t, \lambda)] = \int_0^{\infty} K(\lambda, x) \cdot \tilde{U}(t, \lambda) d\lambda, \quad (1.35)$$

де спектральна функція перетворення має вигляд:

$$K(\lambda, x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\lambda \cos \lambda x + \alpha \sin \lambda x}{\sqrt{\lambda^2 + \alpha^2}}. \quad (1.36)$$

1.3 Чисельні методи для задач моделювання масопереносу в каталітичних і дисперсних середовищах нанопористих частинок

В багатьох випадках, для розв'язання крайових задач в рівнянь з частинними похідними використовуються наближені чисельні методи, і зокрема різницеві схеми [4, 14].

Розглянемо постановку різницевої задачі для одновимірного рівняння масопереносу: побудувати в області $D = \{(t, x) : 0 < x < l, 0 < t < t_{\max}\}$ розв'язок диференціального рівняння в частинних похідних вигляду

$$\frac{\partial U(t, x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U(t, x)}{\partial x^2} + f(t, x) \quad (1.37)$$

з початковою умовою

$$U(t, x)|_{t=0} = U_0(x) \quad (1.38)$$

та крайовими умовами

$$\left(\alpha_{11} \frac{d}{dx} + \alpha_{12} \right) U(t, x)|_{x=0} = U_{l_0}(t), \quad \left(\alpha_{21} \frac{d}{dx} + \alpha_{22} \right) U(t, x)|_{x=l} = U_l(t). \quad (1.39)$$

Для відшукування розв'язку одновимірної змішаної задачі для рівняння в частинних похідних параболічного типу, область визначення шуканої функції покривається розрахунковою сіткою з вузлами в точках $\{t_k, x_i\}$, $k = \overline{0, N}$; $i = \overline{0, M}$, при чому

$$t_k = k \cdot \tau, \quad \Delta x = i \cdot h, \quad \Delta t = \frac{t_{\max}}{N}, \quad h = \frac{l}{M},$$

де τ , h - кроки сітки по часу і простору, відповідно.

Тоді, наближеним розв'язком задачі (1.37) – (1.39) є деяка сіткова функція $\{U_i^k\}$, для якої k – індекс часового шару, i – номер вузла сітки по просторовій координаті (рис. 1а).

Розглянемо підходи до побудови чисельних алгоритмів відшукування наближеного розв'язку задачі (1.44) – (1.46).

Явна різницева схема для наближеного розв'язку рівняння масопереносу у внутрішніх вузлах сітки (що не належить межі сіткової області) має вигляд:

$$\frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = D \frac{U_{i+1}^k - 2U_i^k + U_{i-1}^k}{\Delta x^2} + f_i^k. \quad (1.40)$$

$$\text{Тут } f_i^k = f(t_k, x_i).$$

Проведемо апроксимацію початкових та крайових умов:

$$U_i^0 = U_0(x_i), \quad (1.41)$$

$$a_{11} \frac{U_1^k - U_0^k}{\Delta x} + a_{12} U_0^k = U_{l_0}(t_i), \quad (1.42)$$

$$a_{21} \frac{U_M^k - U_{M-1}^k}{\Delta x} + a_{22} U_M^k = U_l(t_i), \quad i = \overline{0, M}, \quad k = \overline{1, N}, \quad (1.43)$$

Переписавши різницеву схему (1.40) у вигляді

$$U_i^{k+1} = U_i^k + D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (U_{i-1}^k - 2U_i^k + U_{i+1}^k) + \Delta t \cdot F_i^k \quad (1.44)$$

отримаємо формулу для послідовного обчислення сіткової функції у внутрішніх вузлах області інтегрування.

Таким чином, для завершення розрахунку k -го часового шару необхідно обчислити значення u_0^k і u_M^k , для чого використаємо крайові умови (1.43), (1.44):

$$U_0^{k+1} = \frac{a_{11} \cdot U_1^{k+1} + \Delta x \cdot U_{l_0}^{k+1}}{a_{11} + \Delta x \cdot a_{12}}, \quad U_M^{k+1} = \frac{a_{21} \cdot U_{M-1}^{k+1} + \Delta x \cdot U_l^{k+1}}{a_{21} + \Delta x \cdot a_{22}}. \quad (1.45)$$

Обчислення значень концентрації в вузлах сітки на кожному часовому шарі k від 1 до $k = N$ і для кожного внутрішнього вузла i від 1 до $M - 1$ здійснюється за рекурентною формулою (1.45); нульовий шар, k рівне 0, відповідає початковим умовам (1.41) і обчислюється за формулою (1.42), промені $i = 0$ ($x = 0$) та $i = M$ ($x = l$) відповідають лівій та правій крайовим умовам (1.43)-(1.44) та обчислюються за формулами (1.45).

Час обчислення значень концентрацій в вузлах одного часового шару за цим алгоритмом складає $O(M)$, а загальний час розрахунку значень усіх вузлів - $O(N \cdot M)$. Різницеве рівняння (1.41) апроксимує рівняння (1.37) з порядком $O(\Delta t, \Delta x^2)$ [104].

Явна схема є простою в реалізації і потребує найменшої кількості операцій для підрахунку значень наближеного розв'язку на одному часовому шарі, проте її застосування обмежується тим, що вона є стійкою лише у випадку виконання умови

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{2 \cdot D}. \quad (1.46)$$

Така умова, накладає занадто сильне обмеження на крок сітки за часом, оскільки значення D для випадку задач масопереносу в частинці знаходиться в діапазоні $D = 10^{-10} \div 10^{14}$.

Апроксимація вхідного рівняння (1.37) при допомозі неявної різницевої схема за шаблоном, наведеним на рисунку 1.1в має вигляд

$$\frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = D \frac{U_{i-1}^{k+1} - 2U_i^{k+1} + U_{i+1}^{k+1}}{\Delta x^2} + F_i^k. \quad (1.47)$$

В цьому випадку, для обчислення значень концентрацій в вузлах $(k+1)$ -го шару отримуємо систему лінійних алгебраїчних рівнянь вигляду:

$$\begin{cases} (a_{11} + \Delta x \cdot a_{12})U_0^{k+1} - a_{11}U_1^{k+1} = \Delta x \cdot U_{l_0}^{k+1}, & i = 0 \\ \frac{\Delta t}{\Delta x^2}U_{i-1}^{k+1} - \left(1 - 2\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right)U_i^{k+1} + \frac{\Delta t}{\Delta x^2}U_{i+1}^{k+1} = U_i^k + \Delta t \cdot F_i^k, & i = \overline{1, M-1} \\ (a_{21} + \Delta x \cdot a_{22})U_i^{k+1} - a_{21}U_{M-1}^{k+1} = \Delta x \cdot U_l^{k+1}, & i = M. \end{cases} \quad (1.48)$$

Розв'язок такої системи можна отримати застосувавши загальновідомий метод Гауса [10], при цьому час виконання алгоритму для одного шару буде рівний $O(M^3)$. Але скориставшись тим, що матриця системи (1.48) є тридіагональною, можна для знаходження її розв'язків застосувати алгоритм Томаса час виконання якого складає $O(M)$ [2]. Неявна різницева схема так само апроксимує рівняння (1.37) з порядком $O(\Delta t, \Delta x^2)$, є стійкою і немає обмежень на вибір кроку сітки [2, 3].

Поєднання явної та неявної різницевих схем, дає так звану параметричну двошарову шеститочкову різницеву схему [3]:

$$\frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = D \left[\xi \frac{U_{i-1}^{k+1} - 2U_i^{k+1} + U_{i+1}^{k+1}}{\Delta x^2} + (1 - \xi) \frac{U_{i-1}^k - 2U_i^k + U_{i+1}^k}{\Delta x^2} \right] + F_i^k, \quad (1.49)$$

яка є однією з найбільш вживаних для чисельного розв'язання задач параболічного типу.

Приймаючи в (1.49) $\xi = 1/2$ отримаємо різницевої схему, яка відома як схема Кранка-Ніколсона [3] і має такий вигляд:

$$\frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = \frac{D}{2} \left[\frac{U_{i-1}^{k+1} - 2U_i^{k+1} + U_{i+1}^{k+1}}{\Delta x^2} + \frac{U_{i-1}^k - 2U_i^k + U_{i+1}^k}{\Delta x^2} \right] + F_i^k. \quad (1.50)$$

Ця схема є стійкою за будь-яких кроків Δt , Δx і має порядок апроксимації $O(\Delta t, \Delta x^2)$.

Апроксимації типових компонентів диференціального рівняння в частинних похідних параболічного типу за схемою Кранка-Ніколсона [2]:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{1}{2(\Delta x)^2} \left[(U_{i-1}^{k+1} - 2U_i^{k+1} + U_{i+1}^{k+1}) + (U_{i-1}^k - 2U_i^k + U_{i+1}^k) \right],$$

$$U = \frac{1}{2}(U_i^{k+1} + U_i^k), \quad \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{1}{2} \left(\frac{U_{i+1}^{k+1} - U_{i-1}^{k+1}}{2 \cdot \Delta x} + \frac{U_{i+1}^k - U_{i-1}^k}{2 \cdot \Delta x} \right). \quad (1.51)$$

Для відшукування значень концентрацій в вузлах сітки, перепишемо рівняння (1.50) у вигляді

$$\sigma \cdot U_{i-1}^{k+1} - (1 + 2\sigma) \cdot U_i^{k+1} + \sigma \cdot U_{i+1}^{k+1} = \sigma \cdot (2U_i^k - U_{i-1}^k - U_{i+1}^k) - U_i^k - \Delta t \cdot F_i^k, \quad (1.52)$$

де $\sigma = D \frac{\Delta t}{2\Delta x^2}$.

Ввівши наступні позначення

$$a = \sigma, \quad d = -(1 + 2\sigma), \quad b = \sigma, \quad f_i^k = \sigma \cdot (2U_i^k - U_{i-1}^k - U_{i+1}^k) - U_i^k - \Delta t \cdot F_i^k$$

приведемо рівняння (1.75) до канонічного вигляду

$$a \cdot U_{i-1}^{k+1} + d \cdot U_i^{k+1} + b \cdot U_{i+1}^{k+1} = f_i^k. \quad (1.53)$$

Отримане рівняння разом із крайовими умовами задачі (1.39) апроксимованими відповідно до наведених вище співвідношень (1.51) утворюють систему лінійних алгебраїчних рівнянь, яка дозволяє знайти значення концентрацій в вузлах сітки для $(k+1)$ -го часового шару.

У випадку, коли коефіцієнт дифузії є функцією від концентрації, для апроксимації диференціальних рівняння використовуються видозмінена різницева схема: неявна схема з нелінійністю на нижньому шарі:

$$\frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left[D_{k+1} \frac{U_{i+1}^{k+1} - U_{i-1}^{k+1}}{\Delta x} - D_{k-1} \frac{U_i^k - U_{i-1}^k}{\Delta x} \right] + F_i^k, \quad (1.54)$$

на верхньому шарі за часом розв'язок знаходиться за допомогою методу прогону, недоліком такої схеми є необхідність виконання умови, що обмежує крок за часом $\Delta t \|f_u'\| \ll 1$;

схема з нелінійністю на верхньому шарі:

$$\frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left[D_{i+1/2}^{k+1} \frac{U_{i+1}^{k+1} - U_{i-1}^{k+1}}{\Delta x} - D_{i-1/2}^{k+1} \frac{U_i^k - U_{i-1}^k}{\Delta x} \right] + F_i^k, \quad (1.55)$$

де $D_{i+1/2}$ можна обчислити як [2]

$$\begin{aligned} D_{i+1/2} &= \frac{1}{2} \left(D(U_i^k) + D(U_{i+1}^k) \right), & D_{i+1/2} &= D \left(\frac{U_i^k + U_{i+1}^k}{2} \right), \\ D_{i+1/2} &= D \left(\frac{2U_i^k \cdot U_{i+1}^k}{U_i^k + U_{i+1}^k} \right), & D_{i+1/2} &= \frac{2 \cdot D(U_i^k) \cdot D(U_{i+1}^k)}{D(U_i^k) + D(U_{i+1}^k)}. \end{aligned}$$

Для обчислення сіткової функції на наступному часовому шарі маємо лінійну систему рівнянь з три діагональною матрицею, яку розв'язуємо з використанням алгоритму Томаса [2].

В результаті реалізації шести точкової схеми із змінним коефіцієнтом дифузії, отримаємо сіткове рівняння вигляду:

$$\frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = \frac{1}{2\Delta x} \left[\left(D_{i+1/2}^{k+1} \frac{U_{i+1}^{k+1} - U_i^{k+1}}{\Delta x} - D_{i-1/2}^{k+1} \frac{U_i^{k+1} - U_{i-1}^{k+1}}{\Delta x} \right) + \left(D_{i+1/2}^{k+1} \frac{U_{i+1}^k - U_i^k}{\Delta x} - D_{i-1/2}^{k+1} \frac{U_i^k - U_{i-1}^k}{\Delta x} \right) \right] + F_i^k \quad (1.56)$$

1.4 Загальний опис моделей основних досліджуваних процесів масопереносу для середовищ мікро-і нанопористої структури

Як уже зазначалось, структура каталітичних середовищ, в яких протікають процеси дифузійного масопереносу, являє собою сукупність системи мікропористих частинок та системи міжчастинкових порожнин (макропор) [44, 55, 61, 68], а тому масоперенос в них необхідно розглядати як складну математичну систему, що враховує взаємозв'язки між внутрішніми градієнтами концентрацій всередині частинок та зовнішніми градієнтами міжчастинкового

простору, що виступають рухомою силою взаємопереміщення мас між просторами мікропор частинок та міжчастинковим простором.

Крім того, дослідження показують, що незважаючи на те, що швидкості, а відповідно і константи швидкостей, переносу в мікропорах частинок є на декілька порядків меншими ніж в макропорах, внутрішньочастинковий масоперенос (перенос на макрорівні) як правило виступає лімітуючим чинником по відношенню до міжчастинкового, а відтак є визначальним у сумарному процесі. [56, 72], тому врахування внутрішньої структури середовища при моделюванні дифузійних процесів є дуже важливим з точки зору одержання якісної та цілісної картини їх кінетики. Також, варто зауважити й те, що протікання таких процесів в мікропористих середовищах носить рівноважний характер, що визначається встановленням певної динамічної рівноваги між концентрацією в частинці та в міжчастинковому просторі [44].

Для врахування зазначених особливостей, використовується математична модель, яка найбільш повно враховує вплив масопереносу як в частинках так і в міжчастинковому просторі [58, 66]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(t, z)}{\partial t} &= D_{\text{inter}} \frac{\partial^2 c(t, z)}{\partial z^2} - \theta_{\text{intra}} \frac{\partial}{\partial r} q(t, r, z) \Big|_{r=R}, \\ \frac{\partial q(t, r, z)}{\partial t} &= D_{\text{intra}} \frac{\partial^2 q(t, r, z)}{\partial r^2}. \end{aligned} \quad (1.57)$$

Перше рівняння системи (1.57) описує двофазний масоперенос у міжчастинковому просторі з поточною концентрацією $C(t, z)$ та містить у правій частині функцію впливу процесу дифузії в порах частинок середовища на міжчастинкову дифузію. Друге рівняння цієї системи описує внутрішньочастинковий масоперенос з поточною концентрацією $q(t, r, z)$, яка пов'язана із концентрацією в міжчастинковому просторі крайовою умовою вигляду:

$$q(t, r, z) \Big|_{r=R} = k \cdot c(t, z), \quad (1.58)$$

що є умовою рівноваги на поверхні сферичних частинок [58] (тут $k = \frac{q_\infty}{c_\infty}$ - константа адсорбційної рівноваги, θ_{intra} - компонента, що характеризує вплив внутрішньочастинкового переносу на міжчастинковий).

В рівняннях (1.57) D_{inter} , D_{intra} - коефіцієнти дифузії, що характеризують швидкості протікання процесів масопереносу відповідно в міжчастинковому просторі та в просторі пор частинок. При врахуванні залежності коефіцієнтів дифузії від поточного значення концентрації в міжчастинковому та внутрішньочастинковому просторах маємо випадок нелінійної задачі адсорбційного масопереносу [26].

Окрім того, на сьогоднішній день набувають поширення каталітичні середовища, що мають неоднорідну структуру і складаються із набору тонких плоских шарів з різними дифузійними властивостями, розташованих перпендикулярно до напрямку вхідного потоку (рис.1.1).

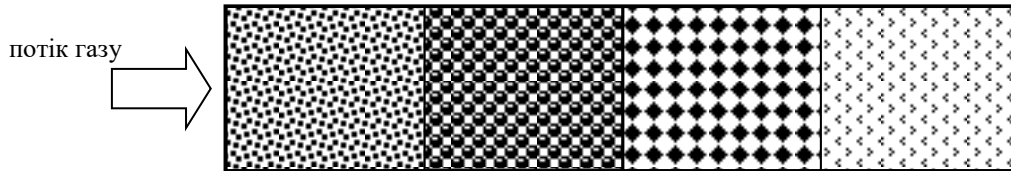


Рис. 1.1. – Схема багат шарового цеолітного каталізатора

Модель масопереносу в такому середовищі можна представити системою з рівнянь вигляду [30, 66]:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = D_{\text{inter}_m} \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \theta_{\text{intra}_m} \frac{\partial}{\partial r} q_m(t, r, z) \Big|_{r=R}, \quad (1.70)$$

$$\frac{\partial q_m}{\partial t} = D_{\text{intra}_m} \left(\frac{\partial^2 q_m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_m}{\partial r} \right), \quad (1.71)$$

взаємопов'язаних між собою системою умов контакту на краях цих шарів

$$\begin{aligned} \left[c_m(t, z) - c_{m+1}(t, z) \right]_{z=l_m} &= 0, \\ \left[D_{\text{inter}_m} \frac{\partial}{\partial z} c_m(t, z) - D_{\text{inter}_{m+1}} \frac{\partial}{\partial z} c_{m+1}(t, z) \right]_{z=l_m} &= 0. \end{aligned} \quad (1.72)$$

На сьогодні дослідження масопереносу в переважній більшості стосуються вивчення питань монодифузії, тобто дифузії однієї речовини в середовищі, але як відомо каталітичний процес протікає при наявності хоча б двох компонент. Проведені експериментальні дослідження [56, 72] показали, що картина перебігу дифузійного процесу у випадку одночасної наявності двох дифундуючих компонент в каталітичному середовищі (так званої компетитивної або сумісної дифузії) є відмінною від випадку, коли розглядається дифузія цих же компонентів незалежно один від одного. Це пов'язано із тим, що сумісний масоперенос двох компонентів, які дифундують між собою в середовищі частинок мікропористої структури, окрім процесів дифузії на макрорівні – за рахунок простору між частинками середовища, та дифузії на мікрорівні – за рахунок мікропор частинок, викликає ще два види масопереносу: компетитивну дифузію в макропор і компетитивну дифузію всередині частинок.

Розглядаючи питання фільтраційно-дифузійного переносу варто зауважити, що такі процеси є важливими технологічними операціями при екстрагуванні рідин із різних біологічних матеріалів у переробній, харчовій і хімічній індустрії, фармакології та інших галузях. Структура біологічних матеріалів рослинного походження містить розгалужену систему вологовмістких клітин, міжклітинних порожнин, мікропор, через які здійснюється масоперенос [62-64]. При фільтраційному відтиску пласту з нарізаних тонких частинок біологічного матеріалу, виникають внутрішні і зовнішні градієнти тисків відповідно в частинках і міжчастинковому просторі, які спричиняють відтоки рідини. При цьому, внутрішні потоки рідини спрямовані від середини мікропор вологовмістких частинок до їх поверхонь, далі формуються проміжні (транзитні) потоки, спрямовані від зовнішніх поверхонь частинок у макропори міжчастинкового простору. В макропорах міжчастинкового простору виникають зовнішні відтоки

рідини назовні пласту середовища. Відповідна модель фільтраційного відтиску рідини з частинок для матеріалів клітинної структури розглянута в [64] і ґрунтується на рівняннях балансу маси у внутрічастинковому просторі, з врахуванням внутрішніх потоків рідини з частинок та вплив транзитного потоку рідини між мікропорами внутрічастинкового простору та макропорами міжчастинкового простору. При такому підході, середовище розглядається у вигляді дворівневої системи, що складається із система мікропор, з високим ступенем місткості і низькою гідравлічною проникністю, та систему макропор, з низьким рівнем місткості та високою гідравлічною проникністю.

Модель дворівневого масопереносу для процесу фільтрації в однорідному середовищі частинок пористої структури має вигляд

$$\begin{aligned}\frac{\partial p_1}{\partial t} &= b_1 \frac{\partial^2 p_1}{\partial z^2} + \beta_2 \frac{\partial \bar{p}_2}{\partial t}, \\ \frac{\partial p_2}{\partial t} &= b_2 \frac{\partial^2 p_2}{\partial x^2}\end{aligned}\tag{1.69}$$

і є обмеженою відповідними крайовими умовами на мікрорівні, що описують специфіку масопереносу в частинці (паралелепіпедна та сферична форми частинки), а також враховують взаємозв'язок між тиском в середовищі та в частинці:

$$p_2(t, r, z) \Big|_{r=R} = p_1(t, z).\tag{1.70}$$

Де $p_1(t, z)$ - тиск, що діє на рідину в макропорах міжчастинкового простору середовища; $\bar{p}_2(t, z)$ - усереднений тиск на рідину в частинці

$(\bar{p}_2(t, z) = \frac{1}{R} \int_0^R p_2(t, r, z) dr)$; $p_2(t, r, z)$ - тиск на рідину в мікропорах

внутрішньочастинкового простору середовища (частинці);

b_2, b_1 - коефіцієнти консолідації в мікропорах частинок та макропорах

міжчастинкового простору середовища; β_2 – фактор еластичності матеріалу; h – товщина пласту фільтраційного середовища; R – радіус частинки.

Диференціальні рівняння системи (1.69) є взаємопов'язаними рівняннями консолідації для фільтраційного пласту (міжчастинкового простору) і простору мікропорів частинки в рідинній фазі. Перше рівняння (1.69), яке описує зміну тиску $p_1(t, z)$ в міжчастинковому просторі, пов'язане з другим рівнянням, що описує зміну тиску $p_2(t, r, z)$ в мікропорах частинок, через компоненту у правій частині. Ця компонента враховує зміну впливу тиску в частинці на тиск у міжчастинковому просторі. Водночас, тиск в мікропорах частинки $p_2(t, r, z)$ пов'язаний з $p_1(t, z)$ крайовою умовою (1.70), відповідно до якої тиск на зовнішній поверхні частинки рівний тиску у її внутрішньому приграничному шарі.

РОЗДІЛ 2

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ АДСОРБЦІЇ ТА КОМПЕТИТИВНОЇ ДИФУЗІЇ В КАТАЛІТИЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЧАСТИНОК НАНОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ

2.1. Математичне моделювання однокомпонентного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі нанопористих частинок

2.1.1 Фізико-математичний опис задачі

Фізичне обґрунтування математичного опису переносу в середовищі сферичних частинок мікропористої структури наведено в [44, 58, 63, 65]. Математична модель однокомпонентного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі частинок мікропористої структури, яке схематично зображено на рис.2.1, описується системою диференціальних рівнянь:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{inter}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \theta_{\text{intra}} \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{\text{intra}} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right), \quad (2.2)$$

в області $D = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < r < R, 0 < z < l\}$,

з початковими умовами

$$c(t, z)|_{t=0} = 0, \quad q(t, r, z)|_{t=0} = 0 \quad (2.3)$$

та крайовими умовами

$$c(t, z)|_{z=l} = c_{\infty}, \quad q(t, r, z)|_{r=R} = K \cdot c(t, z), \quad (2.4)$$

$$\left. \frac{\partial c(t,z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial q(t,r,z)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (2.5)$$

Тут прийняті такі позначення:

$c(t, z)$ – концентрація адсорбенту в макропорах (молекул/см³);

D_{inter} – коефіцієнт дифузії в макропорах (м²/с);

D_{intra} – коефіцієнт дифузії в мікропорах (м²/с),

$q(t, r, z)$ – концентрація адсорбенту в мікропорах (молекул/см³);

$\theta_{\text{intra}} = 3 \frac{(1 - \varepsilon_{\text{inter}}) D_{\text{intra}}}{\varepsilon_{\text{inter}} R}$ – коефіцієнт впливу внутрішньочастинкового

масопереносу на міжчастинковий;

$\varepsilon_{\text{intra}}$ – коефіцієнт пористості середовища;

R – радіус частинки (м);

ℓ – довжина пласту середовища (м);

K – константа адсорбційної рівноваги.

Рівняння (2.1) моделі описує масоперенос в макропорах (міжчастинковий простір каталітичного середовища) протягом часу t і вздовж координати z товщини шару адсорбенту, а рівняння (2.2) описує масоперенос в мікропорах частинки (внутрішньочастинковий простір). Взаємозв'язок між масопереносом в мікро- та макропорах визначається компонентою в правій частині диференціального рівняння (2.1), а також рівнянням рівноваги між концентраціями в на поверхні частинки та міжчастинкового простору, яка визначається крайовою умовою (2.4).

Схема розглядуваного процесу адсорбції в цеолітному каталізаторі наведена на рис. 2.1.

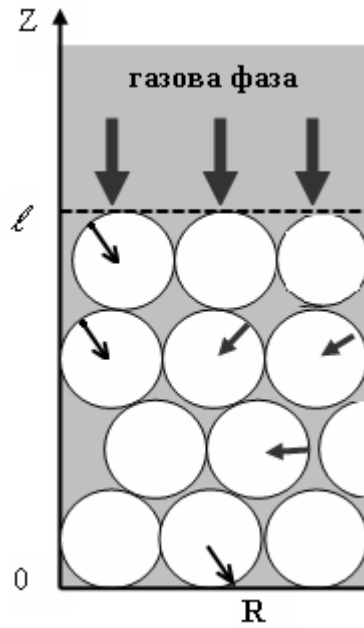


Рис. 2.1. Схема процесу однокомпонентної адсорбції

Здійснивши у вихідній задачі (2.1) - (2.5) перехід до безрозмірних величин $(Z = \frac{z}{\ell}, X = \frac{r}{R}, C = \frac{c}{c_\infty}, Q = \frac{q}{q_\infty})$ та здійснивши заміну змінних $Q(t, X, Z)$ на $Q(t, X, Z) = N(t, X, Z) \cdot X$, отримуємо задачу відшукування розв'язку системи диференціальних рівнянь вигляду:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{\text{inter}}}{\ell^2} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \Gamma \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial X} - N \right)_{X=1}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{D_{\text{intra}}}{R^2} \cdot \frac{\partial^2 N}{\partial X^2}, \quad (2.7)$$

в області $D' = \{(t, X, Z) : t > 0, 0 < X < 1, 0 < Z < 1\}$,

з крайовими та початковими умовами

$$C(t, Z)|_{t=0} = 0, \quad N(t, X, Z)|_{t=0} = 0, \quad (2.8)$$

$$C(t, Z)|_{Z=1} = 1, \quad N(t, X, Z)|_{X=1} = C(t, Z), \quad (2.9)$$

$$\left. \frac{\partial C(t,Z)}{\partial Z} \right|_{Z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial N(t,X,Z)}{\partial X} \right|_{X=0} = 0, \quad (2.10)$$

де

$$\Gamma = \frac{\Gamma_D}{P_{\text{inter}}}, \quad \Gamma_D = \frac{D_{\text{intra}}}{R^2} \cdot \frac{\ell^2}{D_{\text{inter}}}, \quad p_{\text{inter}} = \frac{\varepsilon_{\text{inter}}}{3(1 - \varepsilon_{\text{inter}}) \cdot K}, \quad K = \frac{q_{\infty}}{c_{\infty}}.$$

2.1.2. Алгоритм побудови аналітичного розв'язку

Застосовуємо до задачі (2.6) – (2.10) інтегральне перетворення Лапласа [17], визначене таким перетвореннями:

$$C^*(p, Z) = \int_0^{\infty} C(t, Z) \exp(-p \cdot t) dt, \quad N^*(p, X, Z) = \int_0^{\infty} N(t, X, Z) \exp(-p \cdot t) dt. \quad (2.11)$$

В результаті чого отримаємо крайову задачу

$$\frac{\partial^2 C^*}{\partial Z^2} = -\frac{\ell^2}{D_{\text{inter}}} p C^* + \Gamma \cdot \left(\frac{\partial N^*}{\partial X} - N^* \right)_{X=1}, \quad (2.12)$$

$$C^*(p, 0) = 0; \quad C^*(p, 1) = \frac{1}{p}, \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial^2 N^*}{\partial X^2} = \frac{R^2}{D_{\text{intra}}} N^*, \quad (2.14)$$

$$N^*(p, 0, Z) = 0; \quad N^*(p, 1, Z) = C^*(p, Z). \quad (2.15)$$

Розв'язком цієї задачі є функція [65]

$$N^*(p, X, Z) = C^*(p, Z) \frac{sh(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}}}}X)}{sh\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}}}}\right)}. \quad (2.16)$$

Звідки знаходимо, що

$$\left(N^*\right)_{X=1} = C^*(p, Z), \quad \left(\frac{\partial N^*}{\partial X}\right)_{X=1} = \frac{R^2}{D_{\text{intra}}} p \cdot C^*(p, Z) \cdot cth\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}}}}\right).$$

Підставляючи рівняння (2.16) в рівняння (2.12), останнє набуде вигляду

$$\frac{d^2 C^*}{dZ^2} - \omega^2(p) \cdot C^* = 0. \quad (2.17)$$

Таким чином, розв'язком рівняння (2.16) з урахуванням (2.17) є функція

$$C^*(p, Z) = \frac{ch[\omega(p)Z]}{p \cdot ch[\omega(p)]}, \quad (2.18)$$

а, підставивши отриманий вираз (2.18) в (2.16) можемо записати, що

$$N^*(p, X, Z) = \frac{ch(\omega(p)Z)}{p \cdot ch(\omega(p))} \cdot \frac{sh(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}}}}X)}{sh\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}}}}\right)} \equiv C^*(p, Z) \cdot \frac{ch[\omega(p)Z]}{p \cdot ch[\omega(p)]}, \quad (2.19)$$

$$\text{де } \omega^2(p) = \Gamma \left(\frac{p_{\text{inter}}}{3} \frac{R^2}{D_{\text{intra}}} p + R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}}}} \cdot cth\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}}}}\right) - 1 \right) \quad (2.20)$$

Перехід від змінних-зображень $C^*(p, Z)$ та $N^*(p, X, Z)$ до вихідних змінних оригіналів $C(t, Z)$ та $N(t, X, Z)$ здійснюємо з використанням теореми Хевісайда

(про розвинення) [17] та властивості інтегрального перетворення Лапласа (формули згортки) [17]:

$$C(t, Z) = 1 + 6\pi \frac{D_{inter}}{D_{intra}} \frac{R^2}{\ell^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2n-1) \cdot \cos\left(\frac{2n-1}{2} \pi \cdot Z\right) \exp\left(-D_{intra} t \left(\frac{\gamma_{kn}}{R}\right)^2\right)}{(-1)^n \gamma_{kn}^2 \left[\frac{3}{p_{inter}} \left(\frac{1}{\sin^2(\gamma_{kn})} - \frac{ctg(\gamma_{kn})}{\gamma_{kn}} \right) + 2 \right]}, \quad (2.21)$$

$$N(t, X, Z) = \int_0^t C(t-\tau, Z) \cdot L^{-1} \left[\frac{ch[\omega(\tau)Z]}{p \cdot ch[\omega(\tau)]} \right] d\tau. \quad (2.22)$$

Тут γ_{kn} - коефіцієнти, що є коренями трансцендентного рівняння:

$$\gamma \cdot ctg \gamma - \frac{p_{inter}}{3} \gamma^2 = 1 - \frac{(n - \frac{1}{2})^2 \pi^2}{\Gamma}, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (2.23)$$

$$\omega(p) \equiv \sqrt{\Gamma \left(\frac{p_{inter}}{3} \frac{R^2}{D_{intra}} p + R \sqrt{\frac{p}{D_{intra}}} \cdot cth \left(R \sqrt{\frac{p}{D_{intra}}} \right) - 1 \right)} = i \cdot \sqrt{\Gamma \left(\frac{p_{inter}}{3} \gamma^2 - \gamma \cdot ctg \gamma + 1 \right)}.$$

Відповідно до співвідношення (2.22), зробленої заміни $Q(t, X, Z) = N(t, X, Z) \cdot X$ та враховуючи, що

$$L^{-1} \left[\frac{ch[\omega(p)Z]}{p \cdot ch[\omega(p)]} \right] = \frac{2\pi}{R^2} D_{intra} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{s \cdot \sin(s\pi \cdot X)}{(-1)^{s+1}} \exp\left(-D_{intra} \left(\frac{s\pi}{R}\right)^2 t\right), \quad (2.24)$$

шукана функція концентрації $Q(t, X, Z)$ має вигляд:

$$\begin{aligned}
Q(t, X, Z) = & \\
= 2\pi \sum_{s=1}^{\infty} & \left[\frac{1 - \exp\left(-D_{\text{intra}} \left(\frac{s \cdot \pi}{R}\right)^2 t\right)}{s \cdot \pi^2} + \right. \\
& (2n-1) \cdot \cos\left(\frac{2n-1}{2} \pi Z\right) \cdot \frac{\exp\left(-D_{\text{inter}} \frac{\gamma_{kn}^2 - s^2 \pi^2}{R^2} t\right)}{\left(\frac{\gamma_{kn}^2}{s} - s\pi\right)} \cdot \frac{\sin(s\pi \cdot X)}{(-1)^{s+1} \cdot X} \cdot \\
& \left. + 6 \frac{D_{\text{inter}}}{D_{\text{intra}}} \frac{R^2}{\ell^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \gamma_{kn}^2 \left[\frac{3}{p_{\text{inter}}} \left(\frac{1}{\sin^2(\gamma_{kn})} - \frac{\text{ctg}(\gamma_{kn})}{\gamma_{kn}} \right) + 2 \right]}{\right] \cdot \frac{\sin(s\pi \cdot X)}{(-1)^{s+1} \cdot X}} \right]
\end{aligned}
\tag{2.25}$$

2.1.3 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі

Для побудови чисельного розв'язку задачі (2.6) – (2.10), введемо в області D^* рівномірну ортогональну сітку:

$$\begin{aligned}
D^* = \{ (t_k, Z_i, X_{ij}) : t_k = k \cdot \Delta t, \quad k = \overline{1, N}; \quad Z_i = i \cdot \Delta Z, \\
i = \overline{1, M}; \quad X_{ij} = j \cdot \Delta X, \quad j = \overline{1, L}; \quad \Delta t = \frac{t}{N}, \quad \Delta Z = \frac{Z}{M}, \quad \Delta X = \frac{X}{L} \},
\end{aligned}$$

де $N, M, L \in \mathbb{N}$ - параметри розбиття області, $\Delta t, \Delta Z, \Delta X$ – кроки сітки по змінним t, Z, X відповідно (рис.2.2).

Вихідну систему рівнянь будемо апроксимувати використовуючи шести точковий шаблон схеми Кранка-Ніколсона [2] в результаті чого отримаємо систему рівнянь, яку будемо розв'язувати у внутрішній сітковій області D^* . Вибрана різницева схема має другий порядок апроксимації і є повністю збіжною та стійкою (рис.2.2).

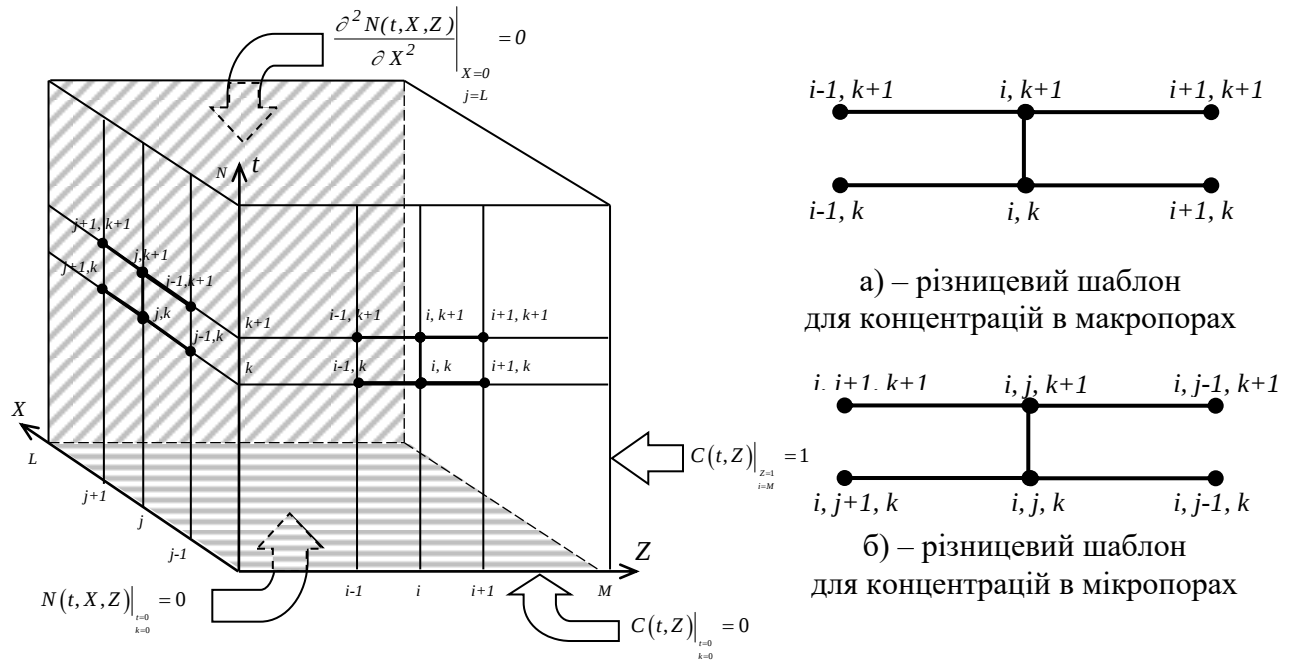


Рис. 2.2. Сіткова область з шаблоном різницевої схеми

Застосуємо до розглядуваної системи рівнянь

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{\text{inter}}}{\ell^2} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \Gamma \left(\frac{\partial N}{\partial X} - N \right)_{X=1}, \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{D_{\text{intra}}}{R^2} \frac{\partial^2 N}{\partial X^2}, \quad (2.27)$$

різницеву схему Кранка-Ніколсона (за шаблоном наведеним на рис 2.2), в результаті диференціальні рівняння (2.26)-(2.27) перетворяться у рівняння

$$\begin{aligned} \frac{C_i^{k+1} - C_i^k}{\Delta t} = \frac{D_{\text{inter}}}{\ell^2} \frac{1}{2\Delta Z} \left[\frac{C_{i+1}^{k+1} - 2 \cdot C_i^{k+1} + C_{i-1}^{k+1}}{\Delta Z} + \frac{C_{i+1}^k - 2 \cdot C_i^k + C_{i-1}^k}{\Delta Z} \right] - \\ - \tilde{A} \left[\frac{1}{2} \left[\frac{N_{iL}^{k+1} - N_{iL-2}^{k+1}}{\Delta X} + \frac{N_{iL}^k - N_{iL-2}^k}{\Delta X} \right] + \frac{1}{2} [N_{iL}^{k+1} + N_{iL}^k] \right], \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\frac{N_{ij}^{k+1} - N_{ij}^k}{\Delta t} = \frac{D_{\text{intra}}}{R^2} \frac{1}{2\Delta X} \left[\frac{N_{ij+1}^{k+1} - 2 \cdot N_{ij}^{k+1} + N_{ij-1}^{k+1}}{\Delta X} + \frac{N_{ij+1}^k - 2 \cdot N_{ij}^k + N_{ij-1}^k}{\Delta X} \right], \quad (2.29)$$

$$k = \overline{1, N}, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}.$$

Тут C_i^k – концентрація для i -го вузла k -го шару міжчастинкового простору;
 N_{ij}^k – концентрацію для j -го вузла k -го шару простору в частинці;

Здійснивши над рівняннями (2.28) – (2.29) ряд алгебраїчних перетворень, останні набудуть вигляду

$$C_i^{k+1} - C_i^k = \frac{D_{\text{inter}}}{\ell^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta Z)^2} \left[(C_{i+1}^{k+1} - 2 \cdot C_i^{k+1} + C_{i-1}^{k+1}) + (C_{i+1}^k - 2 \cdot C_i^k + C_{i-1}^k) \right] - \overline{N}_i^{k+1},$$

$$N_{ij}^{k+1} - N_{ij}^k = \frac{D_{\text{intra}}}{2 \cdot R^2} \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} \left[(N_{ij+1}^{k+1} - 2 \cdot N_{ij}^{k+1} + N_{ij-1}^{k+1}) + (N_{ij+1}^k - 2 \cdot N_{ij}^k + N_{ij-1}^k) \right]$$

або

$$\sigma_1 C_{i-1}^{k+1} - (1 + 2 \cdot \sigma_1) C_i^{k+1} + \sigma_1 C_{i+1}^{k+1} = \sigma_1 (2C_i^k - C_{i+1}^k - C_{i-1}^k) - C_i^k + \overline{N}_i^k, \quad (2.30)$$

$$\sigma_2 N_{ij-1}^{k+1} - (1 + 2\sigma_2) N_{ij}^{k+1} + \sigma_2 N_{ij+1}^{k+1} = \sigma_2 (2N_{ij}^k - N_{ij+1}^k - N_{ij-1}^k) - N_{ij}^k. \quad (2.31)$$

$$\text{Де} \quad \sigma_1 = \frac{D_{\text{inter}}}{\ell^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta Z)^2}, \quad \sigma_2 = \frac{D_{\text{intra}}}{R^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta X)^2}.$$

$$\overline{N}_i^{k+1} = \Gamma \frac{\Delta t}{\Delta X} \left[(1 + \Delta x) (N_{iL}^{k+1} + N_{iL}^k) - (N_{iL-2}^{k+1} + N_{iL-2}^k) \right].$$

Шляхом введення замінін

$$a^c = \sigma_1; \quad b^c = \sigma_1; \quad d^c = -(1 + 2 \cdot \sigma_1); \quad a^q = \sigma_2; \quad b^q = \sigma_2; \quad d^q = -(1 + 2 \cdot \sigma_2);$$

$$f_i^c = \sigma_1 \cdot (2 \cdot C_i^k - C_{i+1}^k - C_{i-1}^k) - C_i^k + \overline{N}_i; \quad f_{ij}^q = \sigma_2 \cdot (2 \cdot N_{ij}^k - N_{ij+1}^k - N_{ij-1}^k) - N_{ij}^k.$$

приведемо рівняння (2.30) та (2.31) до канонічного вигляду:

$$a^c \cdot C_{i-1}^{k+1} + d^c \cdot C_i^{k+1} + b^c \cdot C_{i+1}^{k+1} = f_i^c, \quad (2.32)$$

$$a^q \cdot N_{ij-1}^{k+1} + d^q \cdot N_{ij}^{k+1} + b^q \cdot N_{ij+1}^{k+1} = f_{ij}^q. \quad (2.33)$$

Для відшукування значень концентрації в міжчастинковому просторі для $(k+1)$ -го часового шару за відомими значеннями k -го часового шару, необхідно розв'язати систему рівнянь (2.32) при $i = \overline{1, M}$, а для відшукування значень концентрацій у середині частинок для кожного i -го шару - розв'язати систему (2.33) при $i = \overline{1, L}$.

Оскільки отримані системи рівнянь (2.32)-(2.33) є системами з три діагональними матрицями, то для відшукування значення концентрацій C_i^{k+1} , N_{ij}^{k+1} в вузлах сітки зручно застосовувати алгоритм Томаса [2], для якого, концентрація в i -му та j -му вузлах $(k+1)$ -го шару дорівнює

$$C_i^{k+1} = \alpha_i^c \cdot C_{i+1}^{k+1} + \beta_i^c, \quad (2.34)$$

$$N_{ij}^{k+1} = \alpha_{ij}^q \cdot N_{ij+1}^{k+1} + \beta_{ij}^q. \quad (2.35)$$

Тут α_i^c , β_i^c , α_{ij}^q , β_{ij}^q - коефіцієнти, значення яких визначається при виконанні прямого ходу алгоритму.

Значення коефіцієнтів α_1^c , β_1^c знаходимо, використавши крайову умову (2.10), відповідно до якої $C_0^{k+1} = C_2^{k+1}$, а отже з рівняння (2.32) знаходимо, що

$$\alpha_1^c = -\frac{b^c + a^c}{d^c}, \quad \beta_1^c = \frac{f_1^c}{a^c}. \quad (2.36)$$

Значення коефіцієнтів α_i^c , β_i^c для i -го рівняння системи (2.32) знаходиться шляхом підстановки в нього значення C_{i-1}^{k+1} обчисленого за (2.34):

$$a^c \cdot (\alpha_i^c \cdot C_i^{k+1} + \beta_i^c) + d^c \cdot C_i^{k+1} + b^c \cdot C_{i+1}^{k+1} = f_i^c,$$

$$\text{або } C_i^{k+1} = -\frac{b^c}{a^c \cdot \alpha_i^c + d^c} \cdot C_{i+1}^{k+1} + \frac{f_i^c + \beta_i^c}{a^c \cdot \alpha_i^c + d^c}, \text{ звідки}$$

$$\alpha_i^c = -\frac{b^c}{a^c \cdot \alpha_{i-1}^c + d^c}, \quad \beta_i^c = \frac{f_i^c + \beta_{i-1}^c}{a^c \cdot \alpha_{i-1}^c + d^c}. \quad (2.37)$$

Записавши рівняння (2.33) для $M-1$ вузла з врахуванням виразу для C_{M-1}^{k+1} отриманого за формулою (2.34)

$$a_{M-1} \cdot (\alpha_{M-2} \cdot C_{M-1}^{k+1} + \beta_{M-2}) + d_{M-1} \cdot C_{M-1}^{k+1} + b_{M-1} \cdot C_M^{k+1} = f_{M-1}, \quad (2.38)$$

та також врахувавши крайову умову (2.9), відповідно до якої $C_M^{k+1} = 1$

$$(a_{M-1} \cdot \alpha_{M-2} + d_{M-1}) \cdot C_{M-1}^{k+1} = f_{M-1} - a_{M-1} \cdot \beta_{M-2} - b_{M-1} \cdot 1,$$

знаходимо значення концентрації в $M-1$ вузлі шару

$$C_{M-1}^{k+1} = \frac{f_{M-1} - a^c \cdot \beta_{M-2}^c - b^c}{a^c \cdot \alpha_{M-2}^c + d^c}. \quad (2.39)$$

Аналогічним чином, з використанням крайової умови (2.10) ($N_{i0}^{k+1} = N_{i2}^{k+1}$) значення коефіцієнтів α_1^q, β_1^q для дифузії в частинці рівні

$$\alpha_{i1}^q = -\frac{b^q + a^q}{d^q}, \quad \beta_{i1}^q = \frac{f_{i1}^q}{a^q}, \quad (2.40)$$

в загальному випадку, значення коефіцієнтів визначаються із співвідношень

$$\alpha_{ij}^q = -\frac{b^q}{a^q \cdot \alpha_{ij-1}^q + d^q}, \quad \beta_{ij}^q = \frac{f_j^q + \beta_j^q}{a^q \cdot \alpha_{ij-1}^q + d^q}, \quad (2.41)$$

а використавши крайову умову (2.9) ($N_{iL}^{k+1} = C_i^{k+1}$) знаходимо значення для N_{iL-1}^{k+1}

$$N_{iL-1}^{k+1} = \frac{f_{iL-1}^q - a^q \cdot \beta_{iL-2}^q - b^q \cdot C_i^{k+1}}{a^q \cdot \alpha_{iL-2}^q + d^q}. \quad (2.42)$$

Таким чином, при реалізації алгоритму побудови чисельного розв'язку математичної моделі адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі частинок мікропористої структури, для обчислення значень концентрацій в міжчастинковому просторі при виконання прямого ходу алгоритму Томаса, визначаючи коефіцієнти α_i^c , β_i^c , використовуються формули (2.36)-(2.37), а при зворотному ході – формулами (2.39), (2.34). Для обчислення значень концентрації в частинці, використовуються формули (2.40) - (2.41) при прямому ході та формули (2.42), (2.35) при зворотному.

Значення концентрації для вузлів нульового шару ($k=0$) виходячи із початкових умов (2.8) задачі рівні

$$C_i^0 = 0, \quad N_{ij}^0 = 0, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}. \quad (2.43)$$

2.1.4 Комп'ютерне моделювання та порівняльний аналіз профілів розподілу концентрацій за аналітичним та чисельним розв'язками моделі

Використовуючи отримані алгоритми побудови розв'язків моделі (2.1) – (2.5) однокомпонентного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі, проведено процедуру моделювання кінетики процесу однокомпонентного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі та побудовано графічні просторово-часові залежності зміни концентрацій у міжчастинковому просторі середовища $C(t, z)$ та внутрішньочастинковому просторі $Q(t, x, z)$. Для процесу моделювання, результати якого наведені нижче, використовувалися такі геометричні $l = 0.1 \text{ м}$, $R = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ та адсорбційні $D_{\text{inter}} = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{intra}} = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ параметри. Для зручності представлення та аналізу, отримані

значення концентрацій, а також значення геометричних координат середовища приведено до відносних безрозмірних величин.

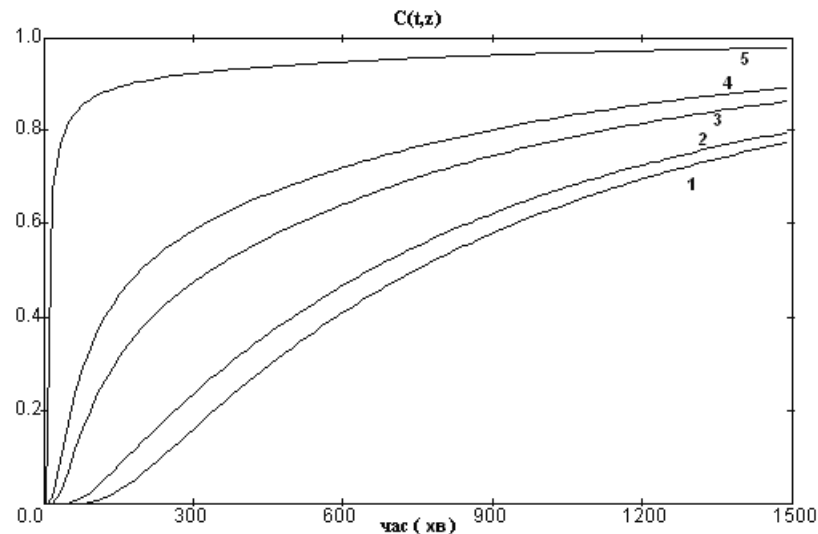
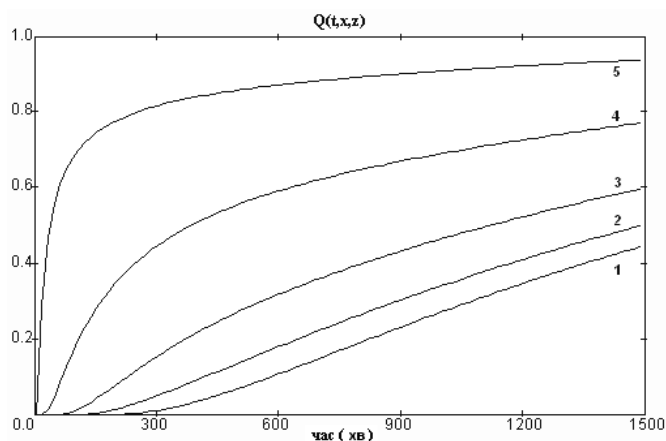
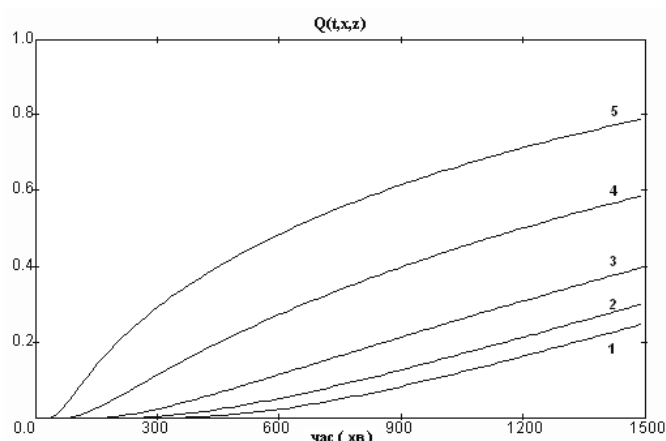


Рис. 2.3. Профілі залежності безрозмірних концентрацій в міжчастинковому просторі $C(t,z)$ від часу t , [хв.] для різних значень безрозмірної товщини пласти Z
1) $Z=0.05$; 2) $Z=0.3$; 3) $Z=0.6$; 4) $Z=0.75$; 5) $Z=0.95$

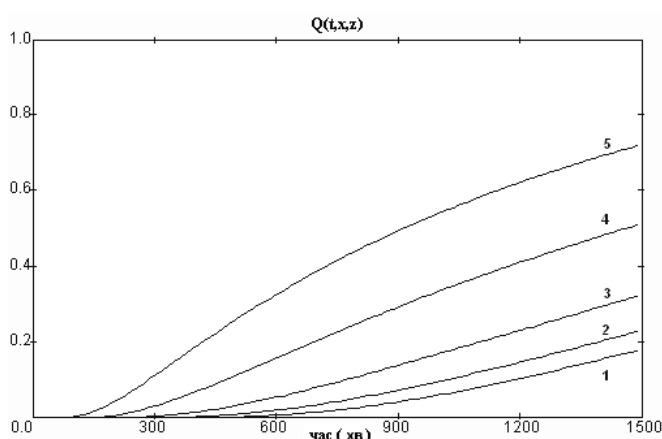
На рис. 2.3 представлено профілі зміни концентрації в міжчастинковому просторі $C(t,z)$ як функції від часу t взяті для різних просторових зрізів Z каталітичного середовища. Провівши аналіз отриманих залежностей, відмічаємо, що для усіх розглянутих випадків, спостерігається однакова картина зміни динаміки перебігу процесу. Так, на кожній із концентраційних кривих можна виділити три характерні ділянки: для випадку $Z=0.95$, перша ділянка лежить у часовому проміжку $t=0..50$ хв. і характеризується стрімким ростом значення концентрації в міжчастинковому просторі, далі на проміжку $t=50..300$ хв. відбувається плавний перехід до пологого зростання профілю зміни концентрації і на третій ділянці $t=300..1500$ хв. спостерігаємо незначне лінійне зростання концентраційної кривої, що вказує на поступове наближення дифузійної системи до стану рівноваги.



а) частинка на вершині пласту ($Z=1$)



б) частинка в середині пласту ($Z=0.5$)



в) частинка на дні пласту ($Z=0.1$)

Рис. 2.4. Профілі залежності
безрозмірних концентрацій в часинці
 $Q(t, x, z)$ від часу $t, [\text{хв}]$ для різних
значень безрозмірного радіусу
1) $X=0.05$; 2) $X=0.3$; 3) $X=0.5$;
4) $X=0.75$; 5) $X=0.95$

Вигляд концентраційних профілів, а також тривалість та характеристики кожної із зазначених ділянок залежать безпосередньо від як від геометричних параметрів середовища так і від коефіцієнтів дифузії.

На рис. 2.4. представлено профілі зміни концентрації в частинках $Q(t, x, z)$ в часі для різних значень безрозмірної координати радіусу частинки X . При моделюванні розглянуто три варіанти розташування частинки в пласті середовищі: $Z=1$ відповідає положенню частинки на вершині середовища, $Z=0.5$ – в його середині, $Z=0$ – на дні середовища.

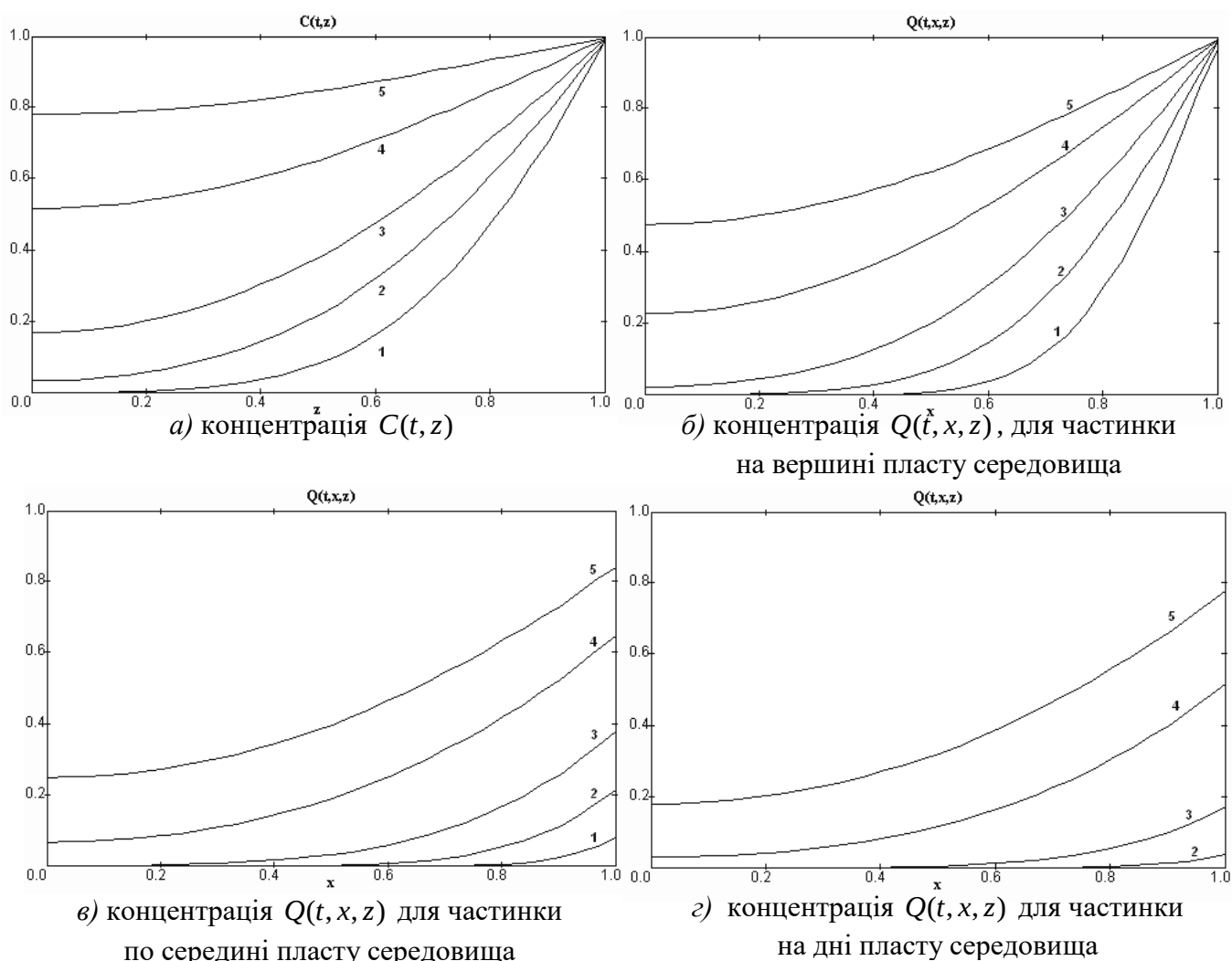


Рис. 2.5. Градієнти зміни концентрацій в середовищі для різних моментів часу t

1) $t = 1.3$ год, 2) $t = 2.8$ год., 3) $t = 5.5$ хв., 4) $t = 14$ год, 5) $t = 25$ год.

На рис. 2.5 представлені профілі градієнтів концентрацій для міжчастинкового (рис. 2.5а) та внутрішньочастинкового (рис. 2.5 б, в, г) просторів середовища як функції від просторових змінних Z та X для різних часових зрізів t . Як видно з наведених рисунку, для концентрації $C(t, z)$, на початковій стадії процесу сумарний градієнт має максимальне значення 1, і поступово зменшується досягаючи значення 0.2. Для концентрації $Q(t, x, z)$ для малих значень часу ($t = 1.3$ год), максимальний градієнт концентрацій має місце в частинках, що лежать на вершині пласту середовища (рис. 2.5б), а при досягненні положення рівноваги ($t = 25$ год.), максимальний градієнт концентрацій вже є в частинках нижнього шару (рис. 2.5г).

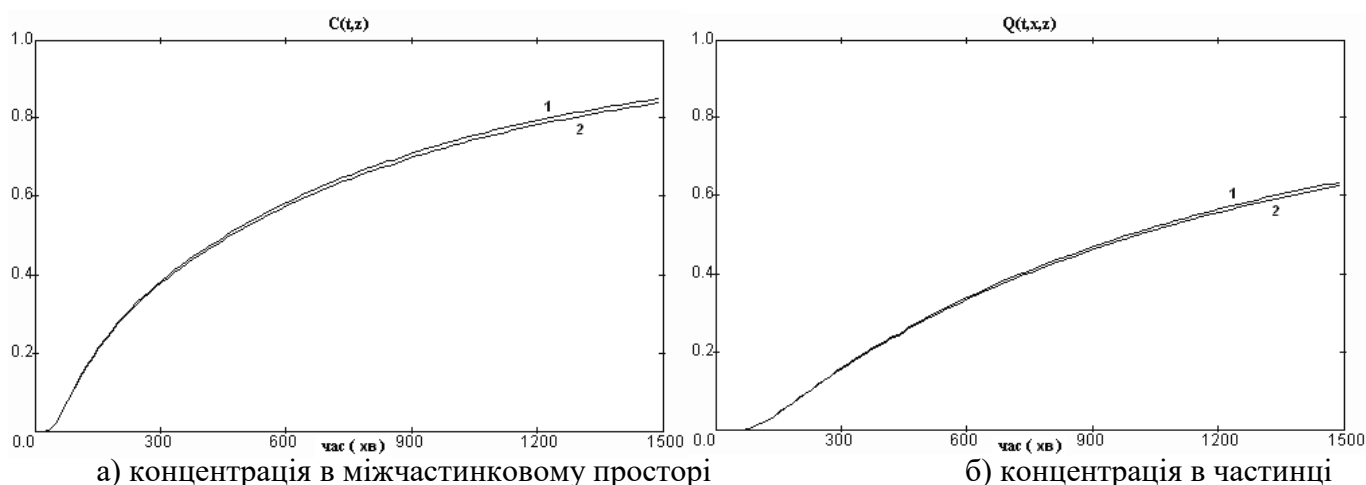


Рис. 2.6. Порівняння профілів розподілу концентрацій за аналітичним (2) та чисельним (1) розв'язками

Результати моделювання кінетики адсорбційного масопереносу здійснені при допомозі як аналітичних розв'язків задачі (2.1) – (2.6) так і з використанням алгоритму чисельного відшукування значень концентрацій. На рисунку 2.6 наведено порівняльний аналіз концентраційних профілів побудованих на основі аналітичних розв'язків моделі (крива 2) та чисельних (крива 1), як для процесу дифузії в міжчастинковому просторі $C(t,z)$ (рис. 2.6а) та і для випадку дифузії в частинці $Q(t,x,z)$ (рис. 2.6б). Як видно з рисунку, профілі майже повністю співпадають і величина їх розбіжностей складає не більше 0.5 %, що робимо висновок про еквівалентність аналітичного та чисельного розв'язків.

2.1.5 Перевірка математичної моделі на адекватність

Для перевірки математичної моделі однокомпонентного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі на адекватність використовувалися експериментальні криві адсорбції гексану в пористому цеоліт-каталізаторі, отримані групою французьких експериментаторів [72] під керівництвом проф. Ж.Фресара.

Використовуючи експериментальні профілі адсорбованої маси (рис. 2.7) для каталітичного цеоліт-середовища ZSM5 та з використанням методики параметричної ідентифікації [6-7, 12] на основі отриманих алгоритмів побудови розв'язку моделі реалізована процедура перевірки моделі на адекватність.

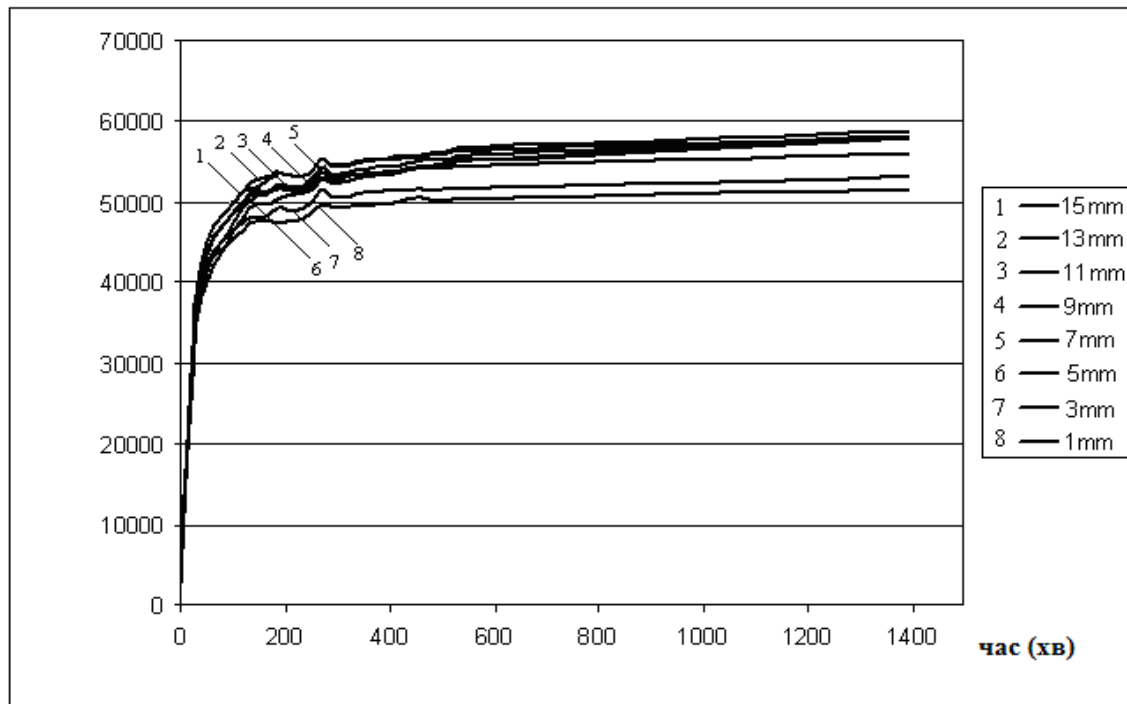
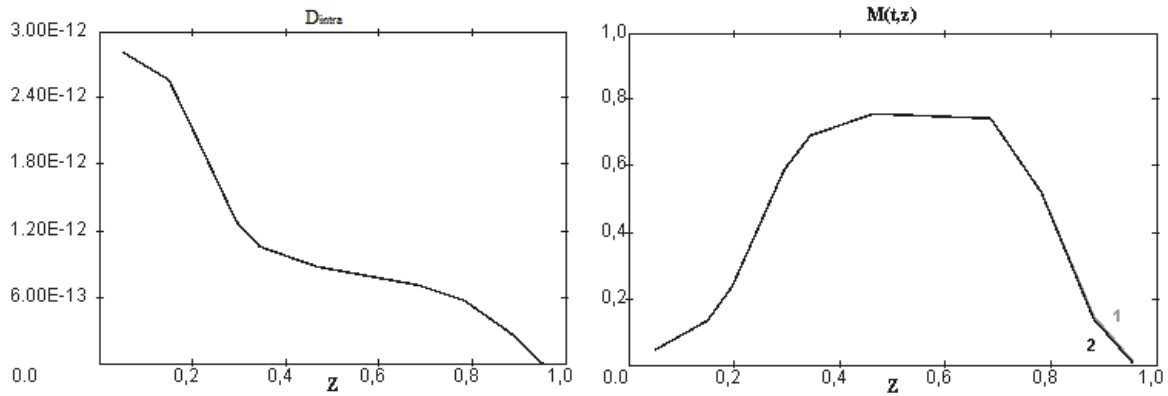


Рис. 2.7. Експериментальні профілі адсорбованої маси

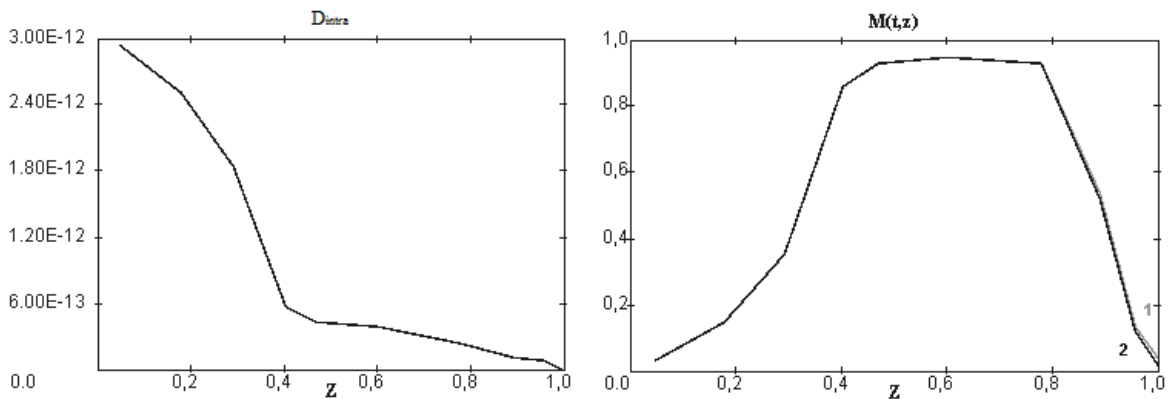
Результати перевірки моделі на адекватність експериментальним даним на рисунках нижче подані для різних часових зрізів по координаті товщини шару мікропористого середовища z і відповідають різній тривалості адсорбції згідно програми проведених фізичних експериментів [72].

В ході реалізації процедури перевірки моделі на адекватність та з метою досягнення високого ступеня достовірності модельних даних, для моделювання використовувалися результати ідентифікації коефіцієнту дифузії D_{intra} вздовж координати z (вздовж основного напрямку поширення газу) системи для процесу адсорбції гексану в каталітичному середовищі цеоліту ZSM5 (рис. 2.8а). Так, для прикладу, проаналізовано два часові відтинки від початку процесу $t=0.04$ год та $t=0.50$ год., на яких профілі мають характеристичне спадання значення

коефіцієнту при русі вздовж досліджуваного зразка, при чому профіль для випадку $t=0.50$ год. володіє більшою крутизною. Загалом, значення коефіцієнту знаходиться в межах від $2.7 \cdot 10^{-12} \div 3 \cdot 10^{-14} \text{ м/с}^2$.



для $t=0.04$ год.



для $t=0.50$ год.

а) профілі коефіцієнтів дифузії D_{intra}

б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих

Рисунок 2.8 – Результати числового моделювання та перевірки моделі на адекватність

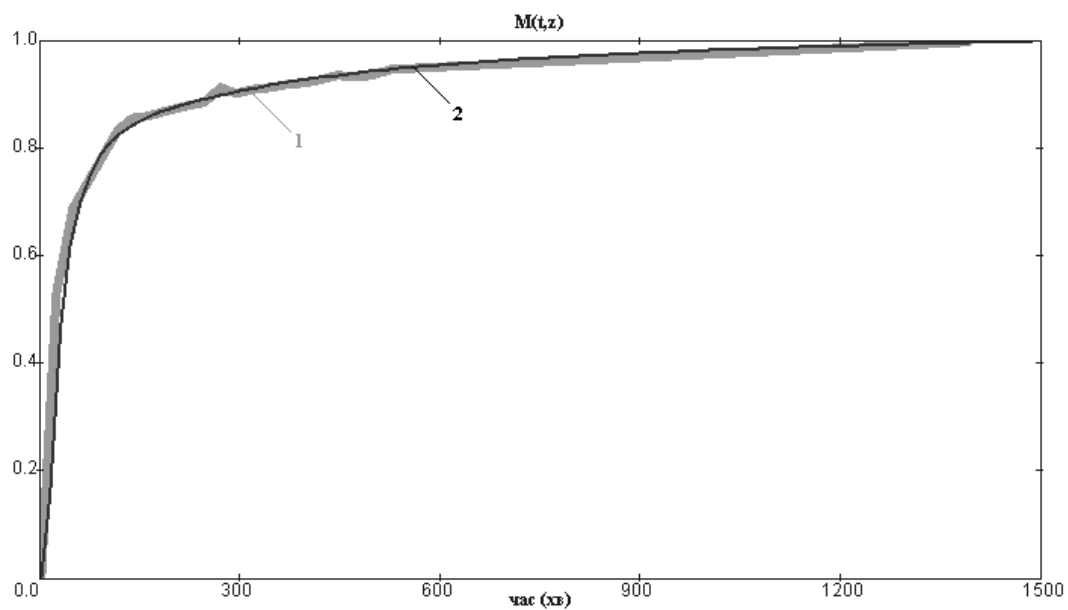
Вказані ідентифіковані залежності використовувалися для отримання модельних значень розподілів інтегральної проглинutoї маси, що визначається за формулою:

$$M(t, z) = c(t, z) + \frac{1}{R} \int_0^R q(t, x, z) dz, \quad (2.44)$$

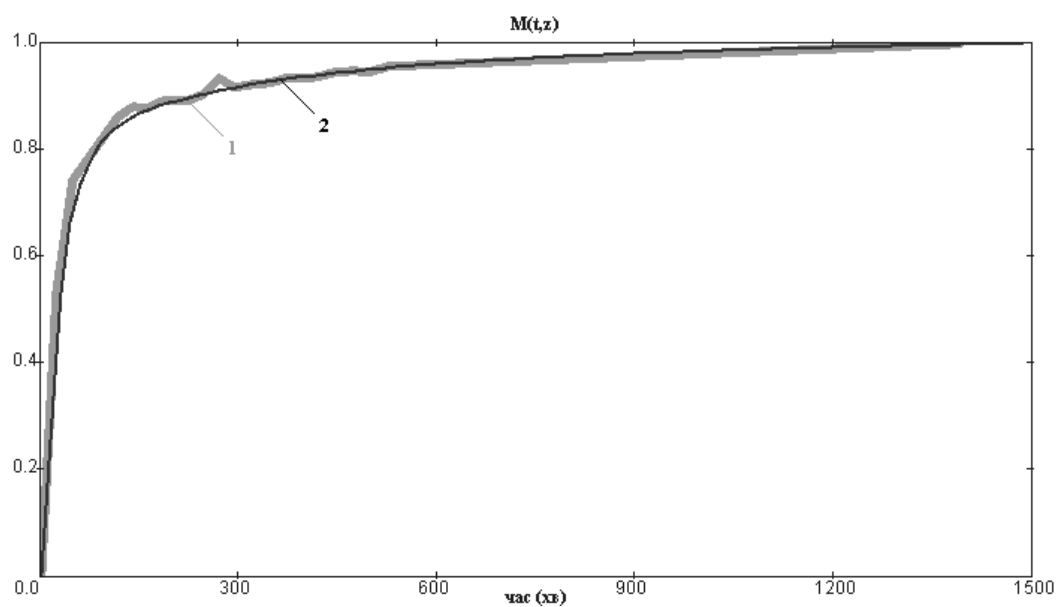
де значення концентраційних розподілів $c(t, z)$ та $q(t, x, z)$ визначаються згідно алгоритмів побудови числового розв'язку моделі, поданих в п.2.1.3

Запропонований підхід дозволяє з достатнім ступенем точності моделювати концентраційні поля і інтегральні розподілу маси. Як видно з представлених результатів моделювання та перевірки на адекватність (рис. 2.8б), побудовані розв'язки моделей у комплексі із результатами ідентифікації забезпечують високу ступінь відповідності модельних розподілів поглинутої маси (крива 2) до їх експериментальних аналогів (крива 1) – слідів розв'язку. Так, практично для усього діапазону зміни координати безрозмірної товщини робочого шару каталізатора ($0 < Z < 1$) спостерігається досить точне наближення отриманого модельного розв'язку $M(t, z)$ до його експериментального сліду. Максимальне відхилення не перевищує 1%, що підтверджує адекватність моделі та можливість її використання для технічних розрахунків і аналізу режимів адсорбції.

Також виконано порівняння характеру зміни модельних та експериментальних профілів кривих адсорбованої маси в часі, протягом усього процесу адсорбції, результати якого наведені на рис. 2.9 для випадків положення частинок на відстані 1 мм та 7 мм від вершини пласту. З рисунків можна судити про досить добре якісне узгодження кривих між собою, оскільки максимальне відхилення модельних на експериментальних кривих не перевищує 1%, за виключенням другої характеристичної ділянки, де в експериментальних даних спостерігається деяка неоднорідність, що викликано особливостями проведення експериментальних досліджень.



а) $z=1$ мм



б) $z=7$ мм

Рис. 2.9 Порівняння експериментального (1) та модельного (2) розподілів поглинутої маси для процесу адсорбції в часі для різних положень частинок каталітичному середовищі

2.2 Математичне моделювання нелінійного однокомпонентного процесу адсорбції в каталітичному середовищі нанопористих частинок

Враховуючи ряд підходів щодо внутрішньої кінетики масопереносу в пористих каталізаторах, зокрема принцип Ленгмюра, що кількість адсорбованої речовини знаходиться в рівноважній залежності від вхідних компонентів [52], а також низки експериментальних досліджень [44, 56, 72], пропонується деяке узагальнення математичної моделі розглянутої в п.2.1 шляхом введення слабкої нелінійності у вигляді залежності коефіцієнту дифузії від концентрації

$$D_{\text{inter}}(c) = \bar{D}_{\text{inter}} \cdot \left(\frac{c}{c_{\infty}} \right)^{\alpha_1}, \quad D_{\text{intra}}(q) = \bar{D}_{\text{intra}} \left(\frac{q}{q_{\infty}} \right)^{\alpha_2} \quad (2.45)$$

де α_1, α_2 - малі параметри, що визначає нелінійність коефіцієнтів дифузії ($0 < \alpha_1 < 1, 0 < \alpha_2 < 1$). Введення такого чинника в модель дасть змогу здійснити контроль за впливом концентрації дифундованих речовин в адсорбенті на зміну динаміки процесу дифузії в частинках та міжчастинковому просторі середовища.

2.2.1 Фізико-математичний опис задачі нелінійного процесу однокомпонентної адсорбції

Процес однокомпонентного адсорбційного масопереносу, при якому значення коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому та внутрішньочастинковому просторах не є сталим, а залежить від поточного значення концентрацій, описується математичною моделлю у вигляді системи рівнянь в частинних похідних:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{\text{inter}}(c) \frac{\partial c}{\partial z} \right] - \theta_{\text{intra}} \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{\text{intra}}(q) \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) q, \quad (2.47)$$

в області $D = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < r < R, 0 < z < l\}$,

з початковими умовами

$$c(t=0, z) = 0, \quad q(t=0, r, z) = 0 \quad (2.48)$$

та крайовими умовами

$$c(t, z=l) = c_\infty, \quad q(t, r=R, z) = K \cdot c(t, z), \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial c(t, z=0)}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial q(t, r=0, z)}{\partial r} = 0. \quad (2.50)$$

Тут $D_{inter}(c) = \tilde{D}_{inter} \cdot f(c)$, $D_{intra}(q) = \tilde{D}_{intra} \cdot g(q)$ - коефіцієнти дифузії для мікро- і макропросторів каталітичного середовища, значення яких визначається як добуток деякої постійної складової коефіцієнту дифузії $\tilde{D}_{intra}$, $\tilde{D}_{inter}$ на функцію від поточної концентрації $f(c)$ та $g(q)$.

Здійснюючи у вихідній задачі перехід до безрозмірних величин ($Z = \frac{z}{\ell}$, $X = \frac{r}{R}$, $C = \frac{c}{c_\infty}$, $Q = \frac{q}{q_\infty}$) та виконавши заміну $Q(t, X, Z) = N(t, X, Z) \cdot X$, переходимо до задачі про побудову розв'язку рівнянь

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\ell^2} \frac{\partial}{\partial Z} \left[D_{inter}(C) \frac{\partial C}{\partial Z} \right] - \Gamma \left(\frac{\partial N}{\partial X} - N \right)_{X=1}, \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial X} \left[D_{intra}(N) \frac{\partial N}{\partial X} \right], \quad (2.52)$$

в області $D^* = \{(t, X, Z) : t > 0, 0 < X < 1, 0 < Z < 1\}$,

з крайовими та початковими умовами

$$\begin{aligned}
C(t, Z)\big|_{t=0} &= 0, & N(t, X, Z)\big|_{t=0} &= 0, \\
C(t, Z)\big|_{Z=1} &= 1, & N(t, X, Z)\big|_{X=1} &= C(t, Z), \\
\frac{\partial C(t, Z)}{\partial Z}\bigg|_{Z=0} &= 0, & \frac{\partial N(t, X, Z)}{\partial X}\bigg|_{X=0} &= 0,
\end{aligned} \tag{2.53}$$

де

$$\Gamma = \frac{\Gamma_D}{P_{\text{inter}}}, \quad \Gamma_D = \tilde{D}_{\text{intra}} \frac{l^2}{R^2}, \quad P_{\text{inter}} = \frac{\varepsilon_{\text{inter}}}{3(1 - \varepsilon_{\text{inter}}) \cdot K}, \quad K = \frac{q_{\infty}}{c_{\infty}}.$$

2.2.2. Алгоритм побудови чисельного розв'язку

Як і у випадку однорідного масопереносу, введемо в області D^* рівномірну ортогональну сітку вигляду $D^* = \{(t_k, Z_i, X_{ij}) : t_k = k \cdot \Delta t, k = \overline{1, N}; Z_i = i \cdot \Delta Z, i = \overline{1, M}; X_{ij} = j \cdot \Delta X, j = \overline{1, L}; \Delta t = \frac{t}{N}, \Delta Z = \frac{Z}{M}, \Delta X = \frac{X}{L}\}$, де $N, M, L \in \mathbb{N}$ - параметри розбиття області, $\Delta t, \Delta Z, \Delta X$ - кроки сітки по змінним t, Z, X відповідно.

Після чого застосуємо до задачі (2.49)-(2.53) апроксимацію за шести-точковою різницевою схемою Кранка-Ніколсона [2]:

$$\frac{C_i^{k+1} - C_i^k}{\Delta t} = \frac{1}{\ell^2} \frac{1}{2\Delta Z} \left[\left(D_{\text{inter}_i+1/2}^k \frac{C_{i+1}^{k+1} - C_i^{k+1}}{\Delta Z} - D_{\text{inter}_i-1/2}^k \frac{C_i^{k+1} - C_{i-1}^{k+1}}{\Delta Z} \right) + \left(D_{\text{inter}_i+1/2}^k \frac{C_{i+1}^k - C_i^k}{\Delta Z} - D_{\text{inter}_i-1/2}^k \frac{C_i^k - C_{i-1}^k}{\Delta Z} \right) \right] + \frac{1}{\Delta t} \bar{N}_i, \tag{2.54}$$

$$\frac{N_{ij}^{k+1} - N_{ij}^k}{\Delta t} = \frac{1}{R^2} \frac{1}{2\Delta X} \left[\left(D_{\text{intra}ij+1/2}^k \frac{N_{ij+1}^{k+1} - N_j^{k+1}}{\Delta X} - D_{\text{intra}ij-1/2}^k \frac{N_{ij}^{k+1} - N_{ij-1}^{k+1}}{\Delta X} \right) + \right. \\ \left. + \left(D_{\text{intra}ij+1/2}^k \frac{N_{ij+1}^k - N_{ij}^k}{\Delta X} - D_{\text{intra}ij-1/2}^k \frac{N_{ij}^k - N_{ij-1}^k}{\Delta X} \right) \right], \quad (2.55)$$

$$k = \overline{1, N}, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}.$$

Де:

C_i^k – концентрація для i -го вузла k -го часового шару міжчастинкового простору середовища;

N_{ij}^k – концентрація для j -го вузла k -го часового шару простору в частинці;

$$D_{\text{inter}i+1/2}^k = \frac{1}{2} \left(D_{\text{inter}}(C_i^k) + D_{\text{inter}}(C_{i+1}^k) \right);$$

$$D_{\text{intra}ij+1/2}^k = \frac{1}{2} \left(D_{\text{intra}}(N_{ij}^k) + D_{\text{intra}}(N_{ij+1}^k) \right);$$

$$\overline{N}_i^{k+1} = \Gamma \frac{\Delta t}{\Delta X} \left[(1 + \Delta X) (N_{iL}^{k+1} + N_{iL}^k) - (N_{iL-2}^{k+1} + N_{iL-2}^k) \right].$$

Вводячи в формулах (2.54) – (2.55) наступні позначення

$$\sigma_1 = \frac{1}{\ell^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta Z)^2}, \quad \sigma_2 = \frac{1}{R^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta X)^2}$$

та групуючи подібні доданки переходимо до систему рівнянь

$$\sigma_1 D_{\text{inter}i-1/2}^k \cdot C_{i-1}^{k+1} + \left(-1 - \sigma_1 \left(D_{\text{inter}i+1/2}^k + D_{\text{inter}i-1/2}^k \right) \right) C_i^{k+1} + \sigma_1 D_{\text{inter}i+1/2}^k \cdot C_{i+1}^{k+1} = \\ = -C_i^k - \overline{N}_i + \sigma_1 \left(D_{\text{inter}i+1/2}^k (C_{i+1}^k - C_i^k) - D_{\text{inter}i-1/2}^k (C_i^k - C_{i-1}^k) \right),$$

$$\sigma_2 D_{\text{intra}ij-1/2}^k \cdot N_{ij-1}^{k+1} + \left(-1 - \sigma_2 \left(D_{\text{intra}ij+1/2}^k + D_{\text{intra}ij-1/2}^k \right) \right) N_j^{k+1} + \sigma_2 \cdot D_{\text{intra}ij+1/2}^k N_{j+1}^{k+1} = \\ = -N_{ij}^k + \sigma_2 \left(D_{\text{intra}ij+1/2}^k (N_{ij+1}^k - N_{ij}^k) - D_{\text{intra}ij-1/2}^k (N_{ij}^k - N_{ij-1}^k) \right)$$

або

$$a_i^{c,k} \cdot C_{i-1}^{k+1} + d_i^{c,k} \cdot C_i^{k+1} + b_i^{c,k} \cdot C_{i+1}^{k+1} = f_i^{c,k}, \quad (2.56)$$

$$a_{ij}^{q,k} \cdot N_{ij-1}^{k+1} + d_{ij}^{q,k} \cdot N_{ij}^{k+1} + b_{ij}^{q,k} \cdot N_{ij+1}^{k+1} = f_{ij}^{q,k}, \quad (2.57)$$

де

$$a_i^{c,k} = \sigma_1 D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k; \quad b_i^{c,k} = \sigma_1 D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k; \quad d_i^{c,k} = -\left(1 + \sigma_1 \left(D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k + D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k\right)\right);$$

$$a_{ij}^{q,k} = \sigma_2 D_{\text{intra}_{ij-1/2}}^k; \quad b_{ij}^{q,k} = \sigma_2 \cdot D_{\text{intra}_{ij+1/2}}^k; \quad d_{ij}^{q,k} = -\left(1 + \sigma_2 \left(D_{\text{intra}_{ij+1/2}}^k + D_{\text{intra}_{ij-1/2}}^k\right)\right);$$

$$f_i^c = \sigma_1 \left(D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k \left(C_{i+1}^k - C_i^k\right) - D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k \left(C_i^k - C_{i-1}^k\right)\right) - C_i^k - \bar{N}_i;$$

$$f_{ij}^{q,k} = \sigma_2 \left(D_{\text{intra}_{ij+1/2}}^k \left(N_{ij+1}^k - N_{ij}^k\right) - D_{\text{intra}_{ij-1/2}}^k \left(N_{ij}^k - N_{ij-1}^k\right)\right) - N_{ij}^k.$$

Отримані системи рівнянь є подібними до систем (2.32)-(2.33), що розглянуті в розділі 2.1, а тому значення концентрацій C_i^{k+1} і Q_{ij}^{k+1} ($i = \overline{1, N}; j = \overline{1, M}$), що є чисельними розв'язками вихідної задачі (2.44)-(2.45), знаходяться з цих систем шляхом застосування до алгоритму Томаса [2], користуючись при цьому наступними формулами:

прямий хід алгоритму:

- для дифузії в міжчастинковому просторі

$$\alpha_1^{c,k} = -\frac{b_1^{c,k} + a_1^{c,k}}{d_1^{c,k}}, \quad \beta_1^{c,k} = \frac{f_1^{c,k}}{a_1^{c,k}}, \quad (2.58)$$

$$\alpha_i^{c,k} = -\frac{b_i^{c,k}}{a_i^{c,k} \cdot \alpha_{i-1}^{c,k} + d_i^{c,k}}, \quad \beta_i^{c,k} = \frac{f_i^{c,k} + \beta_{i-1}^{c,k}}{a_i^{c,k} \cdot \alpha_{i-1}^{c,k} + d_i^{c,k}}; \quad (2.59)$$

- для дифузії в частинці

$$\alpha_{i1}^{q,k} = -\frac{b_{i1}^{q,k} + a_{i1}^{q,k}}{d_{i1}^{q,k}}, \quad \beta_{i1}^{q,k} = \frac{f_{i1}^{q,k}}{a_{i1}^{q,k}}, \quad (2.60)$$

$$\alpha_{ij}^{q,k} = -\frac{b_{ij}^{q,k}}{a_{ij}^{q,k} \cdot \alpha_{ij-1}^{q,k} + d_{ij}^{q,k}}, \quad \beta_{ij}^{q,k} = \frac{f_{ij}^{q,k} + \beta_{ij-1}^{q,k}}{a_{ij}^{q,k} \cdot \alpha_{ij-1}^{q,k} + d_{ij}^{q,k}}. \quad (2.61)$$

Формули для здійснення зворотного ходу алгоритму:

- для дифузії в міжчастинковому просторі

$$C_{M-1}^{k+1} = \frac{f_{M-1}^{c,k} - a_{M-1}^{c,k} \cdot \beta_{M-2}^{c,k} - b_{M-1}^{c,k}}{a_{M-1}^{c,k} \cdot \alpha_{M-2}^{c,k} + d_{M-1}^{c,k}}, \quad (2.62)$$

$$C_i^{k+1} = \alpha_i^{c,k} \cdot C_{i+1}^{k+1} + \beta_i^{c,k}; \quad (2.63)$$

- для дифузії в частинці

$$N_{iL-1}^{k+1} = \frac{f_{iL-1}^{q,k} - a_{L-1}^{q,k} \cdot \beta_{iL-2}^{q,k} - b_{L-1}^{q,k} \cdot C_i^{k+1}}{a_{L-1}^{q,k} \cdot \alpha_{iL-2}^{q,k} + d_{L-1}^{q,k}}, \quad (2.64)$$

$$N_{ij}^{k+1} = \alpha_{ij}^{q,k} \cdot N_{ij+1}^{k+1} + \beta_{ij}^{q,k}. \quad (2.65)$$

Значення концентрацій для нульового часового шару:

- для C_i^0 (дифузія в міжчастинковому просторі)

$$C_i^0 = 0, \quad i = \overline{1, M}; \quad (2.66)$$

- для N_{ij}^{k+1} (дифузія в частинці)

$$N_{ij}^0 = 0, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}. \quad (2.67)$$

Запропонований підхід можна узагальнити і на випадок багатоскладових середовищ.

2.2.3 Комп'ютерне моделювання профілів концентрацій та їх порівняльний аналіз для нелінійної та лінійної моделей

Провівши чисельне моделювання кінетики процесу нелінійного однокомпонентного адсорбційного масопереносу на основі отриманого чисельного розв'язку моделі, побудовано часово-просторові залежності

концентрацій для міжчастинкового простору середовища $C(t,z)$ та простору в середині частинок $Q(t,x,z)$. Характеристики модельованого середовища ідентичні до випадку лінійного однокомпонентного адсорбційного масопереносу, розглянутого в попередньому розділі. В якості функції впливу поточної концентрації на значення коефіцієнтів дифузії використано залежності (2.45). Результати комп'ютерного моделювання наведені на рис. 2.10 – 2.13.

На рис. 2.10 представлено профілі зміни концентрацій в міжчастинковому просторі $C(t,z)$ вздовж товщини пласту середовища в різні моменти часу ($t=1.3$ год, 2 – $t= 2.8$ год., 3 – $t= 5.5$ хв., 4 – $t= 14$ год, 5 – $t= 25$ год.). Як видно з рисунку, спостерігається деяка нелінійність профілів концентрацій, в порівняння із випадком лінійного адсорбційного переносу, хоча загальний характер кривих залишається незмінним.

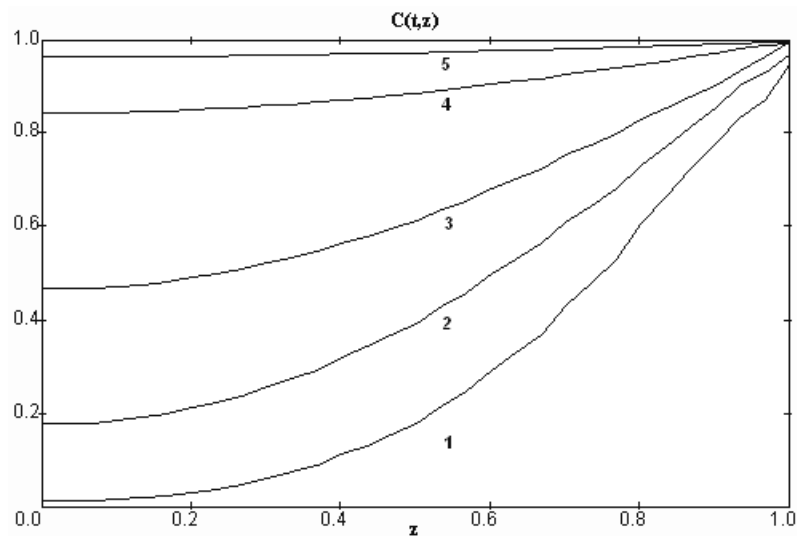


Рис. 2.10. Розподіли концентрацій $C(t,z)$ для різних моментів часу t

1) $t= 1.3$ год, 2) $t= 2.8$ год., 3) $t= 5.5$ хв., 4) $t= 14$ год, 5) $t= 25$ год.

Аналогічну картину можна спостерігати і для процесу дифузії в частинці, для якої отримані модельні концентрації $Q(t,x,z)$ також мають деякі нелінійності профілю (рис.2.11). Моделювання проводилося для випадку розташування частинки по середині пласту середовища ($Z=0.5$).

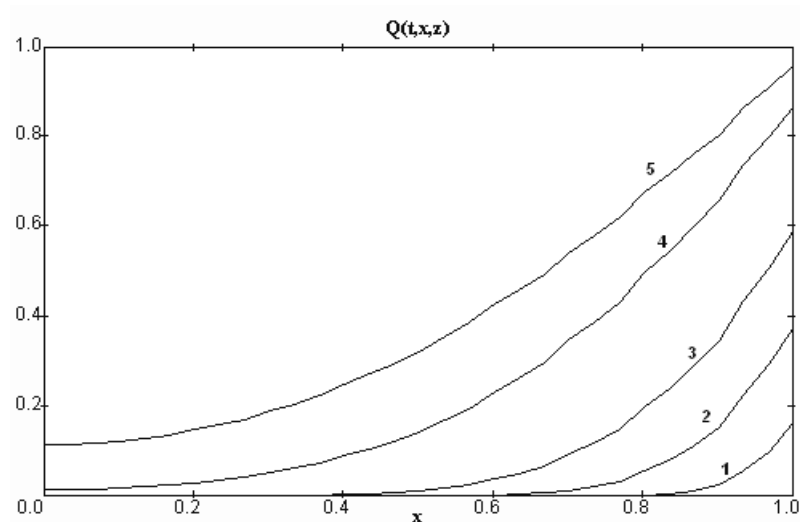


Рис. 2.11. Розподіли концентрацій $Q(t, x, z)$ для різних моментів часу t

1) $t = 1.3$ год, 2) $t = 2.8$ год., 3) $t = 5.5$ хв., 4) $t = 14$ год, 5) $t = 25$ год.,

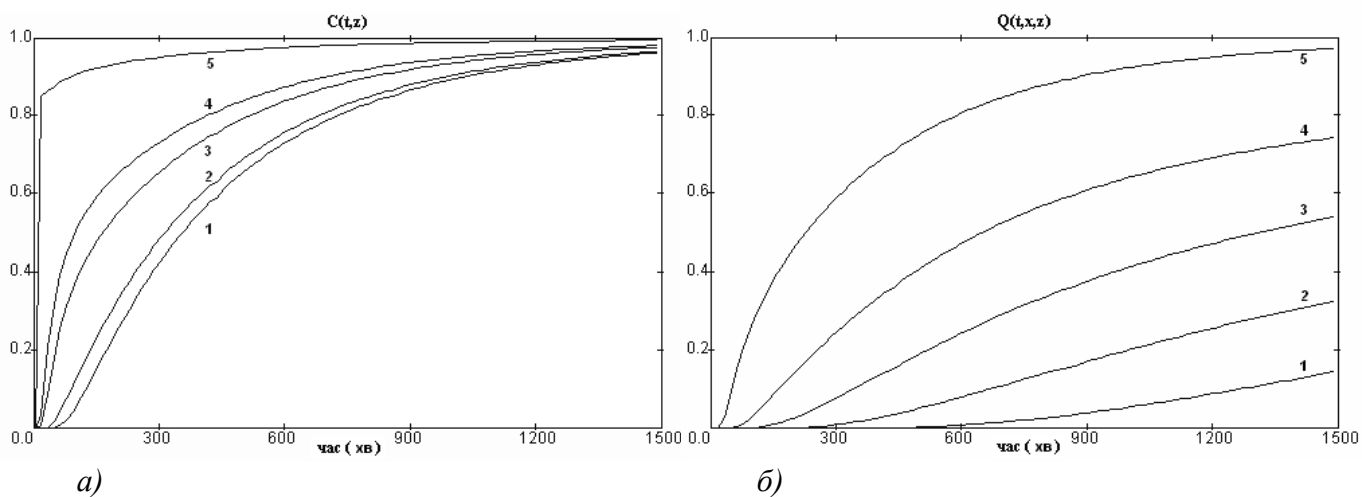


Рис. 2.12. Профілі залежності безрозмірних концентрацій в міжчастинковому просторі $C(t, z)$ (а) та в частинці $Q(t, x, z)$ (б) від часу t [хв.]

а) 1) $Z=0.05$; 2) $Z=0.3$; 3) $Z=0.6$; 4) $Z=0.75$; 5) $Z=0.95$

б) 1) $X=0.2$; 2) $X=0.5$; 3) $X=0.7$; 4) $X=0.85$; 5) $X=1.0$

Зміну концентраційних профілів $C(t, z)$ і $Q(t, x, z)$ в часі показано на рис. 2.12. Для випадку концентрації в макропорах $C(t, z)$, розглянуто декілька просторових зрізів уздовж товщини пласту середовища ($Z=0.05$, $Z=0.3$; $Z=0.6$; $Z=0.75$, $Z=0.95$), а для концентрації в частинці $Q(t, x, z)$, змодельовано випадок

розташування частинки по середині пласту ($Z=0.5$) та побудовано залежності значення концентрації при різних значеннях безрозмірного радіусу частинки ($X=0.2, X=0.5, X=0.7, X=0.85, X=1.0$).

Порівняння змодельованих профілів концентраційних розподілів отриманих з використанням лінійної та нелінійної моделі адсорбційного переносу представлено на рис. 2.13.

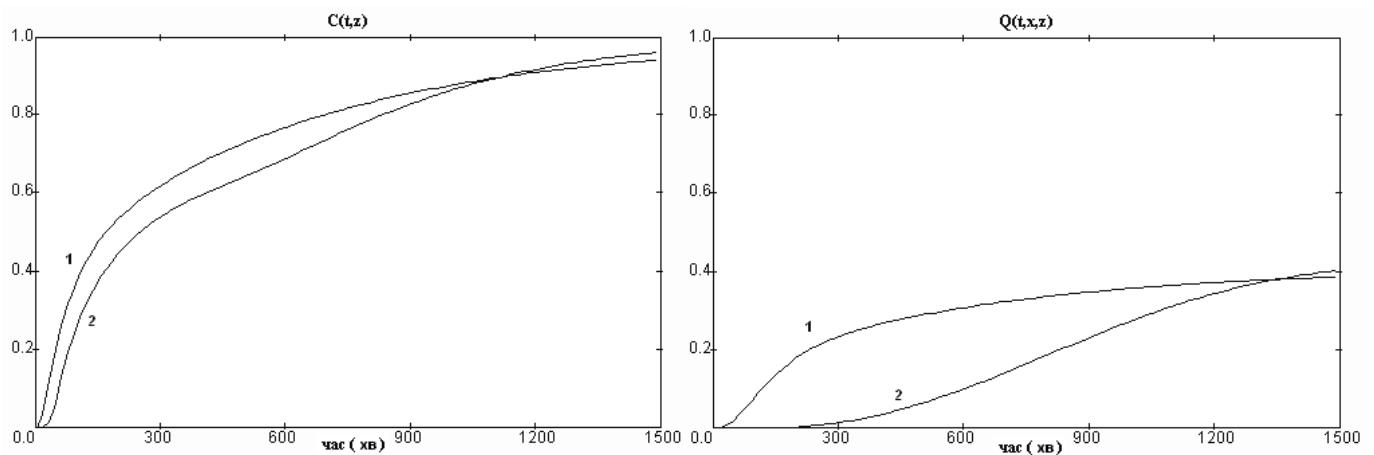


Рис. 2.13. Порівняльний аналіз концентраційними профілів нелінійного (2) та лінійного (1) однокомпонентного адсорбційного масопереносу

2.3. Математичне моделювання процесу однокомпонентної адсорбції в багатоскладовому каталітичному середовищі нанопористих частинок

2.3.1 Фізико-математичний опис задачі

Математична модель дворівневого однокомпонентного адсорбційного масопереносу в неоднорідному каталітичному середовищі представляється крайовою задачею: побудувати розв'язок системи диференціальних [30, 48, 65-66]:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = D_{\text{inter}_m} \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \theta_{\text{intra}_m} \left(\frac{\partial q_m}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial q_m}{\partial t} = D_{\text{intra}_m} \left(\frac{\partial^2 q_m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_m}{\partial r} \right), \quad (2.71)$$

в області

$$\Omega_{m_r} = (0, T) \times \Omega_m, \left(\Omega_m = (l_{m-1}, l_m), m = \overline{1, n+1}, l_0 < l_1 < \dots < l_{n+1} = l \right),$$

з початковими умови

$$c_m(t, z) \Big|_{t=0} = 0, \quad q_m(t, r, z) \Big|_{t=0} = 0, \quad (2.72)$$

крайовими умовами:

$$c_{n+1}(t, z) \Big|_{z=l} = c_{\infty_{n+1}}, \quad q_m(t, r, z) \Big|_{r=R} = K_m \cdot c_m(z, t), \quad (2.73)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial z}(t, z) \Big|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial q_m(t, r, z)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (2.74)$$

та умовами контакту по координаті z :

$$\begin{aligned} \left[c_m(t, z) - c_{m+1}(t, z) \right] \Big|_{z=l_m} &= 0, \\ \left[D_{\text{inter}_m} \frac{\partial}{\partial z} c_m(t, z) - D_{\text{inter}_{m+1}} \frac{\partial}{\partial z} c_{m+1}(t, z) \right] \Big|_{z=l_m} &= 0, \quad m = \overline{1, n}. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Дана модель використана і адаптована для опису процесу адсорбції вуглеводневих ароматичних сполук (бензол та гексан) в мікропористих цеолітних каталізаторах, що складаються з декількох шарів адсорбенту (3 шарів) з різними адсорбційними властивостями та різними розмірами частинок. Схематично, це представлено на рис.2.14.

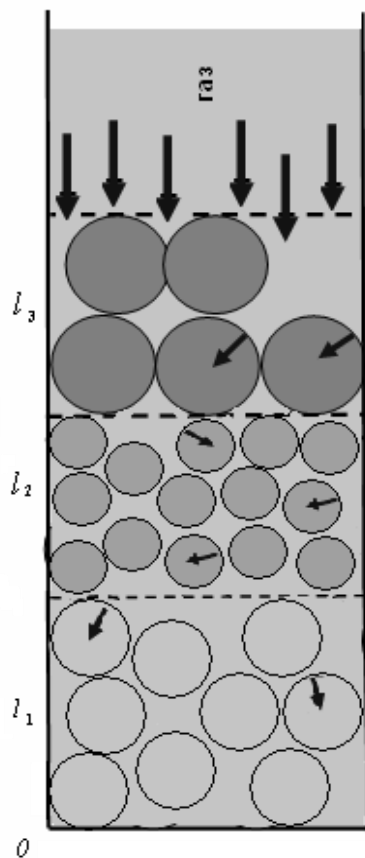
Для зручності побудови розв'язку задачі, перейдемо в моделі (2.70)-(2.75) до безрозмірних величин шляхом введення таких замін

$$C_m = \frac{c_m}{c_{\infty m}}, \quad Q_m = \frac{q_m}{q_{\infty m}}, \quad Z = \frac{z}{l}, \quad X = \frac{r}{R}, \quad L_m = \frac{l_m}{l}, \quad Q_m = \frac{N_m}{X}.$$

Таким чином, вихідна задача перетвориться у задачу відшукування розв'язків системи рівнянь

$$\frac{\ddot{a}\tilde{N}_m}{\dot{a}t} = \frac{D_{\text{inter}_m}}{\ell^2} \frac{\partial^2 \tilde{N}_m}{\partial Z^2} - \Gamma_m \left[\frac{\partial N_m}{\partial X} - N \right]_{X=1}, \quad (2.76)$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} = \frac{D_{\text{intra}_m}}{R_m^2} \frac{\partial^2 N_m}{\partial X^2}, \quad (2.77)$$



Характеристики середовища

l_m - положення шару адсорбенту

$\Delta l = l_{m+1} - l_m$ - товщина шару адсорбенту

D_{inter_m} - коефіцієнт дифузії в міжчастинковому просторі

D_{intra_m} - коефіцієнт дифузії в частинках

R_m - діаметр частинок

m - номер шару ($m = 1, 2, 3$)

Рисунок 2.14. Схема процесу однокомпонентної адсорбції в трискладовому цеолітному каталізаторі наповненому адсорбентом з різними адсорбційними властивостями

з початковими умовами

$$C_m(t, Z)|_{t=0} = 0, \quad N_m(t, X, Z)|_{t=0} = 0 \quad (2.78)$$

крайовими умовами

$$C_{n+1}(t, Z)|_{Z=1} = 1, \quad N_m(t, X, Z)|_{X=1} = C_m(t, Z), \quad (2.79)$$

$$\frac{\ddot{a}\tilde{N}_1(t, Z)}{\ddot{a}Z}|_{Z=0} = 0, \quad \frac{\partial N_m(t, X, Z)}{\partial X}|_{X=0} = 0 \quad (2.80)$$

та умовами контакту

$$\begin{aligned} [C_m(t, Z) - C_{m+1}(t, Z)]_{Z=L_m} &= 0, \\ \left[D_{\text{inter}_m} \frac{\partial}{\partial Z} C_m(t, Z) - D_{\text{inter}_{m+1}} \frac{\partial}{\partial Z} C_{m+1}(t, Z) \right]_{Z=L_m} &= 0, \quad m = \overline{1, n}, \end{aligned} \quad (2.81)$$

де

$$\Gamma_m = \theta_{\text{intra}_m} \frac{K_m \ell^2}{R_m}, \quad K_m = \frac{C_m}{Q_m}, \quad m = \overline{1, n+1}.$$

2.3.2 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі

Для знаходження чисельного розв'язку задачі однокомпонентного адсорбційного масопереносу в багат шаровому каталітичному середовищі, введемо в рівномірну ортогональну сітку вигляду:

$$I_m^* = \left\{ (t_k, z_i, r_{ij}) : t_k = k \cdot \Delta t, k = \overline{1, N}; \right. \\ \left. z_i = i \cdot \Delta z, i = \overline{1, M}; r_{ij} = j \cdot \Delta r, j = \overline{1, L}; \Delta t = \frac{t}{N}, \Delta z = \frac{z}{M}, \Delta r = \frac{r}{L} \right\},$$

де $N, M, L \in \mathbb{N}$ - параметри розбиття області, $\Delta t, \Delta Z, \Delta X$ – кроки сітки по змінним t, Z, X відповідно, $m = \overline{1, n+1}$.

Вихідну систему рівнянь будемо апроксимувати використовуючи шести точковий шаблон схеми Кранка-Ніколсона [2], в результаті чого отримаємо систему рівнянь, які будемо розв'язувати у внутрішній сітковій області I_m^* .

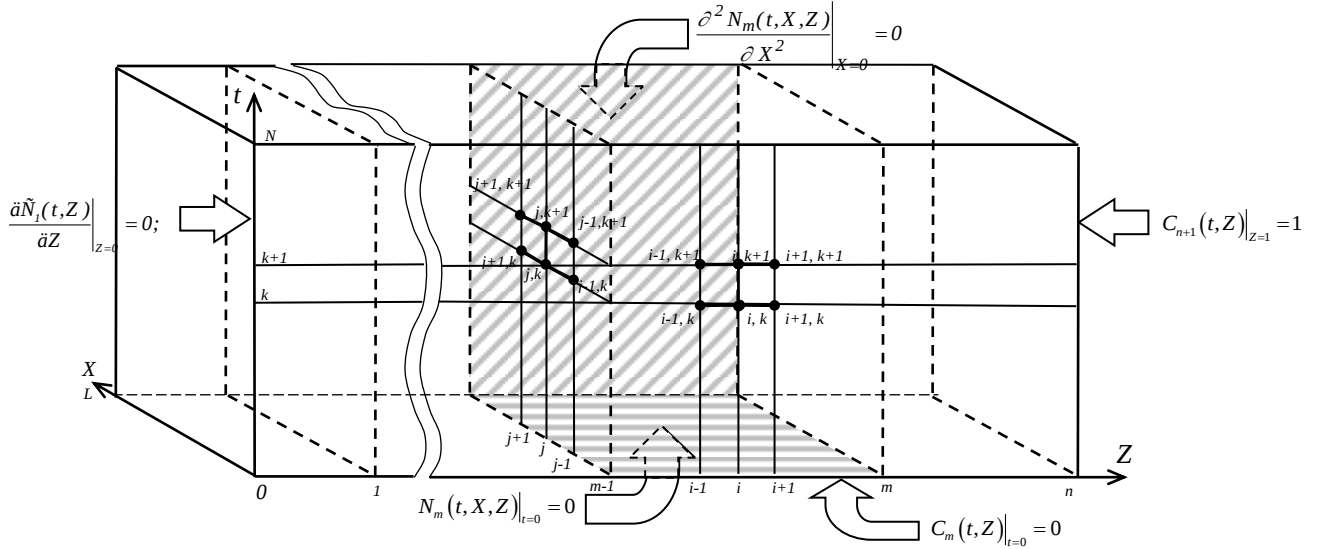


Рис. 2.15. Сіткова область з шаблоном різницевої схеми Кранка-Ніколсона для багатоскладового каталітичного середовища

Застосування різницевої схеми, наведеної на рис. 2.15, до система (2.76) – (2.77) перетворює її в систему

$$\begin{aligned} \frac{C_{m_i}^{k+1} - C_{m_i}^k}{\Delta t} = \frac{D_{\text{inter}}}{2 \cdot \ell^2} \left[\frac{C_{m_{i+1}}^{k+1} - 2 \cdot C_{m_i}^{k+1} + C_{m_{i-1}}^{k+1}}{(\Delta Z)^2} + \frac{C_{m_{i+1}}^k - 2 \cdot C_{m_i}^k + C_{m_{i-1}}^k}{(\Delta Z)^2} \right] - \\ - \Gamma_m \left[\frac{1}{2} \left[\frac{N_{m_{iL}}^{k+1} - N_{m_{iL-2}}^{k+1}}{\Delta X} + \frac{N_{m_{iL}}^k - N_{m_{iL-2}}^k}{\Delta X} \right] + \frac{1}{2} [N_{m_{iL}}^{k+1} + N_{m_{iL}}^k] \right], \end{aligned} \quad (2.82)$$

$$\frac{N_{m_{ij}}^{k+1} - N_{m_{ij}}^k}{\Delta t} = \frac{D_{\text{intra}}}{2R^2} \left[\frac{N_{m_{ij+1}}^{k+1} - 2 \cdot N_{m_{ij}}^{k+1} + N_{m_{ij-1}}^{k+1}}{(\Delta X)^2} + \frac{N_{m_{ij+1}}^k - 2 \cdot N_{m_{ij}}^k + N_{m_{ij-1}}^k}{(\Delta X)^2} \right], \quad (2.83)$$

$$m = \overline{1, n+1}, \quad k = \overline{1, N}, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}.$$

Тут $C_{m_i}^k$ – концентрація для i -го вузла k -го часового шару в m -ному сегменті міжчастинкового простору середовища;

$N_{m_{ij}}^k$ – концентрація для j -го вузла k -го часового шару для простору в частинці в m -ному сегменті середовища.

Шляхом ряду алгебраїчних перетворень зводимо отриману систему рівнянь (2.82) – (2.83) до вигляду

$$a_m^c \cdot C_{m_{i-1}}^{k+1} + d_m^c \cdot C_{m_i}^{k+1} + b_m^c \cdot C_{m_{i+1}}^{k+1} = f_{m_i}^c, \quad (2.84)$$

$$a_m^q \cdot N_{m_{ij-1}}^{k+1} + d_m^q \cdot N_{m_{ij}}^{k+1} + b_m^q \cdot N_{m_{ij+1}}^{k+1} = f_{m_{ij}}^q, \quad (2.85)$$

$$\text{де} \quad a_m^c = \sigma_{1_m}; \quad b_m^c = \sigma_{1_m}; \quad d_m^c = -(1 + 2 \cdot \sigma_{1_m}); \quad \sigma_{1_m} = \frac{\Delta t}{(\Delta Z)^2} \cdot \frac{D_{\text{inter}_m}}{2 \cdot \ell^2};$$

$$a_m^q = \sigma_{2_m}; \quad b_m^q = \sigma_{2_m}; \quad d_m^q = -(1 + 2 \cdot \sigma_{2_m}); \quad \sigma_{2_m} = \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} \cdot \frac{D_{\text{intra}_m}}{2 \cdot R^2};$$

$$f_{m_i}^c = \sigma_{1_m} \cdot (2 \cdot C_{m_i}^k - C_{m_{i+1}}^k - C_{m_{i-1}}^k) - C_{m_i}^k + \bar{N}_{m_i}^{k+1}; \quad f_{m_{ij}}^q = \sigma_{2_m} \cdot (2 \cdot N_{m_{ij}}^k - N_{m_{ij+1}}^k - N_{m_{ij-1}}^k) - N_{m_{ij}}^k;$$

$$\bar{N}_{m_i}^{k+1} = \Gamma_m \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[(1 + \Delta x) (N_{m_{iL}}^{k+1} + N_{m_{iL}}^k) - (N_{m_{iL-2}}^{k+1} + N_{m_{iL-2}}^k) \right].$$

Для відшукування значень концентрації в міжчастинковому просторі для $(k+1)$ -го часового шару m -го сегменту каталітичного середовища за відомими значеннями концентрацій на k -му шарі, необхідно розв'язати систему рівнянь (2.82), при $i = 1, M$.

Як вже відомо, значення концентрації в i -му та j -му вузлах $(k+1)$ -го часового шару шукаються за формулами

$$C_{m_i}^{k+1} = \alpha_{m_i}^c \cdot C_{m_{i+1}}^{k+1} + \beta_{m_i}^c, \quad (2.86)$$

$$N_{m_{ij}}^{k+1} = \alpha_{m_{ij}}^q \cdot N_{m_{ij+1}}^{k+1} + \beta_{m_{ij}}^q. \quad (2.87)$$

Тут $\alpha_{m_i}^c, \beta_{m_i}^c$ - коефіцієнти, значення яких при $i = \overline{2, M-1}$, $m = \overline{1, n}$ визначаються із співвідношень:

$$\alpha_{m_i}^c = -\frac{b_m^c}{a_m^c \cdot \alpha_{m_{i-1}}^c + d_m^c}, \quad \beta_{m_i}^c = \frac{f_{m_i}^c + \beta_{m_i}^c}{a_m^c \cdot \alpha_{m_{i-1}}^c + d_m^c}. \quad (2.88)$$

Виходячи з крайової умови (2.80) задачі, відповідно до якої $C_{l_0}^{k+1} = C_{l_2}^{k+1}$, знаходимо значення коефіцієнтів $\alpha_{l_1}^c, \beta_{l_1}^c$ для першого вузла першого сегменту ($m = 1$) середовища

$$\alpha_{l_1}^c = -\frac{b_1^c + a_1^c}{d_1^c}, \quad \beta_{l_1}^c = \frac{f_{l_1}^c}{a_1^c}. \quad (2.89)$$

А використавши першу крайову умову (2.79), знаходимо значення концентрації для $(M-1)$ -го вузла останнього сегменту ($m = n + 1$) середовища

$$C_{n+l_{M-1}}^{k+1} = \frac{f_{n+l_{M-1}} - a_{n+l_{M-1}} \cdot \beta_{n+l_{M-2}} - b_{n+l_{M-1}}}{a_{n+l_{M-1}} \cdot \alpha_{n+l_{M-2}} + d_{n+l_{M-1}}}. \quad (2.90)$$

Для знаходження взаємозв'язків між окремими сегментами багатоскладового середовища, використовуємо умови контакту (2.81) задачі, які із врахуванням вибраної різницевої схеми, набудуть такого вигляду

$$\frac{1}{2}(C_{m_M}^{k+1} + C_{m_M}^k) - \frac{1}{2}(C_{m+1_{l_1}}^{k+1} + C_{m+1_{l_1}}^k) = 0,$$

$$\frac{\delta}{4\Delta x} [C_{m_{M+1}}^{k+1} - C_{m_{M-1}}^{k+1} + C_{m_{M+1}}^k - C_{m_{M-1}}^k] - \frac{1}{4\Delta x} [C_{m+1_2}^{k+1} - C_{m+1_0}^{k+1} + C_{m+1_2}^k - C_{m+1_0}^k] = 0$$

звідки знаходимо, що

$$C_{m_M}^{k+1} = C_{m+1_{l_1}}^{k+1} + (C_{m+1_{l_1}}^k - C_{m_M}^k), \quad (2.91)$$

$$C_{m+1_2}^{k+1} - C_{m+1_0}^{k+1} = C_{m_{M+1}}^{k+1} - C_{m_{M-1}}^{k+1} + \left(C_{m_{M+1}}^k - C_{m_{M-1}}^k + C_{m+1_2}^k - C_{m+1_0}^k \right). \quad (2.92)$$

Записавши рівняння (2.84) для випадків межі сегментів, тобто для останнього вузла в m -му сегменту та для першого вузла $(m+1)$ -го сегменту ($1 \leq m < n+1$), отримуємо

$$a_m^c \cdot C_{m_{M-1}}^{k+1} + d_m^c \cdot C_{m_M}^{k+1} + b_m^c \cdot C_{m_{M+1}}^{k+1} = f_{m_M}^c, \quad (2.93)$$

$$a_{m+1}^c \cdot C_{m+1_0}^{k+1} + d_{m+1}^c \cdot C_{m+1_1}^{k+1} + b_{m+1}^c \cdot C_{m+1_2}^{k+1} = f_{m+1_1}^c. \quad (2.94)$$

Тепер, знайшовши значення концентрації в $C_{m_{M-1}}^{k+1}$ вузлі за формулою (2.86)

$$C_{m_{M-1}}^{k+1} = \alpha_{m_{M-1}}^c \cdot C_{m_M}^{k+1} + \beta_{m_{M-1}}^c, \quad (2.95)$$

а значення в $C_{m_{M+1}}^{k+1}$ за формулою (2.93)

$$C_{m_{M+1}}^{k+1} = \frac{1}{b_m^c} \left[f_{m_M}^c - a_m^c \cdot C_{m_{M-1}}^{k+1} - d_m^c \cdot C_{m_M}^{k+1} \right], \quad (2.96)$$

та підставивши отримані вирази для $C_{m_{M-1}}^{k+1}$ і $C_{m_{M+1}}^{k+1}$ в другу умову контакту (2.92), із врахуванням (2.91), виражаємо невідоме значення концентрації в вузлі $C_{m+1_0}^{k+1}$ через значення $C_{m_M}^{k+1}$, $C_{m+1_1}^{k+1}$ та $C_{m+1_2}^{k+1}$:

$$C_{m+1_0}^{k+1} = C_{m+1_2}^{k+1} - \frac{\delta}{b_m^c} \left[f_{m_M}^c - a_m^c \cdot \left(\alpha_{m_{M-1}}^c \cdot C_{m_M}^{k+1} + \beta_{m_{M-1}}^c \right) - d_m^c \cdot C_{m_M}^{k+1} \right] - \\ - \delta \left(\alpha_{m_{M-1}}^c \cdot C_{m_M}^{k+1} + \beta_{m_{M-1}}^c \right) + \left(\delta C_{m_{M+1}}^k - \delta C_{m_{M-1}}^k + C_{m+1_2}^k - C_{m+1_0}^k \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= C_{m+1_2}^{k+1} + C_{m_M}^{k+1} \left[\frac{\delta}{b_m^c} a_m^c \cdot \alpha_{m_{M-1}}^c + \delta \frac{d_m^c}{b_m^c} + \delta \cdot \alpha_{m_{M-1}}^c \right] + \left[\frac{\delta}{b_m^c} (a_m^c \beta_{m_{M-1}}^c - f_{m_M}^c) - \delta \cdot \beta_{m_{M-1}}^c \right] + \\
&+ \left(\delta \cdot C_{m_{M+1}}^k - \delta \cdot C_{m_{M-1}}^k + C_{m+1_2}^k - C_{m+1_0}^k \right) = C_{m+1_2}^{k+1} + C_{m+1_1}^{k+1} \times \\
&\times \left[\frac{\delta}{b_m^c} a_m^c \cdot \alpha_{m_{M-1}}^c + \delta \frac{d_m^c}{b_m^c} + \delta \cdot \alpha_{m_{M-1}}^c \right] + (C_{m+1_1}^k - C_{m_M}^k) \cdot \left[\frac{\delta}{b_m^c} a_m^c \cdot \alpha_{m_{M-1}}^c + \delta \frac{d_m^c}{b_m^c} + \delta \cdot \alpha_{m_{M-1}}^c \right] + \\
&+ \left[\frac{\delta}{b_m^c} (a_m^c \beta_{m_{M-1}}^c - f_{m_M}^c) - \delta \cdot \beta_{m_{M-1}}^c \right] + \left(\delta \cdot C_{m_{M+1}}^k - \delta \cdot C_{m_{M-1}}^k + C_{m+1_2}^k - C_{m+1_0}^k \right)
\end{aligned}$$

або

$$C_{m+1_0}^{k+1} = C_{m+1_2}^{k+1} + \Theta_m^{k+1} \cdot C_{m+1_0}^{k+1} + \Psi_m^{k+1}, \quad (2.97)$$

де

$$\begin{aligned}
\Theta_m^{k+1} &= \delta \left[\frac{1}{b_m^c} a_m^c \cdot \alpha_{m_{M-1}}^c + \frac{d_m^c}{b_m^c} + \alpha_{m_{M-1}}^c \right], \\
\Psi_m^{k+1} &= \Theta_m^{k+1} \times (C_{m+1_0}^k - C_{m_M}^k) + \delta \left[\frac{1}{b_m^c} (a_m^c \beta_{m_{M-1}}^c - f_{m_M}^c) - \beta_{m_{M-1}}^c \right] + \\
&+ \delta (C_{m_{M+1}}^k - C_{m_{M-1}}^k) + (C_{m+1_2}^k - C_{m+1_0}^k).
\end{aligned}$$

Після цього, підставивши отриманий вираз для $C_{m+1_0}^{k+1}$ в формулу (2.92)

знаходимо, що

$$C_{m+1_1}^{k+1} = \frac{b_{m+1}^c + a_{m+1}^c}{a_{m+1}^c \Theta_m^{k+1} + d_{m+1}^c} C_{m+1_2}^{k+1} + \frac{f_{m+1_1}^c - a_{m+1}^c \Psi_m^{k+1}}{a_{m+1}^c \Theta_m^{k+1} + d_{m+1}^c},$$

звідки, шукані вирази для обчислення значень коефіцієнтів $\alpha_{m+1_1}^c$, $\beta_{m+1_1}^c$ для $(m+1)$ -го сегменту середовища через значення коефіцієнти m -го сегменту рівні

$$\alpha_{m+1_1}^c = \frac{b_{m+1}^c + a_{m+1}^c}{a_{m+1}^c \Theta_m^{k+1} + d_{m+1}^c}, \quad \beta_{m+1_1}^c = \frac{f_{m+1_1}^c - a_{m+1}^c \Psi_m^{k+1}}{a_{m+1}^c \Theta_m^{k+1} + d_{m+1}^c}. \quad (2.98)$$

Таким чином, при реалізації алгоритму побудови чисельного розв'язку математичної моделі адсорбційного масопереносу в багатоскладовому каталітичному середовищі частинок мікропористої структури, для обчислення значень концентрацій в міжчастинковому просторі для вузлів $k+1$ часового шару, алгоритм Томаса застосовується одночасно до систем рівнянь усіх n сегментів багатоскладового середовища, при чому при прямому ході, для обчислення коефіцієнтів $\alpha_{m_i}^c, \beta_{m_i}^c$, використовуються формули (2.89), (2.88), (2.98), а при зворотному використовуються формули (2.90), (2.86), (2.91).

Аналогічним чином, із використанням крайових умов задачі (2.79) – (2.80) для масопереносу в частинці, знаходимо для рівняння (2.85) вирази для обчислення невідомих значень коефіцієнтів $\alpha_{m_{ij}}^q, \beta_{m_{ij}}^q$.

В загальному випадку (при $1 < j < L$), значення коефіцієнтів $\alpha_{m_{ij}}^q, \beta_{m_{ij}}^q$ рівні

$$\alpha_{m_{ij}}^q = -\frac{b_m^q}{a_m^q \cdot \alpha_{m_{ij-1}}^q + d_m^q}, \quad \beta_{m_{ij}}^q = \frac{f_{m_j}^q + \beta_{m_j}^q}{a_m^q \cdot \alpha_{m_{ij-1}}^q + d_m^q}. \quad (2.99)$$

Значення коефіцієнтів при $j = 1$ знаходимо виходячи із крайової умови (2.80)

$$\alpha_{m_{i1}}^q = -\frac{b_m^q + a_m^q}{d_m^q}, \quad \beta_{m_{i1}}^q = \frac{f_{m_{i1}}^q}{a_m^q}. \quad (2.100)$$

А значення концентрації в $L-1$ вузлі сітки знаходимо у відповідності до крайовою умовою (2.79), з якої слідує рівність значень $N_{m_{iL}}^{k+1} = C_{m_i}^{k+1}$:

$$N_{m_{iL-1}}^{k+1} = \frac{f_{m_{iL-1}}^q - a_m^q \cdot \beta_{m_{iL-2}}^q - b_m^q \cdot C_{m_i}^{k+1}}{a_m^q \cdot \alpha_{m_{iL-2}}^q + d_m^q}. \quad (2.101)$$

Таким чином, для реалізації прямого ходу алгоритму Томаса, при обчисленні значень концентрації в середині частинок багатоскладового середовища,

використовуємо формули (2.100), (2.99), а для зворотного ходу – формули (2.101), (2.87).

Значення концентрацій для нульового шару ($k=0$) визначаються початковими умовами (2.78) задачі

$$C_{m_i}^0 = 0, \quad N_{m_{ij}}^0 = 0, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad k = \overline{1, N}, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}. \quad (2.102)$$

2.3.3 Комп'ютерне моделювання профілів концентрацій та їх порівняльний аналіз із концентраційними профілями для лінійної моделі

Результати чисельного моделювання кінетики процесу однокомпонентного адсорбційного масопереносу для випадку багатоскладового каталітичного середовищі представлено на рис. 2.16. Моделюване середовище складається із трьох сегментів, які володіють різними адсорбційними характеристиками та мають різні значення коефіцієнтів дифузії, при чому кожен із коефіцієнтів визначає динаміку зміни концентрації на кожній із трьох характерних ділянок концентраційного профілю.

Так, на рис. 2.16 розглянуто шість різних випадків співвідношень коефіцієнтів дифузії для сегментів трискладового середовища:

$$\text{випадок а)} - D_{\text{inter}_1} = 1.5 \cdot 10^{-7}, \quad D_{\text{inter}_2} = 2 \cdot 10^{-7}, \quad D_{\text{inter}_3} = 1 \cdot 10^{-7}, \quad D_{\text{intra}_1} = 3 \cdot 10^{-12}, \\ D_{\text{intra}_2} = 2.5 \cdot 10^{-12}, \quad D_{\text{intra}_3} = 1 \cdot 10^{-12};$$

$$\text{випадок б)} - D_{\text{inter}_1} = 5 \cdot 10^{-8}, \quad D_{\text{inter}_2} = 5 \cdot 10^{-7}, \quad D_{\text{inter}_3} = 2 \cdot 10^{-7}, \quad D_{\text{intra}_1} = 3 \cdot 10^{-12}, \\ D_{\text{intra}_2} = 2.5 \cdot 10^{-12}, \quad D_{\text{intra}_3} = 1 \cdot 10^{-12};$$

$$\text{випадок в)} \quad D_{\text{inter}_1} = 3 \cdot 10^{-7}, \quad D_{\text{inter}_2} = 5.5 \cdot 10^{-8}, \quad D_{\text{inter}_3} = 3 \cdot 10^{-8}, \quad D_{\text{intra}_1} = 3 \cdot 10^{-12}, \\ D_{\text{intra}_2} = 2.5 \cdot 10^{-12}, \quad D_{\text{intra}_3} = 1 \cdot 10^{-12};$$

випадок г) $D_{\text{inter}_1} = 1 \cdot 10^{-7}$, $D_{\text{inter}_2} = 5 \cdot 10^{-9}$, $D_{\text{inter}_3} = 1 \cdot 10^{-7}$, $D_{\text{intra}_1} = 5 \cdot 10^{-12}$,
 $D_{\text{intra}_2} = 3 \cdot 10^{-13}$, $D_{\text{intra}_3} = 5 \cdot 10^{-12}$;

випадок д) $D_{\text{inter}_1} = 5 \cdot 10^{-7}$, $D_{\text{inter}_2} = 5 \cdot 10^{-8}$, $D_{\text{inter}_3} = 1 \cdot 10^{-9}$, $D_{\text{intra}_1} = 5 \cdot 10^{-12}$,
 $D_{\text{intra}_2} = 3 \cdot 10^{-13}$, $D_{\text{intra}_3} = 1 \cdot 10^{-12}$;

випадок е) $D_{\text{inter}_1} = 5 \cdot 10^{-9}$, $D_{\text{inter}_2} = 1 \cdot 10^{-8}$, $D_{\text{inter}_3} = 1 \cdot 10^{-7}$, $D_{\text{intra}_1} = 5 \cdot 10^{-12}$,
 $D_{\text{intra}_2} = 3 \cdot 10^{-13}$, $D_{\text{intra}_3} = 1 \cdot 10^{-12}$.

Як видно з представлених рисунків, вигляд профілів зміни концентрації суттєво відрізняється для різних комбінацій сегментів трискладового середовища. Так для випадків невеликого відхилення коефіцієнтів дифузії для сегментів трискладового середовища (рис. 2.16 (а, б), спостерігаємо кінетику перебігу процесу адсорбції яка подібна до кінетики однорідного середовища зі сталим коефіцієнтом.

Однак, коли адсорбційні характеристики сегментів трискладового середовища суттєво відрізняються, то картина кінетики процесу вже має суттєві відмінності. Так на рис. 2.16 (в, г, д), на початку процесу адсорбції ми спостерігаємо стрімке зростання величини концентрації, що обумовлено більшим значення коефіцієнту дифузії для першого сегменту середовища. Далі ж в залежності від комбінації характеристик решти сегментів можемо бачити тривалий перехід профілю концентрації до досягнення стану рівноваги рис. 2.16(в), постійне лінійне зростання профілю концентрації на решті часового проміжку 2.16(г), або ж досягнення стану на початку процесу 2.16(д). Якщо в якості першого сегменту трискладового середовища вибрати сегмент із малим коефіцієнтом дифузії, то і весь перебіг процесу адсорбції буде доволі повільним, не залежно від комбінації і характеристик решти сегментів, оскільки перший сегмент виступає своєрідним блокувальником процесу 2.16(е).

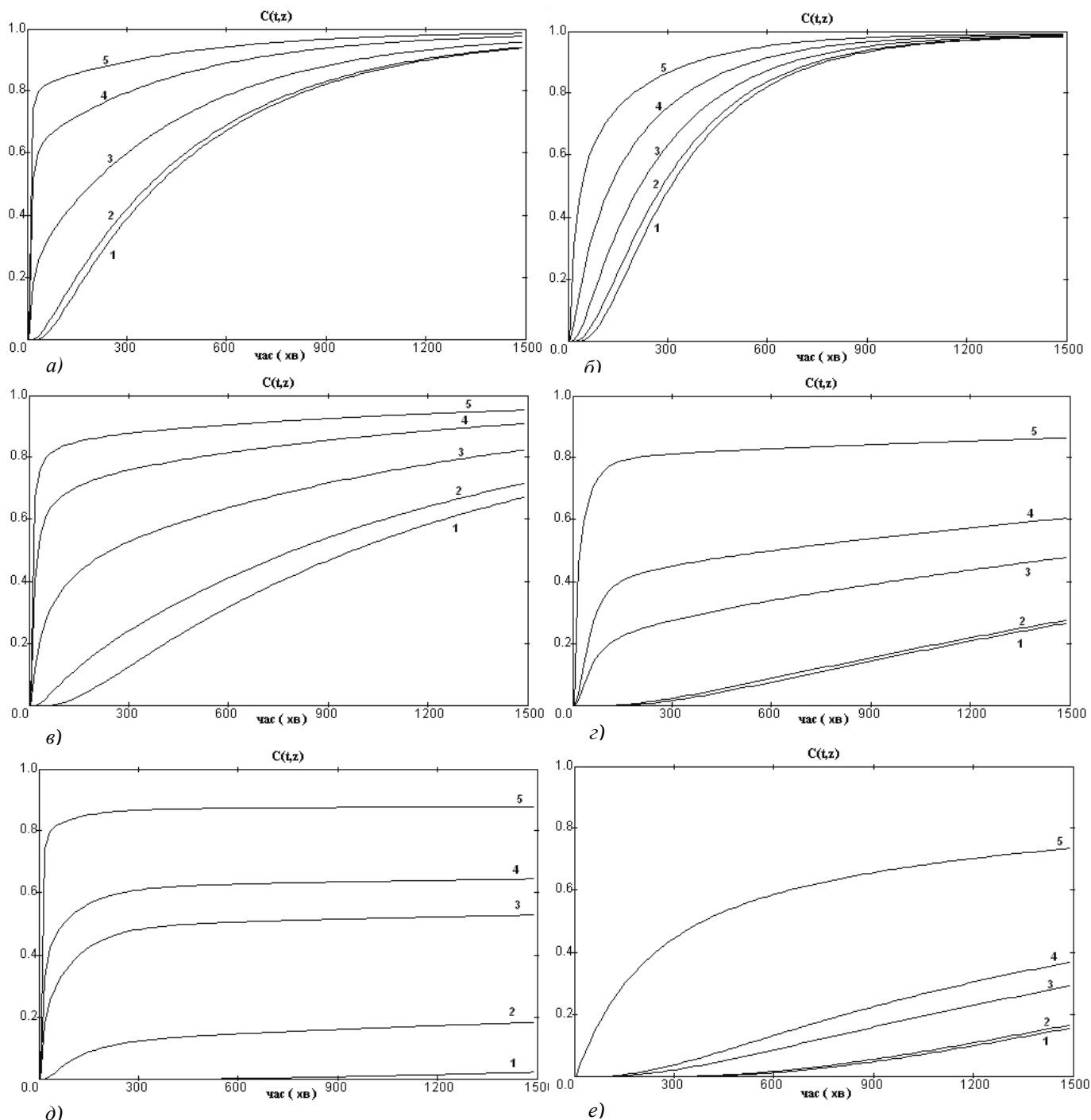


Рис. 2.16. Профілі залежності безрозмірних концентрацій в міжчастинковому просторі $C(t, Z)$ від часу $t, [\text{хв.}]$ для різних значень безрозмірної товщини пласту Z
 1) $Z=0.05$; 2) $Z=0.3$; 3) $Z=0.6$; 4) $Z=0.75$; 5) $Z=0.95$

На рис. 2.17 наведено порівняння динаміки зміни профілів концентрації в міжчастинковому просторі середовища в часі для випадку протікання процесу адсорбції в однорідному (1) та трискладовому (2) середовищах. На рис. 2.17(а) та 2.17(б) порівнюються процеси що протікають в трискладовому середовищі із значеннями коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому просторі

$D_{\text{inter}_1} = 2 \cdot 10^{-7}, D_{\text{inter}_2} = 5.5 \cdot 10^{-8}, D_{\text{inter}_3} = 2 \cdot 10^{-8}$ та однорідному – із усередненим значенням коефіцієнту дифузії $D_{\text{inter}} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ для різних просторових зрізів.

На рис. 2.17(в) та 2.17(г) порівнюється кінетика для процесів адсорбції, що протікають в трискладовому середовищі із значеннями коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому просторі $D_{\text{inter}_1} = 2 \cdot 10^{-8}, D_{\text{inter}_2} = 8.0 \cdot 10^{-8}, D_{\text{inter}_3} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ та однорідному – із значенням коефіцієнту дифузії $D_{\text{inter}} = 1.5 \cdot 10^{-7}$.

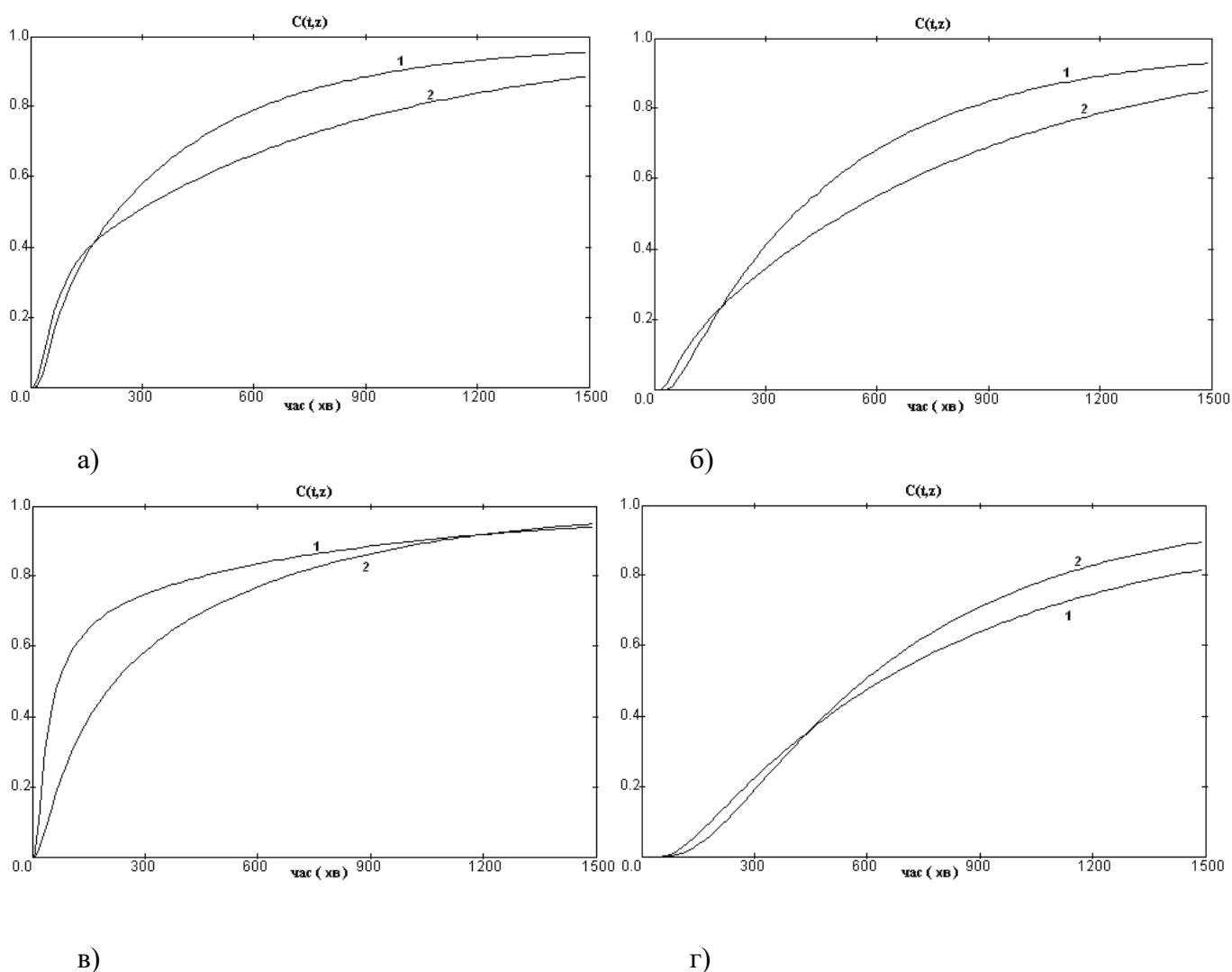


Рис. 2.17. Порівняльний аналіз концентраційними профілів для процесу адсорбційного переносу в однорідному (1) та трискладовому (2) середовищах

а) $Z = 0.6$; б) $Z = 0.2$; в) $Z = 0.8$; г) $Z = 0.2$

Як видно з рисунків 2.17, кінетика процесу адсорбції для випадків однорідного та трискладового середовища суттєво відрізняється, і ми можемо бачити що концентраційні профілі в одних випадках можуть мати більшу крутизну на початку процесу, а далі вони стають більш пологими і навпаки.

Таким чином, при допомозі процедури моделювання кінетики процесу адсорбції багатоскладового каталітичного середовища можна підібрати адсорбер з бажаними технологічними характеристиками.

2.3.4 Перевірка математичної моделі на адекватність

Для перевірки моделі процесу адсорбції в багатоскладовому середовищі на адекватність, як і у випадку моделі в п.2.1, реалізована з використанням результатів експериментальних досліджень адсорбування цеолітом ZSM5 вуглеводневих сполук – бензолу та гексану (рис.2.18) [58, 130], методики параметричної ідентифікації [5, 10, 35] та на основі алгоритмів побудови розв'язку моделі представлених в п.2.3.

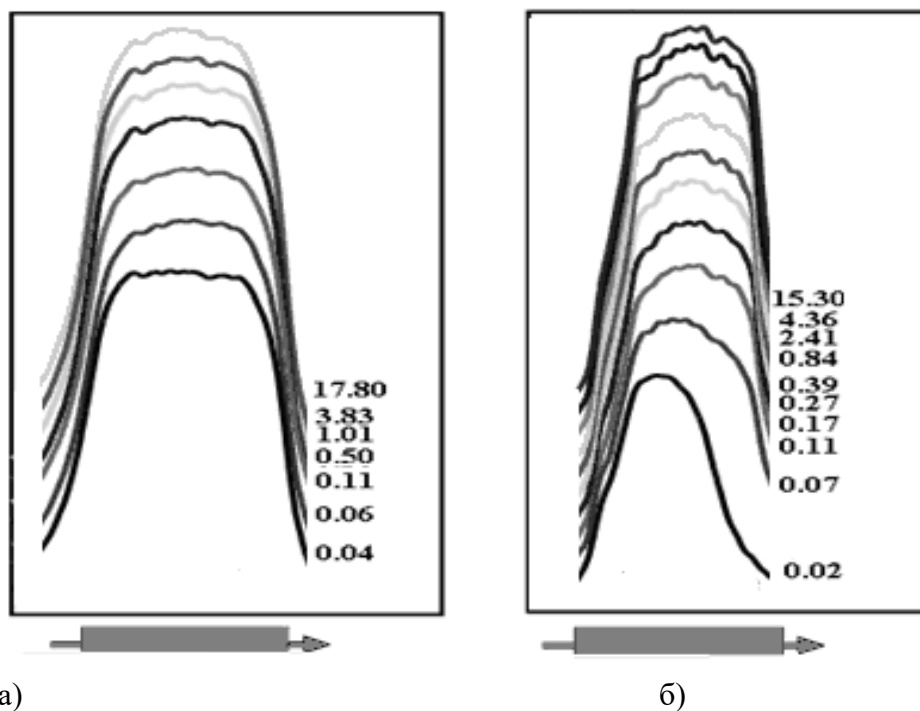
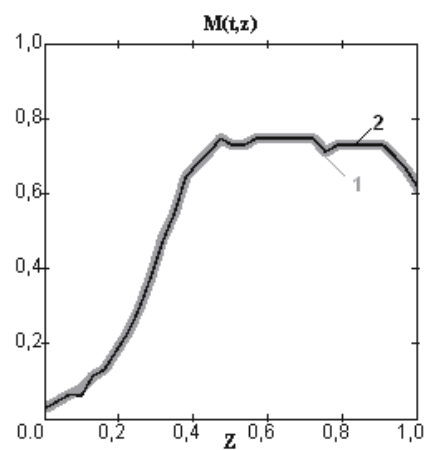
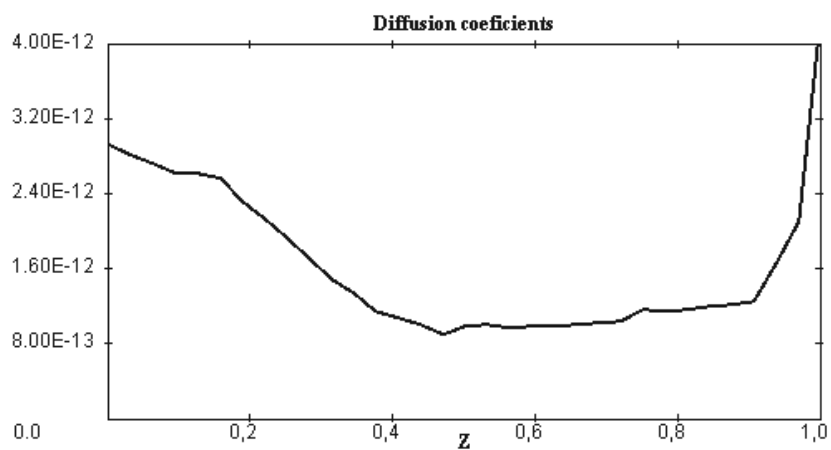
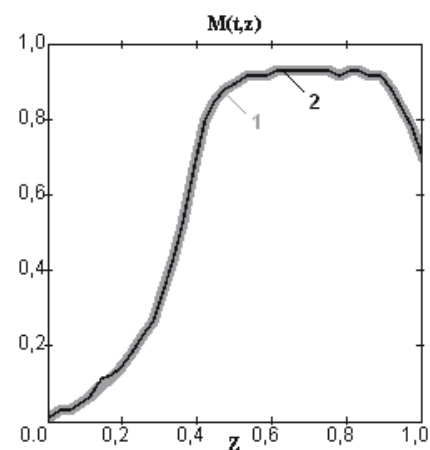
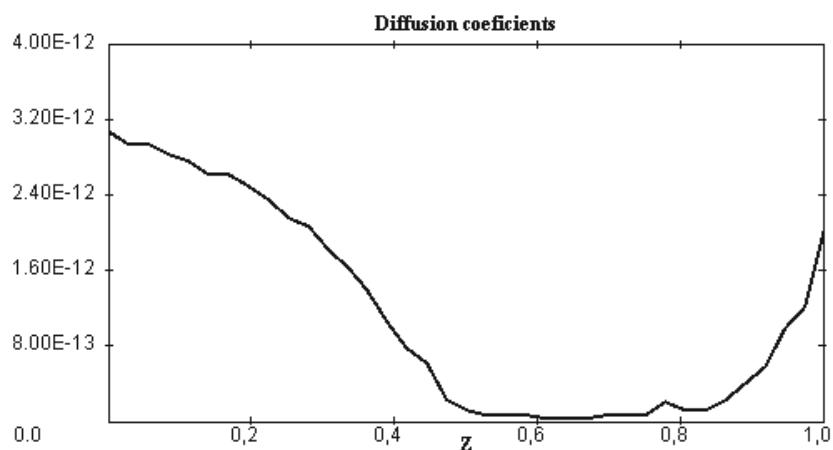


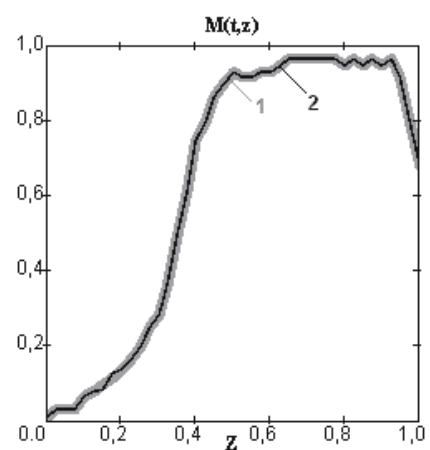
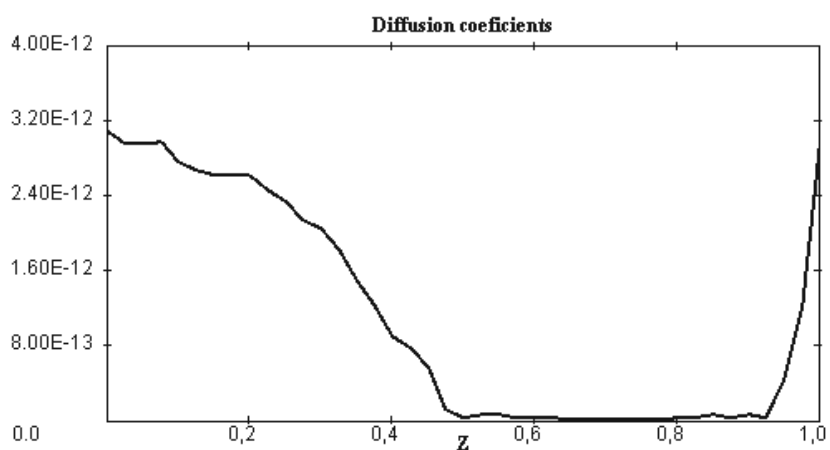
Рис. 2.18 - Експериментальні дані дослідження масопереносу в каталітичному середовищі: а) - гексан, б) - бензол



для $t=0.04$ год.



для $t=0.50$ год.



для $t=3.83$ год.

а)

б)

Рисунок 2.19 – Результаты идентификации коэффициентов диффузии

для часу $\tau=0.04$ для диффузии гексанау

а) розподіл коефіцієнту дифузії D_{intra}

б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих інтегральної поглинутої маси

Результати перевірки моделі на адекватність експериментальним даним (рис. 2.18) представлені у вигляді залежностей від координати товщини шару пористого середовища Z для різних моментів часу протікання процесу адсорбції і подані на рис. 2.19.

З метою досягнення високого ступеня достовірності модельних даних, при проведенні процедури моделювання використовувалися розподіли коефіцієнтів дифузії D_{intra} вздовж координати Z [10] для процесів дифузії гексану та наведені на рис. 2.19а для моментів часу $t=0.04$ год., $t=0.50$ год. та $t=3.83$ год.

Порівняння профілів адсорбованих мас (2.44), змодельованих з використанням відповідних розподілів коефіцієнтів дифузії та експериментальних розподілів показано на рис. 2.19б. Як видно з рисунків, отримані профілі мають неоднорідний характер, добре між собою узгоджуються і на них чітко видно три характеристичні зони. Перша зона (для моменту часу $t=0.04$ год.), у вхідній частині каталітичного середовища, для значення безрозмірної координати $z \in 1 < z \leq 0.8$, на якій спостерігається збільшення значення адсорбованої маси в цеоліті (заповнення складає $0.6 \div 0.75$ одиниць). Друга зона, в центральній частині, для $z \in 0.8 < z \leq 0.5$ має більш-менш рівномірний розподіл поглинутої маси (заповнення знаходиться в межах $0.72 \div 0.75$). Третя зона, для $z=0.4 \div -0.0$ характеризується стрімким зменшенням величини поглинутої маси з 0.7 до 0.01 од. Порівнюючи отримані криві з кривими інтегральної поглинутої маси змодельованими для інших моментів часу $t=0.50$ год. та $t=3.83$ год. спостерігаємо тенденцію зміни цих профілів в сторону їх збільшення з плином часу, що пов'язано із накопиченням адсорбованих молекул гексану в цеоліті.

2.4 Математичне моделювання процесу конкурентивної дифузії та двокомпонентної адсорбції в каталітичному середовищі

2.4.1 Фізико-математичний опис задачі

2.4.1.1. Однорідна постановка задачі

Розглядаючи задачу сумісного адсорбційного масопереносу двох компонент в каталітичному середовищі частинок мікропористої структури, як і у випадку однокомпонентного масопереносу, приймаються до уваги процеси дифузії як на макрорівні – в міжчастинковому просторі, так і на мікрорівні – в порах частинок. Схема процесу двокомпонентної дифузії наведена на рис. 2.20.1

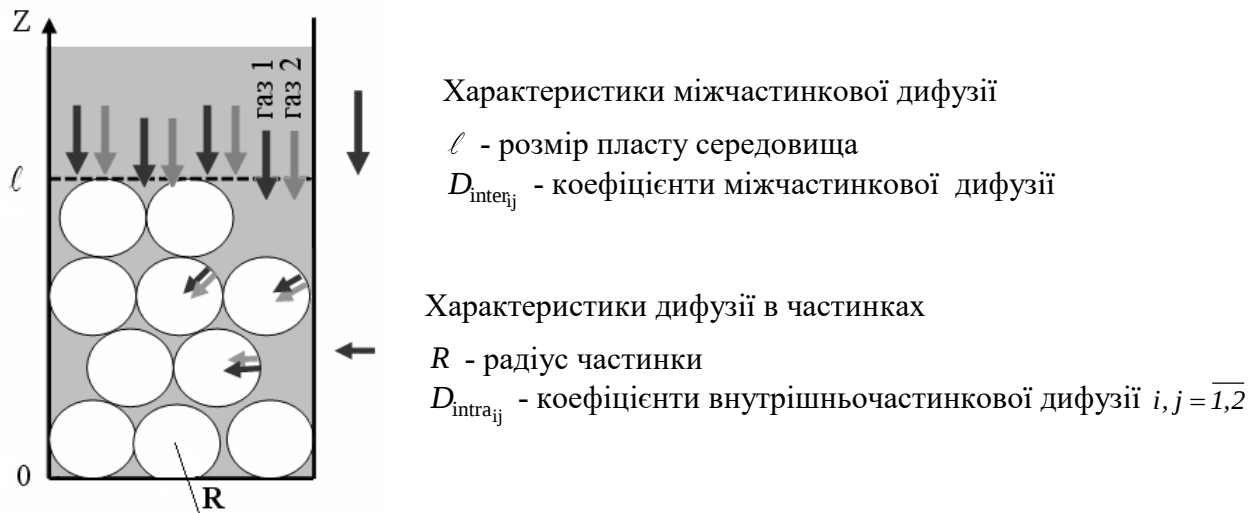


Рис. 2.20.1 – Схема процесу двокомпонентної адсорбції

Для отримання чисельних розподілів концентрації дифундованих компонентів аліфатичних та ароматичних вуглеводневих сполук використано математичну модель двокомпонентного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі у вигляді системи рівнянь в частинних похідних, описану в [24, 27-28]:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{inter_{11}} \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + D_{inter_{12}} \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial x} (\theta_{intra_{11}} Q_1 + \theta_{intra_{12}} Q_2)_{x=R}, \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{\text{inter}_{21}} \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + D_{\text{inter}_{22}} \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial x} (\theta_{\text{intra}_{21}} Q_1 + \theta_{\text{intra}_{22}} Q_2)_{x=R}, \quad (2.104)$$

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = D_{\text{intra}_{11}} \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x^2} + D_{\text{intra}_{12}} \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x^2}, \quad (2.105)$$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial t} = D_{\text{intra}_{21}} \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x^2} + D_{\text{intra}_{22}} \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x^2}, \quad (2.106)$$

в області $D = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < x < R, 0 < z < l\}$,

з початковими умовами

$$C_s(t, z)|_{t=0} = 0, \quad Q_s(t, x, z)|_{t=0} = 0 \quad (2.107)$$

та крайовими умовами

$$C_s(t, z)|_{z=\ell} = C_{\infty_i}, \quad \frac{\partial C_s(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad (2.108)$$

$$Q_s(t, x, z)|_{x=R} = K_s \cdot C_s(t, z), \quad \frac{\partial Q_s(t, x, z)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad s = 1, 2. \quad (2.109)$$

Тут рівняння (2.103) – (2.104) описують двокомпонентний масоперенос в міжчастинковому просторі каталітичного середовища, з поточними концентраціями компонентів $C_1(t, z)$ і $C_2(t, z)$, а рівняння (2.105) - (2.106) описують масоперенос на мікрорівні (в частинках), з поточними концентрації компонентів $Q_1(t, x, z)$ і $Q_2(t, x, z)$. Взаємозв'язок між просторами і відповідними концентраціями $C_1(t, z)$, $C_2(t, z)$ та $Q_1(t, x, z)$, $Q_2(t, x, z)$ визначається крайовими умовами (2.109) та останніми складовими правої частиною рівнянь (2.103), (2.104).

Тут $\theta_{\text{intra}_{ij}} = 3 \frac{(1 - \varepsilon_{\text{inter}})}{\varepsilon_{\text{inter}}} \frac{D_{\text{intra}_{ij}}}{R}$ - коефіцієнти впливу внутрішньочастинкового

переносу на міжчастинковий;

$$D_{\text{inter}} = \begin{bmatrix} D_{\text{inter}_{11}} & D_{\text{inter}_{12}} \\ D_{\text{inter}_{21}} & D_{\text{inter}_{22}} \end{bmatrix}, \quad D_{\text{intra}} = \begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{11}} & D_{\text{intra}_{12}} \\ D_{\text{intra}_{21}} & D_{\text{intra}_{22}} \end{bmatrix} - \text{матриці коефіцієнтів дифузії,}$$

при чому коефіцієнти $D_{\text{inter}_{11}}$, $D_{\text{inter}_{22}}$ та $D_{\text{intra}_{11}}$, $D_{\text{intra}_{22}}$ визначають швидкість процесу моно дифузії компонентів, а коефіцієнти $D_{\text{inter}_{12}}$, $D_{\text{inter}_{21}}$ та $D_{\text{intra}_{12}}$, $D_{\text{intra}_{21}}$ - швидкість взаємодифузії компонентів, відповідно для міжчастинкового та внутрішньочастинкового просторів [28].

Для врахування неоднорідності середовища, аналогічного як і для випадку однокомпонентного адсорбційного масопереносу розглянутого в розділі 2.3, припускається, що каталітичне середовище складається з деякої скінченної кількості n ($n < \infty$) тонких шарів товщиною $\Delta l_k = l_{k+1} - l_k$, що розташовані перпендикулярно до напрямку поширення газу. Модель двокомпонентного адсорбційного масопереносу в багатошаровому каталітичному середовищі має вигляд: побудувати розв'язками системи рівнянь в частинних похідних

$$\frac{\partial C_{1_m}}{\partial t} = D_{\text{inter}_{11m}} \frac{\partial^2 C_{1_m}}{\partial z^2} + D_{\text{inter}_{12m}} \frac{\partial^2 C_{2_m}}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_{\text{intra}_{11m}} Q_{1_m} + \theta_{\text{intra}_{12m}} Q_{2_m} \right)_{x=R}, \quad (2.110)$$

$$\frac{\partial C_{2_m}}{\partial t} = D_{\text{inter}_{21m}} \frac{\partial^2 C_{1_m}}{\partial z^2} + D_{\text{inter}_{22m}} \frac{\partial^2 C_{2_m}}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_{\text{intra}_{21m}} Q_{1_m} + \theta_{\text{intra}_{22m}} Q_{2_m} \right)_{x=R}, \quad (2.111)$$

$$\frac{\partial Q_{1_m}}{\partial t} = D_{\text{intra}_{11m}} \frac{\partial^2 Q_{1_m}}{\partial x^2} + D_{\text{intra}_{12m}} \frac{\partial^2 Q_{2_m}}{\partial x^2}, \quad (2.112)$$

$$\frac{\partial Q_{2_m}}{\partial t} = D_{\text{intra}_{21m}} \frac{\partial^2 Q_{1_m}}{\partial x^2} + D_{\text{intra}_{22m}} \frac{\partial^2 Q_{2_m}}{\partial x^2}, \quad (2.113)$$

$$\text{в області } I_m = \left\{ t > 0, r \in (0, R), z \in \bigcup_{m=1}^{n+1} (l_{m-1}, l_m); l_0 = 0; l_{m+1} \equiv l < \infty \right\},$$

з початковими умовами

$$C_{i_m}(t, z) \Big|_{t=0} = 0, \quad Q_{i_m}(t, x, z) \Big|_{t=0} = 0, \quad (2.114)$$

крайовими умовами

$$C_{i_{n+1}}(t, z) \Big|_{z=\ell} = C_{\infty_{i_{n+1}}}, \quad \frac{\partial C_{i_l}(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad (2.115)$$

$$Q_{i_m}(t, x, z) \Big|_{x=R} = K_{i_m} \cdot C_{i_m}(t, z), \quad \frac{\partial Q_{i_m}(t, x, z)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (2.116)$$

та умовами контакту

$$\begin{aligned} [C_{1m}(t, z) - C_{1m+1}(t, z)]_{z=l_m} &= 0, \quad \left[\frac{\partial}{\partial z} C_{1m}(t, z) - \frac{\partial}{\partial z} C_{1m+1}(t, z) \right]_{z=L_m} = 0 \\ [C_{2m}(t, z) - C_{2m+1}(t, z)]_{z=l_m} &= 0, \quad \left[\frac{\partial}{\partial z} C_{2m}(t, z) - \frac{\partial}{\partial z} C_{2m+1}(t, z) \right]_{z=L_m} = 0. \end{aligned} \quad (2.117)$$

2.4.1.2. Неоднорідна постановка задачі

Розглядається складна система компетитивної дифузії двох дифундованих компонент (benzene і hexane) в неоднорідному багат шаровому целіт-каталізаторі - середовищі мікрочастинок (кристалітів) нанопористої структури. Нанопористий шар товщиною l складається з великої кількості пористих частинок, що розглядаються як мікроструктури сферичної форми радіусу R ($0 < R < l < \infty$), які поглинають компоненти адсорбата, що знаходиться в газоподібній фазі (рис. 2.20.2). Процес дифузії для двох газів (benzene і hexane) здійснюється в осьовому напрямку z простору макропор (від 1 до 0) і в радіальному просторі мікропор для кожної частинки (від R до 0). Робоче нанопористе каталітичне середовище розглядається як неоднорідне, що складається з N дуже тонких шарів часток $\Delta l_k = l_k - l_{k-1}$ з різними властивостями, розташованими перпендикулярно осьовому напрямку дифузії. Тут прийняті наступні допущення: (i) градієнти концентрацій в макропорах і мікропорах еволюють до настання рівноваги; (ii) теплові ефекти є незначними; (iii) дифузія відбувається за законом Генрі; (iv) усі нанопористі частинки мають однаковий розмір і є щільно упаковані для кожного шару середовища.

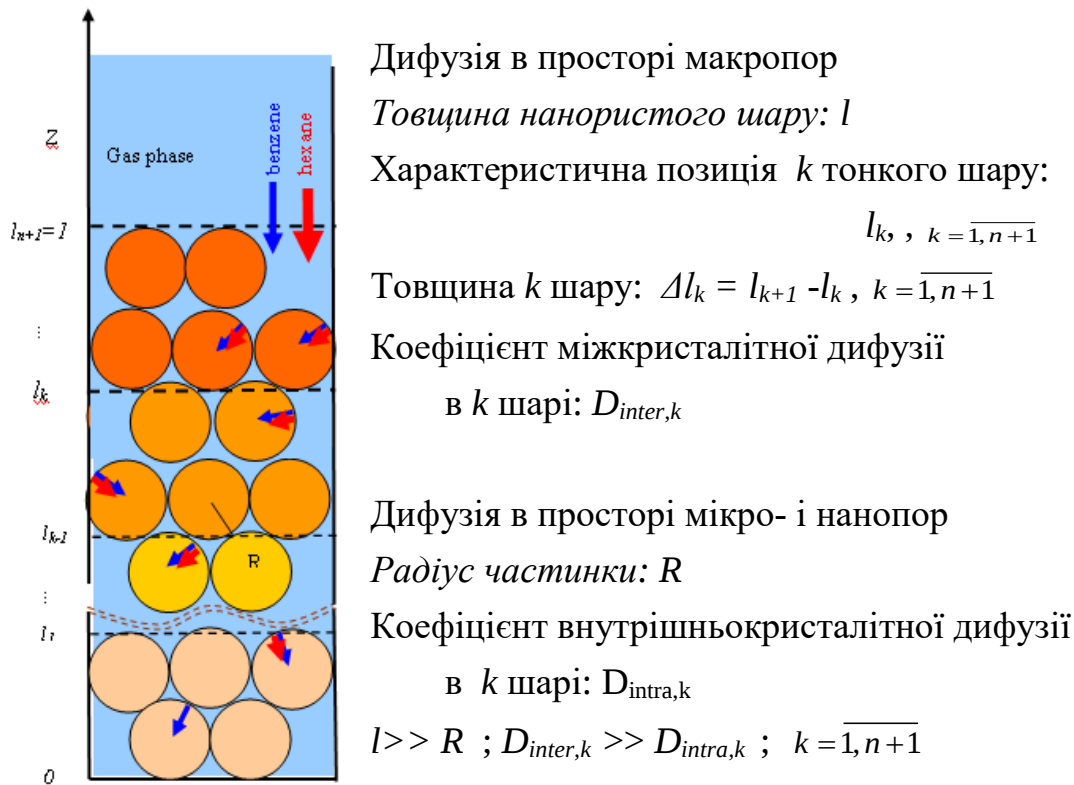


Рис. 2.20.2. Схематизація компетитивної дифузії в неоднорідному середовищі нанопористих частинок

Передбачається, що коефіцієнти компетитивної дифузії в міжкристалітному просторі intercrystallite space D_{inter_s} і внутрікристалітному просторі intracrystallite space, D_{intra_s} ($s = 1$ - відповідає *benzene* і $s = 2$ відповідає *hexane*) є невідомими функціями. Математична модель, що описує кінетику дифузії газів розглянутої нанопористої системи з урахуванням зазначених фізичних факторів може бути описана, як наступна початково-крайова задача.

На областях $\Omega_{m_T} = (0, T) \times \Omega_m$, $(\Omega_m = (L_{m-1}, L_m), m = \overline{1, N+1}, L_0 = 0 < L_1 < \dots < L_{N+1} = 1)$ концентрації $C_{sm}(t, Z)$, $Q_{sm}(t, X, Z)$ задовільняють системі рівнянь в частинних похідних

$$\frac{\partial C_{sm}(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{inter_{sm}}}{l^2} \frac{\partial^2 C_{sm}}{\partial Z^2} - e_{inter_m} K_{sm} \frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} \left(\frac{\partial Q_{sm}}{\partial X} \right)_{X=1}, \quad (2.103')$$

$$\frac{\partial Q_{sm}(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} \frac{\partial^2 Q_{sm}}{\partial X^2}. \quad (2.104')$$

Початкові умови

$$C_{s_m}(t=0, Z)=0; \quad Q_{s_m}(t=0, X, Z)=0; \quad X \in (0,1), \quad Z \in \Omega_m, \quad m=\overline{1, N+1}, \quad (2.105')$$

крайові та інтерфейсні умови для концентрацій C

$$C_{s_1}(t, L_1)=1, \quad \frac{\partial C_{s_1}}{\partial Z}(t, Z=0)=0, \quad t \in (0, T); \quad (2.106')$$

$$\left[C_{s_m}(t, Z) - C_{s_m}(t, Z) \right]_{Z=L_m} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left[D_{inter_{s_{m-1}}} C_{s_{m-1}}(t, Z) - D_{inter_{s_m}} C_{s_m}(t, Z) \right]_{Z=L_m} = 0, \quad m=\overline{1, N}, \quad t \in (0, T). \quad (2.107')$$

Крайові умови в кожній точці $(Z, t) \in \Omega_m, \quad m=\overline{1, N+1}$ для концентрації Q по радіусу частинки X :

$$\frac{\partial}{\partial X} Q_{s_m}(t, X=0, Z)=0 \quad (\text{умова симетрії}),$$

$$Q_{s_m}(t, X=1, Z)=C_{s_m}(t, Z) \quad (\text{умова рівноваги}), \quad t \in (0, T), \quad Z \in \Omega_m, \quad m=\overline{1, N+1}; \quad (2.108')$$

Рівняння (2.103') описує масоперенос в intercrystallite space, рівняння (2.104') - дифузію речовин в intracrystallite space мікро- і нанопор сферичних кристалітів радіусом з центром в точці, $Z \in \Omega_m, \quad m=\overline{1, N+1}$.

2.4.2 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі

Для побудови чисельного розв'язку задачі (2.103) – (2.109) застосуємо до вихідної системи рівнянь різницеву схему Кранка-Ніколсона, аналогічно як і для випадків однокомпонентного адсорбційного масопереносу, для чого введемо в області D рівномірну сітку вигляду:

$$D^* = \left\{ (t_k, Z_i, X_{ij}) : t_k = k \cdot \Delta t, \quad k=\overline{1, N}; \quad Z_i = i \cdot \Delta Z, \right.$$

$$\left. i=\overline{1, M}; \quad X_{ij} = j \cdot \Delta X, \quad j=\overline{1, L}; \quad \Delta t = \frac{t}{N}, \quad \Delta Z = \frac{Z}{M}, \quad \Delta X = \frac{X}{L} \right\},$$

де $N, M, L \in \mathbb{N}$ - параметри розбиття області, $\Delta t, \Delta Z, \Delta X$ – кроки сітки по змінним t, Z, X відповідно.

Дифузія в мікропорах середовища (внутрішньочастинковий простір). Після апроксимації за обраною схемою, вихідна система рівнянь, що описує дифузію в мікропорах (2.104) – (2.105) перетвориться в систему

$$\begin{aligned} \frac{Q_{1ij}^{k+1} - Q_{1ij}^k}{\Delta t} = D_{\text{intra}11} \left[\frac{Q_{1ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{1ij}^{k+1} + Q_{1ij-1}^{k+1}}{2(\Delta x)^2} + \frac{Q_{1ij+1}^k - 2 \cdot Q_{1ij}^k + Q_{1ij-1}^k}{2(\Delta x)^2} \right] + \\ + D_{\text{intra}12} \left[\frac{Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1}}{2(\Delta x)^2} + \frac{Q_{2ij+1}^k - 2 \cdot Q_{2ij}^k + Q_{2ij-1}^k}{2(\Delta x)^2} \right], \end{aligned} \quad (2.118)$$

$$\begin{aligned} \frac{Q_{2ij}^{k+1} - Q_{2ij}^k}{\Delta t} = D_{\text{intra}21} \left[\frac{Q_{1ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{1ij}^{k+1} + Q_{1ij-1}^{k+1}}{2(\Delta x)^2} + \frac{Q_{1ij+1}^k - 2 \cdot Q_{1ij}^k + Q_{1ij-1}^k}{2(\Delta x)^2} \right] + \\ + D_{\text{intra}22} \left[\frac{Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1}}{2(\Delta x)^2} + \frac{Q_{2ij+1}^k - 2 \cdot Q_{2ij}^k + Q_{2ij-1}^k}{2(\Delta x)^2} \right], \end{aligned} \quad (2.119)$$

$$k = \overline{1, N}, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}$$

або

$$Q_{1ij}^{k+1} - Q_{1ij}^k = \sigma_{11} (Q_{1ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{1ij}^{k+1} + Q_{1ij-1}^{k+1}) + \sigma_{11} \overline{Q}_{1ij}^k + \sigma_{12} (Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1}) + \sigma_{12} \overline{Q}_{2ij}^k, \quad (2.120)$$

$$Q_{2ij}^{k+1} - Q_{2ij}^k = \sigma_{21} (Q_{1ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{1ij}^{k+1} + Q_{1ij-1}^{k+1}) + \sigma_{21} \overline{Q}_{1ij}^k + \sigma_{22} (Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1}) + \sigma_{22} \overline{Q}_{2ij}^k, \quad (2.121)$$

$$\text{де } \sigma_{s_1 s_2} = D_{\text{intra} s_1 s_2} \frac{\Delta t}{2(\Delta x)^2}, \quad s_1, s_2 = \overline{1, 2},$$

$$\overline{Q}_{1ij}^k = Q_{1ij+1}^k - 2 \cdot Q_{1ij}^k + Q_{1ij-1}^k; \quad \overline{Q}_{2ij}^k = Q_{2ij+1}^k - 2 \cdot Q_{2ij}^k + Q_{2ij-1}^k.$$

Виразивши із другого рівняння системи (2.121) складову

$Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1} + \overline{Q}_{2ij}^k$ і підставивши її в перше отримаємо вираз

$$Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1} + \bar{Q}_{2ij}^k = \frac{1}{\sigma_{22}} \left[Q_{2ij}^{k+1} - Q_{2ij}^k - \sigma_{21} \left(Q_{lij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{lij}^{k+1} + Q_{lij-1}^{k+1} \right) - \sigma_{21} \bar{Q}_{lij}^k \right]_{lij}^k,$$

$$Q_{lij}^{k+1} - Q_{lij}^k = \sigma_{11} \left(Q_{lij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{lij}^{k+1} + Q_{lij-1}^{k+1} \right) + \sigma_{11} \bar{Q}_{lij}^k + \\ + \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}} \left[Q_{2ij}^{k+1} - Q_{2ij}^k - \sigma_{21} \left(Q_{lij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{lij}^{k+1} + Q_{lij-1}^{k+1} \right) - \sigma_{21} \bar{Q}_{lij}^k \right],$$

з якого, після групування подібних доданків

$$\left(\sigma_{11} - \frac{\sigma_{12}\sigma_{21}}{\sigma_{22}} \right) Q_{lij-1}^{k+1} + \left(-1 - 2\sigma_{11} + 2 \frac{\sigma_{12}\sigma_{21}}{\sigma_{22}} \right) Q_{lij}^{k+1} + \left(\sigma_{11} - \frac{\sigma_{12}\sigma_{21}}{\sigma_{22}} \right) Q_{lij+1}^{k+1} + \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}} Q_{2ij}^{k+1} = \\ = \sigma_{21} \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}} \bar{Q}_{lij}^k - \sigma_{11} \bar{Q}_{lij}^k - Q_{lij}^k + Q_{2ij}^k$$

та заміन отримаємо сіткове рівняння, що пов'язує між собою концентрації Q_{lij-1}^{k+1} ,

Q_{lij+1}^{k+1} та Q_{lij}^{k+1} першої компоненти моделі двокомпонентної дифузії з концентрацією

Q_{2ij}^{k+1} другої компоненти:

$$a_1^q \cdot Q_{lij-1}^{k+1} + d_1^q \cdot Q_{lij}^{k+1} + b_1^q \cdot Q_{lij+1}^{k+1} + g_1^q \cdot Q_{2ij}^{k+1} = f_1^q,$$

$$\text{де } a_1^q = \left(\sigma_{11} - \frac{\sigma_{12}\sigma_{21}}{\sigma_{22}} \right), \quad d_1^q = \left(-1 - 2\sigma_{11} + 2 \frac{\sigma_{12}\sigma_{21}}{\sigma_{22}} \right), \quad b_1^q = \left(\sigma_{11} - \frac{\sigma_{12}\sigma_{21}}{\sigma_{22}} \right),$$

$$g_1^q = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}}, \quad f_1^q = \sigma_{21} \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}} \bar{Q}_{lij}^k - \sigma_{11} \bar{Q}_{lij}^k + \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}} Q_{2ij}^k - Q_{lij}^k.$$

Шляхом аналогічних перетворень, записуємо рівняння, що пов'язує Q_{2ij-1}^{k+1} ,

Q_{2ij+1}^{k+1} та Q_{2ij}^{k+1} другої компоненти моделі з концентрацією Q_{lij}^{k+1} першої

$$\left(Q_{lij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{lij}^{k+1} + Q_{lij-1}^{k+1} \right) + \bar{Q}_{lij}^k = \frac{1}{\sigma_{11}} \left[Q_{lij}^{k+1} - Q_{lij}^k - \sigma_{12} \left(Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1} \right) - \sigma_{12} \bar{Q}_{2ij}^k \right],$$

$$Q_{2ij}^{k+1} - Q_{2ij}^k = \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \left[Q_{1ij}^{k+1} - Q_{1ij}^k - \sigma_{12} \left(Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1} \right) - \sigma_{12} \bar{Q}_{2ij}^k \right] + \\ + \sigma_{22} \left(Q_{2ij+1}^{k+1} - 2 \cdot Q_{2ij}^{k+1} + Q_{2ij-1}^{k+1} \right) + \sigma_{22} \bar{Q}_{2ij}^k$$

або

$$a_2^q \cdot Q_{2ij-1}^{k+1} + d_2^q \cdot Q_{2ij}^{k+1} + b_2^q \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} + g_2^q \cdot Q_{1ij}^{k+1} = f_{2ij}^q,$$

$$\text{де } a_2^q = \left(\sigma_{22} - \sigma_{12} \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right), \quad d_2^q = \left(-1 - 2\sigma_{22} + 2\sigma_{12} \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right), \quad b_2^q = \left(\sigma_{22} - \sigma_{12} \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right),$$

$$g_2^q = \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}}, \quad f_{2ij}^q = \sigma_{12} \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \bar{Q}_{2ij}^k - \sigma_{22} \bar{Q}_{2ij}^k + \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} Q_{1ij}^k - Q_{2ij}^k.$$

В результаті виконаних перетворень, вихідну систему (2.119) – (2.120) можна переписати у вигляді системи рівнянь з чотирма невідомими і парою крайових умов для кожного із рівнянь системи:

$$\left. \begin{aligned} a_1^q \cdot Q_{1ij-1}^{k+1} + d_1^q \cdot Q_{1ij}^{k+1} + b_1^q \cdot Q_{1ij+1}^{k+1} + g_1^q \cdot Q_{2ij}^{k+1} &= f_{1ij}^q \\ a_2^q \cdot Q_{2ij-1}^{k+1} + d_2^q \cdot Q_{2ij}^{k+1} + b_2^q \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} + g_2^q \cdot Q_{1ij}^{k+1} &= f_{2ij}^q \end{aligned} \right\}. \quad (2.122)$$

Для знаходження невідомих значень концентрацій Q_{1ij}^{k+1} , Q_{2ij}^{k+1} на наступному $(k+1)$ -му часовому шарі за значеннями концентрацій k -го шару, використовується алгоритм Томаса [2], при чому застосовуючи його одночасно до двох рівнянь системи (2.122).

Формули для обчислення значень концентрацій в вузлах сітки рівні:

$$Q_{1ij}^{k+1} = \alpha_{1j}^q \cdot Q_{1ij+1}^{k+1} + \beta_{1j}^q + \gamma_{1j}^q Q_{2ij+1}^{k+1}, \quad (2.123)$$

$$Q_{2ij}^{k+1} = \alpha_{2j}^q \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} + \beta_{2j}^q + \gamma_{2j}^q Q_{1ij+1}^{k+1}, \quad (2.124)$$

де α_{1j}^q , β_{1j}^q , γ_{1j}^q , α_{2j}^q , β_{2j}^q , γ_{2j}^q , $j = \overline{1, L}$ - коефіцієнти, які визначаються при виконанні прямого ходу алгоритму Томаса.

Значення шуканих коефіцієнтів для випадку $j=1$ знаходимо використовуючи крайові умови (2.109), відповідно до яких $Q_{l_0}^{k+1} = Q_{l_2}^{k+1}$ та $Q_{2l_0}^{k+1} = Q_{2l_2}^{k+1}$, а отже

$$\left. \begin{aligned} d_1^q \cdot Q_{l_{ij}}^{k+1} + (a_1^q + b_1^q) \cdot Q_{l_{ij+1}}^{k+1} + g_1^q \cdot Q_{2ij}^{k+1} &= f_{l_{ij}}^q \\ d_2^q \cdot Q_{2ij}^{k+1} + (a_2^q + b_2^q) \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} + g_2^q \cdot Q_{l_{ij}}^{k+1} &= f_{2ij}^q \end{aligned} \right\},$$

звідки знаходимо, що

$$\left. \begin{aligned} Q_{l_{ij}}^{k+1} &= -\frac{(a_1^q + b_1^q)}{d_1^q} \cdot Q_{l_{ij+1}}^{k+1} + \frac{f_{l_{ij}}^q}{d_1^q} - \frac{g_1^q}{d_1^q} \cdot Q_{2ij}^{k+1} \\ Q_{2ij}^{k+1} &= -\frac{(a_2^q + b_2^q)}{d_2^q} \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} + \frac{f_{2ij}^q}{d_2^q} - \frac{g_2^q}{d_2^q} \cdot Q_{l_{ij}}^{k+1} \end{aligned} \right\}.$$

Здійснивши підстановки виразу для $Q_{l_{ij}}^{k+1}$ з першого рівняння в друге і навпаки, знаходимо, що

$$\left. \begin{aligned} Q_{l_{ij}}^{k+1} \left(\frac{d_1^q d_2^q - g_1^q g_2^q}{d_1^q d_2^q} \right) &= -\frac{(a_1^q + b_1^q)}{d_1^q} \cdot Q_{l_{ij+1}}^{k+1} + \left(\frac{f_{l_{ij}}^q}{d_1^q} - \frac{g_1^q}{d_1^q} \frac{f_{2ij}^q}{d_2^q} \right) + \frac{g_1^q}{d_1^q} \cdot \frac{(a_2^q + b_2^q)}{d_2^q} \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} \\ Q_{2ij}^{k+1} \left(\frac{d_2^q d_1^q - g_2^q g_1^q}{d_2^q d_1^q} \right) &= -\frac{(a_2^q + b_2^q)}{d_2^q} \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} + \left(\frac{f_{2ij}^q}{d_2^q} - \frac{g_2^q}{d_2^q} \frac{f_{l_{ij}}^q}{d_1^q} \right) + \frac{g_2^q}{d_2^q} \cdot \frac{(a_1^q + b_1^q)}{d_1^q} \cdot Q_{l_{ij+1}}^{k+1} \end{aligned} \right\},$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{l_{ij}}^{k+1} &= -\frac{(a_1^q + b_1^q) d_2^q}{d_1^q d_2^q - g_1^q g_2^q} \cdot Q_{l_{ij+1}}^{k+1} + \frac{f_{l_{ij}}^q d_2^q - f_{2ij}^q g_1^q}{d_1^q d_2^q - g_1^q g_2^q} + \frac{g_1^q (a_2^q + b_2^q)}{d_1^q d_2^q - g_1^q g_2^q} \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} \\ Q_{2ij}^{k+1} &= -\frac{(a_2^q + b_2^q) d_1^q}{d_2^q d_1^q - g_2^q g_1^q} \cdot Q_{2ij+1}^{k+1} + \frac{f_{2ij}^q d_1^q - g_2^q f_{l_{ij}}^q}{d_2^q d_1^q - g_2^q g_1^q} + \frac{g_2^q (a_1^q + b_1^q)}{d_2^q d_1^q - g_2^q g_1^q} \cdot Q_{l_{ij+1}}^{k+1} \end{aligned} \right\},$$

звідки значення шуканих коефіцієнтів рівні

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{1_1}^q &= -\frac{(a_1^q + b_1^q)d_2^q}{d_1^q d_2^q - g_1^q g_2^q} & \beta_{1_1}^q &= \frac{f_{1_{ij}}^q d_2^q - f_{2_{ij}}^q g_1^q}{d_1^q d_2^q - g_1^q g_2^q} & \gamma_{1_1}^q &= \frac{g_1^q (a_2^q + b_2^q)}{d_1^q d_2^q - g_1^q g_2^q} \\ \alpha_{2_2}^q &= -\frac{(a_2^q + b_2^q)d_1^q}{d_2^q d_1^q - g_2^q g_1^q} & \beta_{2_2}^q &= \frac{f_{2_{ij}}^q d_1^q - g_2^q f_{1_{ij}}^q}{d_2^q d_1^q - g_2^q g_1^q} & \gamma_{2_2}^q &= \frac{g_2^q (a_1^q + b_1^q)}{d_2^q d_1^q - g_2^q g_1^q} \end{aligned} \right\}. \quad (2.125)$$

В загальному випадку, при $1 < j < L$, формули для обчислення значень коефіцієнтів α_j^q , β_j^q , γ_j^q отримуємо, підставивши вирази (2.123) і (2.124) в рівняння (2.122)

$$\left. \begin{aligned} a_1^q \cdot (\alpha_{1_{j-1}}^q \cdot Q_{1_{ij}}^{k+1} + \beta_{1_{j-1}}^q + \gamma_{1_{j-1}}^q Q_{2_{ij}}^{k+1}) + d_1^q \cdot Q_{1_{ij}}^{k+1} + b_1^q \cdot Q_{1_{ij+1}}^{k+1} + g_1^q \cdot Q_{2_{ij}}^{k+1} &= f_{1_{ij}}^q \\ a_2^q \cdot (\alpha_{2_{j-1}}^q \cdot Q_{2_{ij}}^{k+1} + \beta_{2_{j-1}}^q + \gamma_{2_{j-1}}^q Q_{1_{ij}}^{k+1}) + d_2^q \cdot Q_{2_{ij}}^{k+1} + b_2^q \cdot Q_{2_{ij+1}}^{k+1} + g_2^q \cdot Q_{1_{ij}}^{k+1} &= f_{2_{ij}}^q \end{aligned} \right\},$$

з яких після алгебраїчних перетворень:

$$\left. \begin{aligned} (a_1^q \alpha_{1_{j-1}}^q + d_1^q) \cdot Q_{1_{ij}}^{k+1} + b_1^q \cdot Q_{1_{ij+1}}^{k+1} + (a_1^q \gamma_{1_{j-1}}^q + g_1^q) \cdot Q_{2_{ij}}^{k+1} &= f_{1_{ij}}^q - \alpha_{1_{j-1}}^q \beta_{1_{j-1}}^q \\ (a_2^q \alpha_{2_{j-1}}^q + d_2^q) \cdot Q_{2_{ij}}^{k+1} + b_2^q \cdot Q_{2_{ij+1}}^{k+1} + (a_2^q \gamma_{2_{j-1}}^q + g_2^q) \cdot Q_{1_{ij}}^{k+1} &= f_{2_{ij}}^q - a_2^q \beta_{2_{j-1}}^q \end{aligned} \right\},$$

можна записати наступну систему рівнянь

$$\left. \begin{aligned} Q_{1_{ij}}^{k+1} &= \frac{-b_1^q}{a_1^q \alpha_{1_{j-1}}^q + d_1^q} \cdot Q_{1_{ij+1}}^{k+1} + \frac{f_{1_{ij}}^q - \alpha_{1_{j-1}}^q \beta_{1_{j-1}}^q}{a_1^q \alpha_{1_{j-1}}^q + d_1^q} - \frac{a_1^q \gamma_{1_{j-1}}^q + g_1^q}{a_1^q \alpha_{1_{j-1}}^q + d_1^q} \cdot Q_{2_{ij}}^{k+1} \\ Q_{2_{ij}}^{k+1} &= \frac{-b_2^q}{a_2^q \alpha_{2_{j-1}}^q + d_2^q} \cdot Q_{2_{ij+1}}^{k+1} + \frac{f_{2_{ij}}^q - a_2^q \beta_{2_{j-1}}^q}{a_2^q \alpha_{2_{j-1}}^q + d_2^q} - \frac{a_2^q \gamma_{2_{j-1}}^q + g_2^q}{a_2^q \alpha_{2_{j-1}}^q + d_2^q} \cdot Q_{1_{ij}}^{k+1} \end{aligned} \right\}.$$

Після чого, підставивши вирази для $Q_{1_{ij}}^{k+1}$ та $Q_{2_{ij}}^{k+1}$ з одного рівняння в інше та виражаючи значення концентрації у j -му вузлі через значення концентрацій в $(j+1)$ -му вузлі можемо переписати останню систему у вигляді:

$$\begin{aligned}
Q_{1j}^{k+1} & \left(1 - \frac{a_1^q \gamma_{1j-1}^q + g_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \cdot \frac{a_2^q \gamma_{2j-1}^q + g_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \right) = \frac{-b_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \cdot Q_{1j+1}^{k+1} + \\
& + \left(\frac{f_{1j}^q - \alpha_{1j-1}^q \beta_{1j-1}^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} - \frac{a_1^q \gamma_{1j-1}^q + g_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \cdot \frac{f_{2j}^q - a_2^q \beta_{2j-1}^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \right) + \frac{a_1^q \gamma_{1j-1}^q + g_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \cdot \frac{b_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \cdot Q_{2j+1}^{k+1}, \\
Q_{2j}^{k+1} & \left(1 - \frac{a_2^q \gamma_{2j-1}^q + g_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \cdot \frac{a_1^q \gamma_{1j-1}^q + g_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \right) = \frac{-b_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \cdot Q_{2j+1}^{k+1} + \\
& + \left(\frac{f_{2j}^q - a_2^q \beta_{2j-1}^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} - \frac{a_2^q \gamma_{2j-1}^q + g_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \cdot \frac{f_{1j}^q - \alpha_{1j-1}^q \beta_{1j-1}^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \right) + \frac{a_2^q \gamma_{2j-1}^q + g_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \cdot \frac{-b_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \cdot Q_{1j+1}^{k+1}.
\end{aligned}$$

Як результат, з отриманих рівнянь, запишемо вирази для визначення значень коефіцієнтів α_{1j}^q , β_{1j}^q , γ_{1j}^q , α_{2j}^q , β_{2j}^q , γ_{2j}^q :

$$\begin{aligned}
\alpha_{1j}^q &= \frac{1}{\psi} \cdot \frac{-b_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q}, \quad \beta_{1j}^q = \frac{1}{\psi} \cdot \left(\frac{f_{1j}^q - \alpha_{1j-1}^q \beta_{1j-1}^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} - \frac{a_1^q \gamma_{1j-1}^q + g_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \cdot \frac{f_{2j}^q - a_2^q \beta_{2j-1}^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \right), \\
\gamma_{1j}^q &= \frac{1}{\psi} \cdot \frac{a_1^q \gamma_{1j-1}^q + g_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \cdot \frac{b_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q}, \quad \psi = \left(1 - \frac{a_2^q \gamma_{2j-1}^q + g_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \cdot \frac{a_1^q \gamma_{1j-1}^q + g_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \right),
\end{aligned}
\tag{2.126}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{2j}^q &= \frac{1}{\psi} \cdot \frac{-b_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q}, \quad \beta_{2j}^q = \frac{1}{\psi} \cdot \left(\frac{f_{2j}^q - a_2^q \beta_{2j-1}^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} - \frac{a_2^q \gamma_{2j-1}^q + g_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \cdot \frac{f_{1j}^q - \alpha_{1j-1}^q \beta_{1j-1}^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q} \right), \\
\gamma_{2j}^q &= \frac{1}{\psi} \cdot \frac{a_2^q \gamma_{2j-1}^q + g_2^q}{a_2^q \alpha_{2j-1}^q + d_2^q} \cdot \frac{-b_1^q}{a_1^q \alpha_{1j-1}^q + d_1^q}.
\end{aligned}$$

Тепер знайдемо значення концентрації для $(L-1)$ -го вузла, для чого випишемо формули (2.123) - (2.124) для випадку $j=L-1$ та використаємо першу крайову умову (2.109) задачі. В результаті отримаємо:

$$\left. \begin{aligned} Q_{iL-1}^{k+1} &= \alpha_{iL-1}^q \cdot K_1 C_{iL}^{k+1} + \beta_{iL-1}^q + \gamma_{iL-1}^q K_2 C_{2i}^{k+1} \\ Q_{2iL-1}^{k+1} &= \alpha_{2iL-1}^q \cdot K_2 C_{2i}^{k+1} + \beta_{2iL-1}^q + \gamma_{2iL-1}^q K_1 C_{iL}^{k+1} \end{aligned} \right\}. \quad (2.127)$$

Таким чином, для випадку процесу двохкомпонентної дифузії, при обчисленні значень концентрацій в мікропорах каталітичного середовища (простір в середині частинки) на $k+1$ часовому шарі, для прямого ходу алгоритму Томаса використовуються формули (2.125)-(2.126), а для зворотного – формули (2.127), (2.123) - (2.324).

Для випадку неоднорідного середовища відповідні формули набудуть вигляду:

- для прямого ходу

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{1m_1}^q &= -\frac{(a_{1m}^q + b_{1m}^q)d_{2m}^q}{d_{1m}^q d_{2m}^q - g_{1m}^q g_{2m}^q} & \beta_{1m_1}^q &= \frac{f_{1m_1}^q d_{2m}^q - f_{2m_1}^q g_{1m}^q}{d_{1m}^q d_{2m}^q - g_{1m}^q g_{2m}^q} & \gamma_{1m_1}^q &= \frac{g_{1m}^q (a_{2m}^q + b_{2m}^q)}{d_{1m}^q d_{2m}^q - g_{1m}^q g_{2m}^q} \\ \alpha_{2m_1}^q &= -\frac{(a_{2m}^q + b_{2m}^q)d_{1m}^q}{d_{2m}^q d_{1m}^q - g_{2m}^q g_{1m}^q} & \beta_{2m_1}^q &= \frac{f_{2m_1}^q d_{1m}^q - g_{2m}^q f_{1m_1}^q}{d_{2m}^q d_{1m}^q - g_{2m}^q g_{1m}^q} & \gamma_{2m_1}^q &= \frac{g_{2m}^q (a_{1m}^q + b_{1m}^q)}{d_{2m}^q d_{1m}^q - g_{2m}^q g_{1m}^q} \end{aligned} \right\}, \quad (2.128)$$

$$\alpha_{1m_j}^q = \frac{1}{\psi_{1m}} \frac{-b_{1m}^q}{a_{1m}^q \alpha_{1m_{j-1}}^q + d_{1m}^q}, \beta_{1m_j}^q = \frac{1}{\phi_{1m}} \left(\frac{f_{1m_j}^q - \alpha_{1m_{j-1}}^q \beta_{1m_{j-1}}^q}{a_{1m}^q \alpha_{1m_{j-1}}^q + d_{1m}^q} - \frac{a_{1m}^q \gamma_{1m_{j-1}}^q + g_{1m}^q}{a_{1m}^q \alpha_{1m_{j-1}}^q + d_{1m}^q} \cdot \frac{f_{2m_j}^q - \alpha_{2m}^q \beta_{2m_{j-1}}^q}{a_{2m}^q \alpha_{2m_{j-1}}^q + d_{2m}^q} \right),$$

$$\gamma_{1m_j}^q = \frac{1}{\psi_{1m}} \frac{a_{1m}^q \gamma_{1m_{j-1}}^q + g_{1m}^q}{a_{1m}^q \alpha_{1m_{j-1}}^q + d_{1m}^q} \cdot \frac{b_{2m}^q}{a_{2m}^q \alpha_{2m_{j-1}}^q + d_{2m}^q}, \quad \phi_{1m} = \left(1 - \frac{a_{2m}^q \gamma_{2m_{j-1}}^q + g_{2m}^q}{a_{2m}^q \alpha_{2m_{j-1}}^q + d_{2m}^q} \cdot \frac{a_{1m}^q \gamma_{1m_{j-1}}^q + g_{1m}^q}{a_{1m}^q \alpha_{1m_{j-1}}^q + d_{1m}^q} \right), \quad (2.129)$$

$$\alpha_{2m_j}^q = \frac{1}{\psi_{2m}} \frac{-b_{2m}^q}{a_{2m}^q \alpha_{2m_{j-1}}^q + d_{2m}^q}, \beta_{2m_j}^q = \frac{1}{\phi_{2m}} \left(\frac{f_{2m_j}^q - \alpha_{2m}^q \beta_{2m_{j-1}}^q}{a_{2m}^q \alpha_{2m_{j-1}}^q + d_{2m}^q} - \frac{a_{2m}^q \gamma_{2m_{j-1}}^q + g_{2m}^q}{a_{2m}^q \alpha_{2m_{j-1}}^q + d_{2m}^q} \cdot \frac{f_{1m_j}^q - \alpha_{1m_{j-1}}^q \beta_{1m_{j-1}}^q}{a_{1m}^q \alpha_{1m_{j-1}}^q + d_{1m}^q} \right),$$

$$\gamma_{2m_j}^q = \frac{1}{\psi_{2m}} \frac{a_{2m}^q \gamma_{2m_{j-1}}^q + g_{2m}^q}{a_{2m}^q \alpha_{2m_{j-1}}^q + d_{2m}^q} \cdot \frac{-b_{1m}^q}{a_{1m}^q \alpha_{1m_{j-1}}^q + d_{1m}^q}, \quad \phi_{2m} = \left(1 - \frac{a_{2m}^q \gamma_{2m_{j-1}}^q + g_{2m}^q}{a_{2m}^q \alpha_{2m_{j-1}}^q + d_{2m}^q} \cdot \frac{a_{1m}^q \gamma_{1m_{j-1}}^q + g_{1m}^q}{a_{1m}^q \alpha_{1m_{j-1}}^q + d_{1m}^q} \right);$$

- для зворотного ходу

$$\left. \begin{aligned} Q_{1_{m_{L-1}}}^{k+1} &= \alpha_{1_{m_{L-1}}}^q \cdot k_1 U_{1_{m_i}}^{k+1} + \beta_{1_{m_{L-1}}}^q + \gamma_{1_{m_{L-1}}}^q k_2 U_{2_{m_i}}^{k+1} \\ Q_{2_{m_{L-1}}}^{k+1} &= \alpha_{2_{m_{L-1}}}^q \cdot k_2 U_{2_{m_i}}^{k+1} + \beta_{2_{m_{L-1}}}^q + \gamma_{2_{m_{L-1}}}^q k_1 U_{1_{m_i}}^{k+1} \end{aligned} \right\}, \quad (2.130)$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{1_{m_j}}^{k+1} &= \alpha_{1_{m_j}}^q \cdot Q_{1_{m_{ij}+1}}^{k+1} + \beta_{1_{m_j}}^q + \gamma_{1_{m_j}}^q Q_{2_{m_{ij}+1}}^{k+1} \\ Q_{2_{m_j}}^{k+1} &= \alpha_{2_{m_j}}^q \cdot Q_{2_{m_{ij}+1}}^{k+1} + \beta_{2_{m_j}}^q + \gamma_{2_{m_j}}^q Q_{1_{m_{ij}+1}}^{k+1} \end{aligned} \right\}. \quad (2.131)$$

Значення концентрацій в вузлах нульового шару визначаються виходячи із початкової умови задачі (2.107) та рівні:

$$Q_{1_{ij}}^0 = 0, \quad Q_{2_{ij}}^0 = 0, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}. \quad (2.132)$$

Дифузія в макропорах середовища (міжчастинковий простір). Після апроксимації за схемою Кранка-Ніколсона, вихідна система рівнянь, що описує дифузію в мікропорах (2.103) – (2.104) перетворюється в систему рівнянь вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{C_{1_i}^{k+1} - C_{1_i}^k}{\Delta t} &= D_{\text{inter}_{11}} \left[\frac{C_{1_{i+1}}^{k+1} - 2 \cdot C_{1_i}^{k+1} + C_{1_{i-1}}^{k+1}}{2(\Delta z)^2} + \frac{C_{1_{i+1}}^k - 2 \cdot C_{1_j}^k + C_{1_{i-1}}^k}{2(\Delta z)^2} \right] + \\ &+ D_{\text{inter}_{12}} \left[\frac{C_{2_{i+1}}^{k+1} - 2 \cdot C_{2_i}^{k+1} + C_{2_{i-1}}^{k+1}}{2(\Delta z)^2} + \frac{C_{2_{i+1}}^k - 2 \cdot C_{2_i}^k + C_{2_{i-1}}^k}{2(\Delta z)^2} \right] - \frac{1}{\Delta t} \overline{N}_{1_i}^k, \end{aligned} \quad (2.133)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_{2_i}^{k+1} - C_{2_i}^k}{\Delta t} &= D_{\text{inter}_{21}} \left[\frac{C_{1_{i+1}}^{k+1} - 2 \cdot C_{1_i}^{k+1} + C_{1_{i-1}}^{k+1}}{2(\Delta z)^2} + \frac{C_{1_{i+1}}^k - 2 \cdot C_{1_j}^k + C_{1_{i-1}}^k}{2(\Delta z)^2} \right] + \\ &+ D_{\text{inter}_{22}} \left[\frac{C_{2_{i+1}}^{k+1} - 2 \cdot C_{2_i}^{k+1} + C_{2_{i-1}}^{k+1}}{2(\Delta z)^2} + \frac{C_{2_{i+1}}^k - 2 \cdot C_{2_i}^k + C_{2_{i-1}}^k}{2(\Delta z)^2} \right] - \frac{1}{\Delta t} \overline{N}_{2_i}^k, \end{aligned} \quad (2.134)$$

$$k = \overline{1, N}, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L},$$

де

$$\overline{N}_{l_i}^{k+1} = -\Delta t \left[\frac{\theta_{\text{intra}11}}{\Delta x} [Q_{l_{iL}}^{k+1} - Q_{l_{iL-2}}^{k+1} + Q_{l_{iL}}^k - Q_{l_{iL-2}}^k] + \frac{\theta_{\text{intra}12}}{\Delta x} [Q_{2_{iL}}^{k+1} - Q_{2_{iL-2}}^{k+1} + Q_{2_{iL}}^k - Q_{2_{iL-2}}^k] \right],$$

$$\overline{N}_{2_i}^{k+1} = -\Delta t \left[\frac{\theta_{\text{intra}21}}{\Delta x} [Q_{l_{iL}}^{k+1} - Q_{l_{iL-2}}^{k+1} + Q_{l_{iL}}^k - Q_{l_{iL-2}}^k] + \frac{\theta_{\text{intra}22}}{\Delta x} [Q_{2_{iL}}^{k+1} - Q_{2_{iL-2}}^{k+1} + Q_{2_{iL}}^k - Q_{2_{iL-2}}^k] \right].$$

Методика відшукування значень концентрацій в вузлах на $(k+1)$ -го часового шару міжчастинкового простору є аналогічною як і для розглянутого вище випадку дифузії в частинці, тому тут представлені лише кінцеві формули, необхідні для реалізації алгоритму.

Після спрощень і введення замінь, система рівнянь (2.133) – (2.134) набуде вигляду:

$$\left. \begin{aligned} a_1^c \cdot C_{l_{i-1}}^{k+1} + d_1^c \cdot C_{l_i}^{k+1} + b_1^c \cdot C_{l_{i+1}}^{k+1} + g_1^c \cdot C_{2_i}^{k+1} &= f_{l_i}^c \\ a_2^c \cdot C_{2_{i-1}}^{k+1} + d_2^c \cdot C_{2_i}^{k+1} + b_2^c \cdot C_{2_{i+1}}^{k+1} + g_2^c \cdot C_{l_i}^{k+1} &= f_{2_i}^c \end{aligned} \right\}, \quad (2.135)$$

$$\text{де} \quad a_1^c = \left(\omega_{11} - \frac{\omega_{12}\omega_{21}}{\omega_{22}} \right), \quad d_1^c = \left(-1 - 2\omega_{11} + 2\frac{\omega_{12}\omega_{21}}{\omega_{22}} \right), \quad b_1^c = \left(\omega_{11} - \frac{\omega_{12}\omega_{21}}{\omega_{22}} \right),$$

$$g_1^c = \frac{\omega_{12}}{\omega_{22}}, \quad f_{l_i}^c = \omega_{21} \frac{\omega_{12}}{\omega_{22}} \overline{C}_{l_i}^k - \omega_{11} \overline{C}_{l_i}^k + \frac{\omega_{12}}{\omega_{22}} C_{2_i}^k - C_{l_i}^k + \frac{\omega_{12}}{\omega_{22}} \overline{N}_{2_i}^{k+1} + \overline{N}_{l_i}^{k+1};$$

$$a_2^c = \left(\omega_{22} - \omega_{12} \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}} \right), \quad d_2^c = \left(-1 - 2\omega_{22} + 2\omega_{12} \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}} \right), \quad b_2^c = \left(\omega_{22} - \omega_{12} \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}} \right),$$

$$g_2^c = \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}}, \quad f_{2_i}^c = \omega_{12} \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}} \overline{C}_{2_i}^k - \omega_{22} \overline{C}_{2_i}^k + \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}} C_{l_i}^k - C_{2_i}^k + \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}} \overline{N}_{l_i}^{k+1} - \overline{N}_{2_i}^{k+1};$$

$$\omega_{s_1 s_2} = D_{\text{inter}_{s_1 s_2}} \frac{\Delta t}{2(\Delta x)^2}, \quad \overline{C}_{s_{ii}}^k = C_{s_{ii+1}}^k - 2 \cdot C_{s_{ii}}^k + C_{s_{ii-1}}^k, \quad s_1, s_2 = \overline{1, 2}.$$

Формули для обчислення концентрацій в вузлах на $(k+1)$ -му часовому шарі за значеннями концентрацій на k -му шарі, для випадку міжчастинкового простору рівні

$$\left. \begin{aligned} C_{l_i}^{k+1} &= \alpha_{l_i}^c \cdot C_{l_{i+1}}^{k+1} + \beta_{l_i}^c + \gamma_{l_i}^c C_{2_{i+1}}^{k+1} \\ C_{2_i}^{k+1} &= \alpha_{2_i}^c \cdot C_{2_{i+1}}^{k+1} + \beta_{2_i}^c + \gamma_{2_i}^c C_{l_{i+1}}^{k+1} \end{aligned} \right\}, \quad (2.136)$$

де $\alpha_{l_i}^c, \beta_{l_i}^c, \gamma_{l_i}^c, \alpha_{2_i}^c, \beta_{2_i}^c, \gamma_{2_i}^c, i = \overline{1, M}$ - коефіцієнти, значення яких треба визначити.

При $i=1$, значення коефіцієнтів знаходимо використовуючи крайову умов (2.128) задачі

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{l_1}^c &= -\frac{(a_1^c + b_1^c)d_2^c}{d_1^c d_2^c - g_1^c g_2^c} & \beta_{l_1}^c &= \frac{f_{l_1}^c d_2^c - f_{2_1}^c g_1^c}{d_1^c d_2^c - g_1^c g_2^c} & \gamma_{l_1}^c &= \frac{g_1^c (a_2^c + b_2^c)}{d_1^c d_2^c - g_1^c g_2^c} \\ \alpha_{2_2}^c &= -\frac{(a_2^c + b_2^c)d_1^c}{d_2^c d_1^c - g_2^c g_1^c} & \beta_{2_2}^c &= \frac{f_{2_2}^c d_1^c - g_2^c f_{l_2}^c}{d_2^c d_1^c - g_2^c g_1^c} & \gamma_{2_2}^c &= \frac{g_2^c (a_1^c + b_1^c)}{d_2^c d_1^c - g_2^c g_1^c} \end{aligned} \right\}. \quad (2.137)$$

При $1 < i < M$, вирази для обчислення коефіцієнтів рівні

$$\begin{aligned} \alpha_{l_i}^c &= \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{-b_1^c}{a_1^c \alpha_{l_{i-1}}^c + d_1^c}, & \beta_{l_i}^c &= \frac{1}{\varphi} \cdot \left(\frac{f_{l_i}^c - \alpha_{l_{i-1}}^c \beta_{l_{i-1}}^c}{a_1^c \alpha_{l_{i-1}}^c + d_1^c} - \frac{a_1^c \gamma_{l_{i-1}}^c + g_1^c}{a_1^c \alpha_{l_{i-1}}^c + d_1^c} \cdot \frac{f_{2_i}^c - \alpha_{2_{i-1}}^c \beta_{2_{i-1}}^c}{a_2^c \alpha_{2_{i-1}}^c + d_2^c} \right), \\ \gamma_{l_i}^c &= \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{a_1^c \gamma_{l_{i-1}}^c + g_1^c}{a_1^c \alpha_{l_{i-1}}^c + d_1^c} \cdot \frac{b_2^c}{a_2^c \alpha_{2_{i-1}}^c + d_2^c}, & \varphi &= \left(1 - \frac{a_2^c \gamma_{2_{i-1}}^c + g_2^c}{a_2^c \alpha_{2_{i-1}}^c + d_2^c} \cdot \frac{a_1^c \gamma_{l_{i-1}}^c + g_1^c}{a_1^c \alpha_{l_{i-1}}^c + d_1^c} \right); \end{aligned} \quad (2.138)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{2_i}^c &= \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{-b_2^c}{a_2^c \alpha_{2_{i-1}}^c + d_2^c}, & \beta_{2_i}^c &= \frac{1}{\varphi} \cdot \left(\frac{f_{2_i}^c - \alpha_{2_{i-1}}^c \beta_{2_{i-1}}^c}{a_2^c \alpha_{2_{i-1}}^c + d_2^c} - \frac{a_2^c \gamma_{2_{i-1}}^c + g_2^c}{a_2^c \alpha_{2_{i-1}}^c + d_2^c} \cdot \frac{f_{l_i}^c - \alpha_{l_{i-1}}^c \beta_{l_{i-1}}^c}{a_1^c \alpha_{l_{i-1}}^c + d_1^c} \right), \\ \gamma_{2_i}^c &= \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{a_2^c \gamma_{2_{i-1}}^c + g_2^c}{a_2^c \alpha_{2_{i-1}}^c + d_2^c} \cdot \frac{-b_1^c}{a_1^c \alpha_{l_{i-1}}^c + d_1^c}. \end{aligned}$$

Значення концентрацій в $(M-1)$ -му вузлі сітки знаходиться шляхом використання першої крайової умови (2.108)

$$\left. \begin{aligned} C_{l_{M-1}}^{k+1} &= \alpha_{l_{M-1}}^c \cdot K_1 C_1^\infty + \beta_{l_{M-1}}^c + \gamma_{l_{M-1}}^c K_2 C_2^\infty \\ C_{2_{M-1}}^{k+1} &= \alpha_{2_{M-1}}^c \cdot K_2 C_2^\infty + \beta_{2_{M-1}}^c + \gamma_{2_{M-1}}^c K_1 C_1^\infty \end{aligned} \right\}. \quad (2.139)$$

Отже, для випадку процесу двокомпонентної дифузії, при обчисленні значень концентрацій в макропорах каталітичного середовища (просторі між частинками) на $k+1$ часовому шарі за значеннями k -го шару, при прямому ході алгоритму Томаса використовуються формули (2.137)-(2.138), а при зворотного ході – формули (2.139), (2.136).

Значення концентрацій в вузлах нульового шару знаходимо виходячи із початкової умови (2.107)

$$C_{1_i}^0 = 0, \quad C_{2_i}^0 = 0, \quad i = \overline{1, M}. \quad (2.140)$$

Для випадку процесу двокомпонентної дифузії в неоднорідному середовищі, задача (2.110) – (2.117), формули для обчислення значень концентрацій в макропорах каталітичного середовища на $k+1$ часовому шарі за значеннями k -го шару мають вигляд:

$$\left. \begin{aligned} C_{1_{m_i}}^{k+1} &= \alpha_{1_{m_i}}^c \cdot C_{1_{m_i+1}}^{k+1} + \beta_{1_{m_i}}^c + \gamma_{1_{m_i}}^c C_{2_{m_i+1}}^{k+1} \\ C_{2_{m_i}}^{k+1} &= \alpha_{2_{m_i}}^c \cdot C_{2_{m_i+1}}^{k+1} + \beta_{2_{m_i}}^c + \gamma_{2_{m_i}}^c C_{1_{m_i+1}}^{k+1} \end{aligned} \right\}. \quad (2.141)$$

Де значення коефіцієнтів $\alpha_{1_{m_i}}^c$, $\beta_{1_{m_i}}^c$, $\gamma_{1_{m_i}}^c$, $\alpha_{2_{m_i}}^c$, $\beta_{2_{m_i}}^c$, $\gamma_{2_{m_i}}^c$, $i = \overline{1, M}$ знаходимо як:

для $m=1, i=1$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{1_{1_1}}^c &= -\frac{(a_{1_1}^c + b_{1_1}^c)d_{2_1}^c}{d_{1_1}^c d_{2_1}^c - g_{1_1}^c g_{2_1}^c} & \beta_{1_{1_1}}^c &= \frac{f_{1_1}^c d_{2_1}^c - f_{2_1}^c g_{1_1}^c}{d_{1_1}^c d_{2_1}^c - g_{1_1}^c g_{2_1}^c} & \gamma_{1_{1_1}}^c &= \frac{g_{1_1}^c (a_{2_1}^c + b_{2_1}^c)}{d_{1_1}^c d_{2_1}^c - g_{1_1}^c g_{2_1}^c} \\ \alpha_{2_{1_1}}^c &= -\frac{(a_{2_1}^c + b_{2_1}^c)d_{1_1}^c}{d_{2_1}^c d_{1_1}^c - g_{2_1}^c g_{1_1}^c} & \beta_{2_{1_1}}^c &= \frac{f_{2_1}^c d_{1_1}^c - g_{2_1}^c f_{1_1}^c}{d_{2_1}^c d_{1_1}^c - g_{2_1}^c g_{1_1}^c} & \gamma_{2_{1_1}}^c &= \frac{g_{2_1}^c (a_{1_1}^c + b_{1_1}^c)}{d_{2_1}^c d_{1_1}^c - g_{2_1}^c g_{1_1}^c} \end{aligned} \right\}; \quad (2.142)$$

для $1 < m < n, 1 < i < M$,

$$\alpha_{1_{m_i}}^c = \frac{1}{\varphi_m} \frac{-b_{1_m}^c}{a_{1_m}^c \alpha_{1_{m_i-1}}^c + d_{1_m}^c}, \quad \beta_{1_{m_i}}^c = \frac{1}{\varphi_m} \left(\frac{f_{1_{m_i}}^c - \alpha_{1_{m_i-1}}^c \beta_{1_{m_i-1}}^c}{a_{1_m}^c \alpha_{1_{m_i-1}}^c + d_{1_m}^c} - \frac{a_{1_m}^c \gamma_{1_{m_i-1}}^c + g_{1_m}^c}{a_{1_m}^c \alpha_{1_{m_i-1}}^c + d_{1_m}^c} \cdot \frac{f_{2_{m_i}}^c - a_{2_m}^c \beta_{2_{m_i-1}}^c}{a_{2_m}^c \alpha_{2_{m_i-1}}^c + d_{2_m}^c} \right),$$

$$\gamma_{1_{m_i}}^c = \frac{1}{\varphi_m} \frac{a_{1_m}^c \gamma_{1_{m_i-1}}^c + g_{1_m}^c}{a_{1_m}^c \alpha_{1_{m_i-1}}^c + d_{1_m}^c} \cdot \frac{b_{2_m}^c}{a_{2_m}^c \alpha_{2_{m_i-1}}^c + d_{2_m}^c}, \quad \varphi_m = \left(1 - \frac{a_{2_m}^c \gamma_{2_{m_i-1}}^c + g_{2_m}^c}{a_{2_m}^c \alpha_{2_{m_i-1}}^c + d_{2_m}^c} \cdot \frac{a_{1_m}^c \gamma_{1_{m_i-1}}^c + g_{1_m}^c}{a_{1_m}^c \alpha_{1_{m_i-1}}^c + d_{1_m}^c} \right); \quad (2.143)$$

$$\alpha_{2_{m_i}}^c = \frac{1}{\varphi_m} \frac{-b_{2_m}^c}{a_{2_m}^c \alpha_{2_{m_i-1}}^c + d_{2_m}^c}; \quad \beta_{2_{m_i}}^c = \frac{1}{\varphi_m} \left(\frac{f_{2_{m_i}}^c - a_{2_m}^c \beta_{2_{m_i-1}}^c}{a_{2_m}^c \alpha_{2_{m_i-1}}^c + d_{2_m}^c} - \frac{a_{2_m}^c \gamma_{2_{m_i-1}}^c + g_{2_m}^c}{a_{2_m}^c \alpha_{2_{m_i-1}}^c + d_{2_m}^c} \cdot \frac{f_{1_{m_i}}^c - a_{1_m}^c \beta_{1_{m_i-1}}^c}{a_{1_m}^c \alpha_{1_{m_i-1}}^c + d_{1_m}^c} \right),$$

$$\gamma_{2_{m_i}}^c = \frac{1}{\varphi_m} \frac{a_{2_m}^c \gamma_{2_{m_i-1}}^c + g_{2_m}^c}{a_{2_m}^c \alpha_{2_{m_i-1}}^c + d_{2_m}^c} \cdot \frac{-b_{1_m}^c}{a_{1_m}^c \alpha_{1_{m_i-1}}^c + d_{1_m}^c};$$

для $m=n, i=M-1$

$$\left. \begin{aligned} C_{1_{nM-1}}^{k+1} &= \alpha_{1_{nM-1}}^c \cdot C_1^\infty + \beta_{1_{nM-1}}^c + \gamma_{1_{nM-1}}^c C_2^\infty \\ C_{2_{nM-1}}^{k+1} &= \alpha_{2_{nM-1}}^c \cdot C_2^\infty + \beta_{2_{nM-1}}^c + \gamma_{2_{nM-1}}^c C_1^\infty \end{aligned} \right\}. \quad (2.144)$$

Для знаходження значень коефіцієнтів $\alpha_{1_{m_0}}^c, \beta_{1_{m_0}}^c, \alpha_{2_{m_0}}^c, \beta_{2_{m_0}}^c$ (при $1 < m < n+1$) використовуємо умови контакту (2.136) сегментів середовища, які із врахуванням обраної різницевої схеми рівні:

$$C_{s_{mM}}^{k+1} = C_{s_{m+1I}}^{k+1} + \left(C_{s_{m+1I}}^k - C_{s_{mM}}^k \right), \quad s = \overline{1, 2}, \quad (2.145)$$

$$\begin{aligned} C_{s_{m+12}}^{k+1} - C_{s_{m+10}}^{k+1} &= \delta_s C_{s_{mM+1}}^{k+1} - \delta_s C_{s_{mM-1}}^{k+1} + \\ &+ \left(\delta_s C_{s_{mM+1}}^k - \delta_s C_{s_{mM-1}}^k + C_{s_{m+12}}^k - C_{s_{m+10}}^k \right). \end{aligned} \quad (2.146)$$

Запишемо систему рівнянь (2.135) для випадків М-го вузла m-го сегменту, та 1-го вузла (m+1)-го сегменту.

$$\left. \begin{aligned} a_{1_m}^c \cdot C_{1_{mM-1}}^{k+1} + d_{1_m}^c \cdot C_{1_{mM}}^{k+1} + b_{1_m}^c \cdot C_{1_{mM+1}}^{k+1} + g_{1_m}^c \cdot C_{2_{mM}}^{k+1} &= f_{1_{mM}}^c \\ a_{2_m}^c \cdot C_{2_{mM-1}}^{k+1} + d_{2_m}^c \cdot C_{2_{mM}}^{k+1} + b_{2_m}^c \cdot C_{2_{mM+1}}^{k+1} + g_{2_m}^c \cdot C_{1_{mM}}^{k+1} &= f_{2_{mM}}^c \end{aligned} \right\}, \quad (2.147)$$

$$\left. \begin{aligned} a_{1m+1}^c \cdot C_{1m+1_0}^{k+1} + d_{1m+1}^c \cdot C_{1m+1_1}^{k+1} + b_{1m+1}^c \cdot C_{1m+1_2}^{k+1} + g_{1m+1}^c \cdot C_{2m+1_1}^{k+1} &= f_{1m+1_1}^c \\ a_{2m+1}^c \cdot C_{2m+1_0}^{k+1} + d_{2m+1}^c \cdot C_{2m+1_1}^{k+1} + b_{2m+1}^c \cdot C_{2m+1_2}^{k+1} + g_{2m+1}^c \cdot C_{1m+1_1}^{k+1} &= f_{2m+1_1}^c \end{aligned} \right\}. \quad (2.148)$$

Виразивши значення концентрацій C_{1mM-1}^{k+1} і C_{1mM+1}^{k+1} з формул (2.147) і (2.148)

та підставивши їх у другу умову контакту (2.146) отримаємо

$$\begin{aligned} C_{1m+1_0}^{k+1} &= C_{1m+1_2}^{k+1} + \frac{\delta_1}{b_{1m}^c} \left[(a_{1m}^c + b_{1m}^c) \alpha_{1mM-1}^c + d_{1m}^c \right] C_{1mM}^{k+1} + \frac{\delta_1}{b_{1m}^c} \left[(a_{1m}^c + b_{1m}^c) \gamma_{1mM-1}^c + g_{1m}^c \right] C_{2mM}^{k+1} + \\ &+ \frac{a_{1m}^c + b_{1m}^c}{b_{1m}^c} \beta_{1mM-1}^c - \frac{f_{1mM}^c}{b_{1m}^c} - \left(\delta_1 C_{1mM+1}^k - \delta_1 C_{1mM-1}^k + C_{1m+1_2}^k - C_{1m+1_0}^k \right). \end{aligned}$$

Оскільки з першої умови контакту випливає, що

$$C_{1mM}^{k+1} = C_{1m+1_1}^{k+1} + \left(C_{1m+1_1}^k - C_{1mM}^k \right), \quad C_{2mM}^{k+1} = C_{2m+1_1}^{k+1} + \left(C_{2m+1_1}^k - C_{2mM}^k \right),$$

то підставляючи ці вирази у попередню формулу, отримуємо значення концентрації для $C_{1m+1_0}^{k+1}$ виражену через концентрації $C_{1m+1_2}^{k+1}$, $C_{1m+1_1}^{k+1}$ для $(m+1)$ -го

сегменту та коефіцієнти $\alpha_{1m_i}^c$, $\beta_{1m_i}^c$, $\gamma_{1m_i}^c$, $\alpha_{2m_i}^c$, $\beta_{2m_i}^c$, $\gamma_{2m_i}^c$ попереднього сегменту:

$$\begin{aligned} C_{1m+1_0}^{k+1} &= C_{1m+1_2}^{k+1} + \Theta_{11m}^{k+1} C_{1m+1_1}^{k+1} + \Theta_{12m}^{k+1} C_{2m+1_1}^{k+1} + \Psi_{1m}^{k+1} \\ C_{2m+1_0}^{k+1} &= C_{2m+1_2}^{k+1} + \Theta_{22m}^{k+1} C_{2m+1_1}^{k+1} + \Theta_{21m}^{k+1} C_{1m+1_1}^{k+1} + \Psi_{2m}^{k+1}, \end{aligned} \quad (2.149)$$

$$\begin{aligned} \text{де} \quad \Theta_{11m}^k &= \frac{\delta_1}{b_{1m}^c} \left[(a_{1m}^c + b_{1m}^c) \alpha_{1mM-1}^c + d_{1m}^c \right], \quad \Theta_{12m}^{k+1} = \frac{\delta_1}{b_{1m}^c} \left[(a_{1m}^c + b_{1m}^c) \gamma_{1mM-1}^c + g_{1m}^c \right], \\ \Psi_{1m}^{k+1} &= \frac{\delta_1}{b_{1m}^c} \left[(a_{1m}^c + b_{1m}^c) \beta_{1mM-1}^c - f_{1mM}^c \right] + \frac{\delta_1}{b_{1m}^c} \left[(a_{1m}^c + b_{1m}^c) \alpha_{1mM-1}^c + d_{1m}^c \right] \left(C_{1m+1_1}^k - C_{1mM}^k \right) \\ &+ \frac{\delta_1}{b_{1m}^c} \left[(a_{1m}^c + b_{1m}^c) \gamma_{1mM-1}^c + g_{1m}^c \right] \left(C_{2m+1_1}^k - C_{2mM}^k \right) - \left(\delta_1 C_{1mM+1}^k - \delta_1 C_{1mM-1}^k + C_{1m+1_2}^k - C_{1m+1_0}^k \right); \\ \Theta_{22m}^k &= \frac{\delta_2}{b_{2m}^c} \left[(a_{2m}^c + b_{2m}^c) \alpha_{2mM-1}^c + d_{2m}^c \right]; \quad \Theta_{21m}^{k+1} = \frac{\delta_2}{b_{2m}^c} \left[(a_{2m}^c + b_{2m}^c) \gamma_{2mM-1}^c + g_{2m}^c \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{2_m}^{k+1} = & \frac{\delta_2}{b_{2_m}^c} \left[(a_{2_m}^c + b_{2_m}^c) \beta_{2_{mM-1}}^c - f_{2_{mM}}^c \right] + \frac{\delta_2}{b_{2_m}^c} \left[(a_{2_m}^c + b_{2_m}^c) \alpha_{2_{mM-1}}^c + d_{2_m}^c \right] (C_{2_{m+1}I_1}^k - C_{2_{mM}}^k) \\ & + \frac{\delta_2}{b_{2_m}^c} \left[(a_{2_m}^c + b_{2_m}^c) \gamma_{2_{mM-1}}^c + g_{2_m}^c \right] (C_{1_{m+1}I_1}^k - C_{1_{mM}}^k) - (\delta_2 C_{2_{mM+1}}^k - \delta_2 C_{2_{mM-1}}^k + C_{2_{m+1}I_2}^k - C_{2_{m+1}I_0}^k). \end{aligned}$$

Підставляючи отримані вирази (2.149) у формули (2.148) отримаємо

$$\begin{aligned} C_{1_{m+1}I_1}^{k+1} = & -\frac{a_{1_{m+1}}^c + b_{1_{m+1}}^c}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c} C_{1_{m+1}I_2}^{k+1} + \frac{f_{1_{m+1}I_1}^c - a_{1_{m+1}}^c \Psi_{1_m}^{k+1}}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c} - \frac{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{12_m}^{k+1} + g_{1_{m+1}}^c}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c} C_{2_{m+1}I_1}^{k+1}, \\ C_{2_{m+1}I_1}^{k+1} = & -\frac{a_{2_{m+1}}^c + b_{2_{m+1}}^c}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c} C_{2_{m+1}I_2}^{k+1} + \frac{f_{2_{m+1}I_1}^c - a_{2_{m+1}}^c \Psi_{2_m}^{k+1}}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c} - \frac{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{21_m}^{k+1} + g_{2_{m+1}}^c}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c} C_{1_{m+1}I_1}^{k+1}. \end{aligned} \quad (2.150)$$

Виражаючи в формулах (2.150) значення $C_{s_{m+1}I_1}^{k+1}$ через $C_{s_{m+1}I_2}^{k+1}$ ($s = \overline{1,2}$), шляхом підстановки рівнянь одне в інше, отримуємо структури коефіцієнтів $(m+1)$ -го сегменту $\alpha_{s_{m+1}I_1}^c$, $\beta_{s_{m+1}I_1}^c$, $\gamma_{s_{m+1}I_1}^c$ виражені через значення коефіцієнтів попереднього сегменту неоднорідного середовища.

$$\begin{aligned} \alpha_{1_{m+1}I_1}^c = & -\frac{1}{\chi_m} \frac{a_{1_{m+1}}^c + b_{1_{m+1}}^c}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c}, \quad \beta_{1_{m+1}I_1}^c = \frac{1}{\chi_m} \left(\frac{f_{1_{m+1}I_1}^c - a_{1_{m+1}}^c \Psi_{1_m}^{k+1}}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c} - \frac{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{12_m}^{k+1} + g_{1_{m+1}}^c}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c} \frac{f_{2_{m+1}I_1}^c - a_{2_{m+1}}^c \Psi_{2_m}^{k+1}}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c} \right), \\ \gamma_{1_{m+1}I_1}^c = & \frac{1}{\chi_m} \frac{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{12_m}^{k+1} + g_{1_{m+1}}^c}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c} \frac{a_{2_{m+1}}^c + b_{2_{m+1}}^c}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c}, \quad \chi_m = \left(1 - \frac{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{21_m}^{k+1} + g_{2_{m+1}}^c}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c} \frac{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{12_m}^{k+1} + g_{1_{m+1}}^c}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c} \right). \end{aligned} \quad (2.151)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{2_{m+1}I_1}^c = & -\frac{1}{\chi_m} \frac{a_{2_{m+1}}^c + b_{2_{m+1}}^c}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c}, \quad \beta_{2_{m+1}I_1}^c = \frac{1}{\chi_m} \left(\frac{f_{2_{m+1}I_1}^c - a_{2_{m+1}}^c \Psi_{2_m}^{k+1}}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c} - \frac{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{21_m}^{k+1} + g_{2_{m+1}}^c}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c} \frac{f_{1_{m+1}I_1}^c - a_{1_{m+1}}^c \Psi_{1_m}^{k+1}}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c} \right), \\ \gamma_{2_{m+1}I_1}^c = & \frac{1}{\chi_m} \frac{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{21_m}^{k+1} + g_{2_{m+1}}^c}{a_{2_{m+1}}^c \Theta_{22_m}^{k+1} + d_{2_{m+1}}^c} \frac{a_{1_{m+1}}^c + b_{2_{m+1}}^c}{a_{1_{m+1}}^c \Theta_{11_m}^{k+1} + d_{1_{m+1}}^c}. \end{aligned}$$

Отже при обчисленні значень концентрацій в міжчастинковому просторі у випадку двокомпонентного адсорбційного масопереносу в неоднорідному середовища для вузлів $k+1$ часового шару, застосовуємо алгоритм Томаса одночасно до систем рівнянь усіх n сегментів, при чому при прямому ході використовуємо формулами (2.142), (2.143), (2.151), а при зворотного ході – формули (2.144), (2.141), (2.145).

Значення концентрацій вузлів нульового шару:

$$C_{1m_i}^0 = 0, \quad C_{2m_i}^0 = 0, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad i = \overline{1, M}. \quad (2.152)$$

2.4.3 Комп'ютерне моделювання профілів концентрацій для процесу двокомпонентного адсорбційного масопереносу

Використовуючи отримані чисельні розв'язки задачі проведено моделювання перебігу процесу дифузії двох речовин в часі в залежності від різних характеристик середовища, в тому числі і значень коефіцієнтів дифузії для дифундуючих компонентів, які саме і визначають динаміку процесу.

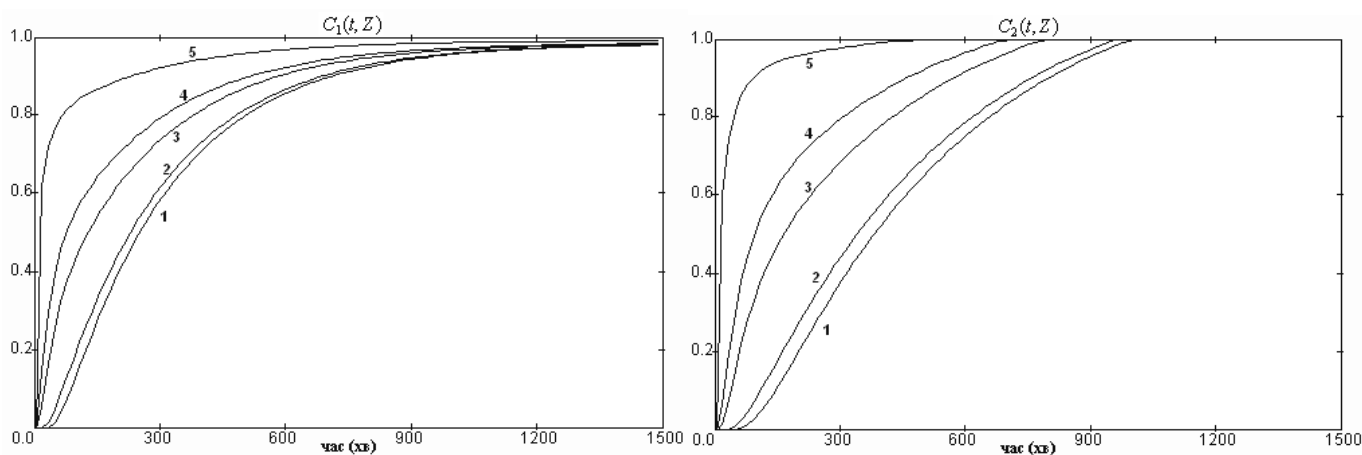
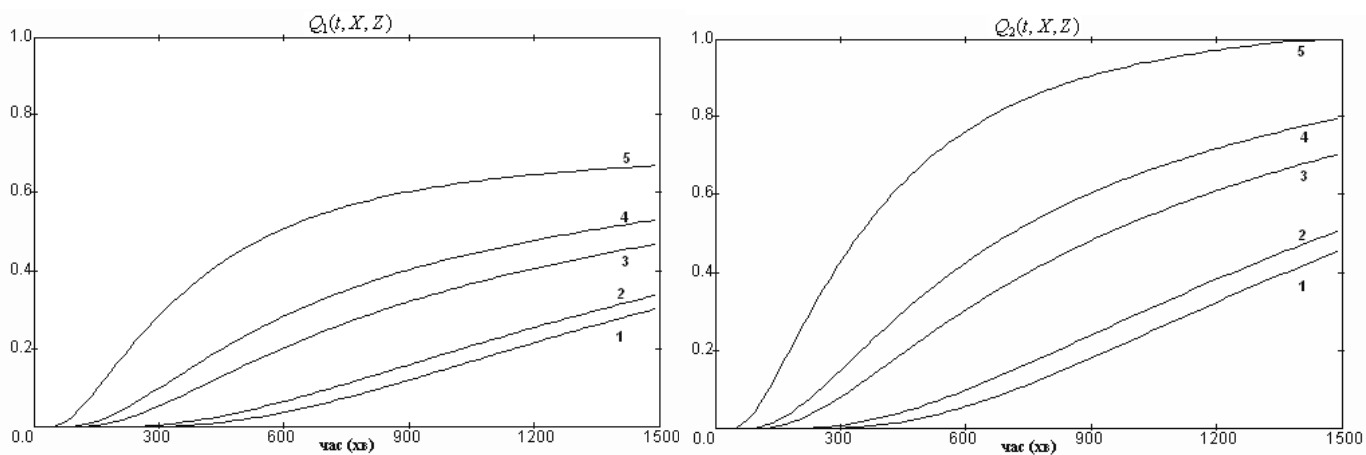
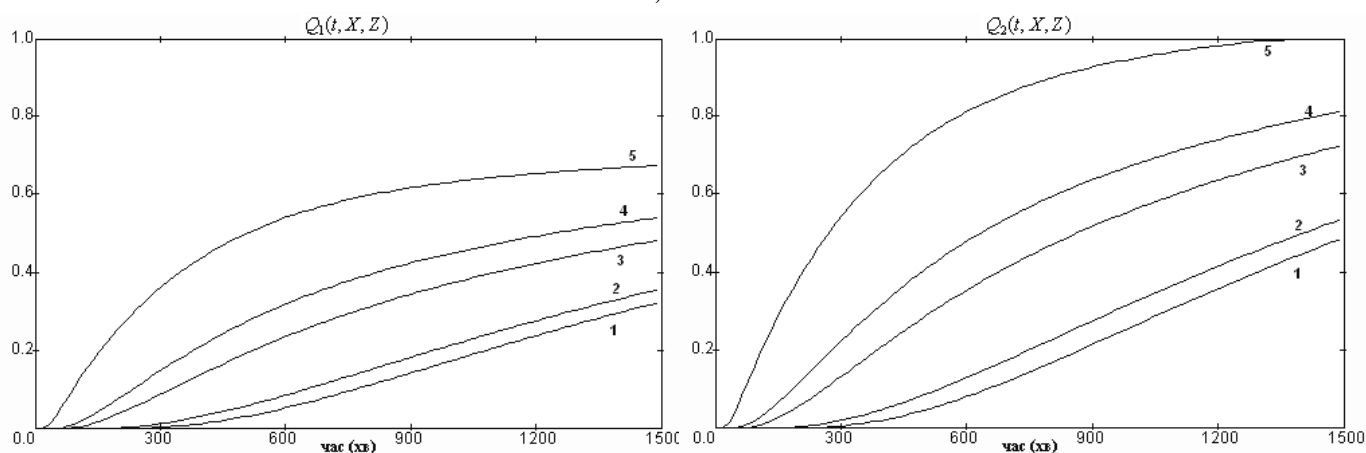


Рис. 2.21. Профілі залежності безрозмірних концентрацій в міжчастинковому просторі $C_1(t, z)$ і $C_2(t, z)$ від часу t , [хв.]

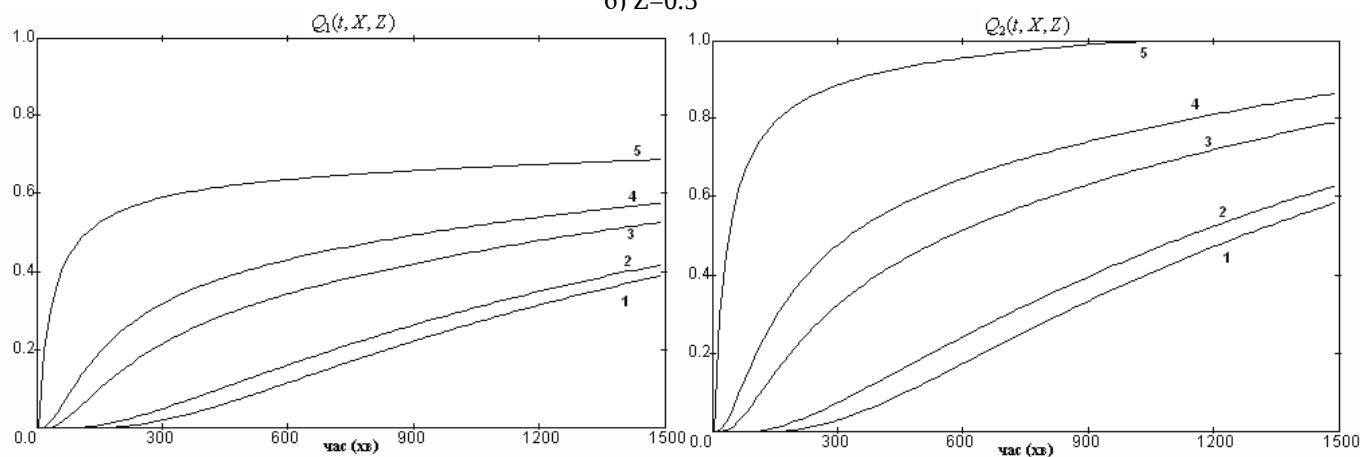
1) $Z=0.05$; 2) $Z=0.3$; 3) $Z=0.6$; 4) $Z=0.75$; 5) $Z=0.95$



а) $Z=0.1$



б) $Z=0.5$



в) $Z=1.0$

Рис.2.22. Профілі залежності безрозмірних концентрацій

в часинці $Q_1(t, x, z)$ і $Q_2(t, x, z)$ від часу $t, [\text{хв.}]$

1) $X=0.05$; 2) $X=0.3$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.75$; 5) $X=0.95$

Представлено три характерних випадки співвідношення коефіцієнтів дифузії речовин, що приймаються участь у процесі двокомпонентного масопереносу: коефіцієнти дифузії для дифундуючих речовин є величинами одного порядку,

коли коефіцієнти дифузії для першої речовини на порядок менше ніж для другої, і коли коефіцієнти дифузії для першого речовини на порядок більше ніж для другої. Решта параметрів для усіх наведених випадків залишалися незмінними.

Для першого випадку, коли коефіцієнти дифузії є величинами одного порядку, модельні профілі зміни концентрації у міжчастинковому просторі $C_1(t, z)$ і $C_2(t, z)$ у часі мають вигляд представлений на рис. 2.21, з якого видно, що динаміку зміни значень концентрації в частинці для різних положень частинки у цеоліті. Як видно з рисунка, для $Z = 0.95$ (частинка знаходиться у верхніх шарах середовища) концентрація зростає більш стрімко і майже відразу досягає стану насиченості. Із зменшенням значення Z (рухом у глиб пласту середовища) профілі концентрації стають більш пологими, але з часом також наближаються до положення рівноваги.

На рис.2.22 представлені профілі концентрації в частинках пористого середовища, що дозволяє прослідкувати їх зміну в часі залежно від значення координати радіусу частинки X та положення частинки в середовищі. Як видно з рисунків, найменше значення концентрації в частинці спостерігається у її центру, і при русі від центру до зовнішньої поверхні - значення концентрації збільшується, при цьому збільшення не пропорційні між собою. Для значення $X = 1$ (зовнішня поверхня частинки) значення концентрації максимальне і дорівнює значенню концентрації в междучастинковому просторі для того ж значення Z (відповідно до крайового умові). Більш стрімка динаміка зростання значення концентрацій у частинці для другої компоненті процесу двокомпонентної дифузії визначається більшим значення її коефіцієнта дифузії.

Для другого випадок, коли значення коефіцієнтів дифузії для першої компоненти процесу набагато менше ніж для другої (присутньої речовини профілі концентрацій у просторі між частками набувають вигляду, наведеного рис. 2.23.

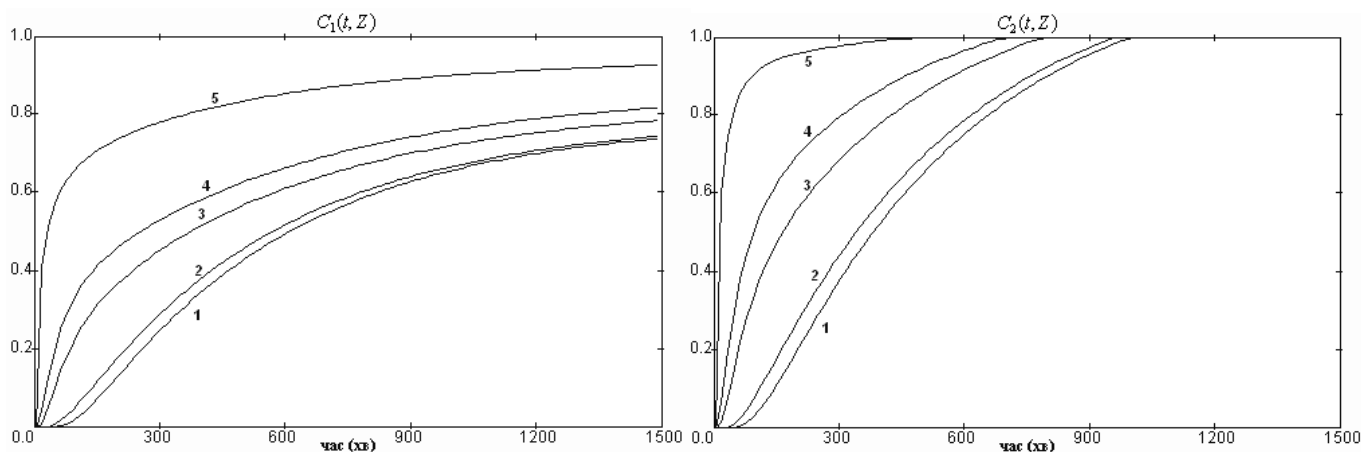


Рис. 2.23. Профілі залежності безрозмірних концентрацій в міжчастинковому просторі $C_1(t, z)$ і $C_2(t, z)$ від часу t , [хв.]

1) $Z=0.05$; 2) $Z=0.3$; 3) $Z=0.6$; 4) $Z=0.75$; 5) – $Z=0.95$

Як спостерігаємо на рис. 2.23, концентрація другої речовини, з більшим значеннями коефіцієнтів, стрімко збільшується і досягає положення насиченості для всіх шар цеоліту, практично одночасно. У той же час, концентрація першої компоненти, за винятком верхнього шару, який знаходиться безпосередньо у джерела, збільшуватися плавно і так і не досягає максимального значення (положення насиченості).

Для цього ж випадку, зміна концентрації у частці від часу показані на рис. 2.23. Як і для міжчастинкового простору, динаміка зростання концентрації для другої компоненти набагато більша і у частинці, значення приведеної концентрації за вказаний час становить більше 0.5. У той же час, зростання концентрації в частинках для першої компоненти практично набуває лінійної характеру і є незначним. За той же період часу, значення приведеної концентрації в частці не перевищує 0.2 (за виключення поверхні частинки).

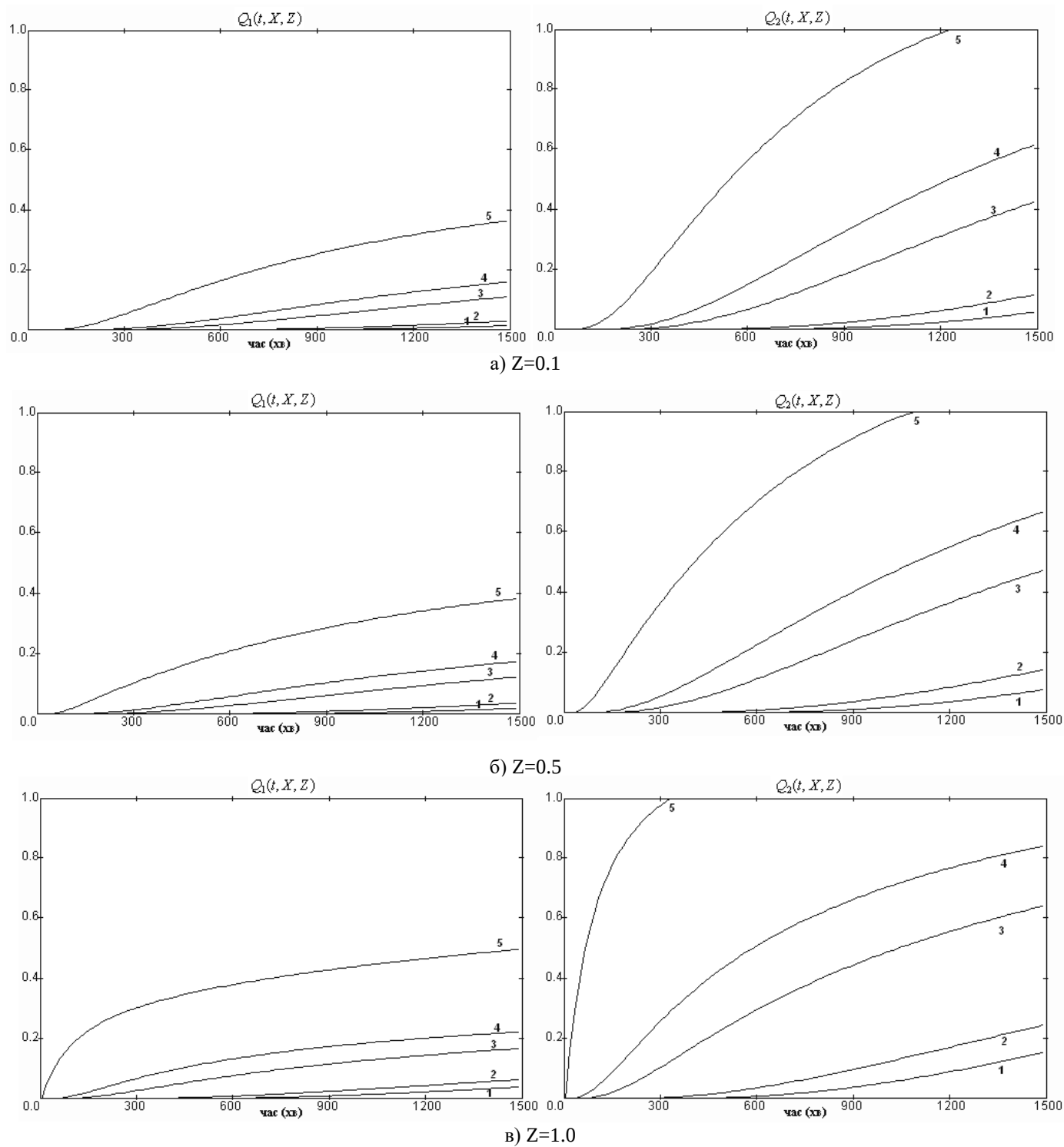


Рис.2.24. Профілі залежності безрозмірних концентрацій в часинці $Q_1(t, x, z)$ і $Q_2(t, x, z)$ від часу $t, [\text{хв.}]$ для різних значень безрозмірного радіусу частинки X

1) $X=0.05$; 2) $X=0.3$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.75$; 5) $X=0.95$

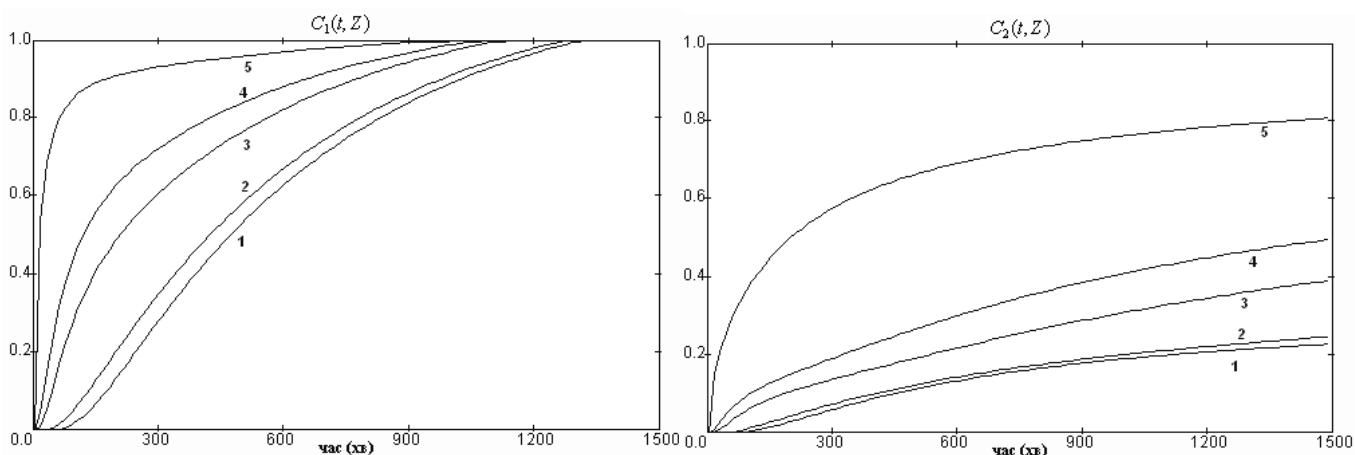


Рис. 2.25. Профілі залежності безрозмірних концентрацій в міжчастинковому просторі $C_1(t, z)$ і $C_2(t, z)$ від часу $t, [\text{хв.}]$ для різних Z
 1) $Z=0.05$; 2) $Z=0.3$; 3) $Z=0.6$; 4) $Z=0.75$; 5) $Z=0.95$

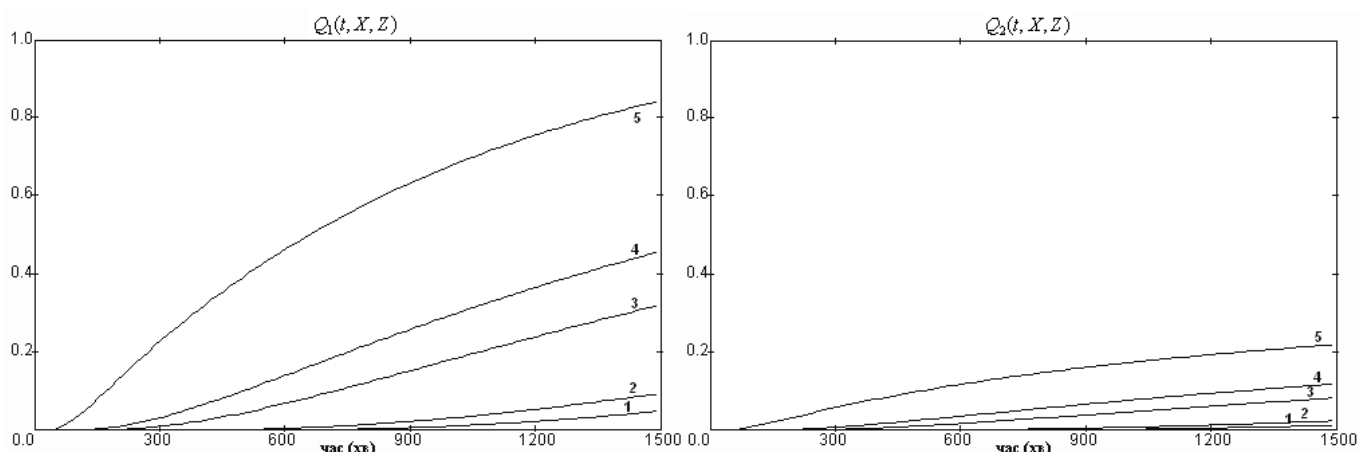


Рис.2.26. Профілі залежності безрозмірних концентрацій в часинці $Q_1(t, x, z)$ і $Q_2(t, x, z)$ від часу $t, [\text{хв.}]$ для різних значень безрозмірного радіусу частинки X
 1) $X=0.05$; 2) $X=0.3$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.75$; 5) $X=0.95$

Коли ж значення коефіцієнтів дифузії для першої компоненти процесу на багато більше, ніж для другої, модельні профілі концентрації в просторі між частками і концентрації в частинках мають форму зображено на рис. 2.25 – 2.26. У цьому випадку, для міжчастинкового простору, значення концентрації для першої компоненти (рис.2.25) зростає більш стрімко і швидше досягає стану насиченості, в той же час, концентрація другої компоненти має більш плавний

характер. Подібна картина спостерігається і для концентрація в частинці (рис.2.26).

2.5. Ідентифікація параметрів компетитивної дифузії в неоднорідному середовищі частинок нанопористої структури з використанням градієнтних методів

2.5.1 Проблема розв'язання задачі ідентифікації

Задача ідентифікації коефіцієнтів дифузії в мікро- і нанопорах *intracrystallite space* і макропорах *intercrystallite space* ($D_{intra_s_m}$ і $D_{inter_s_m}$) каталітичних середовищ є складною проблемою, що супроводжується певними труднощами отримання коректної фізико-математичної постановки та побудови єдиного аналітичного розв'язок в силу впливу сукупності різних факторів (складності врахування всього комплексу параметрів і фізичних ефектів, неповноти експериментальних даних, похибок їх вимірювань та ін.). Згідно принципу регуляризації А.Н. Тихонова, розвиненого Ж.-Л. Ліонсом [54], І.В. Сергієнко та В.С. Дейнекою [12, 35], подібні завдання ідентифікації вимагають регуляризації - уточнення розв'язку за результатами експериментальних спостережень на кожному етапі. Це призводить до покрокової мінімізації похибки між модельними і експериментальними значеннями шуканих фізичних параметрів.

Пропонований підхід є узагальненням підходів до ідентифікації описаних в [5-10] і дозволяє зменшити число ітерацій на 2-3 порядки для кожного циклу регуляризації і ефективно використовувати його і для більш складних систем компетитивної дифузії і адсорбції для одночасного відновлення трьох і більше параметрів у вигляді залежності від часу і просторових координат.

Передбачається, що коефіцієнти компетитивної дифузії в міжкристалітному просторі *intercrystallite space* D_{inter_s} і внутрікристалітному просторі *intracrystallite space*, D_{intra_s} ($s = 1$ - відповідає *benzene* і $s = 2$ відповідає *hexane*) є невідомими функціями. Математична модель, що описує кінетику дифузії газів розглянутої нанопористої системи з урахуванням зазначених фізичних факторів може бути описана, як наступна початково-крайова задача.

На областях $\Omega_{m_r} = (0, T) \times \Omega_m$, $(\Omega_m = (L_{m-1}, L_m), m = \overline{1, N+1}, L_0 = 0 < L_1 < \dots < L_{N+1} = 1)$ концентрації $C_{sm}(t, Z)$, $Q_{sm}(t, X, Z)$ задовільняють системі рівнянь в частинних похідних

$$\frac{\partial C_{sm}(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{inter_{sm}}}{l^2} \frac{\partial^2 C_{sm}}{\partial Z^2} - e_{inter_m} K_{sm} \frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} \left(\frac{\partial Q_{sm}}{\partial X} \right)_{X=1}, \quad (2.153)$$

$$\frac{\partial Q_{sm}(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} \frac{\partial^2 Q_{sm}}{\partial X^2}. \quad (2.154)$$

Початкові умови

$$C_{sm}(t=0, Z) = 0; \quad Q_{sm}(t=0, X, Z) = 0; \quad X \in (0, 1), \quad Z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, N+1}, \quad (2.155)$$

крайові та інтерфейсні умови для концентрацій С

$$C_{s_1}(t, L_1) = 1, \quad \frac{\partial C_{s_1}}{\partial Z}(t, Z=0) = 0, \quad t \in (0, T); \quad (2.156)$$

$$[C_{sm}(t, Z) - C_{sm}(t, Z)]_{Z=L_m} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} [D_{inter_{sm-1}} C_{sm-1}(t, Z) - D_{inter_{sm}} C_{sm}(t, Z)]_{Z=L_m} = 0, \quad m = \overline{1, N}, \quad t \in (0, T). \quad (2.157)$$

Крайові умови в кожній точці $(Z, t) \in \Omega_m$, $m = \overline{1, N+1}$ для концентрації Q по радіусу частинки X :

$$\frac{\partial}{\partial X} Q_{sm}(t, X=0, Z) = 0 \quad (\text{умова симетрії}),$$

$$Q_{sm}(t, X=1, Z) = C_{sm}(t, Z) \quad (\text{умова рівноваги}), \quad t \in (0, T), \quad Z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, N+1}; \quad (2.158)$$

Рівняння (2.153) описує масоперенос в intercrystallite space, рівняння (2.154) - дифузію речовин в intracrystallite space мікро- і нанопор сферичних кристалітів радіусом з центром в точці, $Z \in \Omega_m$, $m = \overline{1, N+1}$.

На поверхнях експериментальних NMR-спостережень відомі наступні сумарні розподілу мас

$$[C_{sm}(t, Z) + \bar{Q}_{sm}(t, Z)]_{\gamma_m} = M_{sm}(t, Z)_{\gamma_m}, \quad s = \overline{1, 2}; \quad \gamma_m \in \Omega_m, \quad \gamma_m = L_m - L_{m-1}, \quad t \in (0, T). \quad (2.159)$$

Вибір функціоналу нев'язки. Функціонал нев'язки, що мінімізує відхилення модельного розв'язку від значень експерименту на $\gamma_m \in \Omega_m$ запишеться у вигляді

$$J_s(D_{inter_{s_m}}, D_{intra_{s_m}}) = \frac{1}{2} \int_0^T \left[C_{s_m}(\tau, Z, D_{inter_{s_m}}, D_{intra_{s_m}}) + \bar{Q}_{s_m}(\tau, Z, D_{inter_{s_m}}, D_{intra_{s_m}}) - M_{s_m}(t, Z) \right]_{\gamma_m}^2 d\tau, \gamma_m \in \Omega_m, m = \overline{1, N+1}, \quad (2.160)$$

В результаті отримана задача ідентифікації коефіцієнтів дифузії (2.153) - (2.159), що полягає в знаходженні невідомих функцій $D_{intra_s} \in \Omega_T, D_{inter_s} \in \Omega_T$ ($D_{intra_s} > 0, D_{inter_s} > 0, s = \overline{1, 2}$), де адсорбовані маси $C_{s_m}(t, Z) + \bar{Q}_{s_m}(t, Z)$ задовольняють умовам (7) для кожної поверхні спостереження $\gamma_m \subset \Omega_m$ для кожного m-ого сегмента нанопористого каталітичного середовища [5, 7, 12].

$$\text{Тут } Z = \frac{z}{\ell}, \quad X = \frac{r}{R}, \quad C = \frac{c}{c_\infty}, \quad Q = \frac{q}{q_\infty};$$

$$e_{inter_m} = \frac{\varepsilon_{inter_m} C_{sm}}{\varepsilon_{inter_m} C_{sm} + (1 - \varepsilon_{inter_m}) q_{sm}} \approx \frac{\varepsilon_{inter_m}}{(1 - \varepsilon_{inter_m}) K_{sm}}; \quad e_{intra_m} = 1 - e_{inter_m}, K_{sm} = \frac{q_{sm\infty}}{c_{sm\infty}},$$

$$\bar{Q}_s(t, Z) = \int_0^1 Q_s(t, X, Z) dX \quad - \text{ усереднена по радіусу частинки для s-ой,}$$

адсорбованих компоненти ($s = \overline{1, 2}$) в мікропорах частинки; $M_s(t, Z)|_{\gamma_m}$ - вектор експериментальних даних (розподіл абсорбованої маси в макро- і мікропорах) на поверхні спостереження $\gamma_m \subset \Omega_m$ (результати RMN-аналізу [6]), c_s, q_s - концентрації адсорбату в макро- і мікропорах для s-ої компоненти, (molecule / cm³); D_{intra_s}, D_{inter_s} - Коефіцієнти дифузії в макро- і мікропорах (m²/s); K_s - константа адсорбційної рівноваги, ε_{inter} - пористість; e_{inter} - коефіцієнт пористості; R - радіус частинки (m); ℓ - товщина робочої області (нанопористого шару) (m).

Постановка задачі в функціях C і N. Підставляючи $N = XQ$ в рівняння задачі (2.153) - (2.159) отримуємо

$$\frac{\partial C_{s_m}(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{inter_{s_m}}}{l^2} \frac{\partial^2 C_{s_m}}{\partial Z^2} - e_{inter_m} K_{s_m} \frac{D_{intra_{s_m}}}{R^2} \left(\frac{1}{X} \frac{\partial N_{s_m}}{\partial X} - \frac{1}{X^2} N_{s_m} \right)_{X=1}, \quad (2.161)$$

$$\frac{\partial N_{s_m}(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{intra_{s_m}}}{R^2} \frac{\partial^2 N_{s_m}}{\partial X^2} \quad (2.162)$$

з початковими умовами

$$C_{s_m}(t=0, Z) = 0; \quad N_{s_m}(t=0, X, Z) = 0; \quad X \in (0, 1), \quad Z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, N+1} \quad (2.163)$$

крайовими і інтерфейсними умовами для координати Z (4) і радіуса X :

$$N_{s_m}(t, X=0, Z) = 0, \quad N_{s_m}(t, X=1, Z) = C_{s_m}(t, Z), \quad t \in (0, T), \quad Z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, N+1}; \quad (2.164)$$

і додатковими умовами (слідами спостереження).

Розв'язок крайової задачі ідентифікації (2.153) - (2.159) зводиться до задачі оптимізації функціоналу нев'язки між модельним розв'язком і експериментальними даними, поступово удосконалюючи його за допомогою особливої процедури регуляризації з використанням високоефективних і швидкісних градієнтних методів ідентифікації. Градієнтні методи в задачах ідентифікації на основі середньоквадратичного функціоналу нев'язки Лагранжа (цілі, помилки, і т.д.) знайшли практичне застосування в роботах [6-10, 23].

Пропонований алгоритм розв'язання задачі ідентифікації є розвитком підходів описаних в роботах [5-10] і є покроковим уточненням (регуляризацією) шуканого розв'язок за допомогою мінімізації функціонала нев'язки (8). Використовуючи градієнтний метод мінімізації похибки для ідентифікації розподілів коефіцієнтів компетитивної дифузії в мікро - і нанопорах intracrystallite space (макрорівень) і макропорах intercrystallite space (макрорівень) як функцій від часу для s-ої дифундованої компоненти ($s = 1$ -benzene and $s = 2$ - hexane), отримаємо регуляризацийні вирази для $n + 1$ -го кроку ідентифікації:

$$D_{\text{int}ra_{s_m}}^{n+1}(t) = D_{\text{int}ra_{s_m}}^n(t) - \nabla J_{D_{\text{int}ra_{s_m}}}^n(t) \frac{\left[C_{s_m} \left(D_{\text{int}er_{s_m}}^n, D_{\text{int}ra_{s_m}}^n; t, \gamma_m \right) + \left(\frac{1}{X} \right)_{X=\frac{1}{2}} N_{s_m} \left(D_{\text{int}er_{s_m}}^n, D_{\text{int}ra_{s_m}}^n; t, \frac{1}{2}, \gamma_m \right) - M_{s_m}(t) \right]^2}{\left\| \nabla J_{D_{\text{int}ra_{s_m}}}^n(t) \right\|^2 + \left\| \nabla J_{D_{\text{int}er_{s_m}}}^n(t) \right\|^2}, \quad t \in (0, T) \quad (2.165)$$

$$D_{\text{int}er_{s_m}}^{n+1}(t) = D_{\text{int}er_{s_m}}^n(t) - \nabla J_{D_{\text{int}er_{s_m}}}^n(t) \frac{\left[C_{s_m} \left(D_{\text{int}er_{s_m}}^n, D_{\text{int}ra_{s_m}}^n; t, \gamma_m \right) + \left(\frac{1}{X} \right)_{X=\frac{1}{2}} N_{s_m} \left(D_{\text{int}er_{s_m}}^n, D_{\text{int}ra_{s_m}}^n; t, \frac{1}{2}, \gamma_m \right) - M_{s_m}(t) \right]^2}{\left\| \nabla J_{D_{\text{int}ra_{s_m}}}^n(t) \right\|^2 + \left\| \nabla J_{D_{\text{int}er_{s_m}}}^n(t) \right\|^2}, \quad t \in (0, T) \quad (2.166)$$

де

$J_s(D_{\text{int}er_{s_m}}, D_{\text{int}ra_{s_m}})$ - модифікований функціонал нев'язки на поверхні $\gamma_m \in \Omega_m$:

$$J_s(D_{\text{int}er_{s_m}}, D_{\text{int}ra_{s_m}}) = \frac{1}{2} \int_0^T \left[C_{s_m} \left(\tau, Z, D_{\text{int}er_{s_m}}, D_{\text{int}ra_{s_m}} \right) + \left(\frac{1}{X} \right)_{X=\frac{1}{2}} N_{s_m} \left(\tau, Z, D_{\text{int}er_{s_m}}, \frac{1}{2}, D_{\text{int}ra_{s_m}} \right) - M_{s_m}(\tau) \right]^2 d\tau, \quad (2.167)$$

$\gamma_m \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, N+1},$

$\nabla J_{D_{\text{int } ra_{s_m}}}^n(t)$, $\nabla J_{D_{\text{int } er_{s_m}}}^n(t)$ - компоненти градієнта функціоналу невязки $J(D_{\text{inter}_{s_m}}, D_{\text{intra}_{s_m}})$ по функціях $D_{\text{intra}_{s_m}} \in \Omega_T$, $D_{\text{inter}_{s_m}} \in \Omega_T$.

$$\left\| \nabla J_{D_{\text{int } ra_{s_m}}}^n(t) \right\|^2 = \int_0^T \left[\nabla J_{D_{\text{int } ra_{s_m}}}^n(t) \right]^2 dt, \quad \left\| \nabla J_{D_{\text{int } er_{s_m}}}^n(t) \right\|^2 = \int_0^T \left[\nabla J_{D_{\text{int } er_{s_m}}}^n(t) \right]^2 dt -$$

квадрати норм компонентів градієнта функціоналу невязки.

2.5.2 Постановка прямої задачі ідентифікації

Точний аналітичний розв'язок прямої задачі (2.153) - (2.158) (для моделювання концентрацій без урахування умови (2.159), в допущенні що відомі коефіцієнти $D_{\text{int } ra_{s_m}}$, $D_{\text{int } er_{s_m}}$) побудовано з використанням операційного методу Гевісайда [17].

Для того щоб мати можливість ідентифікувати параметри компетитивної дифузії (коефіцієнти дифузії $D_{\text{int } ra_{s_m}}$, $D_{\text{int } er_{s_m}}$) як функції від часу, використовуючи базу експериментальних даних пошарового NMR-сканування, задачу (2.153) - (2.158) трансформується у вигляді системи $N+1$ - крайових задач ідентифікації $D_{\text{int } ra_{s_m}}$, $D_{\text{int } er_{s_m}}$ в кожній точці Z для кожного фрагмента Ω_m , $m = \overline{1, N+1}$ [5, 23]:

$$\frac{\partial C_{s_m}(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{\text{int } er_{s_m}}}{l^2} \frac{\partial^2 C_{s_m}}{\partial Z^2} - e_{\text{inter}_m} K_{s_m} \frac{D_{\text{int } ra_{s_m}}}{R^2} \left(\frac{1}{X} \frac{\partial N_{s_m}}{\partial X} - \frac{1}{X^2} N_{s_m} \right)_{X=1}, \quad (2.168)$$

$$\frac{\partial N_{s_m}(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{\text{int } ra_{s_m}}}{R^2} \frac{\partial^2 N_{s_m}}{\partial X^2}, \quad s = \overline{1, 2}, \quad m = \overline{N+1, 1}, \quad (2.169)$$

с початковими умовами

$$C_{s_m}(t=0, Z)=0; \quad N_{s_m}(t=0, X, Z)=0; \quad X \in (0, 1), \quad Z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, N+1}, \quad (2.170)$$

Крайовими умовами для кожного m -го шару

$$C_{s_m}(t, Z=L_m)=\theta_{s_m}, \quad C_{s_{m-1}}(t, Z=L_{m-1})=\theta_{s_{m-1}}; \quad s = \overline{1, 2}, \quad m = \overline{N+1, 2}, \quad \theta_{s_{N+1}}=1, \quad (2.171)$$

$$C_{s_1}(t, L_1)=\theta_{s_1}, \quad \frac{\partial C_{s_1}}{\partial Z}(t, Z=0)=0, \quad (2.172)$$

Крайовими умовами для окремої частинки

$$N_{s_m}(t, X=0, Z)=0, \quad N_{s_m}(t, X=1, Z)=C_{s_m}(t, Z). \quad Z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, N+1}. \quad (2.173)$$

где $\Delta = L_m - L_{m-1}$, $m = \overline{1, N+1}$, θ_m - експериментальний слід $C_{s_m}(t)$ між сегментами, $\Delta\theta_m = \theta_m - \theta_{m-1}$, $m = \overline{1, N+1}$.

2.5.3 Аналітичний розв'язок прямої задачі ідентифікації

Для знаходження аналітичного розв'язку C_{sm} і N_{sm} прямої задачі (2.168) - (2.173) використовується операційний метод Гевісайда [22]:

$$C_{sm}(t, Z) = 1 + \frac{2\pi}{\Delta L} \frac{R^2}{D_{intra_{sm}}} \frac{D_{inter_{sm}}}{\Delta L^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{D_{intra_{sm}} \beta_{kn_m}^2}{R^2} t\right) \frac{n \left(\theta_{sm} \sin\left[\frac{n\pi}{\Delta L}(Z - L_{m-1})\right] + \theta_{sm-1} \sin\left[\frac{n\pi}{\Delta L}(L_m - Z)\right] \right)}{(-1)^n \beta_{kn_m}^2 \left(\frac{3}{e_{inter_m}} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn_m})} - \frac{ctg(\beta_{kn_m})}{\beta_{kn_m}} \right) + 2 \right)},$$

$$C_{s_l}(t, Z) = 1 + 2\pi \left(\frac{R}{l} \right)^2 \frac{D_{inter_{s_l}}}{D_{intra_{s_l}}} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2n-1) \cos\left(\frac{2n-1}{2} \pi Z\right) \exp\left(-\frac{D_{intra_{s_l}} \beta_{kn_l}^2}{R^2} t\right)}{(-1)^n \beta_{kn_l}^2 \left[\frac{3}{e_{inter_l}} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn_l})} - \frac{cot(\beta_{kn_l})}{\beta_{kn_l}} \right) + 2 \right]}. \quad (2.174)$$

$$N_{sm}(t, X, Z) = 1 + \frac{2\pi}{\Delta L} \frac{R^2}{D_{intra_{sm}}} \frac{D_{inter_{sm}}}{\Delta L^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{D_{intra_{sm}} \beta_{kn_m}^2}{R^2} t\right) \frac{n \cdot \sin(\beta_{kn_m} X) \left(\theta_{sm} \sin\left[\frac{n\pi}{\Delta L}(Z - L_{m-1})\right] + \theta_{sm-1} \sin\left[\frac{n\pi}{\Delta L}(L_m - Z)\right] \right)}{(-1)^n \beta_{kn_m}^2 \sin(\beta_{kn_m}) \left(\frac{3}{e_{inter_m}} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn_m})} - \frac{cot(\beta_{kn_m})}{\beta_{kn_m}} \right) + 2 \right)},$$

$$m = \overline{2, N+1},$$

$$N_{s_l}(t, Z) = 1 + 2\pi \left(\frac{R}{l} \right)^2 \frac{D_{inter_{s_l}}}{D_{intra_{s_l}}} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2n-1) \sin(\beta_{kn_l} X) \cos\left(\frac{2n-1}{2} \pi Z\right) \exp\left(-\frac{D_{intra_{s_l}} \beta_{kn_l}^2}{R^2} t\right)}{(-1)^n \beta_{kn_l}^2 \sin(\beta_{kn_l}) \left[\frac{3}{e_{inter_l}} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn_l})} - \frac{cot(\beta_{kn_l})}{\beta_{kn_l}} \right) + 2 \right]}. \quad (2.175)$$

де β_{kn_m} - корені трансцендентних рівнянь

$$\gamma_{sm}^2(\beta) \equiv \frac{3}{e_{inter_m}} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{intra_{sm}}}{D_{inter_{sm}}} \left(\frac{e_{inter_{sm}}}{3} \beta^2 - \beta \cot \beta + 1 \right) = \frac{n\pi}{\Delta L}, \quad n = \overline{0, \infty}, \quad k = \overline{1, \infty}, \quad m = \overline{2, N+1}, \quad (2.176)$$

β_{kn_l} - корені трансцендентних рівнянь

$$\gamma_{s1}^2(\beta) \equiv \frac{3}{e_{inter_1}} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{intra_{s1}}}{D_{inter_{s1}}} \left(\frac{e_{inter_1}}{3} \beta^2 - \beta \cot \beta + 1 \right) = \frac{2n-1}{2\Delta L} \pi, \quad n, k = \overline{1, \infty}. \quad (2.177)$$

Початково-крайова задача в приростах. Підставляючи у вихідну початково-крайову задачу (2.153) - (2.158) замість $D_{inter_{sp}}, D_{intra_{sp}}$ і $C_{sb}(t, Z)$, $Q_{sm}(t, X, Z)$ відповідні величини з приростами $D_{inter_{sp}} + \Delta D_{inter_{sp}}, D_{intra_{sp}} + \Delta D_{intra_{sp}}, C_{sm}(t, Z) + \Delta C_{sm}(t, z), Q_{sm}(t, X, Z) + \Delta Q_{sm}(t, X, Z)$ і віднімаючи з рівнянь і умов перетвореної у такої спосіб задачі відповідні компоненти рівнянь і умов задачі (2.153) - (2.158), нехтуючи членами другого порядку малості, отримуємо наступну постановку початково-крайової задачі в збільшеннях для визначення величин $\Delta C_{sm}(t, Z) (v_{sm}(t, Z))$ і $\Delta Q_{sm}(t, X, Z) (w_{sm}(t, X, Z))$, $s = \overline{1, 2}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Delta C_{s_m}(t, Z) = & \frac{\partial}{\partial Z} \left(D_{inter_{sm}} \frac{\partial}{\partial Z} \Delta C_{s_m} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\Delta D_{inter_{sm}} \frac{\partial}{\partial Z} C_{s_m} \right) - e_{inter_m} \frac{D_{intra_{sm}}}{R} \frac{\partial}{\partial X} \Delta Q_{s_m}(t, X, Z)_{X=1} - \\ & - e_{inter_m} \frac{D_{intra_{sm}}}{R} \frac{\partial}{\partial X} Q_{s_m}(t, X, Z)_{X=1}, \quad (X, Z) \in (0, 1) \cup \Omega_m, m = \overline{1, n+1} \end{aligned} \quad (2.178)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta Q_{s_m}(t, X, Z) = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} \frac{\partial}{\partial X} \Delta Q_{s_m} \right) + \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\Delta D_{intra_{sm}}}{R^2} \frac{\partial}{\partial X} Q_{s_m} \right), m = \overline{1, n+1} ; \quad (2.179)$$

Початкові умови

$$\Delta C_{s_m}(t, Z)|_{t=0} = 0, \quad \Delta Q_{s_m}(t, X, Z)|_{t=0} = 0, \quad X \in (0, 1), Z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad (2.180)$$

Крайові умови

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X} \Delta Q_{s_m}(t, X, Z)|_{X=0} = 0, \quad \Delta Q_{s_m}(t, X, z)|_{X=1} = \Delta C_{s_m}(t, Z), \quad Z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad t \in (0, T), \\ \Delta C_{s_m}(t, Z = L_m) = 0, \quad \Delta C_{s_{m-1}}(t, Z = L_{m-1}) = 0; \quad s = \overline{1, 2}, \quad m = \overline{N+1, 2}, \\ \Delta C_{s_1}(t, Z)|_{Z=L_1} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial Z} C_{s_1}(t, Z)|_{Z=0} = 0. \end{aligned} \quad (2.181)$$

2.5.4 Постановка спряженої крайової задачі

У відповідності з вихідною початково-крайовою задачею (2.153) - (2.58) для кожного наближення $D_{intra_{sp}, m}^\theta, D_{inter_{sp}, m}^\theta$ розв'язок $D_{intra_{sp}, m}, D_{inter_{sp}, m}$ отримуємо постановку сполученої крайової задачі у вигляді [5, 23]:

$$\frac{\partial \phi_{s_m}(t, Z)}{\partial t} + \frac{D_{inter_{sm}}}{l^2} \frac{\partial^2 \phi_{s_m}}{\partial Z^2} + e_{inter_m} K_{s_m} \frac{D_{intra_{sm}}}{R} \frac{\partial \psi_{sm}(t, X, Z)}{\partial X} \Big|_{X=1} = E_{s_m}^n(t) \delta(Z - \gamma_m) \quad (2.182)$$

$$\frac{\partial \psi_{s_m}(t, X, Z)}{\partial t} + \frac{D_{intra_{s_m}}}{R^2} \frac{\partial^2 \psi_{s_m}}{\partial Z^2} = E_{s_m}^n(t) \delta(Z - \gamma_m). \quad (2.183)$$

Часові умови при $t = T$:

$$\phi_{s_m}(t, Z)|_{t=T} = 0; \quad \psi_{s_m}(t, X, Z)|_{t=T} = 0; \quad (2.184)$$

крайові умови для частинки

$$\frac{\partial}{\partial X} \psi_{s_m}(t, X, Z)|_{X=0} = 0; \quad \psi_{s_m}(t, X, Z)|_{X=1} = \phi_{s_m}(t, Z); \quad (2.185)$$

крайові умови по товщині шару

$$\phi_{s_m}(t, Z = L_m) = 0, \quad \phi_{s_{m-1}}(t, Z = L_{m-1}) = 0; \quad s = \overline{1, 2}, \quad m = \overline{N+1, 2}, \quad (2.186)$$

$$\phi_{s_1}(t, L_1) = 0, \quad \frac{\partial \phi_{s_1}}{\partial Z}(t, Z = 0) = 0.$$

$$\text{де } E_{s_m}^n(t) = C_{s_m} \left(D_{intra_{s_m}}^n, D_{inter_{s_m}}^n; t, \gamma_m \right) + \bar{Q}_{s_m} \left(D_{intra_{s_m}}^n, D_{inter_{s_m}}^n; t, \gamma_m \right) - M_{s_m}(t).$$

2.5.5 Побудова аналітичного розв'язку спряженої задачі

Побудова розв'язку ϕ_{s_m} і ψ_{s_m} спряженої задачі (2.182)-(2.186) здійснена з використанням операційного методу Гевісайда [17, 22]:

$$\phi_{s_m}(t, Z) = -\frac{\Delta L^2}{D_{inter_{s_m}}} \int_0^t \mathcal{H}_{s_m}^{inter}(t - \tau, Z) E_{s_m}^n(\tau) d\tau, \quad s = \overline{1, 2}, \quad m = \overline{1, N+1}. \quad (2.187)$$

$$\Psi_{s_m}(t, X, Z) = -\frac{\Delta L^2}{D_{inter_{s_m}}} \int_0^t \left(\mathcal{H}_{s_m}^{intra}(t - \tau, X, Z) + \mathcal{I} \mathcal{E}_{s_m}(t - \tau, X) \delta(Z - h_m) \right) E_{s_m}^n(\tau) d\tau, \quad s = \overline{1, 2}, \quad m = \overline{1, N+1}, \quad (2.188)$$

$$\mathcal{H}_{s_m}^{inter}(t, Z) = \frac{4R^2}{\Delta L^2} \frac{e_{inter_m}}{3} \frac{D_{inter_{s_m}}}{D_{intra_{s_m}}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\frac{e_{inter_m}}{3} + \frac{ctg \tilde{\beta}_{sm_i}}{\tilde{\beta}_{sm_i}} - \frac{1}{\tilde{\beta}_{sm_i}^2}}}{\left[\frac{ctg \tilde{\beta}_{sm_i}}{\tilde{\beta}_{sm_k}} - \frac{1}{\sin^2 \tilde{\beta}_{sm_i}} + \frac{2e_{inter_m}}{3} \right]}. \quad (2.189)$$

$$\cdot \frac{\sqrt{\left(\frac{e_{inter_m}}{3} + \frac{ctg \beta_{sm_{kn}}}{\beta_{sm_{kn}}} - \frac{1}{\beta_{sm_{kn}}} \right)} B_{sm}(Z, \beta_{sm_{kn}})}{\Delta L \left[\frac{ctg \beta_{sm_{kn}}}{\beta_{sm_{kn}}} - \frac{1}{\sin^2 \beta_{sm_{kn}}} + \frac{2e_{inter_m}}{3} \right]} \cdot \frac{e^{\frac{D_{intra_{s_m}}}{R^2} \beta_{sm_{kn}}^2 t} - e^{\frac{D_{intra_{s_m}}}{R^2} \tilde{\beta}_{sm_i}^2 t}}{(-1)^n \frac{D_{intra_{s_m}}}{R^2} (\tilde{\beta}_{sm_i}^2 - \beta_{sm_{kn}}^2)}$$

тут $\tilde{\beta}_{sm_i}$ - корені трансцендентного рівняння $\frac{e_{inter_1}}{3} \beta^2 - \beta ctg \beta + 1 = 0$,

$p_{sm_i} = \frac{D_{intra_{s_m}}}{R^2} \tilde{\beta}_{sm_i}^2$; $\beta_{sm_{kn}}, \beta_{s_{1kn}}$ - корені відповідно трансцендентних рівнянь

$$\frac{e_{inter_m}}{3} \beta^2 - \beta \operatorname{ctg} \beta + \left(1 - \frac{e_{inter_m}}{3} \frac{3 \Delta L^2}{R^2} \frac{D_{intra_{sm}}}{D_{inter_{sm}}} \frac{n}{\Delta L} \pi \right) = 0, \quad n = \overline{0, \infty}, \quad m = \overline{2, N+1}, \quad (2.190)$$

$$\frac{e_{inter_1}}{3} \beta^2 - \beta \operatorname{ctg} \beta + \left(1 - \frac{e_{inter_1}}{3} \frac{3 \Delta L^2}{R^2} \frac{D_{intra_{s1}}}{D_{inter_{s1}}} \frac{2n-1}{2\Delta L} \pi \right) = 0, \quad n = \overline{1, \infty}$$

$$B_{sm}(Z, \beta_{sm_{kn}}) = \sin \gamma_{sm}(Z - L_{m-1}) \sin \gamma_{sm}(L_m - h_m) + \sin \gamma_{sm}(h_m - L_{m-1}) \sin \gamma_{sm}(L_m - Z).$$

$$\mathcal{IE}_{sm}(t, X) = L^{-1} [\mathcal{IE}_{sm}^*(p, X)] = -\frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \left(\frac{\sin \bar{\beta}_{sm_i} X [1 - \cos \bar{\beta}_{sm_i} (1 - X)]}{-\sin \bar{\beta}_{sm_i} (1 - X) [1 - \cos \bar{\beta}_{sm_i} X]} \right) e^{\bar{\beta}_{sm_i}^2} \right].$$

$$\mathcal{H}_{sm}^{intra}(t, Z) = \frac{4R^2}{\Delta L^2} \frac{e_{inter_m}}{3} \frac{D_{inter_{sm}}}{D_{intra_{sm}}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\frac{e_{inter_m}}{3} + \frac{\operatorname{ctg} \tilde{\beta}_{sm_i}}{\tilde{\beta}_{sm_i}} - \frac{1}{\tilde{\beta}_{sm_i}^2}}}{\left[\frac{\operatorname{ctg} \tilde{\beta}_{sm_i}}{\tilde{\beta}_{sm_k}} - \frac{1}{\sin^2 \tilde{\beta}_{sm_i}} + \frac{2e_{inter_m}}{3} \right]}. \quad (2.191)$$

$$\cdot \frac{\sqrt{\left(\frac{e_{inter_m}}{3} + \frac{\operatorname{ctg} \beta_{sm_{kn}}}{\beta_{sm_{kn}}} - \frac{1}{\beta_{sm_{kn}}} \right)} B_{sm}(Z, \beta_{sm_{kn}}) \sin(\beta_{sm_{kn}} X) e^{\frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} \beta_{sm_{kn}}^2 t} - e^{\frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} \tilde{\beta}_{sm_i}^2 t}}{\Delta L \left[\frac{\operatorname{ctg} \beta_{sm_{kn}}}{\beta_{sm_{kn}}} - \frac{1}{\sin^2 \beta_{sm_{kn}}} + \frac{2e_{inter_m}}{3} \right] (-1)^n \sin(\beta_{sm_{kn}} X) \frac{D_{intra_{sm}}}{R^2} (\tilde{\beta}_{sm_i}^2 - \beta_{sm_{kn}}^2)}$$

2.5.6 Отримання аналітичних виразів компонентів градієнту функціоналу нев'язки

Використовуючи підхід поданий [5], отримуємо аналітичні вирази градієнтів функціоналу нев'язки по необхідним компонентам коефіцієнтів компетитивної дифузії як функцій від часу:

- в мікро- і нанопорах intraparticle space $D_{intra_{sm}}$:

$$\nabla J_{D_{intra_{sm}}}(t) = -\frac{e_{inter_m}}{R} \int_{L_{m-1}}^{L_m} \frac{\partial}{\partial X} Q_{sm}(t, 1, Z) \phi_{sm}(t, Z) dZ + \frac{1}{R^2} \int_{L_{m-1}}^{L_m} \int_0^1 \frac{\partial^2 Q_{sm}(t, X)}{\partial X^2} \psi_{sm}(t, X, Z) dX dZ, \quad (77)$$

- в макропорах interparticle space $D_{inter_{sm}}$:

$$\nabla J_{D_{inter_{sm}}}(t) = \int_{L_{m-1}}^{L_m} \frac{\partial^2 C_{sm}(t, Z)}{\partial Z^2} \phi_{sm}(t, Z) dZ. \quad (78)$$

2.5.7 Відновлення профілів коефіцієнтів дифузії

На рис. 2.27 показані порівняльні картини еволюції концентрацій двох дифундованих компонент (бензолу і гексана) залежно від часу для різних позицій товщини шару Нанопористий середовища (ложа), отриманих методом NMR-спектроскопії (сліди спостереження). З графіків видно, що в рівновазі, кількість адсорбованого бензолу в досліджуваному шарі в два рази більше кількості гексана. Що стосується кінетики дифузії кожної з двох дифундованих компонент всередині ложа, то можна помітити суттєву різницю між ними.

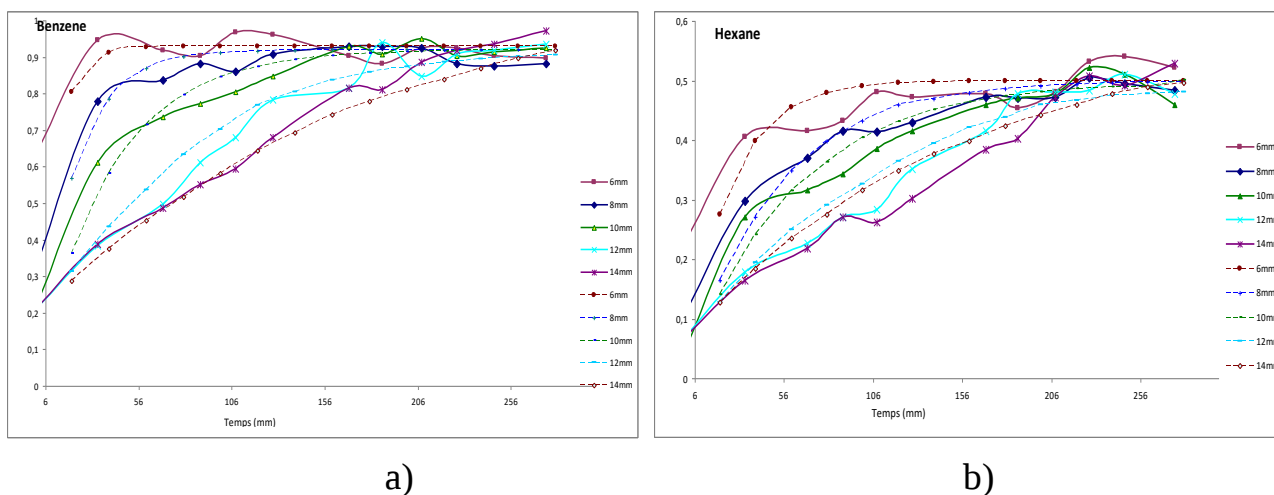
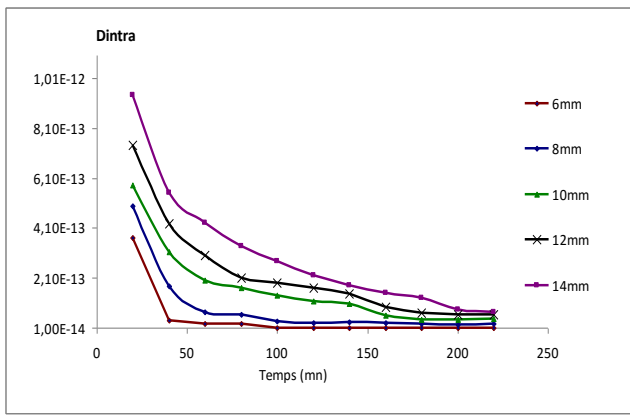
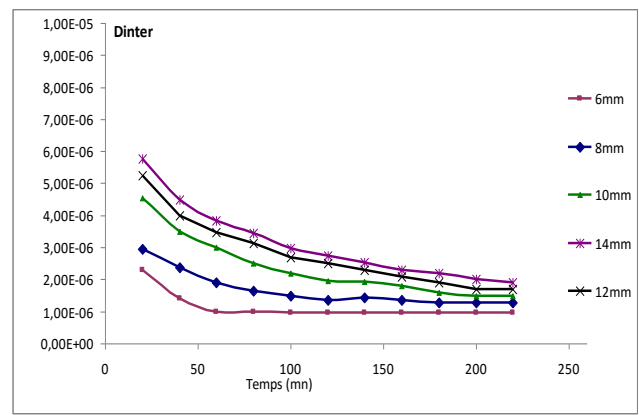


Рис. 2.27. Еволюції концентрацій двох дифундованих компонент (бензолу і гексана) в часі для різних позицій товщини шару нанопористого середовища (NMR-зображення та їх апроксимації)

На рис. 2.28 представлені ідентифіковані згідно з регуляризаційними формулами (2.165)-(2.167) розподіли коефіцієнтів компетитивної дифузії бензолу як функції від часу для товщини п'яти координаційних позицій: 6, 8, 10, 12, 14 мм. Криві коефіцієнтів дифузії $D_{int ra_{1,k}}$ (рис. 2.28) мають псевдоекспоненціальний характер і змінюються в діапазоні від $7,0$ до $5,0 \text{ E-}12 \text{ E-}13$. Для часу дифузії більше 125-150 хв. спостерігається відносно стабільна картина масообміну, що супроводжує плавне наближенням профілів коефіцієнтів дифузії $D_{int ra_{1,k}}$ до значень, відповідних положенню їх рівноваги.



a)



b)

Рис. 2.28. Профілі коефіцієнтів дифузії $D_{intra_{1,k}}$ в intraparticle space (a) і $D_{inter_{1,k}}$ в interparticles space (b) для бензолу від часу і різних положень по товщині каталітичного ложа

Розподіли коефіцієнтів дифузії $D_{inter_{1,k}}$ (рис. 2.28, b)) мають більш пологий вигляд і змінюються в діапазоні від $6.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-6}$. Для часу дифузії більше 125-150 хв маємо незначна зміна значень коефіцієнтів дифузії $D_{inter_{1,k}}$ для всіх положень товщини спостерігається їх наближення до рівноваги.

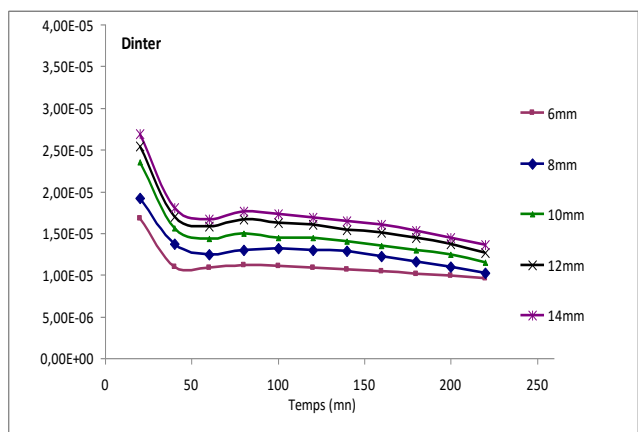
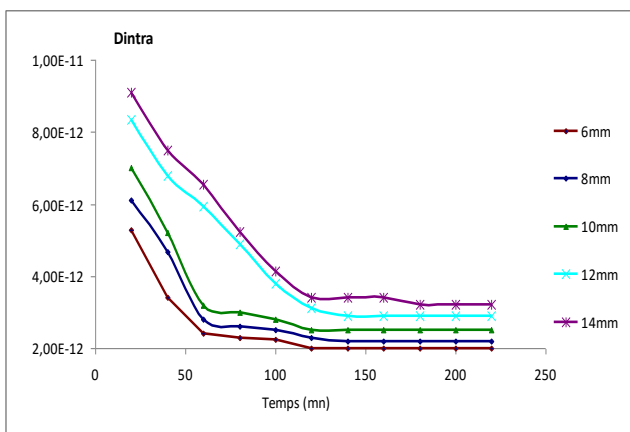


Рис. 2.29. Профілі коефіцієнтів дифузії $D_{intra_{1,k}}$ в intraparticle space (a) і $D_{inter_{1,k}}$ в interparticles space (b) для гексана від часу і різних положень по товщині каталітичного ложа

Рис. 2.29 показує аналогічні результати для гексану. Ідентифіковані розподіли коефіцієнтів конкурентної дифузії як функцій від часу для тих же позицій координати товщини (6, 8, 10, 12, 14 мм) змінюються в часі в діапазоні Е-

11 5,0 до 1,0 E-11. Починаючи з дифузійного часу 75-90 хв. спостерігається процес досягнення рівноваги.

2.5.8 Концентрації і градієнти концентрацій в мікро- і нанопорах частинок

На рис. 2.30 продемонстровано результати моделювання концентраційних кривих бензолу і гексана в макропорах простору intercrystallites space, побудованими за результатами ідентифікації коефіцієнта дифузії (рис. 2.28, 2.29). Аналізуючи відповідні криві коефіцієнтів дифузії та розподіли концентрацій у часі і вздовж товщини шару в intercrystallites space, можна спостерігати на однакових часових інтервалах подібні характерні ознаки досягнення рівноваги як з боку розподілів коефіцієнтів дифузії так і концентрацій.

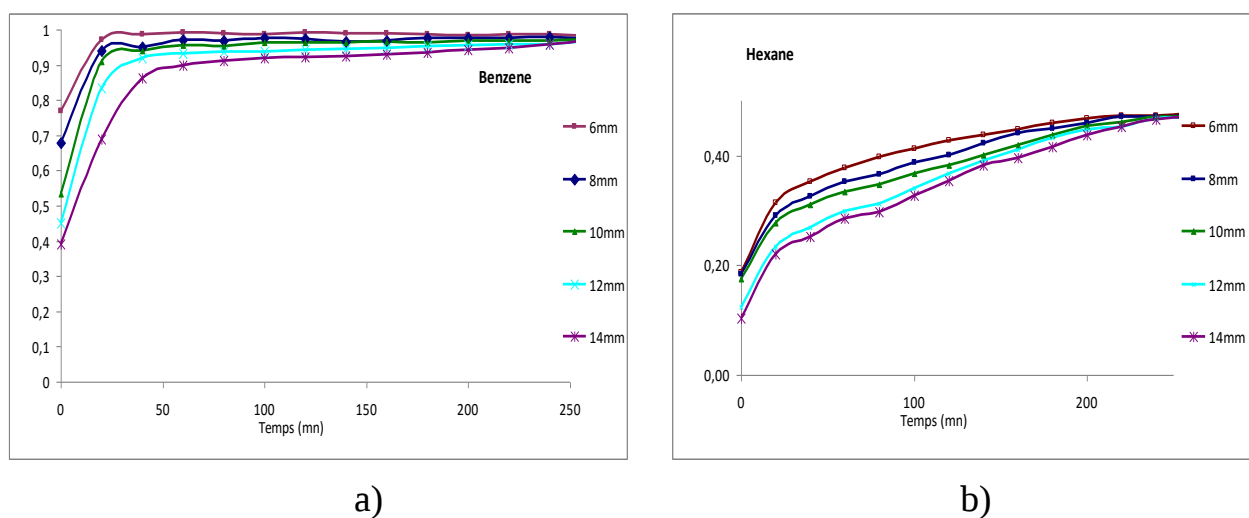


Рис. 2.30. Розподіл концентрацій дифузії в просторі intercrystalites від часу і різних позицій каталітичного шару для бензолу (а) і гексана (б)

Графіки на рис. 2.31 та 2.32 демонструють зміну градієнтів концентрації поглинутих компонентів (бензолу і гексана) в мікро- і нанопорах простору intracrystalites space вздовж радіуса частки (кристаліта). Рис. 2.31 та 2.32 (а) показує зміну градієнтів концентрації вздовж радіуса кристаліта для бензолу в intracrystalites простору для п'яти товщин координати позицій: 6, 8, 10, 12 і 14 мм для наступних дифузійних періодів: 25, 50, 100, 200 хв. Як видно з графіків, значні градієнти концентрацій мають місце для частинок, розміщених у вихідних шарах (6, 8 мм), значення яких на фінальній стадії дифузії досягають в центрі кристалітів 0,8-0,9 одиниць. Для вхідних шарів спостерігається інша картина насичення 0,4-0,5 одиниць градієнта концентрації.

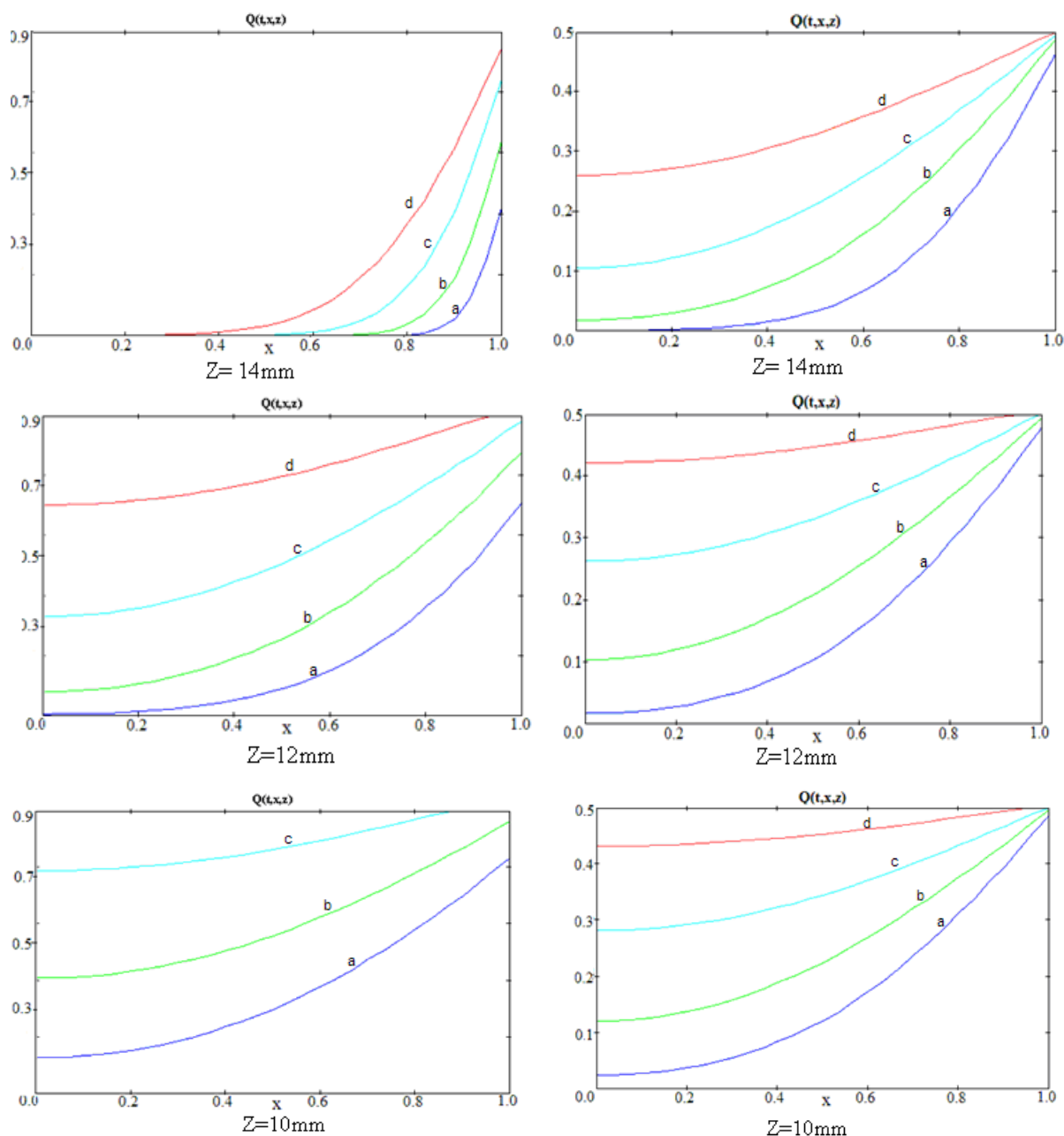


Рис. 2.31. Розподіл градієнтів концентрації дифузії уздовж радіусу частинки в внутрішньочастинковому просторі для різних інтервалів часу для бензолу (а) та гексана (б)
 $a - t = 25 \text{ mn}$, $b - t = 50 \text{ mn}$, $c - t = 100 \text{ mn}$, $d - t = 200 \text{ mn}$
 0 – центр частинки, 1 – поверхність частинки

Рис. 2.31 та 2.32 (б) показує зміну градієнтів концентрації вздовж радіуса кристаліта для бензолу в intracrystalites простору для п'яти товщин координати позицій: 6, 8, 10, 12 і 14 мм для тих же дифузійних періодів. Тут спостерігається менший ступінь поглинання. Для частинок, розміщених у вихідних шарах (6, 8

мм), значення концентрацій на фінальній стадії дифузії досягають 0,3-0,1 одиниць (в центрі кристалітів).

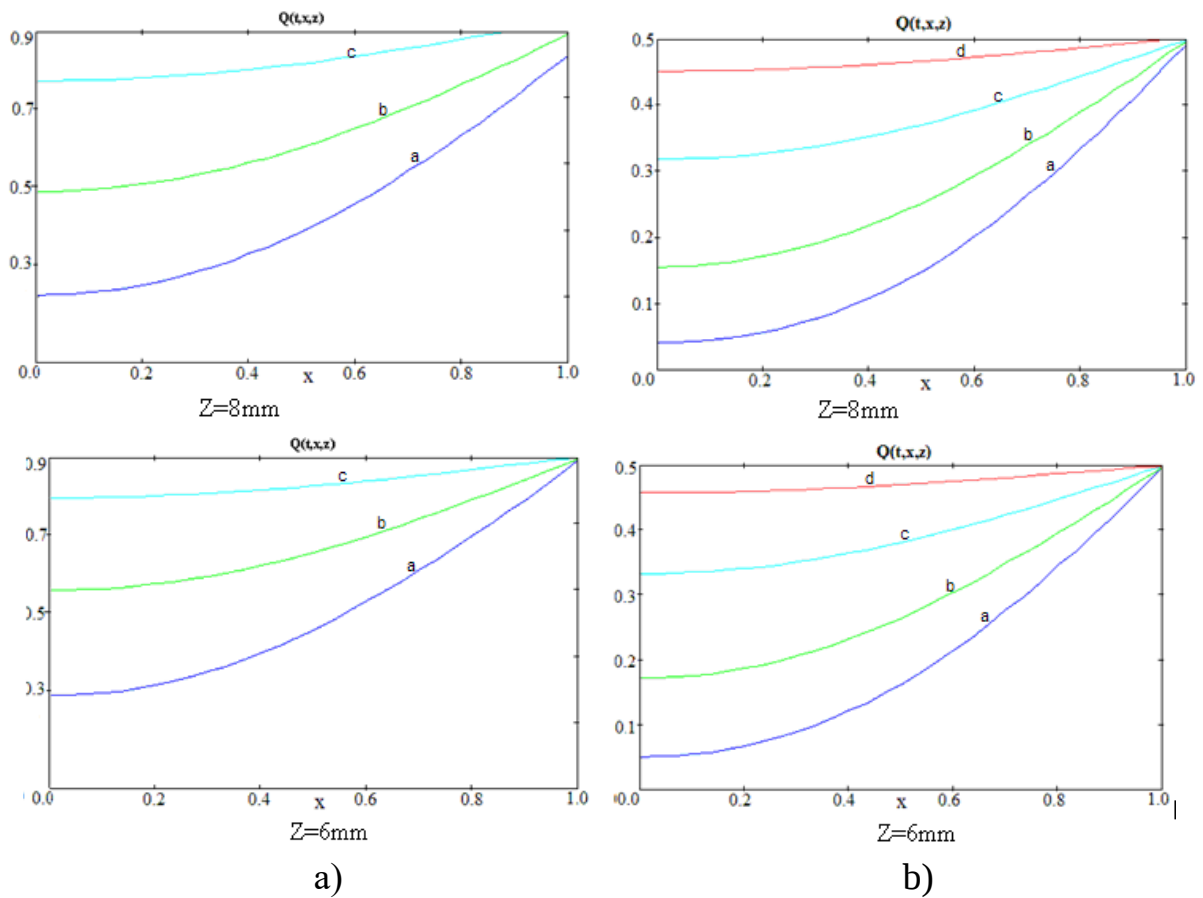


Рис. 2.32. Розподіл градієнтів концентрації дифузії уздовж радіусу частинки в внутрішньочастинковому просторі для різних інтервалів часу для бензолу (а) та гексана (б)
 $a - t=25\text{mn}$, $b - t=50\text{mn}$, $c - t=100\text{mn}$, $d - t=200\text{mn}$
 $0 - \text{центр частинки}$, $1 - \text{поверхність частинки}$

РОЗДІЛ 3

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФІЛЬТРАЦІЙНО-ДИFUЗІЙНОГО ПЕРЕНОСУ В НЕОДНОРІДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЧАСТИНОК МІКРОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ

3.1 Математичне моделювання фільтраційно-дифузійного масопереносу для однорідного середовища волого насичених частинок мікропористої структури

3.1.1 Фізико-математичний опис задачі

Розглядається процес фільтраційного відтиску пласту пористих волого насичених частинок рослинного походження. При цьому вважається, що досліджуваний пласт дисперсного середовища піддається стискуванню, а відтоки рідини, що при цьому виникають, спрямовуються з частинок в міжчастинковий простір середовища та далі назовні пласту.

Фізико-математичне обґрунтування та загальна математична постановка задач дворівневого переносу типу “фільтрація-консолідація” в середовищі мікропористих частинок з урахуванням перетоків між простором мікропор (intraparticle space) та простором мікропор (interparticle) space приведена в [31, 62-64].

На Рис. 3.1 представлені схеми процесу, де розглядається два рівні елементарного об’єму: рівень I для макропор в міжчастинковому просторі і рівень II для мікропор в просторі частинки. При цьому частинки розглядаються як і у вигляді плоских пластин (рис. 3.1а) так і у вигляді сферичних кульок (рис. 3.1б), що відповідає формі зерен різних олійовмістких речовин (ріпаку, маку та ін.). Крім того припускається, що частинки середовища не мають точок контакту та розділені системою макропор (скелетом).

Потоки рідини у міжчастинковому та внутрічастинковому просторах середовища характеризуються градієнтами тисків P_1 і P_2 . Оскільки розміри частинки R є набагато менший від товщини дисперсного пласту h ($R \ll h$), то відтоки маси з частинки, розміщеної на певній віддалі z ($0 < z < h$) від основи

пласту($z=0$), розглядаються як джерела маси, залежні від z . Така схематизація процесу дозволяє перейти від корпускулярної дисперсної області частинок до континуальної області. Згідно з цим, розподіл тиску у внутрічастинковому просторі P_2 тут розглядається як функція, залежна від координати x . Розподіл тиску в міжчастинковому просторі P_1 розглядається як функція, залежна від координати z .

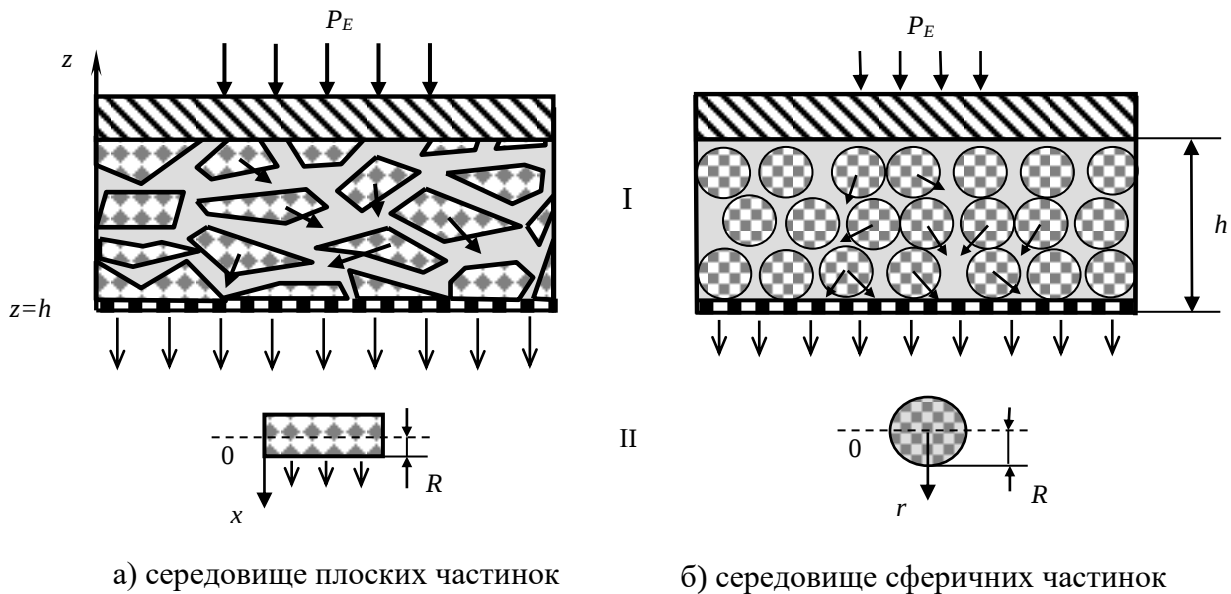


Рис. 3.1. Схематизація процесу фільтраційного відтиску для різних типів пористих частинок

Математична модель фільтраційного відтиску дисперсного середовища частинок біологічних матеріалів з дворівневою структурою пор представляється у вигляді системи крайових задач [31, 64]:

1) Рівняння консолідації для пласту дисперсного середовища:

$$\frac{\partial P_1(t, z)}{\partial t} = b_1 \frac{\partial^2 P_1}{\partial z^2} + q(t, z), \quad (3.1)$$

в області $D_1 = \{(t, z) : t > 0, 0 < z < h\}$,

з початковою умовою:

$$P_1(t, z)|_{t=0} = P_E, \quad (3.2)$$

та крайовими умовами (по змінній z)

$$P_1(t, z)|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial P_1}{\partial z}|_{z=h} = 0 \text{ (умова непроникності)}. \quad (3.3)$$

2) Рівняння консолідації для частинки:

$$\frac{\partial P_2}{\partial t} = b_2 \frac{\partial^2 P_2}{\partial x^2}, \quad (3.4)$$

в області $D_2 = \{(t, x, z) : t > 0, 0 < x < R, 0 < z < h\}$,

з початковою умовою:

$$P_2|_{t=0} = P_E, \quad (3.5)$$

та крайовими умовами (по змінній x):

$$\frac{\partial P_2}{\partial x}|_{x=0} = 0, \quad P_2|_{x=R} = P_1(t, z). \quad (3.6)$$

Тут прийняті такі позначення :

$P_1(t, z)$ – тиск, що діє на рідину в макропорах міжчастинкового простору середовища;

$P_2(t, x, z)$ – тиск, що діє на рідину в мікропорах внутрішньочастинкового простору середовища (в частинці);

$q(t, z) = \beta_2 \frac{\partial}{\partial t} \overline{P}_2(t, z)$ – компонента впливу тиску в частинці на тиск в міжчастинковому просторі;

$\overline{P}_2(t, z) = \frac{1}{R} \int_0^R P_2(t, x, z) dx$ – усереднена величина тиску рідини в частинці;

b_2, b_1 – коефіцієнти консолідації в мікропорах частинок та макропорах міжчастинкового простору середовища;

β_2 – фактор, що враховує еластичність матеріалу;

h – товщина пласту фільтраційного середовища;

R – половина товщини частинки.

3.1.2 Алгоритм побудови аналітичного розв'язку задачі

Для побудови розв'язку крайової задачі (3.1)-(3.6) застосовуємо метод скінченних інтегральних перетворень Фур'є [18] для координат x і z та метод послідовних наближень [14]:

1). Спочатку будуємо розв'язок задачі (3.1)-(3.3) в припущенні, що компонента $q(t, z)$ рівняння (1) рівня нулю. Для цього до крайової задачі (3.1)-(3.3) в першому наближенні по координаті z застосовуємо скінченне інтегральне перетворення Фур'є (Sin- Фур'є), що описується наступними інтегральними операторами:

$$F_i[P_1(t, z)] = \int_0^h P_1(t, z) V(z, \lambda_i) dz = \int_0^h P_1(t, z) \sin(\lambda_i z) dz \equiv P_{1,i}(t) , \quad (3.7)$$

$$F_i^{-1}[P_{1,i}(t)] = \sum_{i=1}^{\infty} P_{1,i}(t) \frac{V(z, \lambda_i)}{\|V(z, \lambda_i)\|^2} = \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} P_{1,i}(t) \sin(\lambda_i z) \equiv P_1(t, z) , \quad (3.8)$$

$$F_i\left[\frac{\partial^2 P_1(t, z)}{\partial z^2}\right] = \int_0^h \frac{\partial^2}{\partial z^2} P_1(t, z) V(z, \lambda_i) dz = -\lambda_i^2 \cdot P_{1,i}(t) , \quad (3.9)$$

де $V(z, \lambda_i) = \sin(\lambda_i z)$ - спектральна (власна) функція інтегрального перетворення

Sin- Фур'є; $\lambda_i = \frac{2i-1}{2h}\pi$ - спектральні числа інтегрального перетворення Sin-

Фур'є; $\|V(z, \lambda_i)\|^2 = \frac{h}{2}$ - квадрат норми інтегрального перетворення Sin- Фур'є.

В результаті отримуємо задачу Коші :

$$\frac{d}{dt} P_{1,i}(t) = -b_1 \lambda_i^2 \cdot P_{1,i}(t) ; \quad (3.10)$$

$$P_{1,i}(t)|_{t=0} = P_{E,i} \equiv P_E \cdot \int_0^h \sin(\lambda_i z) dz = \frac{1}{\lambda_i} P_E, \quad (3.11)$$

розв'язком якої є :

$$P_{1,i}(t) = P_{E,i} \cdot \exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot t). \quad (3.12)$$

Повертаючись до оригіналу, отримуємо :

$$P_1(t, z) = P_E \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot t)}{\lambda_i} \sin(\lambda_i z). \quad (3.13)$$

2). Підставляємо розв'язок (3.13) в другу крайову умову (3.6) задачі (3.4)-(3.6):

$$P_2(t, x, z)|_{x=R} = P_1(t, z) = P_E \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot t)}{\lambda_i} \sin(\lambda_i z). \quad (3.14)$$

Для знаходження розв'язку крайової задачі (3.4)-(3.6), застосовуємо по координаті x скінченне інтегральне перетворення Sin-Fourier [70, 71]:

$$F_m[P_2(t, x, z)] = \int_0^R P_2(t, x, z) V(x, \eta_m) dx = \int_0^R P_m(t, x, z) \sin(\eta_m x) dx \equiv P_{2,m}(t, z); \quad (3.15)$$

$$F_m^{-1}[P_{2,m}(t, z)] = \sum_{m=1}^{\infty} P_{2,m}(t) \frac{V(x, \eta_m)}{\|V(x, \eta_m)\|^2} = \frac{2}{R} \sum_{m=1}^{\infty} P_{2,m}(t, z) \sin(\eta_m x) \equiv P_{2,m}(t, x, z); \quad (3.16)$$

$$F_m \left[\frac{\partial^2 P_2(t, x, z)}{\partial x^2} \right] = \int_0^R \frac{\partial^2}{\partial x^2} P_2(t, x, z) \cdot V(x, \eta_m) dz = -\eta_m^2 \cdot P_{2,m}(t, z) + \sin(\eta_m R) \cdot P_2(t, x, z)|_{x=R}, \quad (3.17)$$

де $V(x, \eta_m) = \sin(\eta_m x)$ - спектральна функція ; $\eta_m = \frac{2m-1}{2h} \pi$ - власні числа ;

$\|V(x, \eta_m)\|^2 = \frac{R}{2}$ - квадрат норми.

В результаті отримуємо задачу Коші:

$$\frac{d}{dt} P_{2,m}(t, z) = -b_2 \cdot \eta_m^2 \cdot P_{2,m}(t, z) + b_2 \cdot \sin(\eta_m R) \cdot P_2(t, x, z)|_{x=R} ; \quad (3.18)$$

$$P_{2,m}(t, z)|_{t=0} = P_{E,m} \equiv P_E \cdot \int_0^R \sin(\eta_m x) dx = \frac{1}{\eta_m} P_E , \quad (3.19)$$

розв'язком якої є функція :

$$\begin{aligned} P_{2,m}(t, z) &= P_{E,m} \cdot \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t) + b_2 \cdot \sin(\eta_m R) \cdot \int_0^t \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot (t - \tau)) \cdot P_2(\tau, x, z)|_{x=R} d\tau = \\ &= \frac{1}{\eta_m} \cdot \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t) \cdot P_E + P_E \cdot \sin(\eta_m R) \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} b_2 \cdot \sin(\lambda_i z) \cdot \int_0^t \frac{1}{\lambda_i} \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot (t - \tau)) \cdot \exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot \tau) d\tau. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Після інтегрування і спрощення отримуємо :

$$P_{2,m}(t, z) = P_E \cdot \left[\frac{1}{\eta_m} \cdot \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t) + \sin(\eta_m R) \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i} \frac{\exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot t) - \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t)}{\eta_m^2 - \frac{b_1}{b_2} \lambda_i^2} \sin(\lambda_i z) \right]. \quad (3.21)$$

Повертаючись до оригіналу, отримуємо :

$$P_2(t, x, z) = P_E \cdot \frac{2}{R} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\eta_m} \cdot \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t) + \sin(\eta_m R) \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i} \frac{\exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot t) - \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t)}{\eta_m^2 - \frac{b_1}{b_2} \lambda_i^2} \sin(\lambda_i z) \right] \cdot \sin(\eta_m x). \quad (3.22)$$

Обчислюємо середнє значення тиску $P_2(t, x, z)$ по координаті x :

$$\bar{P}_2(t, z) = P_E \cdot \frac{2}{R^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\eta_m^2} \cdot \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t) + \frac{\sin(\eta_m R)}{\eta_m} \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i} \frac{\exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot t) - \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t)}{\eta_m^2 - \frac{b_1}{b_2} \lambda_i^2} \sin(\lambda_i z) \right], \quad (3.23)$$

або

$$\bar{P}_2(t, z) = P_E \cdot \frac{2}{R^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t)}{\eta_m^2} \left[1 - \sin(\eta_m R) \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i \cdot \eta_m} \frac{1 - \exp[-(b_1 \lambda_i^2 - b_2 \eta_m^2) \cdot t]}{1 - \frac{b_1}{b_2} \frac{\lambda_i^2}{\eta_m^2}} \sin(\lambda_i z) \right] \quad (3.24)$$

Продиференціювавши формулу (3.24) по змінній t , отримуємо :

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{P}_2(t, z) = P_E \cdot \frac{2}{R^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left[-b_2 \cdot \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t) + \frac{\sin(\eta_m R)}{\eta_m} \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i} \frac{-b_1 \lambda_i^2 \cdot \exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot t) + b_2 \eta_m^2 \cdot \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t)}{\eta_m^2 - \frac{b_1}{b_2} \lambda_i^2} \sin(\lambda_i z) \right]. \quad (3.25)$$

Для розв'язання вихідної задачі в другому наближенні в якості функції

$q(t, z)$ в формулі (1) беремо вираз похідної $\beta_2 \frac{\partial}{\partial t} \bar{P}_2(t, z)$, обчислений згідно (3.25).

Застосовуючи ще раз скінченне інтегральне перетворення Фур'є (3.7)-(3.9) до крайової задачі (3.1)-(3.3), отримуємо :

$$\begin{aligned}
 P_{1,n}(t) &= \exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot t) \cdot P_{E,n} - \int_0^t \exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot (t-\tau)) \cdot q(\tau, z) d\tau = \\
 &= P_E \cdot \left(\frac{\exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot t)}{\lambda_n} - \right. \\
 &\quad \left. -\beta_2 \cdot \frac{2}{R^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left[-\frac{\sin(\eta_m R)}{\eta_m} \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i} \frac{\int_0^t \exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot (t-\tau)) \left[b_1 \lambda_i^2 \cdot \exp(-b_1 \lambda_i^2 \cdot t) - b_2 \eta_m^2 \cdot \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t) \right] d\tau}{\eta_m^2 - \frac{b_1}{b_2} \lambda_i^2} \sin(\lambda_i z) \right] \right).
 \end{aligned}
 \tag{3.26}$$

Який після інтегрування приводиться до вигляду:

$$\begin{aligned}
 P_{1,n}(t) &= P_E \cdot \left(\frac{\exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot t)}{\lambda_n} - \right. \\
 &\quad \left. -\beta_2 \cdot \frac{2}{R^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left[\frac{\exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot t) - \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t)}{\eta_m^2 - \frac{b_1}{b_2} \lambda_n^2} - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. -\frac{\sin(\eta_m R)}{\eta_m} \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i} \frac{\eta_m^2 \cdot \frac{\exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot t) - \exp(-b_2 \eta_m^2 \cdot t)}{\eta_m^2 - \frac{b_1}{b_2} \lambda_n^2} - b_1 \lambda_i^2 \cdot \exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot t) \cdot \omega_{n,i}(t)}{\eta_m^2 - \frac{b_1}{b_2} \lambda_i^2} \sin(\lambda_i z) \right] \right)
 \end{aligned}
 \tag{3.27}$$

$$\text{де } \omega_{n,i}(t) = \begin{cases} \frac{1 - \exp\left[-b_1 \lambda_n^2 \left(1 - \frac{\lambda_i^2}{\lambda_n^2}\right) t\right]}{b_1 \lambda_n^2 \left(1 - \frac{\lambda_i^2}{\lambda_n^2}\right)}, & \lambda_n \neq \lambda_i; \\ t, & \lambda_n = \lambda_i \end{cases}$$

Повертаючись до оригіналу, отримуємо розв'язок крайової задачі (3.1)-(3.6):

$$P_1(t, z) = P_E \cdot \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-b_1 \lambda_n^2 \cdot t)}{\lambda_n} \cdot \left[1 - \beta_2 \cdot \frac{2}{R^2} \cdot \right. \\ \left. \left[\frac{1 - \exp \left[-b_2 \eta_m^2 \left(1 - \frac{b_1 \lambda_n^2}{b_2 \eta_m^2} \right) \cdot t \right]}{1 - \frac{b_1 \lambda_n^2}{b_2 \eta_m^2}} + \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\sin(\eta_m R)}{\eta_m} \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i} \frac{1 - \exp \left[-b_2 \eta_m^2 \left(1 - \frac{b_1 \lambda_n^2}{b_2 \eta_m^2} \right) \cdot t \right]}{1 - \frac{b_1 \lambda_n^2}{b_2 \eta_m^2}} - b_1 \lambda_i^2 \cdot \omega_{n,i}(t) \right] \cdot \sin(\lambda_n z) + O \left(\left[\frac{\beta_2}{R^2} \right]^2 \right) \right] \cdot \sin(\lambda_i z) \\ \left. - \frac{\sin(\eta_m R)}{\eta_m} \cdot \frac{2}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i} \frac{1 - \exp \left[-b_2 \eta_m^2 \left(1 - \frac{b_1 \lambda_n^2}{b_2 \eta_m^2} \right) \cdot t \right]}{1 - \frac{b_1 \lambda_n^2}{b_2 \eta_m^2}} - b_1 \lambda_i^2 \cdot \omega_{n,i}(t) \right] \cdot \sin(\lambda_i z) \right] \cdot \sin(\lambda_n z) + O \left(\left[\frac{\beta_2}{R^2} \right]^2 \right). \quad (3.28)$$

3.1.3 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі

З метою проведення комплексного числового аналізу одержаних розв'язків та розвинення методів поданих в п.2, розроблено схему побудови числового розв'язку задачі. В якості числового методу для побудови розв'язків моделі масопереносу в середовищі вологонасичених частинок та знаходження розподілів тисків в міжчастинковому та внутрішньочастинковому просторах обрана різницева схема Кранка-Ніколсона [2]. Для її застосування, вводимо в областях D_1 і D_2 рівномірну ортогональну сітку

$$D_1^* = \left\{ (t_k, Z_i) : t_k = k \cdot \Delta t, k = \overline{1, N}; Z_i = i \cdot \Delta Z, i = \overline{1, M}; \Delta t = \frac{t}{N}, \Delta Z = \frac{Z}{M} \right\},$$

$$D_2^* = \left\{ (t_k, Z_i, X_{ij}) : t_k = k \cdot \Delta t, k = \overline{1, N}; Z_i = i \cdot \Delta Z, i = \overline{1, M}; X_{ij} = j \cdot \Delta X, j = \overline{1, L}; \Delta t = \frac{t}{N}, \Delta Z = \frac{Z}{M}, \Delta X = \frac{X}{L} \right\}.$$

де $N, M, L \in \mathbb{N}$ - параметри розбиття області, $\Delta t, \Delta Z, \Delta X$ - кроки сітки по змінним t, Z, X відповідно (рис.3.2).

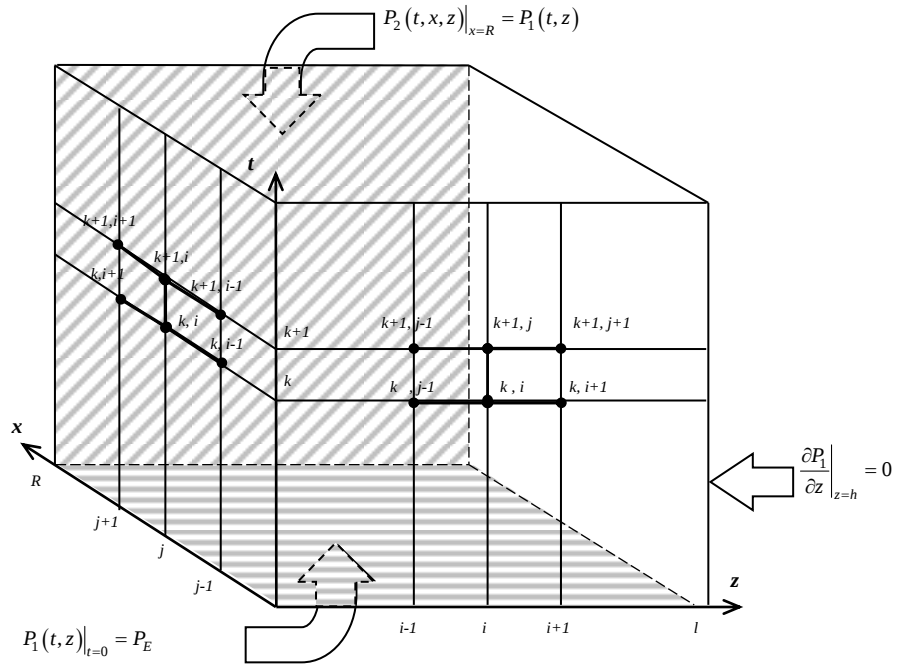


Рис. 3.2. Сіткова область з шаблоном
різничевої схеми для моделі (3.1)-(3.6)

В результаті переходу до різничевої схеми розв'язання, вихідна задача (3.1)-(3.6) перейде в системи різницевих рівнянь наступного вигляду:

$$\frac{P_{1i}^{k+1} - P_{1i}^k}{\Delta t} = b_1 \left[\frac{P_{1i+1}^{k+1} - 2P_{1i}^{k+1} + P_{1i-1}^{k+1}}{2\Delta z^2} + \frac{P_{1i+1}^k - 2P_{1i}^k + P_{1i-1}^k}{2\Delta z^2} \right] - \overline{P_{2i}^{k*}}, \quad (3.30)$$

$$\frac{P_{2ij}^{k+1} - P_{2ij}^k}{\Delta t} = b_2 \left[\frac{P_{2i,j+1}^{k+1} - 2P_{2i,j}^{k+1} + P_{2i,j-1}^{k+1}}{2\Delta x^2} + \frac{P_{2i,j+1}^k - 2P_{2i,j}^k + P_{2i,j-1}^k}{2\Delta x^2} \right]. \quad (3.31)$$

Тут :

P_{1i}^k – значення тиску в i -му вузлі k -го часового шару для міжчастинкового простору;

P_{2ij}^k – значення тиск в j -му вузлі k -го часового шару простору в частинці;

$$\overline{P}_{2i}^k = \Delta t \cdot \overline{P}_{2i}^{k*} = \beta_2 \frac{1}{L} \sum_{j=0}^L \left[P_{2ij}^{k+1} - P_{2ij}^k \right].$$

Після перетворення, рівняння (3.30)-(3.31) набудуть вигляду:

$$P_{1i}^{k+1} - P_{1i}^k = b_1 \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta z^2} \left[P_{1i+1}^{k+1} - 2P_{1i}^{k+1} + P_{1i-1}^{k+1} + P_{1i+1}^k - 2P_{1i}^k + P_{1i-1}^k \right] - \overline{P}_{2i}^k,$$

$$P_{2i,j}^{k+1} - P_{2i,j}^k = b_2 \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta x^2} \left[P_{2i,j+1}^{k+1} - 2P_{2i,j}^{k+1} + P_{2i,j-1}^{k+1} + P_{2i,j+1}^k - 2P_{2i,j}^k + P_{2i,j-1}^k \right],$$

або

$$\sigma_1 P_{1i-1}^{k+1} - (1 + 2\sigma_1) P_{1i}^{k+1} + \sigma_1 P_{1i+1}^{k+1} = \sigma_1 \left(2P_{1i}^k - P_{1i+1}^k - P_{1i-1}^k \right) - P_{1i}^k - \overline{P}_{2i}^k, \quad (3.32)$$

$$\sigma_2 P_{2i,j-1}^{k+1} - (1 + 2\sigma_2) P_{2i,j}^{k+1} + \sigma_2 P_{2i,j+1}^{k+1} = \sigma_2 \left(2P_{2i,j}^k - P_{2i,j+1}^k - P_{2i,j-1}^k \right) - P_{2i,j}^k, \quad (3.33)$$

де $\sigma_1 = b_1 \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta z^2}, \quad \sigma_2 = b_2 \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta x^2}.$

Приведемо рівняння (3.32) та (3.33) до канонічного вигляду ввівши ряд позначень:

$$a^1 \cdot P_{1i-1}^{k+1} + d^1 \cdot P_{1i}^{k+1} + b^1 \cdot P_{1i+1}^{k+1} = f_i^1, \quad (3.34)$$

$$a^2 \cdot P_{2ij-1}^{k+1} + d^2 \cdot P_{2ij}^{k+1} + b^2 \cdot P_{2ij+1}^{k+1} = f_{ij}^2, \quad (3.35)$$

де $a^1 = \sigma_1, \quad b^1 = \sigma_1, \quad d^1 = -(1 + 2 \cdot \sigma_1), \quad a^2 = \sigma_2, \quad b^2 = \sigma_2, \quad d^2 = -(1 + 2 \cdot \sigma_2),$

$$f_i^1 = \sigma_1 \left(2P_{1i}^k - P_{1i+1}^k - P_{1i-1}^k \right) - P_{1i}^k - \overline{P}_{2i}^k, \quad f_{ij}^2 = \sigma_2 \left(2P_{2i,j}^k - P_{2i,j+1}^k - P_{2i,j-1}^k \right) - P_{2i,j}^k.$$

Для відшукування значень тиску в міжчастинковому просторі для $(k+1)$ -го часового шару за відомими значеннями k -го часового шару, необхідно розв'язати

систему рівнянь (3.34) при $i = \overline{0, M}$, а для відшукування тиску в середині частинок – для кожного значення i ($i = \overline{0, M}$) систему (3.35) при $j = \overline{0, L}$.

Оскільки, матриця для отриманої системи рівнянь має тридіагональний вигляд, то для реалізації процедури знаходження значень тисків P_{1i}^{k+1} і P_{2ij}^{k+1} зручно застосувати алгоритм Томаса [2].

Формули для обчислення концентрації в i -му та j -му вузлах $(k+1)$ -го шару:

$$P_{1i}^{k+1} = \alpha_i^1 \cdot P_{1i+1}^{k+1} + \beta_i^1, \quad (3.36)$$

$$P_{2ij}^{k+1} = \alpha_{ij}^2 \cdot P_{2ij+1}^{k+1} + \beta_{ij}^2. \quad (3.37)$$

Для знаходження значень коефіцієнтів α_i^1, β_i^1 скористаємося крайовою умовою (3.3), відповідно до якої $P_{10} = 0$, а отже рівняння (3.34) для випадку $i=1$ запишеться у вигляді:

$$d^1 \cdot P_{11}^{k+1} + b^1 \cdot P_{12}^{k+1} = f_1^1; \quad P_{11}^{k+1} = -\frac{b^1}{d^1} \cdot P_{12}^{k+1} + f_1^1, \text{ звідки}$$

$$\alpha_1^1 = -\frac{b^1}{d^1}, \quad \beta_1^1 = \frac{f_1^1}{d^1}. \quad (3.38)$$

В загальному випадку, значення коефіцієнтів α_i^1, β_i^1 знаходиться, підставновкою у формулу (3.34) значення в вузлі P_{1i-1}^{k+1} обчислене за (3.36):

$$a^1 \cdot (\alpha_{i-1}^1 \cdot P_{1i}^{k+1} + \beta_{i-1}^1) + d^1 \cdot P_{1i}^{k+1} + b^1 \cdot P_{1i+1}^{k+1} = f_i^1,$$

$$P_{1i}^{k+1} = -\frac{b^1}{a^1 \cdot \alpha_i^1 + d^1} \cdot P_{1i+1}^{k+1} + \frac{f_i^1 - a^1 \beta_i^1}{a^1 \cdot \alpha_i^1 + d^1},$$

$$\text{звідки } \alpha_i^1 = -\frac{b^1}{a^1 \cdot \alpha_{i-1}^1 + d^1}, \quad \beta_i^1 = \frac{f_i^1 + a^1 \beta_{i-1}^1}{a^1 \cdot \alpha_{i-1}^1 + d^1}. \quad (3.39)$$

Перепишучи рівняння (3.34) для випадку $i=M-1$:

$$a^1 \cdot P_{1M-2}^{k+1} + d^1 \cdot P_{1M-1}^{k+1} + b^1 \cdot P_{1M}^{k+1} = f_{M-1}^1$$

і враховуючи крайову умову (3.3), за якою $P_{1M-2}^{k+1} = P_{1M}^{k+1}$, та $P_{1M-2}^{k+1} = \alpha_{i-1}^1 \cdot P_{1M-1}^{k+1} + \beta_{i-1}^c$ (3.36), отримуємо, що

$$(a^1 + b^1) \cdot (\alpha_{M-2}^1 \cdot P_{1M-1}^{k+1} + \beta_{M-2}^c) + d^1 \cdot P_{1M-1}^{k+1} = f_{M-1}^1 \quad \text{або}$$

$$P_{1M-1}^{k+1} = \frac{f_{M-1}^1 - \beta_{M-2}^c (a^1 + b^1)}{\alpha_{M-2}^1 (a^1 + b^1) + d^1}. \quad (3.40)$$

Аналогічним чином, із використанням крайових умов, знаходимо значення коефіцієнтів $\alpha_{ij}^2, \beta_{ij}^2$ для рівняння (3.37).

Відповідно до першої крайової умови (3.5) $P_{2i0}^{k+1} = P_{2i2}^{k+1}$, а отже

$$\alpha_{i1}^2 = -\frac{b^2 + a^2}{d^2}, \quad \beta_{i1}^2 = \frac{f_{i1}^2}{a^2}; \quad (3.41)$$

в загальному випадку

$$\alpha_{ij}^2 = -\frac{b^2}{a^2 \cdot \alpha_{ij-1}^2 + d^2}, \quad \beta_{ij}^2 = \frac{f_j^2 + \beta_j^2}{a^2 \cdot \alpha_{ij-1}^2 + d^2}. \quad (3.42)$$

Відповідно до другої крайової умови (3.5) $P_{2iL}^{k+1} = P_{1i}^{k+1}$, звідки

$$P_{2iL-1}^{k+1} = \frac{f_{iL-1}^2 - a^2 \cdot \beta_{iL-2}^2 - b^2 \cdot P_{1i}^{k+1}}{a^2 \cdot \alpha_{iL-2}^2 + d^2}. \quad (3.43)$$

Таким чином, при реалізації алгоритму побудови чисельного розв'язку математичної моделі масопереносу для процесу фільтрації, для обчислення значень тиску в міжчастинковому просторі середовища, користуються формули

(3.38) – (3.39) та формули (3.40), (3.36), а для обчислення значень тисків для внутрішньочастинкового простору - формули (3.41) – (3.42), та (3.43), (3.37).

Значення тисків для вузлів нульового часового шару ($k=0$) визначаються початковими умовами задачі і рівні

$$P_{1i}^0 = 1, \quad P_{2ij}^0 = 1, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}. \quad (3.44)$$

3.1.4 Комп'ютерне моделювання та порівняльний аналіз профілів за аналітичним та чисельними розв'язками моделі

Використовуючи отримані алгоритми побудови розв'язків моделі дворівневого масопереносу для однорідного середовища вологонасичених частинок, на базі спеціально розробленого програмного забезпечення виконано процедуру моделювання просторово-часових залежностей розподілів тисків для макропор міжчастинкового простору дисперсного середовища $P_1(t, z)$ та мікропор простору частинок $P_2(t, x, z)$.

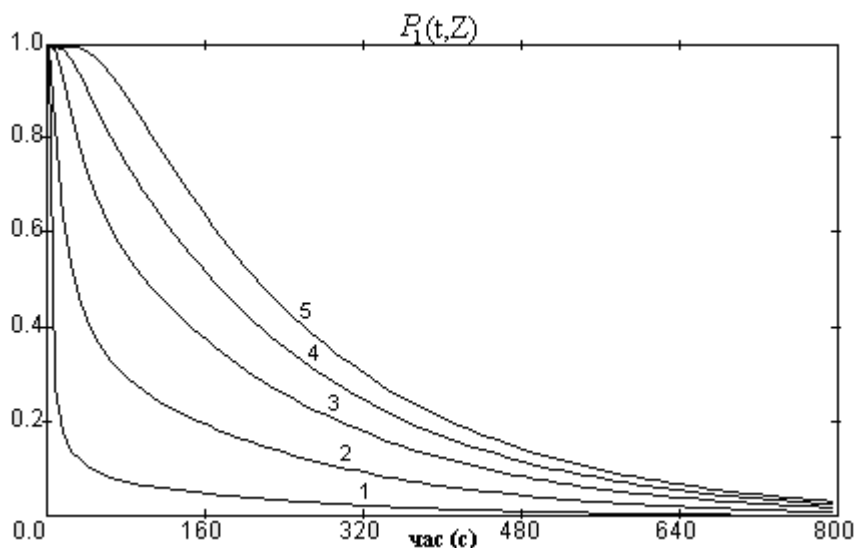


Рис. 3.3. Профілі залежності безрозмірних тисків в макропорах міжчастинкового простору $P_1(t, z)$ від часу $t, [с]$ для різних значень безрозмірної товщини пласту Z

1) $Z=0.05$; 2) $Z=0.2$; 3) $Z=0.4$; 4) $Z=0.6$; 5) $Z=0.95$

На рис.3.3 подані графічні залежності безрозмірних тисків в макропорах міжчастинкового простору середовища $P_1(t, z)$ від часу t , [с] для різних значень безрозмірної координати товщини Z пласту дисперсного середовища.

Як видно з рис.3.3, криві розподілів тиску $P_1(t, z)$ для всіх положень безрозмірної координати товщини пласту середовища Z майже експоненціально спадають в часі до нуля. Також треба відмітити, що в міру наближення значень безрозмірної координати товщини Z до нуля (це відповідає положення фільтрувальної мембрани), кривизна падання профілів тиску $P_1(t, z)$ збільшується.

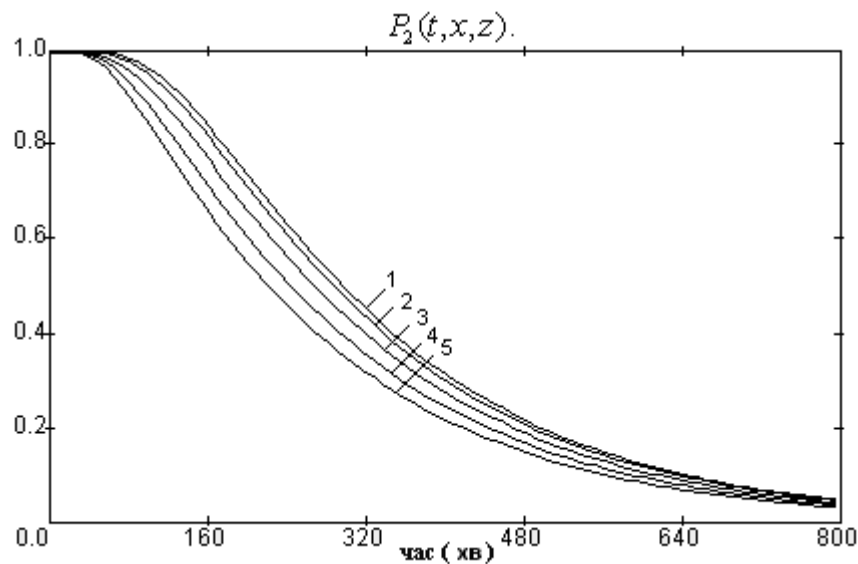


Рис. 3.4а. Профілі залежності безрозмірних тисків в мікропорах частинки $P_2(t, x, z)$

від часу t , [с] для частинки, що знаходиться на вершині пласту середовища

1) $X=0.005$; 2) $X=0.35$; 3) $X=0.6$; 4) $X=0.8$; 5) $X=0.95$

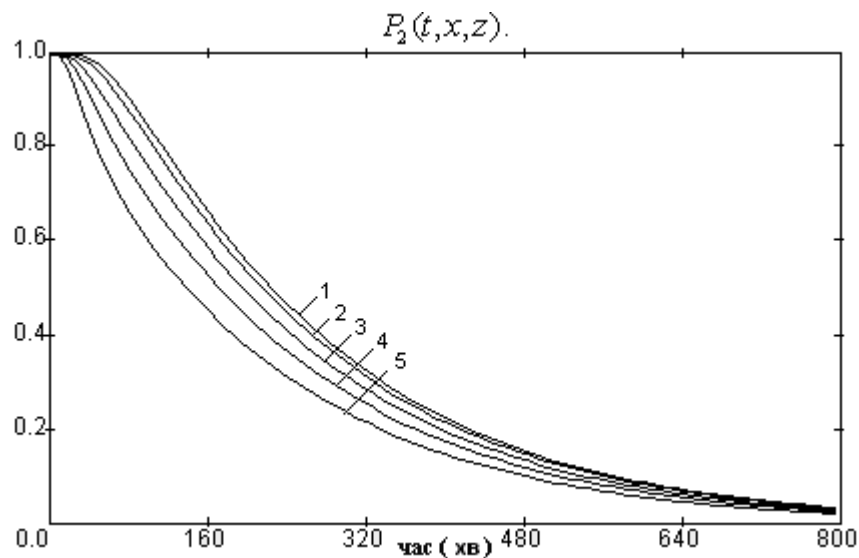


Рис. 3.4б. Профілі залежності безрозмірних тисків в мікропорах частинки $P_2(t, x, z)$

від часу t , [с] для частинки, що знаходиться по середині пласту середовища

1) $X=0.005$; 2) $X=0.35$; 3) $X=0.6$; 4) $X=0.8$; 5) $X=1$

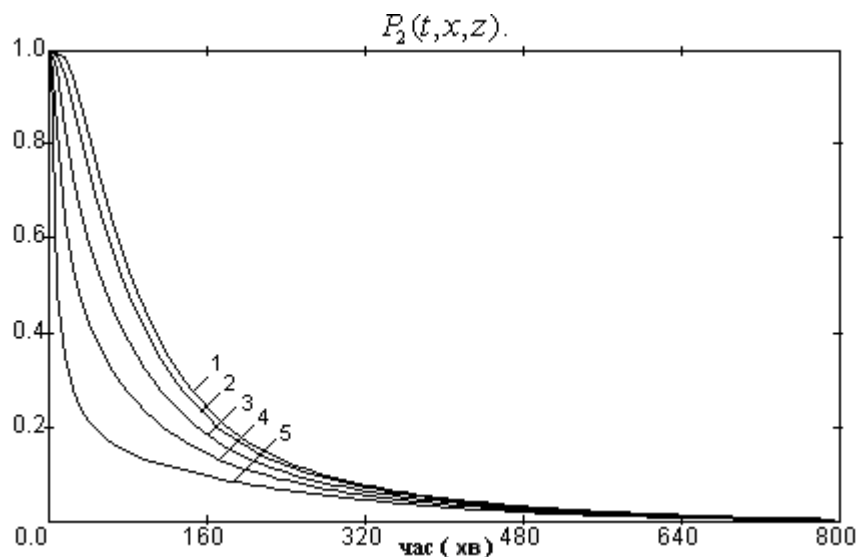


Рис. 3.4в. Профілі залежності безрозмірних тисків в мікропорах частинки $P_2(t, x, z)$

від часу t , [с] для частинки, що знаходиться на дні пласту середовища

1) $X=0.005$; 2) $X=0.3$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.8$; 5) $X=0.9$; 6) $X=1$

На рис.3.4 представлені змодельовані профілі зміни безрозмірного тиску в мікропорах частинок $P_2(t, x, z)$ як функції від часу t і безрозмірної координати напівтовщини частинки X для різних положень частинки по товщині пласту Z середовища. Тут $Z=1.0$ ($z=h$) відповідає положенню частинок на вершині пласту,

$Z=0.5$ – всередині, $Z=0.0$ – на фільтрувальній мембрані. Як видно з наведених графічних залежностей, профілі тиску для мікропор частинок $P_2(t, x, z)$ мають найбільше значення у центрі частинки ($X = 0$) і спадають у напрямку країв. При $X = 1.0$ ($x=R$) тиск в мікропорах частинки дорівнює значенню тиску в макропорах міжчастинкового простору $P_1(t, Z)$.

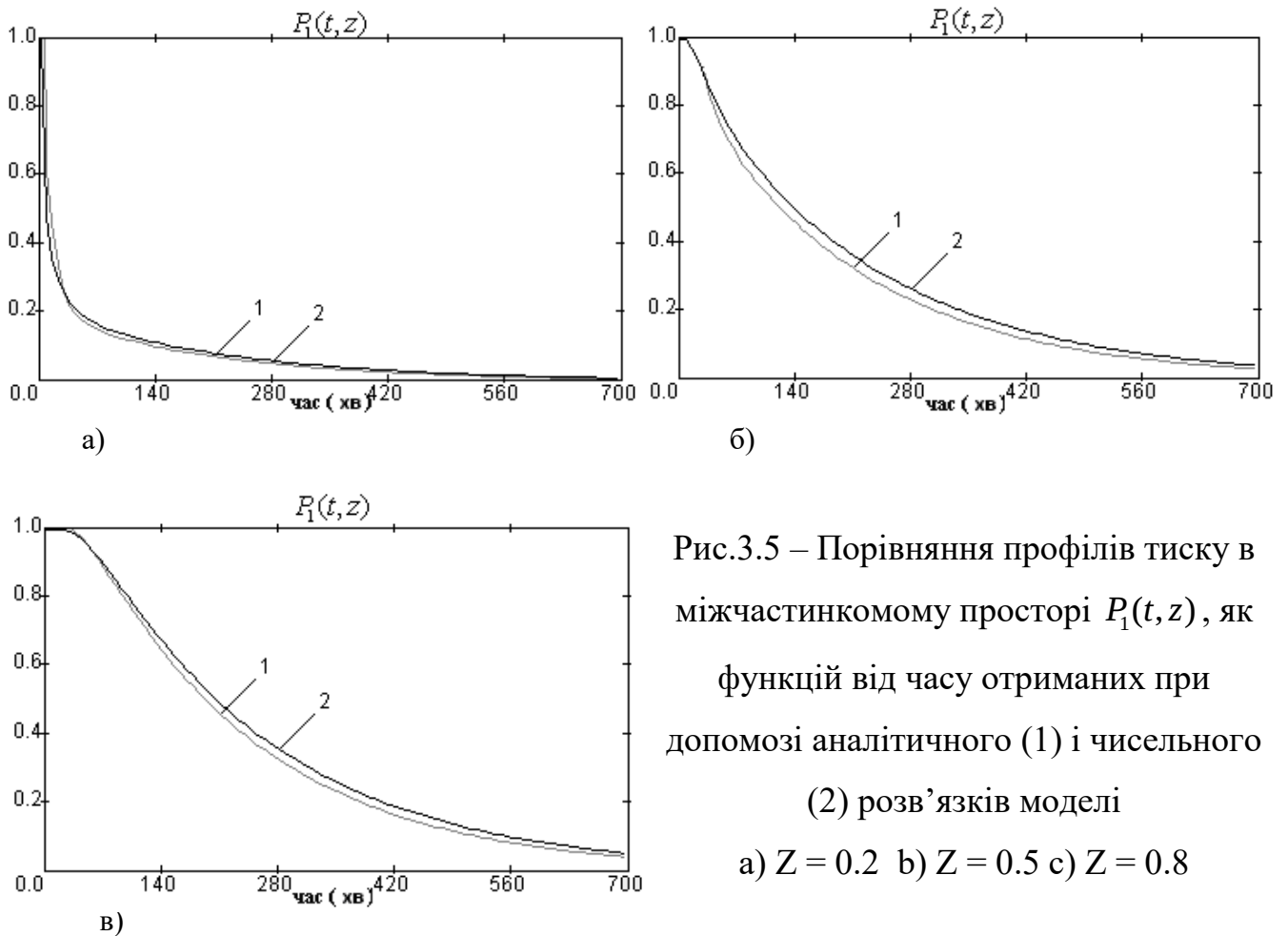


Рис.3.5 – Порівняння профілів тиску в міжчастинковому просторі $P_1(t, z)$, як функцій від часу отриманих при допомозі аналітичного (1) і чисельного (2) розв’язків моделі
а) $Z = 0.2$ б) $Z = 0.5$ в) $Z = 0.8$

На рис.3.5 представлено порівняння профілів тиску для міжчастинкового простору отриманого при допомозі чисельного та аналітичного розв’язків моделі. Як видно з наведених кривих, для усіх трьох варіантів порівняння, що відповідають положенням частинок при значеннях безрозмірної координати Z ($Z = 0.2$, $Z = 0.5$, $Z = 0.8$), криві розподілів тиску в міжчастинковому просторі $P_1(t, Z)$, обчислені за формулою аналітичного розв’язку моделі (криві 1) та криві, обчислені чисельним методом (криві 2), є достатньо добре узгодженими між собою. Для положення безрозмірної координати $Z = 0.2$ маємо практично повне

співпадання кривих на всьому часовому проміжку. Для положення $Z = 0.5$ маємо співпадіння кривих (1) та (2) до 1%, а для положення $Z = 0.8$ – до 2%.

Порівняння профілів тиску для міжчастинкового простору отриманого при допомозі чисельного та аналітичного розв'язків моделі. Як видно з наведених кривих, для усіх трьох варіантів порівняння, що відповідають положенням частинок при значеннях безрозмірної координати Z ($Z = 0.2$, $Z = 0.5$, $Z = 0.8$), криві розподілів тиску в міжчастинковому просторі $P_1(t, Z)$, обчислені за формулою аналітичного розв'язку моделі (криві 1) та криві, обчислені чисельним методом (криві 2), є достатньо добре узгодженими між собою. Для положення безрозмірної координати $Z = 0.2$ маємо практично повне співпадання кривих на всьому часовому проміжку. Для положення $Z = 0.5$ маємо співпадіння кривих (1) та (2) до 1%, а для положення $Z = 0.8$ – до 2%.

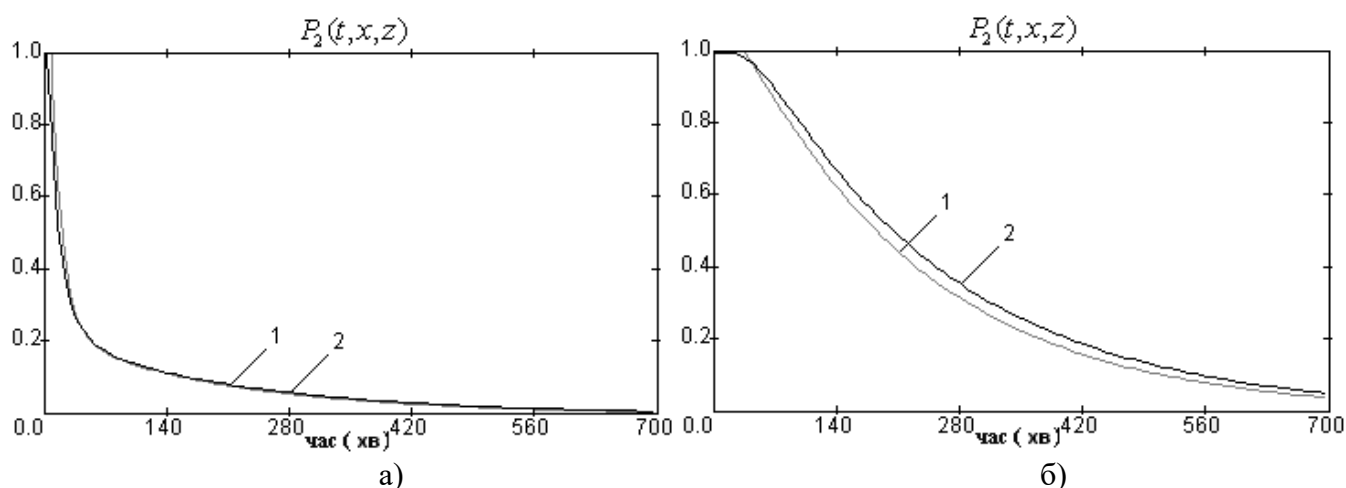


Рис. 3.6. Порівняння профілів тиску в мікропорах $P_2(t, X, Z)$, як функцій від часу отриманих при допомозі чисельного (1) і аналітичного (2) розв'язків моделі
а) $Z = 0.2$, $X = 0.5$ б) $Z = 0.8$, $X = 0.7$

На рис. 3.6 представлено порівняння зміни профілю тиску для внутрішньочастинкового простору отриманого при допомозі чисельного та аналітичного розв'язків моделі. Як видно з рис.3.6, для усіх розглянутих випадків порівняння, що відповідають різним положенням частинок в середовищі ($Z = 0.2$, $Z = 0.8$), та різних значеннях безрозмірної напівтовщини частинки X , криві

профілів тиску в мікропорах частинки $P_2(t, X, Z)$, обчислені за формулою аналітичного розв'язку моделі та криві обчислені з використанням чисельного методу достатньо добре узгоджуються між собою. Так для положення безрозмірної координати $Z = 0.2$ та безрозмірної напівтовщини $X = 0.5$ (рис.3.6, а)), на всьому часовому проміжку спостерігаємо співпадіння кривих з точністю до 1.5%. Аналітичний розв'язок ефективно використаний при ідентифікації параметрів приведених коефіцієнтів консолідації, отриманих в [64]. В той же час чисельний розв'язок краще підходить при проведенні аналізі концентраційних профілів.

3.1.5 Перевірка математичної моделі на адекватність

Для перевірки математичної моделі процесу фільтраційного відтиску на адекватність використано результати натурних експериментів, у вигляді розподілів інтегральної сухості для міжчастинкового простору, отримані Ж.-Л. Ланоізелем та Є.Воробйовим для матеріалу colza05 [64].

Використовуючи експериментальні дані, на основі отриманих алгоритмів побудови розв'язку моделі та спеціально розробленого програмного забезпечення, реалізована процедура перевірки моделі на адекватність з використанням ідентифікованого розподілу коефіцієнтів консолідації b_2 / b_1 (рис.3.7) [64].

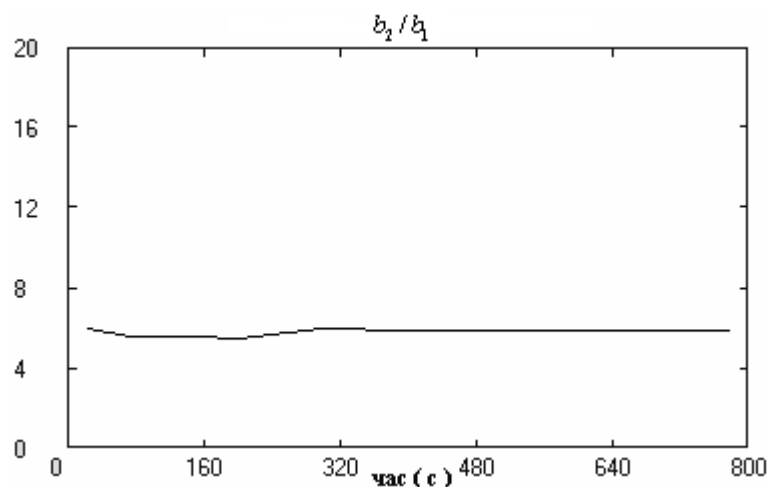


Рис. 3.7. Профіль ідентифікованих приведених коефіцієнтів консолідації b_2 / b_1

Використовуючи значення приведених коефіцієнтів консолідації b_2/b_1 виконано побудову модельного розподілу інтегральної сухості та здійснено її порівняння із експериментальними значеннями.

На рис.3.8 представлено порівняльну картину модельного (суцільна крива) і експериментального (крива з квадратами) профілів логарифмічної інтегральної сухості матеріалу $S(t)$ від часу t , [s].

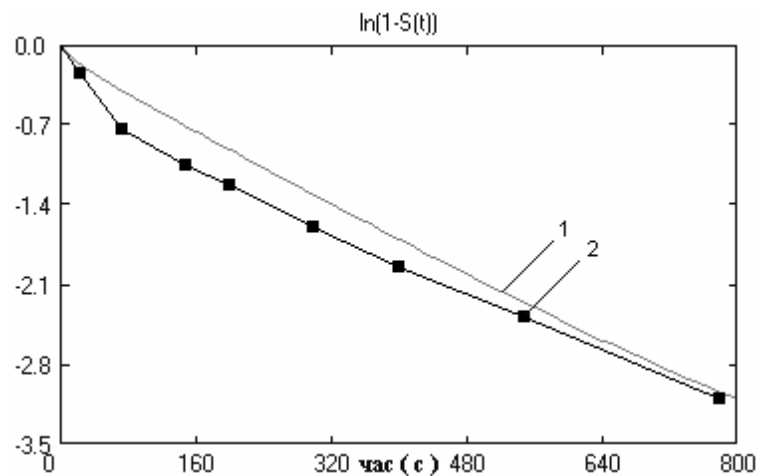


Рис.3.8. Модельний і експериментальний профілі логарифмічної інтегральної сухості $S(t)$ матеріалу від часу t , [s]: 1) модель; 2) експеримент

Як видно з рисунку, модельний та експериментальний профілі інтегральної сухості $S(t)$ досить добре узгоджуються між собою і величина відносної похибки не перевищує 3-5 %.

3.2 Математичне моделювання фільтраційно-дифузійного переносу в середовища сферичних вологонасичених мікропористих частинок

3.2.1 Фізико-математичний опис задачі

Розглядається масоперенос у пласті дисперсного середовища товщиною h , що складається із сферичних вологовмістких мікропористих частинок. Відтоки рідини, що виникають у внутрішньочастинковому просторі, як і у випадку плоских частинок, спрямовані в міжчастинковий простір, а відтак назовні пласту середовища. В даному випадку, частинки розглядаються як сфери радіуса R , відокремлені одна від одної системою макропор. У свою чергу, пласт частинок розглядається як дворівнева система пор: система мікро- і нанопор, для сферичної частинки, з високим ступенем місткості і низькою гідравлічною проникністю у волого насичених частинках, та система макропор з низьким рівнем місткості та високою гідравлічною проникністю (рис.3.1б).

Математична модель процесу фільтраційного відтиску середовища вологонасичених частинок сферичної форми представляється, як система диференціальних рівнянь вигляду [31]:

1) рівняння консолідації для пласту дисперсного середовища:

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = b_1 \frac{\partial^2 P_1}{\partial z^2} - \frac{b_2}{\theta R} \left(\frac{\partial P_2}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (3.45)$$

в області $D_1 = \{(t, z) : t > 0, 0 < z < h\}$,

з початковою умовою

$$P_1(t, z)|_{t=0} = 0 \quad (3.46)$$

та крайовими умовами (по змінній z)

$$P_1(t, z)|_{z=h} = P_e = 1, \quad \frac{\partial P_1(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (\text{умова непроникності}). \quad (3.47)$$

2) рівняння консолідації для сферичної частинки

$$\frac{\partial P_2}{\partial t} = b_2 \left(\frac{\partial^2 P_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P_2}{\partial r} \right), \quad (3.48)$$

в області $D_2 = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < r < R, 0 < z < h\}$,

з початковою умовою

$$P_2|_{t=0} = 0 \quad (3.49)$$

та крайовими умовами

$$P_2|_{r=R} = P_1(t, z), \quad \frac{\partial P_2}{\partial r}|_{r=0} = 0. \quad (3.50)$$

Тут прийнято такі позначення:

P_1 - розподілений тиск у твердій фазі для міжчастинкового простору середовища;

P_2 - розподілений тиск у твердій фазі для внутрішньочастинкового простору середовища (сферичній частинці);

b_2, b_1 - коефіцієнти консолідації в мікропорах сферичних частинок та макропорах міжчастинкового простору середовища;

$\theta = \frac{\varepsilon}{3(\varepsilon - 1)}$ - коефіцієнт пористості середовища;

ε - пористість середовища;

h - товщина пласту фільтраційного середовища; R - радіус частинки,

Крайова задача (3.45) - (3.47) описує зміну тиску в міжчастинковому просторі P_1 середовища, а крайова задача (3.48) - (3.50) описує зміну тиску в мікропорах сферичних частинок P_2 . Взаємозв'язок між цими двома задачами визначається правою частиною рівняння (3.45), яка враховує вплив зміни тиску в частинці P_2 на тиск у міжчастинковому просторі P_1 .

3.2.2 Схема алгоритму побудови аналітичного розв'язку задачі

Для відшукування аналітичного розв'язку здійснимо для задачі (3.45) – (3.50) перехід до безрозмірних величин

$$Z = \frac{z}{h}; \quad \rho = \frac{r}{R}; \quad \tau_m = \frac{h^2}{b_1}; \quad \tau_m = \frac{R^2}{b_2}; \quad \Gamma = \frac{1}{\theta} \frac{h^2}{R^2} \frac{b_2}{b_1}$$

та здійснивши заміну $Q = \rho P_2$, отримаємо крайові задачі вигляду

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = \frac{b_1}{h^2} \frac{\partial^2 P_1}{\partial Z^2} - \frac{1}{\theta} \frac{b_2}{R^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \rho} - Q \right) \Big|_{\rho=1}, \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{b_2}{R^2} \frac{\partial^2 Q}{\partial \rho^2}, \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} P_1(t=0, Z) &= 0, & Q(t=0, \rho, Z) &= 0, \\ P_1(t, Z=1) &= 1, & Q(t, \rho=1, Z) &= P_1(t, Z), \\ \frac{\partial P_1(t, Z=0)}{\partial Z} &= 0, & \frac{\partial Q(t, \rho=0, Z)}{\partial \rho} &= 0. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Методика відшукування розв'язку отриманої задачі описана в [31] і полягає в наступній послідовності дій.

Застосувавши до задачі (3.51) – (3.53) інтегральне перетворення Лапласа [17] визначене як

$$P_1^*(s, Z) = \int_0^\infty P_1(t, Z) \exp(-s \cdot t) dt \quad \text{і} \quad Q^*(s, \rho, Z) = \int_0^\infty Q(t, \rho, Z) \exp(-s \cdot t) dt, \quad (3.54)$$

де s - комплекснозначний спектральний параметр інтегрального перетворення Лапласа, отримуємо крайову задачу

$$\frac{\partial^2 P_1^*}{\partial Z^2} = \frac{h^2}{b_1} \cdot s \cdot P_1^* + \frac{1}{\theta} \frac{h^2}{R^2} \frac{b_2}{b_1} \cdot \left(\frac{\partial Q^*}{\partial \rho} - Q^* \right) \Big|_{\rho=1}, \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial^2 Q^*}{\partial \rho^2} = \frac{R^2}{b_2} \cdot s \cdot Q^*, \quad (3.56)$$

$$P_1^*(s, Z=1) = \frac{1}{s}, \quad \frac{\partial P_1^*(s, Z=0)}{\partial Z} = 0, \quad (3.57)$$

$$Q^*(s, \rho=1, Z) = P_1^*(s, Z), \quad Q^*(s, \rho=0, Z) = 0. \quad (3.58)$$

Розв'язком крайової задачі (3.55), (3.57) є функція [77, 90]

$$P_1^*(s, Z) = \frac{ch[\gamma(s)Z]}{s \cdot ch[\gamma(s)]}, \quad (3.59)$$

де

$$\gamma^2(s) = \frac{h^2}{b_1} s + \frac{1}{\theta} \frac{h^2}{R^2} \frac{b_2}{b_1} \left(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \cdot \text{cth} \left(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \right) - 1 \right) \equiv \frac{1}{\theta} \frac{h^2}{R^2} \frac{b_2}{b_1} \left(\theta \frac{R^2}{b_2} s + R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \cdot \text{cth} \left(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \right) - 1 \right).$$

Розв'язком крайової задачі (3.55), (3.57) є функція

$$Q^*(s, \rho, Z) = \frac{ch(\gamma Z)}{s \cdot ch\gamma} \cdot \frac{sh(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \rho)}{sh \left(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \right)} \equiv P_1^*(s, Z) \cdot \frac{sh(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \rho)}{sh \left(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \right)}. \quad (3.60)$$

Здійснюючи повернення до функції-оригіналу відповідно до теореми про розвинення Гевісайда [22], одержуємо аналітичну залежність тиску в міжчастинковому просторі від часу t і безрозмірної просторової координати Z , що характеризує положення в товщині пласту середовища:

$$P_1(t, Z) = 1 + 2\pi \frac{R^2}{h^2} \frac{b_1}{b_2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2n-1) \cos \left(\frac{2n-1}{2} \pi Z \right) \exp \left(-\frac{\beta_{kn}^2}{R^2} b_2 t \right)}{(-1)^n \beta_{kn}^2 \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn})} - \frac{\operatorname{ctg}(\beta_{kn})}{\beta_{kn}} \right) + 2 \right]}, \quad (3.61)$$

тут

$\beta_{k,n}$ - корені трансцендентного рівняння

$$\beta_{kn} \operatorname{ctg} \beta_{kn} - \theta \beta_{kn}^2 = 1 - \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 \left(\pi \frac{R}{h} \right)^2 \theta \frac{b_1}{b_2}. \quad (3.62)$$

Із врахуванням, що

$$L^{-1} \left[\frac{\operatorname{sh} \left(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \rho \right)}{\operatorname{sh} \left(R \sqrt{\frac{s}{b_2}} \right)} \right] = \frac{2\pi}{R^2} b_2 \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{n_1 \cdot \sin(n_1 \pi \cdot \rho)}{(-1)^{n_1+1}} \exp \left(-b_2 \left(\frac{n_1 \pi}{R} \right) t \right), \quad (3.63)$$

відповідно до формули (3.60) вираз для оригіналу функції $Q(t, \rho, Z)$ набуває вигляду:

$$Q(t, \rho, Z) = \int_0^t \left[\left(1 + 2\pi \frac{b_1}{b_2} \frac{R^2}{h^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2n-1) \cos \left(\frac{2n-1}{2} \pi Z \right) \exp \left(-b_2 \left(\frac{\beta_{kn}}{R} \right)^2 (t - \eta) \right)}{(-1)^n \beta_{kn}^2 \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn})} - \frac{\operatorname{ctg}(\beta_{kn})}{\beta_{kn}} \right) + 2 \right]} \right) \cdot \left(2 \frac{\pi}{R^2} b_2 \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{n_1 \cdot \sin(n_1 \pi \cdot \rho)}{(-1)^{n_1+1}} \exp \left(-\frac{n_1^2 \pi^2}{\tau_m} \eta \right) \right) \right] d\eta. \quad (3.64)$$

Враховуючи виконану на початку заміну $Q = \rho P_2$, знаходимо аналітичний вираз для обчислення значень тиску в внутрішньочастинковому просторі

середовища від часу t та безрозмірних координат Z і X , що характеризує положення частинки в товщині пласту середовища та радіус частинки.

$$P_2(t, \rho, Z) = \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{n_1^2 \pi^2}{R^2} b_2 t\right)}{n_1 \pi^2} + 2 \frac{R b_1}{h b_2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2n-1) \cos\left(\frac{2n-1}{2} \pi \frac{Z}{l}\right) \exp\left(-\frac{\beta_{kn}^2 - n_1^2 \pi^2}{R^2} b_2 t\right)}{(-1)^n \beta_{kn}^2 \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn})} - \frac{\operatorname{ctg}(\beta_{kn})}{\beta_{kn}} \right) + 2 \right]} \right] \cdot \frac{\sin(n_1 \pi \cdot \rho)}{(-1)^{n_1+1} \cdot \rho}. \quad (3.65)$$

3.2.3 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі

Як і для випадку моделі масопереносу однорідного середовища волого насичених частинок прямокутної форму, розглянутої в п.3.1, для відшукування чисельного розв'язку моделі застосовуємо схему Кранка-Ніколсона[2], для чого вводимо в областях D_1 і D_2 рівноміру ортогональну сітку. Схема розбиття та шаблон різницевої схеми наведені на рис. 3.9.

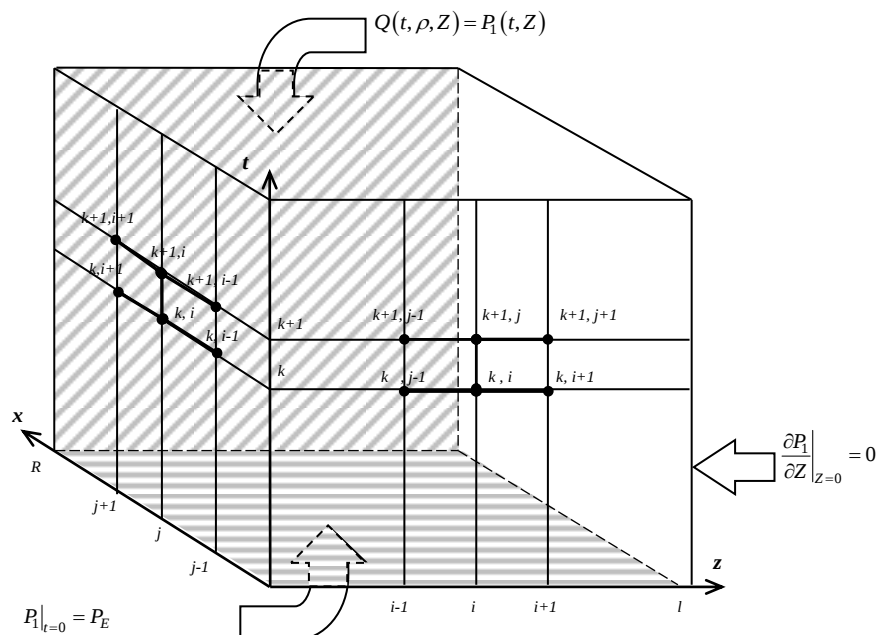


Рис. 3.9. Сіткова область з шаблоном різницевої схеми для моделі (3.51) – (3.53)

В результаті переходу до обраної різницевої схеми, крайова задача (3.51) – (3.53) переходить в систему різницевих рівнянь вигляду:

$$\frac{P_{1_i}^{k+1} - P_{1_i}^k}{\Delta t} = \frac{b_1}{R^2} \left[\frac{P_{1_{i+1}}^{k+1} - 2P_{1_i}^{k+1} + P_{1_{i-1}}^{k+1}}{2\Delta Z^2} + \frac{P_{1_{i+1}}^k - 2P_{1_i}^k + P_{1_{i-1}}^k}{2\Delta Z^2} \right] - \bar{Q}_i^{*k}, \quad (3.70)$$

$$\frac{Q_{i,j}^{k+1} - Q_{i,j}^k}{\Delta t} = \frac{b_2}{R^2} \left[\frac{Q_{i,j+1}^{k+1} - 2Q_{i,j}^{k+1} + Q_{i,j-1}^{k+1}}{2\Delta \rho^2} + \frac{Q_{i,j+1}^k - 2Q_{i,j}^k + Q_{i,j-1}^k}{2\Delta \rho^2} \right]. \quad (3.71)$$

Тут:

$P_{1_i}^k$ – описує значення тиску для i -го вузла k -го шару для міжчастинкового простору;

Q_{ij}^k – описує відносне значення тиску для j -го вузла k -го шару простору в частинці ($Q = \rho P_2$);

$$\bar{Q}_i^k = \Delta t \cdot \bar{Q}_i^{*k} = \frac{1}{\theta} \frac{b_2}{R^2} \frac{\Delta t}{\Delta \rho} \left[(1 + \Delta \rho)(Q_{iL}^{k+1} + Q_{iL}^k) - (Q_{iL-2}^{k+1} + Q_{iL-2}^k) \right].$$

Після перетворення, рівняння (3.70)-(3.71) набудуть вигляду:

$$P_{1_i}^{k+1} - P_{1_i}^k = \frac{b_1}{h^2} \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta Z^2} \left[P_{1_{i+1}}^{k+1} - 2P_{1_i}^{k+1} + P_{1_{i-1}}^{k+1} + P_{1_{i+1}}^k - 2P_{1_i}^k + P_{1_{i-1}}^k \right] - \bar{Q}_i^k,$$

$$Q_{i,j}^{k+1} - Q_{i,j}^k = \frac{b_2}{R^2} \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta \rho^2} \left[Q_{i,j+1}^{k+1} - 2Q_{i,j}^{k+1} + Q_{i,j-1}^{k+1} + Q_{i,j+1}^k - 2Q_{i,j}^k + Q_{i,j-1}^k \right],$$

або

$$\sigma_1 P_{1_{i-1}}^{k+1} - (1 + 2\sigma_1) P_{1_i}^{k+1} + \sigma_1 P_{1_{i+1}}^{k+1} = \sigma_1 (2P_{1_i}^k - P_{1_{i+1}}^k - P_{1_{i-1}}^k) - P_{1_i}^k - \bar{Q}_i^k, \quad (3.72)$$

$$\sigma_2 Q_{i,j-1}^{k+1} - (1 + 2\sigma_2) Q_{i,j}^{k+1} + \sigma_2 Q_{i,j+1}^{k+1} = \sigma_2 (2Q_{i,j}^k - Q_{i,j+1}^k - Q_{i,j-1}^k) - Q_{i,j}^k, \quad (3.73)$$

$$\text{де} \quad \sigma_1 = \frac{b_1}{h^2} \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta z^2}; \quad \sigma_2 = \frac{b_2}{R^2} \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta \rho^2}.$$

Приведемо рівняння (3.32) та (3.33) до канонічного вигляду ввівши ряд позначень:

$$a^1 \cdot P_{1i-1}^{k+1} + d^1 \cdot P_{1i}^{k+1} + b^1 \cdot P_{1i+1}^{k+1} = f_i^1, \quad (3.74)$$

$$a^2 \cdot Q_{ij-1}^{k+1} + d^2 \cdot Q_{ij}^{k+1} + b^2 \cdot Q_{ij+1}^{k+1} = f_{ij}^2, \quad (3.75)$$

$$\text{де} \quad a^1 = \sigma_1, \quad b^1 = \sigma_1, \quad d^1 = -(1 + 2 \cdot \sigma_1), \quad a^2 = \sigma_2, \quad b^2 = \sigma_2, \quad d^2 = -(1 + 2 \cdot \sigma_2),$$

$$f_i^1 = \sigma_1 (2P_{1i}^k - P_{1i+1}^k - P_{1i-1}^k) - P_{1i}^k - \overline{P_{2i}^k}, \quad f_{ij}^2 = \sigma_2 (2Q_{ij}^k - Q_{ij+1}^k - Q_{ij-1}^k) - Q_{ij}^k.$$

Для відшукування значень тиску в міжчастинковому просторі для $(k+1)$ -го часового шару необхідно розв'язати систему рівнянь (3.74) при $i = \overline{0, M}$, а для відшукування тиску в середині частинок – для кожного значення i з проміжку $[0, M]$ систему (3.75) при $j = \overline{0, L}$.

Формули для обчислення концентрації в i -му та j -му вузлах $(k+1)$ -го шару:

$$P_{1i}^{k+1} = \alpha_i^1 \cdot P_{1i+1}^{k+1} + \beta_i^1, \quad (3.76)$$

$$Q_{ij}^{k+1} = \alpha_{ij}^2 \cdot Q_{ij+1}^{k+1} + \beta_{ij}^2. \quad (3.77)$$

З крайової умови (3.53), знаходимо що

$$\alpha_1^1 = -\frac{b^1}{d^1}, \quad \beta_1^1 = \frac{f_1^1}{d^1}. \quad (3.78)$$

В загальному випадку, значення коефіцієнтів α_i^1, β_i^1

$$\alpha_i^1 = -\frac{b^1}{a^1 \cdot \alpha_{i-1}^1 + d^1}, \quad \beta_i^1 = \frac{f_i^1 + a^1 \beta_{i-1}^1}{a^1 \cdot \alpha_{i-1}^1 + d^1}. \quad (3.79)$$

А значення концентрації в вузлі $i=M-1$ з врахуванням крайової умови

$$P_{1M-1}^{k+1} = \frac{f_{M-1}^1 - \beta_{M-2}^1 (a^1 + b^1)}{\alpha_{M-2}^1 (a^1 + b^1) + d^1}. \quad (3.80)$$

Аналогічним чином, із використанням крайових умов, знайдемо значення коефіцієнтів $\alpha_{ij}^2, \beta_{ij}^2$ для рівняння (3.77).

Відповідно до першої крайової умови (3.53) $Q_{i0}^{k+1} = Q_{i2}^{k+1}$, а отже

$$\alpha_{i1}^2 = -\frac{b^2 + a^2}{d^2}, \quad \beta_{i1}^2 = \frac{f_{i1}^2}{a^2}. \quad (3.81)$$

В загальному випадку,

$$\alpha_{ij}^2 = -\frac{b^2}{a^2 \cdot \alpha_{ij-1}^2 + d^2}, \quad \beta_{ij}^2 = \frac{f_j^2 + \beta_j^2}{a^2 \cdot \alpha_{ij-1}^2 + d^2}. \quad (3.82)$$

Відповідно до другої крайової умови (3.5) $Q_{iL}^{k+1} = P_{1i}^{k+1}$, звідки

$$Q_{iL-1}^{k+1} = \frac{f_{iL-1}^2 - a^2 \cdot \beta_{iM-2}^2 - b^2 \cdot P_{1i}^{k+1}}{a^2 \cdot \alpha_{iM-2}^2 + d^2}. \quad (3.83)$$

Отже, при реалізації алгоритму побудови чисельного розв'язку математичної моделі дворівневого масопереносу для процесу фільтрації в середовищі вологонасичених частинок сферичної форми, для обчислення значень тиску в міжчастинковому просторі використовуються формули (3.78) – (3.79) та формули (3.80), (3.76), а для обчислення значень тисків для простору в середині частинки - формули (3.81) – (3.82), та (3.83), (3.77).

Значення тисків для вузлів нульового часового шару ($k=0$) визначаються із початкових умов і відповідно рівні

$$P_{1i}^0 = 1, \quad Q_{ij}^0 = 0, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}. \quad (3.84)$$

Для знаходження значення тисків для внутрішньочастинкового простору P_{2ij}^k необхідно враховувати зроблену вище заміну $Q = \rho P_2$.

3.2.4 Комп'ютерне моделювання та порівняльний аналіз розподілу тисків за аналітичним та чисельним розв'язками моделі

Використовуючи отримані алгоритми побудови розв'язку математичної моделі дворівневого масопереносу для однорідного середовища волого насичених частинок сферичної форми, виконано процедуру моделювання просторово-часових розподілів тисків для макропор міжчастинкового простору середовища $P_1(t, z)$ та мікропор простору частинок $P_2(t, x, z)$. Для моделювання використовувалися вхідні дані: $h = 0,1\text{ м}$, $R = 0.001\text{ м}$, $\varepsilon = 0.46$, $b_1 = 8.9 \cdot 10^{-7}\text{ м}^2/\text{с}$, $b_2 = 5 \cdot 10^{-6}\text{ м}^2/\text{с}$.

На рис.3.10 подані профілі безрозмірних тисків в рідкій фазі для міжчастинкового простору середовища $P_1(t, z)$ від часу $t, [\text{с}]$ і безрозмірної координати положення частинки в товщині Z пласту дисперсного середовища. Як видно з рисунку, криві розподілів тиску $P_1(t, z)$ для різних положень безрозмірної координати положення частинки в товщині пласту середовища Z майже експоненціально спадають в часі до нуля. По мірі наближення значення безрозмірної координати положення частинки Z до 0 (положення фільтрувальної мембрани), профілі кривих тиску $P_1(t, z)$ спадають до нуля, що визначається крайовою умовою задачі.

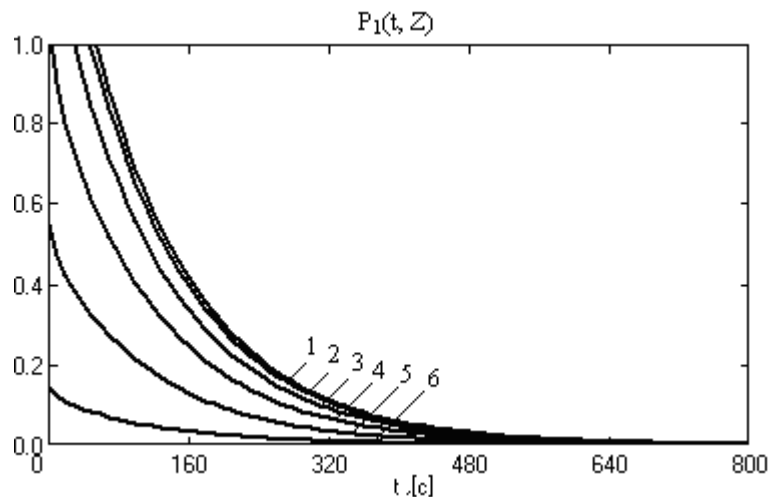


Рисунок 3.10 - Профілі залежностей безрозмірних тисків в макропорах міжчастинкового простору $P_1(t, Z)$ від часу $t, [c]$ для різних положень частинки в пласті середовища: 1) $Z=0.1$; 2) $Z=0.2$; 3) $Z=0.3$; 4) $Z=0.4$; 5) $Z=0.6$; 6) $Z=0.9$

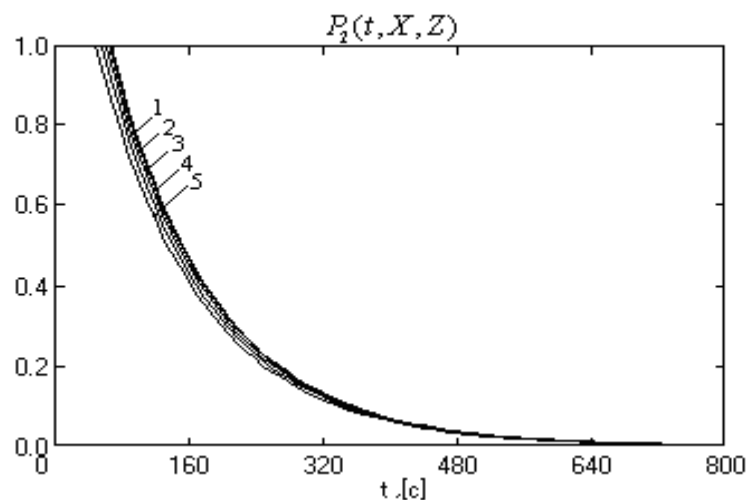


Рисунок 3.11. Профілі залежності безрозмірних тисків в мікропорах частинки $P_2(t, X, Z)$ від часу $t, [c]$ для частинки, що знаходиться на вершині пласту середовища: 1) $X=0.05$; 2) $X=0.2$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.8$; 5) $X=1$

На рис.3.11-3.13 подані змодельовані профілі залежностей безрозмірного тиску в мікропорах сферичних частинок $P_2(t, \rho, Z)$ від часу $t, [c]$ і безрозмірної координати радіусу частинки ρ для різних положень Z частинки в товщині пласту середовища. Тут $Z=0$ (рис.3.11) відповідає положенню частинок близько до рівня внутрішньої поверхні преса, $Z=0.5$ (рис.3.12) – всередині пласту середовища, $Z=0$ (рис.3.13) – на фільтрувальній мембрані.

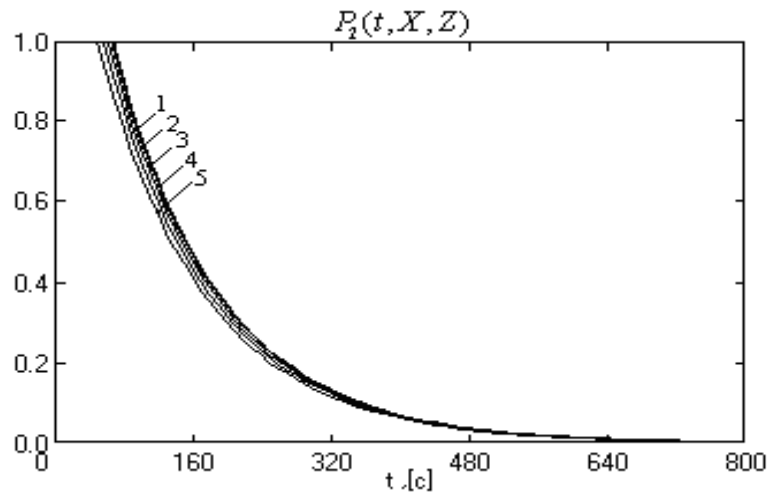


Рисунок 3.13б. Профілі залежності безрозмірних тисків в мікропорах частинки $P_2(t, X, Z)$ від часу t , [с] для частинки, що знаходиться на вершині пласту середовища: 1) $X=0.05$; 2) $X=0.2$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.8$; 5) $X=1$

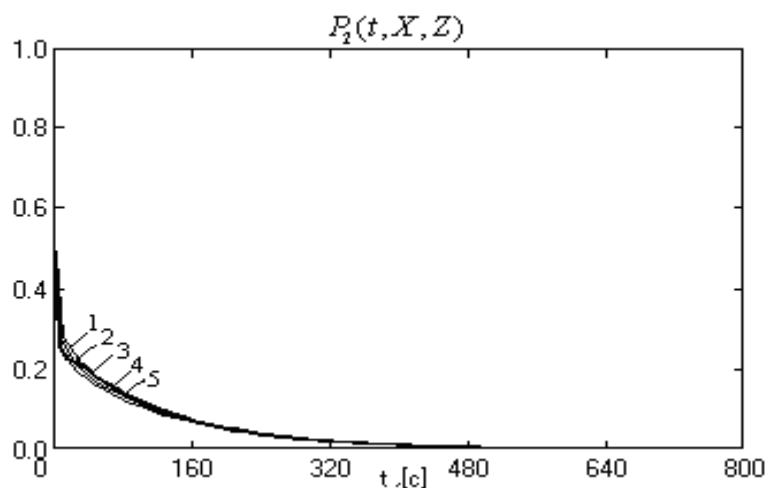


Рисунок 3.13в. Профілі залежності безрозмірних тисків в мікропорах частинки $P_2(t, X, Z)$ від часу t , [с] для частинки, що знаходиться на вершині пласту середовища: 1) $X=0.05$; 2) $X=0.2$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.8$; 5) $X=1$

Як видно з наведених рисунків, профілі безрозмірного тиску в мікропорах частинок $P_2(t, X, Z)$ мають найбільше значення в центрі частинки ($X=0$) і спадають в напрямку поверхні краю частинки. При $X=1$ ($r=R$) тиск в мікропорах

частинки дорівнює значенню тиску в рідкій фазі для міжчастинкового простору $P_1(t, Z)$, що визначається відповідною крайовою умовою.

На рис.3.14 представлено змодельовані профілі залежностей безрозмірного тиску в мікропорах сферичних частинок $P_2(t, X, Z)$ від координати безрозмірного радіусу частинки ρ для різних положень Z частинки в пласті середовища, і різних моментів часу t .

Як видно з рисунку, найбільше значення градієнту тисків $P_2(t, X, Z)$ спостерігається при наближенні координати Z до 1 (рівень внутрішньої непроникної поверхні пресу). Так для часу $t=70c$ значення градієнту тиску $P_2(t, X, Z)$ в частинках, що знаходяться на вершині пласту ($Z=1$) дорівнює 0.16, для частинок в середині пласту ($Z=0.5$) - 0.1 і для частинок на дні пласту ($Z=0$) менше 0.02.

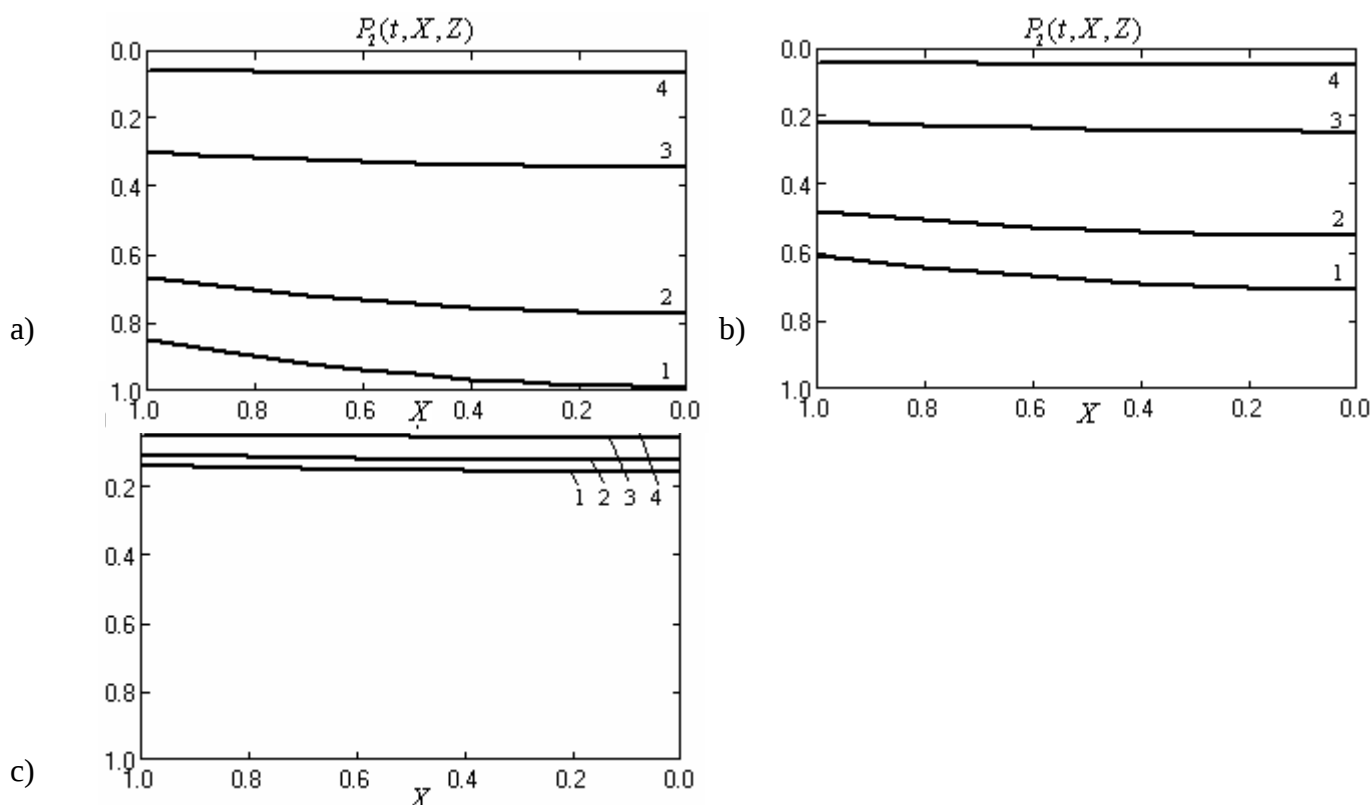


Рисунок 3.14. Профілі залежності безрозмірних тисків в мікропорах частинки $P_2(t, X, Z)$ від координати X (радіусу частинки) для різних положень частинок в

пласту і різних моментів часу: а) $Z=1$; б) $Z=0.5$; в) $Z=0$;

1) $t=70c$; 2) $t=100c$; 3) $t=200c$; 4) $t=400c$

Проводячи аналіз отриманих профілів кінетичних характеристик як для моделі з сферичними частинками та і для моделі з частинками прямокутної форми, легко зауважити: що для всіх положень Z в середовищі, значення тисків тиски $P_1(t, Z)$ за експонентою спадають в часі до нуля; що в міру наближення до положення фільтрувальної мембрани, кривизна профілів тисків тиски $P_1(t, Z)$ збільшується; що тиски $P_2(t, X, Z)$ для мікропор частинок досягають найбільшого значення поблизу центрів частинок ($X=0$) і спадають у напрямках їх країв; що значення тиску спадає швидше на поверхні частинок, а градієнти є більшими для частинок у верхній частині пласту дисперсного середовища.

3.2.5 Перевірка математичної моделі на адекватність

Процедура перевірки на адекватність математичної моделі процесу фільтраційного відтиску в середовищі вологонасичених частинок сферичної форми є подібною до процедури описаної в п.3.1.5, і в якості експериментальних даних використовувалися значення логарифмічної інтегрально сухості матеріалу colza05 [64] та ідентифіковані розподіли приведених коефіцієнтів консолидації [31].

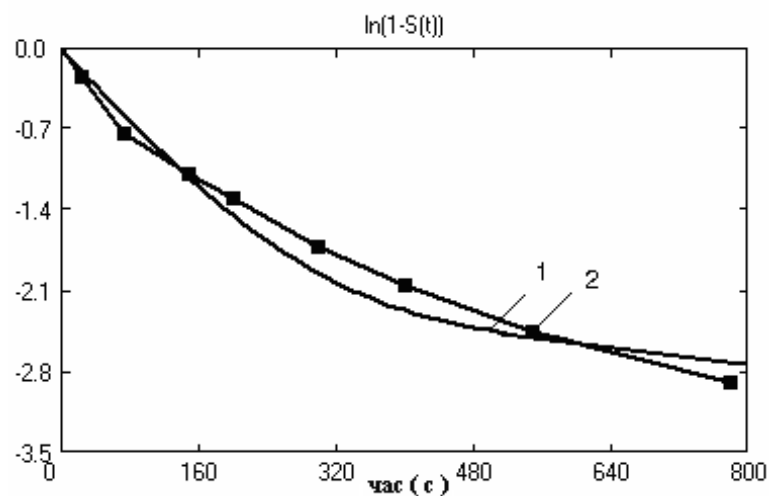


Рис.3.15 Модельний і експериментальний профілі логарифмічної інтегральної сухості $S(t)$ матеріалу від часу t , [с]: 1 – модель; 2 - експеримент

Використавши значення приведених коефіцієнтів консолідації b_2/b_1 , виконано побудову модельного розподілу інтегральної сухості та здійснено його порівняння із експериментальними значеннями. Отримані результати представлені на рис. 3.15, з якого видно, що модельні криві добре узгоджуватися з експериментальними, а значення відносної похибки не перевищує 3-5% з чого можна зробити висновки про адекватність математичної моделі фізичному процесу та про коректність побудованого розв'язку задачі.

3.3 Математичне моделювання нелінійного фільтраційно-дифузійного переносу в середовищі вологонасичених частинок мікропористої структури

3.3.1 Фізико-математичний опис задачі

Запропоновані підходи до числового аналізу розвинено для моделювання окремих нелінійних процесів, для яких коефіцієнти консолідації описуються широко відомим для інженерних задач степеневими залежностями фільтраційно-деформівних характеристик середовища від тиску у вигляді [26]:

$$G_i(p_i) = G_{i_0} \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^\alpha, \quad r_i(p_i) = r_{i_0} \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^s; i = \overline{1, 2}, \quad (3.91)$$

де $G_i, r_i; i = \overline{1, 2}$ - модулі стискуваності та коефіцієнти опору для міжчастинкового простору та простору мікропор частинок;

Тоді, математична модель масопереносу для неоднорідного дисперсного середовища вологонасичених частинок представляється у вигляді [26]:

$$\frac{\partial P_1(t, z)}{\partial t} = G_1(P_1) \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\mu r_1(P_1)} \frac{\partial P_1}{\partial z} \right) + \beta_2 \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \overline{P}_2(t, z), \quad (3.92)$$

$$\frac{\partial P_2(t, x, z)}{\partial t} = G_2(P_2) \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\mu r_2(P_2)} \frac{\partial P_2}{\partial z} \right), \quad (3.93)$$

в області $D = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < r < R, 0 < z < h\}$,

з початковими умовами:

$$P_1(t, z)|_{t=0} = P_E(z), \quad P_2(t, x, z)|_{t=0} = P_{E_2}(x, z), \quad (3.94)$$

(в частинному випадку) $P_{E_2}(x, z) = P_E(z)$,

крайовими умовами по змінній z :

$$P_1(t, z)|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial P_1}{\partial z}|_{z=h} = 0 \quad (3.95)$$

та крайовими умовами по змінній x :

$$\frac{\partial P_2}{\partial x}|_{x=0} = 0, \quad P_2(t, x, z)|_{x=R} = P_1(t, z). \quad (3.96)$$

Тут: p_i, p_0 - характеристичні тиски;

μ - коефіцієнт динамічної в'язкості;

$G_{i_0}, r_{i_0}, \alpha, s$ - емпіричні константи, визначення яких потребує окремого дослідження. ($0 < \alpha < 1, 0 < s < 1$).

3.3.2 Алгоритм побудови чисельного розв'язку задачі

Як і у випадку задачі моделювання масопереносу в однорідному середовищі волого насичених частинок, представлену в розділі 3.1.3, введемо в області D^* рівномірну ортогональну сітку

$$D^* = \left\{ (t_k, z_i, x_{ij}) : t_k = k \cdot \Delta t, i = \overline{1, N}; Z_i = i \cdot \Delta Z, i = \overline{1, M}; X_{ij} = j \cdot \Delta X, i = \overline{1, L}; \Delta t = \frac{t}{N}, \Delta Z = \frac{Z}{M}, \Delta X = \frac{X}{L} \right\}$$

де $N, M, L \in \mathbb{N}$ - параметри розбиття області, $\Delta t, \Delta Z, \Delta X$ – кроки сітки по змінним t, Z, X відповідно.

Здійснивши апроксимацію за шести точковою різницевою схемою Кранка-Ніколсона, вихідна задача (3.92) – (3.96) перейде в системи різницевих рівнянь вигляду:

$$\frac{P_{1i}^{k+1} - P_{1i}^k}{\Delta t} = \frac{1}{2\Delta z} \left[\left(v_{1i+1/2}^k \frac{P_{1i+1}^{k+1} - P_{1i}^{k+1}}{\Delta z} - v_{1i-1/2}^k \frac{P_{1i}^{k+1} - P_{1i-1}^{k+1}}{\Delta z} \right) + \left(v_{1i+1/2}^k \frac{P_{1i+1}^k - P_{1i}^k}{\Delta z} - v_{1i-1/2}^k \frac{P_{1i}^k - P_{1i-1}^k}{\Delta z} \right) \right] + \overline{P_{2i}^{*k}}, \quad (3.97)$$

$$\frac{P_{2i}^{k+1} - P_{2i}^k}{\Delta t} = \frac{1}{2\Delta x} \left[\left(v_{2ij+1/2}^k \frac{P_{2i+1}^{k+1} - P_{2i}^{k+1}}{\Delta x} - v_{2ij-1/2}^k \frac{P_{2i}^{k+1} - P_{2i-1}^{k+1}}{\Delta x} \right) + \left(v_{2ij+1/2}^k \frac{P_{2i+1}^k - P_{2i}^k}{\Delta x} - v_{2ij-1/2}^k \frac{P_{2i}^k - P_{2i-1}^k}{\Delta x} \right) \right]. \quad (3.98)$$

Тут:

P_{1i}^k – значення тиску в i -му вузлі k -го часового шару для міжчастинкового простору;

P_{2ij}^k – значення тиску в j -му вузлі k -го часового шару простору в частинці;

$$v_{1i+1/2}^k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu r_1(P_{1i}^k)} + \frac{1}{\mu r_1(P_{1i+1}^k)} \right), \quad v_{1i-1/2}^k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu r_1(P_{1i}^k)} + \frac{1}{\mu r_1(P_{1i-1}^k)} \right),$$

$$v_{2ij+1/2}^k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu r_2(P_{2ij}^k)} + \frac{1}{\mu r_2(P_{2ij+1}^k)} \right), \quad v_{2ij-1/2}^k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu r_2(P_{2ij}^k)} + \frac{1}{\mu r_2(P_{2ij-1}^k)} \right),$$

$$\overline{P_{2i}^k} = \Delta t \cdot \overline{P_{2i}^{*k}} = \beta_2 \frac{1}{L} \sum_{j=0}^L [P_{2ij}^{k+1} - P_{2ij}^k].$$

Після введення позначень в формулах (3.97) – (3.98)

$$\sigma_1 = \frac{1}{h^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta z)^2}, \quad \sigma_2 = \frac{1}{R^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta x)^2}$$

та групування подібних доданків отримаємо

$$\begin{aligned}
& \sigma_1 v_{l_i-1/2}^k \cdot P_{l_i-1}^{k+1} + \left(-1 - \sigma_1 \left(v_{l_i+1/2}^k + v_{l_i-1/2}^k \right) \right) P_{l_i}^{k+1} + \sigma_1 v_{l_i+1/2}^k \cdot P_{l_i+1}^{k+1} = \\
& = -P_{l_i}^k - \overline{P}_{2_i}^k + \sigma_1 \left(v_{l_i+1/2}^k \left(P_{l_i+1}^k - P_{l_i}^k \right) - v_{l_i-1/2}^k \left(P_{l_i}^k - P_{l_i-1}^k \right) \right), \\
& \sigma_2 v_{2j-1/2}^k \cdot P_{2ij-1}^{k+1} + \left(-1 - \sigma_2 \left(v_{2j+1/2}^k + v_{2j-1/2}^k \right) \right) P_{2ij}^{k+1} + \sigma_2 \cdot v_{2j+1/2}^k P_{2ij+1}^{k+1} = \\
& = -P_{2ij}^k + \sigma_2 \left(v_{2j+1/2}^k \left(P_{2ij+1}^k - P_{2ij}^k \right) - v_{2j-1/2}^k \left(P_{2ij}^k - P_{2ij-1}^k \right) \right),
\end{aligned}$$

або

$$a_i^{1,k} \cdot P_{l_i-1}^{k+1} + d_i^{1,k} \cdot P_{l_i}^{k+1} + b_i^{1,k} \cdot P_{l_i+1}^{k+1} = f_i^{1,k}, \quad (3.99)$$

$$a_{ij}^{2,k} \cdot P_{2ij-1}^{k+1} + d_{ij}^{2,k} \cdot P_{2ij}^{k+1} + b_{ij}^{2,k} \cdot P_{2ij+1}^{k+1} = f_{ij}^{2,k}, \quad (3.100)$$

$$\begin{aligned}
\text{де} \quad a_i^{1,k} &= \sigma_1 v_{l_i-1/2}^k, & b_i^{1,k} &= \sigma_1 v_{l_i+1/2}^k, & d_i^{1,k} &= -\left(1 + \sigma_1 \left(v_{l_i+1/2}^k + v_{l_i-1/2}^k \right) \right), \\
a_{ij}^{2,k} &= \sigma_2 v_{2ij-1/2}^k, & b_{ij}^{2,k} &= \sigma_2 \cdot v_{2ij+1/2}^k, & d_{ij}^{2,k} &= -\left(1 + \sigma_2 \left(v_{2j+1/2}^k + v_{2j-1/2}^k \right) \right), \\
f_i^1 &= \sigma_1 \left(v_{l_i+1/2}^k \left(P_{l_i+1}^k - P_{l_i}^k \right) - v_{l_i-1/2}^k \left(P_{l_i}^k - P_{l_i-1}^k \right) \right) - P_{l_i}^k - \overline{P}_{2_i}^k, \\
f_{ij}^{2,k} &= \sigma_2 \left(v_{2j+1/2}^k \left(P_{2ij+1}^k - P_{2ij}^k \right) - v_{2j-1/2}^k \left(P_{2ij}^k - P_{2ij-1}^k \right) \right) - P_{2ij}^k.
\end{aligned}$$

Значення $P_{l_i}^{k+1}$ і P_{2ij}^{k+1} ($i = \overline{1, N}; j = \overline{1, M}$) отримуємо з систем рівнянь (3.99) – (3.100) використовуючи алгоритм Томаса [2] аналогічно як і для однорідної задачі, описаної в розділі 3.1.

Формули для прямого ходу методу:

- для $P_{l_i}^{k+1}$ (значення тиску для міжчастинкового простору)

$$\alpha_1^{1,k} = -\frac{b_1^{1,k}}{d_1^{1,k}}, \quad \beta_1^{1,k} = \frac{f_1^{1,k}}{d_1^{1,k}}, \quad (3.101)$$

$$\alpha_i^{1,k} = -\frac{b^{1,k}}{a^{1,k} \cdot \alpha_{i-1}^{1,k} + d^{1,k}}, \quad \beta_i^{1,k} = \frac{f_i^{1,k} + a^{1,k} \beta_{i-1}^{1,k}}{a^{1,k} \cdot \alpha_{i-1}^{1,k} + d^{1,k}}; \quad (3.102)$$

- для P_{2ij}^{k+1} (значення тиску в частинці)

$$\alpha_{i1}^{2,k} = -\frac{b_{i1}^{2,k} + a_{i1}^{2,k}}{d_{i1}^{2,k}}, \quad \beta_{i1}^{2,k} = \frac{f_{i1}^{2,k}}{a_{i1}^{2,k}}, \quad (3.103)$$

$$\alpha_{ij}^{2,k} = -\frac{b_{ij}^{2,k}}{a_{ij}^{2,k} \cdot \alpha_{ij-1}^{2,k} + d_{ij}^{2,k}}, \quad \beta_{ij}^{2,k} = \frac{f_{ij}^{2,k} + \beta_{ij}^{2,k}}{a_{ij}^{2,k} \cdot \alpha_{ij-1}^{2,k} + d_{ij}^{2,k}}. \quad (3.104)$$

Формули для зворотного ходу методу:

- для P_{li}^{k+1} (значення тиску для міжчастинкового простору)

$$P_{1M-1}^{k+1} = \frac{f_{M-1}^{1,k} - \beta_{M-2}^{1,k} (a_{M-1}^{1,k} + b_{M-1}^{1,k})}{\alpha_{M-2}^{1,k} (a_{M-1}^{1,k} + b_{M-1}^{1,k}) + d_{M-1}^{1,k}}, \quad (3.105)$$

$$P_{li}^{k+1} = \alpha_i^{1,k} \cdot P_{li+1}^{k+1} + \beta_i^{1,k}; \quad (3.106)$$

- для P_{2ij}^{k+1} (значення тиску в частинці)

$$P_{2iL-1}^{k+1} = \frac{f_{iL-1}^{2,k} - a_{iL-1}^{2,k} \cdot \beta_{iL-2}^{2,k} - b_{iL-1}^{2,k} \cdot P_{li}^{k+1}}{a_{iL-1}^{2,k} \cdot \alpha_{iL-2}^{2,k} + d_{iL-1}^{2,k}}, \quad (3.107)$$

$$P_{2ij}^{k+1} = \alpha_{ij}^{2,k} \cdot P_{2ij+1}^{k+1} + \beta_{ij}^{2,k}. \quad (3.108)$$

Значення концентрацій на нульовому шарі:

- для P_{li}^{k+1} (дифузія в міжчастинковому просторі)

$$P_{li}^0 = P_{E_i}, \quad i = \overline{1, M}; \quad (3.109)$$

- для P_{2ij}^{k+1} (значення тиску в частинці)

$$P_{2ij}^0 = P_{Eij}, \quad i = \overline{1, M}, \quad j = \overline{1, L}. \quad (3.110)$$

3.3.3 Комп'ютерне моделювання профілів розподілу тисків та їх порівняльний аналіз для лінійної та нелінійної моделей

Використовуючи розроблений алгоритм побудови чисельного розв'язку математичної моделі дворівневого масопереносу для неоднорідного середовища волого насичених частинок, змодельовано просторово часові графічні профілі розподілу тисків для макропор міжчастинкового простору дисперсного середовища $P_1(t, z)$ та мікропор простору частинок $P_2(t, x, z)$.

Для процесу моделювання, результати якого наведені нижче, використовувалися наступні характеристики процесу: $h = 0.01$, $R = 0.008$, $\beta_2 = 0.05$, $G_{10}/r_{10} = 2 \cdot 10^{-10}$, $G_{20}/r_{20} = 1 \cdot 10^{-9}$, $\mu = 10^{-3}$, $\alpha = 0.0002$, $P_e = 1$.

На рис. 3.16 зображено профілі зміни тиску в макропорах $P_1(t, z)$ протягом часу t [с] для різних значень безрозмірної координати товщини пласту середовища Z . Як можна зауважити з рисунку, тиск $P_1(t, z)$ майже експоненціально спадає в часі. Але в порівнянні з лінійною моделлю, тут ми можемо чітко бачити нелінійності в профілі тиску. Для довготривалого відтиску (більше 800 с) тиск $P_1(t, z)$ наближається до нуля навіть для шару $Z=0.9$. Також можна відмітити, що для $Z=0.1$ (близько від фільтрувальної мембрани), тиск спадає швидше у відповідності із крайовою умовою.

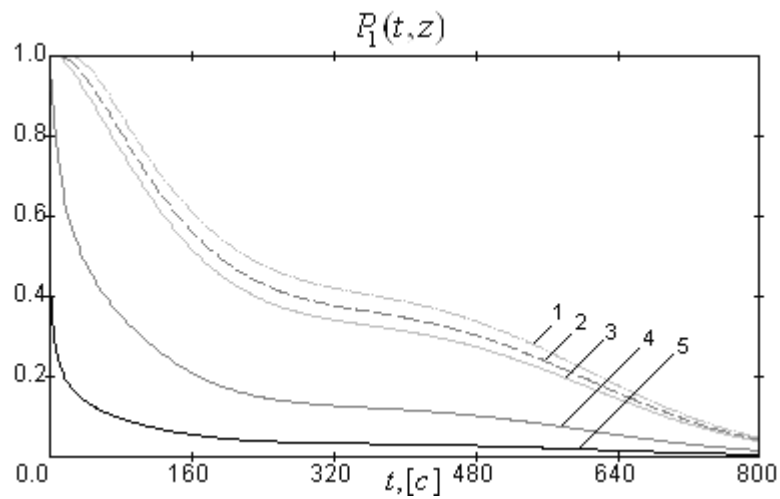


Рис. 3.16. Профілі розподілів тиску в макропорах $P_1(t, z)$ в часі $t[c]$ для різних значень безрозмірної координати Z для нелінійної моделі
1) $Z = 1.0$; 2) $Z=0.8$; 3) $Z=0.5$; 4) $Z=0.3$; 5) $Z=0.1$

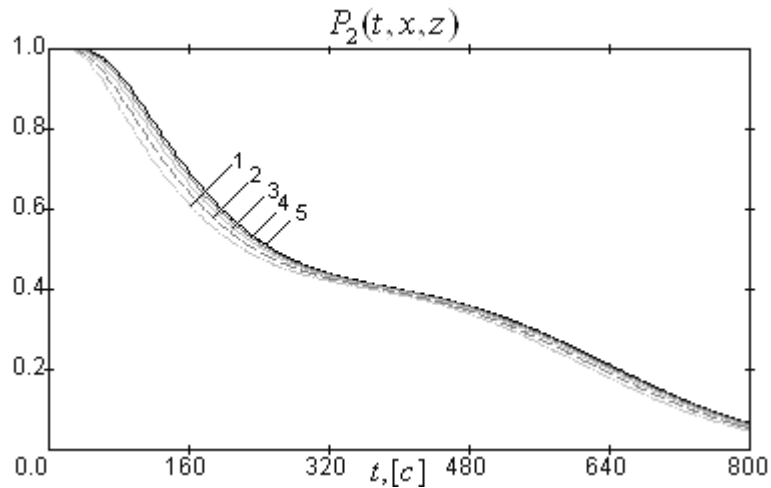


Рис. 3.17а. Профілі тисків в мікропорах $P_2(t, X, Z)$ як функції від часу t , при різних значення безрозмірної координати радіусу, для частинки, що знаходиться на дні пласту середовища: 1) $X = 1.0$; 2) $X=0.8$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.3$; 5) $X=0.1$

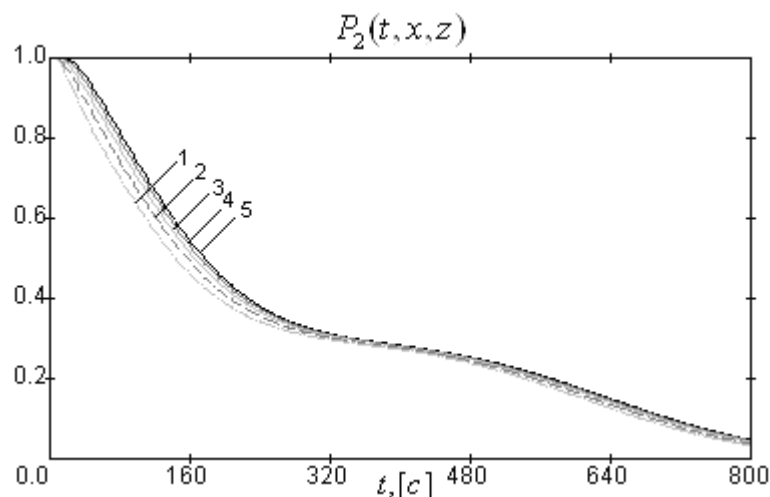


Рис. 3.17б. Профілі тисків в мікропорах $P_2(t, X, Z)$ як функції від часу t , при різних значення безрозмірної координати радіусу, для частинки, що знаходиться в середині пласту середовища

1) $X = 1.0$; 2) $X=0.8$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.3$; 5) $X=0.1$

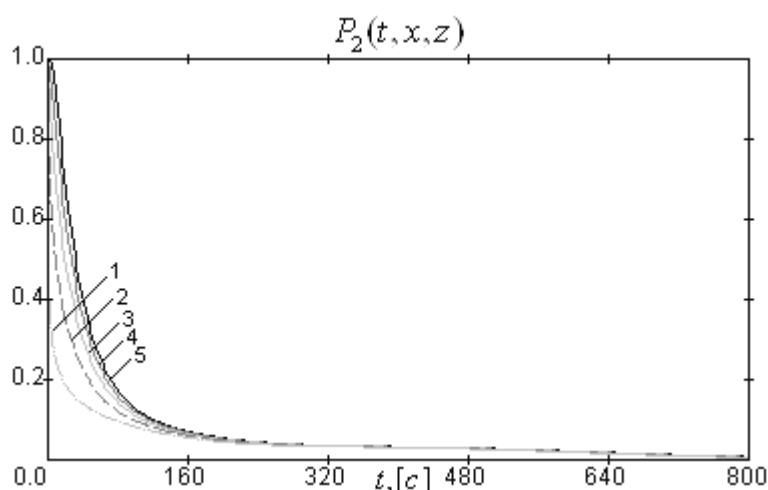


Рис. 3.17в. Профілі тисків в мікропорах $P_2(t, X, Z)$ як функції від часу t , при різних значення безрозмірної координати радіусу, для частинки, що знаходиться на вершині пласту середовища: 1) $X = 1.0$; 2) $X=0.8$; 3) $X=0.5$; 4) $X=0.3$; 5) $X=0.1$

На рис.3.17 представлено обчислені профілі безрозмірного тиску в мікропорах частинки $P_2(t, X, Z)$ як функції від часу для різних значень безрозмірної координати товщини частинки X . Значення $Z=1$ відповідає положенню частинки на поверхні шару (рис.3.18а), $Z=0.5$ – положенню частинки в середині шару (рис.3.17б), $Z=0$ відповідає положенню на фільтрувальній

мембрані (рис.3.17в). Як і для тиску в міжчастинковому просторі, ми можемо спостерігати в загальному подібність із лінійною моделлю з чітко вираженими нелінійностями в профілі тиску. Як можна зауважити, тиск в мікропорах частинок $P_2(t, X, Z)$ вищий в її центрі ($X=0.05$) і зменшується в напрямку її поверхні $X=1$ ($x=R$). Коли X стає рівним 1, тиск $P_2(t, X, Z)$ стає рівним тиску $P_1(t, Z)$, тобто тиск на поверхні частинки рівний тиску в середовищі.

РОЗДІЛ 4.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЙНО-ДИFUЗІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В БАГАТОСКЛАДОВИХ НЕОДНОРІДНИХ НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ АНАЛІТИЧНИМИ МЕТОДАМИ

4.1. Нелінійна початково-крайова задача адсорбційно- дифузійного масопереносу в однорідному нанопористому середовищі

Масоперенос в середовищі нанопористих частинок характеризуються умовами рівноваги, що встановлюються між концентраціями дифундованих мас в просторі макропор та просторі мікро- нанопорів [39, 40, 46, 50, 72].

Фізико-математична постановка задачі. Адсорбційно-дифузійний перенос в нанопористому середовищі розглядається при наступних фізичних припущеннях:

1) вздовж товщини пористого середовища (напрямок x) рухається потік газу, що містить адсорбтив; При цьому перенос субстанції здійснюється за законом Фіка-Нернста $\vec{j} = -D \text{grad} C$, де $\vec{j}$ - потужність потоку речовини; D – ефективний коефіцієнт повздовжньої молекулярної дифузії, що враховує молекулярну дифузію та конвективне перемішування вздовж пласту адсорбенту; C – концентрація адсорбтиву, що поступає в середовище.

2) Фазовий перехід адсорбтиву із середовища рухомого потоку в мікро- і нанопори пласту має рівноважний характер, що визначається нелінійною функцією адсорбційної рівноваги Ленгм'юра-Хіншелвуда

$a \equiv f(C_p) = B \frac{A \cdot C_p}{1 + A \cdot C_p}$, що встановлює зв'язок між рівноважною концентрацією

C_p з величиною адсорбції a (концентрації адсорбтиву в мікро- і нанопорах середовища). [51,69]. Тут $0 < A < 1$, B – емпіричні коефіцієнти, що залежать від властивостей нанопористого середовища та дифундової речовини.

Розклавши $f(C_p)$ у ряд Тейлора та обмежившись членами не вище другого порядку, умова адсорбційної рівноваги набуває вигляду $a = BAC_p - BA^2C_p^2$. Звідси можна визначити величину C_p , як нову нелінійну функцію адсорбційної рівноваги $\varphi(a)$

$$C_p \equiv \varphi(a) = \frac{1}{BA}a + AC_p^2 \approx \gamma a + \varepsilon a^2, \quad (4.1.1)$$

де $\gamma = \frac{1}{BA}$ - константа адсорбції, що описує лінійну складову адсорбційної рівноваги (згідно закону Генрі), $\varepsilon = A$ - малий параметр, $\varepsilon C_p^2 \approx \varepsilon a^2$.

З урахуванням наведених припущень, кінетика адсорбції та дифузії в напівобмеженому однорідному нанопористому середовищі опишеться наступною системою диференціальних рівнянь в частинних похідних [23,49]

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad (4.1.2)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(C - C_p(a)); \quad (4.1.3)$$

з початковими умови

$$C(t, x)|_{\tau=0} = C_s; a(t, z)|_{\tau=0} = a_s \quad (4.1.4)$$

та крайовими умови

$$C(t, x)|_{x=0} = \omega_0(t) = \omega_0 \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=\infty} = 0. \quad (4.1.5)$$

Рівняння (4.1.2) описує загальний матеріальний баланс адсорбції та дифузії на макрорівні; рівняння (4.1.3) – нелінійне диференціальне рівняння кінетики адсорбційного переносу в мікро- і нанопорах адсорбційного пласту (пластини). Тут β - загальний коефіцієнт масопереносу адсорбтиву, v - швидкість руху потоку.

Схема лінеаризації нелінійної моделі та побудови розв'язку лінеаризованої системи задач. Задача (4.1.1)-(4.1.5) є змішаною крайовою задачею для нелінійної системи диференціальних рівнянь другого порядку з частинними

похідними параболічного типу. Розв'язок задачі (4.1.1)-(4.1.5) шукатимемо у вигляді асимптотичних сум [23]

$$\begin{aligned} C(t, x) &= C_0(t, x) + \varepsilon C_1(t, x) + \varepsilon^2 C_2 + \dots, \\ a(t, x) &= a_0(t, x) + \varepsilon a_1(t, x) + \varepsilon^2 a_2(t, x) + \dots \end{aligned} \quad (4.1.6)$$

В результаті підстановки асимптотичних сум (4.1.6) вихідна нелінійна крайова задача (4.1.2)-(4.1.5) розщеплюється на два типи лінеаризованих під задач:

Задача A_0 (нульове наближення з початковими та крайовими умовами вихідної задачі): Знайти обмежений в області $D = \{(t, x): t > 0, x \in (0, \infty)\}$ розв'язок системи рівнянь в частинних похідних:

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} + \frac{\partial a_0}{\partial t} + v \frac{\partial C_0}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2}, \quad (4.1.7)$$

$$\frac{\partial a_0}{\partial t} = \beta(C_0 - \gamma a_0), \quad (4.1.8)$$

за початковими умовами

$$C_0(t, x)|_{t=0} = C_s, \quad a_0(t, x)|_{t=0} = a_s \quad (4.1.9)$$

та крайовими умовами

$$C_0(t, x)|_{x=0} = \omega_0, \quad \left. \frac{\partial C_0}{\partial x} \right|_{x=\infty} = 0. \quad (4.1.10)$$

Задача $A_n; n = \overline{1, \infty}$ (n -не наближення з нульовими початковими умовами і крайовими умовами): побудувати в області D обмежений розв'язок системи рівнянь

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} + \frac{\partial a_n}{\partial t} + v \frac{\partial C_n}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_n}{\partial x^2} \quad (4.1.11)$$

$$\frac{\partial a_n}{\partial t} = \beta \left(C_n - \gamma a_n - \sum_{i=0}^{n-1} a_i \cdot a_{n-1-i} \right) \quad (4.1.12)$$

з нульовими початковими і крайовими умовами.

Аналітичні розв'язки задач A_0 і A_n побудовано методом інтегрального перетворення Лапласа [17, 18, 23]:

$$C_0(\tau, x) = \frac{\gamma(C_s + a_s)}{1 + \gamma} + \frac{C_s - \gamma a_s}{1 + \gamma} e^{-\tau\beta(1+\gamma)} + (\omega_0 - C_s) e^{\frac{1}{2}v_1x} G_0(\tau, x) + \\ + \beta(C_s - \gamma a_s) \int_0^\tau e^{-\beta(1+\gamma)(\tau-s)} \cdot G_0(s, x) ds \cdot e^{\frac{1}{2}v_1x}$$

$$a_0(\tau, x) = a_n e^{-\gamma\beta\tau} + \beta \int_0^\tau e^{-\gamma\beta(\tau-s)} \cdot c_0(s, x) ds, \quad (4.1.13)$$

$$C_n(t, x) = \frac{\beta}{D} \int_0^t \int_0^\infty [\mathcal{E}(t-s, x, \xi) - \gamma\beta\mathcal{E}_1(t-s, x, \xi)] \sum_{i=0}^{n-1} a_i(s, \xi) a_{n-1-i}(s, \xi) d\xi ds$$

$$a_n(t, x) = \beta \int_0^t e^{-\gamma\beta(t-s)} [C_n(s, x) - a_0^2(s, x)] ds, n = \overline{1, \infty}.$$

$$\text{Тут} \quad \mathcal{E}_1(t, x, \xi) = \int_0^t e^{-\gamma\beta(t-s)} \mathcal{E}(s, x, \xi) ds, \quad \mathcal{E}(t, x, \xi) = e^{\frac{1}{2}v_1(x-\xi)} [G(t, |x-\xi|) - G(t, x+\xi)],$$

$$G_0(\tau, x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{-\frac{x}{\sqrt{2}}q_1} \frac{\sin\left[\eta\tau - \frac{x}{\sqrt{2}}q_1(\eta)^2\right]}{\eta} d\eta + e^{-\frac{1}{2}\frac{v}{D}x},$$

$$G(t, x) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \int_0^\infty \frac{q_1 \cos\left(\eta t - \frac{x}{\sqrt{2}}q_2\right) + q_2 \sin\left(\eta t - \frac{x}{\sqrt{2}}q_2\right)}{\sqrt{a^2 + \eta^2 b^2}} e^{-\frac{x}{\sqrt{2}}q_1} d\eta,$$

$$q_i(\eta) = \sqrt{\sqrt{a^2 + \eta^2 b^2} \pm \bar{a}(\eta^2)}, \quad i = \overline{1, 2}; \quad v_1 = \frac{v}{D}, \quad \bar{a} = \frac{1}{4} \frac{v^2}{D^2} + \frac{\eta^2 \beta}{D(\eta^2 + \gamma^2 \beta^2)};$$

$$b = \frac{\eta(\eta^2 + \gamma\beta^2 + \gamma^2\beta^2)^2}{D(\eta^2 + \gamma^2\beta^2)}.$$

4.2. Методологія побудови розв'язків крайових задач масопереносу в напівобмежених n-складових неоднорідних нанопористих середовищах

4.2.1. Неоднорідна модель переносу з системою n – інтерфейсних умов

Розглядається інший тип дифузійно-адсорбційного масо переносу - в напівобмеженому неоднорідному нанопористому мультикомпоненті, утвореного

шляхом агрегації $n+1$ тонких нанопористих адсорбційних шарів. Математична модель такого переносу з урахуванням нестаціонарності масообміну на масообмінних поверхнях (крайових поверхнях і поверхнях контакту $z = l_{k-1}, k = \overline{1, n+1}$) та фізичних припущень, поданих в працях [51, 69], може бути описана у вигляді такої змішаної крайової задачі: побудувати обмежений в області $D_n = \left\{ (t, z) : t > 0, z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 \geq 0, l_{n+1} = \infty \right\}$ розв'язок системи диференціальних рівнянь в частинних похідних [19]

$$\frac{\partial C_k(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_k(t, z)}{\partial t} + \eta_k^2 C_k = D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} + f_k(t, z) \quad (4.2.1)$$

$$\frac{\partial a_k}{\partial t} = \beta_k (C_k - \gamma_k a_k) \quad (4.2.2)$$

за початковими умовами

$$C_k(t, z)_{t=0} = C_{0_k}(z); a_k(t, z)_{t=0} = a_{0_k}(z); \quad (4.2.3)$$

крайовими умовами та системою умов інтерфейсу по координаті z :

$$\left[(\alpha_{12}^0 + \delta_{12}^0 \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial z} + (\beta_{12}^0 + \gamma_{12}^0 \frac{\partial}{\partial t}) \right] C_1(t, z) \Big|_{z=l_0} = \omega_0(t); \frac{\partial C_{n+1}(t, z)}{\partial t} \Big|_{z=\infty} = 0; \quad (4.2.4)$$

$$\left[\left[(\alpha_{j1}^k + \delta_{j1}^k \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial z} + (\beta_{j1}^k + \gamma_{j1}^k \frac{\partial}{\partial t}) \right] C_k(t, z) - \left[(\alpha_{j2}^k + \delta_{j2}^k \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial z} + (\beta_{j2}^k + \gamma_{j2}^k \frac{\partial}{\partial t}) \right] C_{k+1}(t, z) \right] \Big|_{z=l_k} = 0; \quad (4.2.5)$$

$k = \overline{1, n}; j = \overline{1, 2}.$

Тут C_k, a_k - концентрації адсорбтиву відповідно в міжчастинковому просторі та мікро - і нанопорах частинок для k -го шару неоднорідного нанопористого середовища $k = \overline{1, n+1}$.

4.2.2 Алгоритм побудови розв'язку лінеаризованої системи задач

В припущенні, що шукані вектор – функції $C(t, z), a(t, z)$ є оригіналами за Лапласом, застосуємо до крайової задачі (4.2.1)-(4.2.3) інтегральне перетворення Лапласа стосовно часової змінної t [17]. В результаті отримаємо крайову задачу:

побудувати обмежений на множині $I_n = \left\{ z : z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 \geq 0, l_{n+1} = \infty \right\}$ розв'язок системи рівнянь:

$$\frac{d^2 C_k^*}{dz^2} - q_k^2(p) C_k^*(p, z) = -\mathcal{F}_k^*(p, z) \quad (4.2.6)$$

за крайовими умовами

$$[\bar{\alpha}_{12}^0 \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{12}^0] C_1^*(p, z) \Big|_{z=l_0} = \omega_1^*(p); \quad \frac{dC_{n+1}^*(t, z)}{dt} \Big|_{z=\infty} = 0; \quad (4.2.7)$$

та системою n -інтерфейсних умов :

$$\left[\left(\bar{\alpha}_{j1}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_j^k \right) C_k^*(p, z) - \left(\bar{\alpha}_{j2}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{j2}^k \right) C_{k+1}^*(p, z) \right] \Big|_{z=l_k} = \omega_{jk}; k = \overline{1, n}; j = \overline{1, 2}. \quad (4.2.8)$$

Тут

$$\mathcal{F}_k^*(p, z) = \frac{1}{D_k} [f_k^*(p, z) + C_{o_k}(z) + \frac{\beta_k \gamma_k}{p + \beta_k \gamma_k} a_{o_k}(z)];$$

$$\omega_1^*(p) = \omega_0^*(p) + \left(\delta_{12}^0 \frac{d}{dz} + \gamma_{12}^0 \right) C_{o_1}(l_0) \equiv \omega_0^*(p) + \omega_{01};$$

$$\omega_{jk} = \left[\left(\delta_{j1}^k \frac{d}{dz} + \gamma_{j1}^k \right) C_{o_k}(z) - \left(\delta_{j2}^k \frac{d}{dz} + \gamma_{j2}^k \right) C_{o_{k+1}}(z) \right] \Big|_{z=l_k};$$

$$q_k^2(p) = \frac{1}{D_k(p + \beta_k \gamma_k)} [p^2 + p(\beta_k(1 + \gamma_k) + \beta_k \gamma_k \cdot \eta_k^2)];$$

$$\bar{\alpha}_{jm}^k = \alpha_{jm}^k + \delta_{jm}^k \cdot p; \bar{\beta}_{jm}^k = \beta_{jm}^k + \gamma_{jm}^k \cdot p; k = \overline{1, n}; j, m = \overline{1, 2}.$$

При цьому

$$a_k^*(p, z) = \frac{a_{0_k}(z)}{p + \beta_k \gamma_k} + \frac{\beta_k}{p + \beta_k \gamma_k} C_k^*(p, z); k = \overline{1, n+1}. \quad (4.2.9)$$

Зафіксувавши гілку $\operatorname{Re} q_k(p) > 0$, розв'язок неоднорідної крайової задачі (2.6)-(2.8) будемо методом функцій Коші [38]

$$C_k^*(p, z) = A_k \cdot \operatorname{ch} q_k z + B_k \cdot \operatorname{sh} q_k z + \int_{l_{k-1}}^{l_k} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \mathcal{F}_k^*(p, \xi) d\xi; k = \overline{1, n};$$

$$C_{n+1}^*(p, z) = B_{n+1} e^{-q_{n+1}(z-l_n)} + \int_{l_n}^{\infty} \mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi) \mathcal{F}_{n+1}^*(p, \xi) d\xi; \quad (4.2.10)$$

де $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi), k = \overline{1, n+1}$ - функції Коші, що задовольняють умови:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \Big|_{z=\xi+0} - \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \Big|_{z=\xi-0} = 0 \\ \frac{d}{dz} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \Big|_{z=\xi+0} - \frac{d}{dz} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \Big|_{z=\xi-0} = -1 \end{cases}. \quad (4.2.11)$$

Функції Коші $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi), k = \overline{1, n}$ шукаємо у вигляді

$$\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) = \begin{cases} \mathcal{E}_k^{-*} = D_{1_k} \operatorname{ch} q_k z + E_{1_k} \operatorname{sh} q_k z; l_k < z < \xi < l_{k+1} \\ \mathcal{E}_k^{+*} = D_{2_k} \operatorname{ch} q_k z + E_{2_k} \operatorname{sh} q_k z; l_k < \xi < z < l_{k+1} \end{cases}, \quad (4.2.12)$$

що задовольняють ще додаткові однорідні умови :

$$\left(\bar{\alpha}_{12}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{12}^k \right) \mathcal{E}_k^{-*} \Big|_{z=l_{k-1}+0} = 0 \text{ (перша права умова } k\text{-1-го інтерфейсу – на межі } z=l_{k-1}+0) \quad (4.2.13)$$

$$\left(\bar{\alpha}_{11}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{11}^k \right) \mathcal{E}_k^{+*} \Big|_{z=l_k-0} = 0 \text{ (перша ліва умова } k\text{-го інтерфейсу – на межі } z=l_k-0, k=\overline{1, n}) \quad (4.2.14)$$

При $k=1$ умова (4.2.14) визначатиметься крайовою умовою на межі $z=l_0$.

Функцію Коші $\mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi)$ шукаємо у вигляді

$$\mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi) = \begin{cases} \mathcal{E}_{n+1}^{*-} = D_{l_{n+1}} chq_{n+1}z + E_{l_{n+1}} shq_{n+1}z; l_n < z < \xi < \infty \\ \mathcal{E}_{n+1}^{*+} = E_{2_{n+1}} e^{-q_{n+1}(z-l_n)}; l_n < \xi < z < \infty \end{cases}, \quad (4.2.15)$$

що задовольняє ще додаткову однорідну умову :

$$\left(\bar{\alpha}_{12}^n \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{12}^n \right) \mathcal{E}_{n+1}^{*-} \Big|_{z=l_n+0} = 0 \quad (\text{перша права умова } n\text{-го інтерфейсу – на межі } z=l_n+0). \quad (4.2.16)$$

В результаті знаходження в (4.2.12), (4.2.15) сталих $D_{l_k}, D_{2_k}, E_{l_k}, E_{2_k}; k = \overline{1, n+1}$ з використанням умов (4.2.11), (4.2.13), (4.2.14), (4.2.16), функція Коші $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi); k = \overline{1, n}$ є однозначно визначена і внаслідок симетрії відносно діагоналі $z = \xi$ має таку структуру

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) &= -\frac{1}{q_k \Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k)} \begin{cases} \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k \xi), l_{k-1} < z < \xi < l_k \\ \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k \xi) \cdot \Phi_{11}^n(q_k l_k, q_k z), l_{k-1} < \xi < z < l_k \end{cases} \\ \mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi) &= \frac{1}{q_{n+1}(\bar{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \bar{\beta}_{12}^n)} \begin{cases} \Phi_{12}^n(q_{n+1} l_n, q_{n+1} z) \cdot e^{-q_{n+1}(\xi-l_n)}, l_n < z < \xi < \infty \\ \Phi_{12}^n(q_{n+1} l_n, q_{n+1} \xi) \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)}, l_n < \xi < z < \infty \end{cases}. \end{aligned} \quad (4.2.17)$$

Тут

$$\Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) = \begin{cases} V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) V_{11}^{k,2}(q_k l_k) - V_{11}^{k,1}(q_k l_k) V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}); & k = \overline{2, n} \\ \Delta_{11}^1(q_1 l_0, q_1 l_1); & k = 1 \end{cases}$$

$$\Delta_{j1}^1(q_1 l_0, q_1 l_1) = V_{11}^{01}(q_1 l_0) \cdot V_{j1}^{12}(q_1 l_1) - V_{j1}^{11}(q_1 l_1) \cdot V_{11}^{0,2}(q_1 l_0)$$

$$\begin{aligned} V_{12}^{n1}(q_{n+1} \xi) - V_{12}^{n2}(q_{n+1} \xi) &= \bar{\alpha}_{12}^n q_{n+1} shq_{n+1} l_n + \bar{\beta}_{12}^n chq_{n+1} l_n - \bar{\alpha}_{12}^n q_{n+1} chq_{n+1} l_n - \bar{\beta}_{12}^n shq_{n+1} l_n = \\ &= (\bar{\beta}_{12}^n - \bar{\alpha}_{12}^n q_{n+1})(chq_{n+1} l_n - shq_{n+1} l_n) = (\bar{\beta}_{12}^n - \bar{\alpha}_{12}^n q_{n+1}) e^{-q_{n+1} l_n}. \end{aligned}$$

При відомих функціях Коші $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi)$ крайова умова в точці $z = l_0$ та умови інтерфейсу (4.2.8) для визначення невідомих коефіцієнтів $A_k, B_k (k = \overline{1, n})$ та B_{n+1} , що беруть участь у структурах (4.2.10) загального розв'язку крайової задачі (4.2.6)-(4.2.8), дають алгебраїчну систему із $(2n+1)$ – го рівняння :

$$\left. \begin{aligned}
& V_{12}^{01}(q_1 l_0) A_1 + V_{12}^{02}(q_1 l_0) B_1 = \omega_1^*(p) \\
& V_{11}^{11}(q_1 l_1) A_1 + V_{11}^{12}(q_1 l_1) B_1 - V_{12}^{11}(q_2 l_1) A_2 - V_{12}^{12}(q_2 l_1) B_2 = \omega_{1_1} \\
& V_{21}^{11}(q_1 l_1) A_1 + V_{21}^{12}(q_1 l_1) B_1 - V_{22}^{11}(q_2 l_1) A_2 - V_{22}^{12}(q_2 l_1) B_2 = \omega_{2_1} + G_1^* \\
& \text{-----} \\
& V_{11}^{k1}(q_k l_k) A_k + V_{11}^{k2}(q_k l_k) B_k - V_{12}^{k1}(q_{k+1} l_k) A_{k+1} - V_{12}^{k2}(q_{k+1} l_k) B_{k+1} = \omega_{1_k} \\
& V_{21}^{k1}(q_k l_k) A_k + V_{21}^{k2}(q_k l_k) B_k - V_{22}^{k1}(q_{k+1} l_k) A_{k+1} - V_{22}^{k2}(q_{k+1} l_k) B_{k+1} = \omega_{2_k} + G_k^* \\
& \text{-----} \\
& V_{11}^{n,1}(q_n l_n) A_n + V_{11}^{n,2}(q_n l_n) B_n - (\bar{\beta}_{12}^n - \bar{\alpha}_{12}^n q_{n+1}) B_{n+1} = \omega_{1_n} \\
& V_{21}^{n,1}(q_n l_n) A_n + V_{21}^{n,2}(q_n l_n) B_n - (\bar{\beta}_{22}^n - \bar{\alpha}_{22}^n q_{n+1}) B_{n+1} = \omega_{2_n} + G_n^*
\end{aligned} \right\}. \quad (4.2.18)$$

Функції G_k^* , що беруть участь в системі (2.18), обчислюються за формулою

$$G_k^* = \int_{l_k}^{l_{k+1}} \left(\bar{\alpha}_{22}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{22}^k \right) \mathcal{E}_{k+1}^{*-}(p, z, \xi) \Big|_{z=l_k} \mathcal{F}_{k+1}^*(p, \xi) d\xi - \int_{l_{k-1}}^{l_k} \left(\bar{\alpha}_{21}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{21}^k \right) \mathcal{E}_k^{+*}(p, z, \xi) \Big|_{z=l_k} \mathcal{F}_k^*(p, \xi) d\xi; \quad \text{i} \\
k = \overline{1, n}; l_{n+1} = \infty$$

мають вигляд:

$$G_k^* = c_{2_k} \int_{l_k}^{l_{k+1}} \frac{\Phi_{11}^{k+1}(q_{k+1} l_{k+1}, q_{k+1} \xi)}{\Delta_{11}(q_{k+1} l_k, q_{k+1} l_{k+1})} \mathcal{F}_{k+1}^*(p, \xi) d\xi - c_{1_k} \int_{l_{k-1}}^{l_k} \frac{\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k \xi)}{\Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k)} \mathcal{F}_k^*(p, \xi) d\xi, \quad k = \overline{1, n-1} \\
G_n^* = c_{2_n} \int_{l_n}^{\infty} \frac{e^{-q_{n+1}(\xi - l_n)}}{\bar{\beta}_{12}^n - \bar{\alpha}_{12}^n q_{n+1}} \mathcal{F}_{n+1}^*(p, \xi) d\xi - c_{1_n} \int_{l_{n-1}}^{l_n} \frac{\Phi_{12}^{n-1}(q_n l_{n-1}, q_n \xi)}{\Delta_{11}(q_n l_{n-1}, q_n l_n)} \mathcal{F}_n^*(p, \xi) d\xi.$$

Тут $c_{j_k} = \bar{\alpha}_{2j}^k \cdot \bar{\beta}_{1j}^k - \bar{\alpha}_{1j}^k \cdot \bar{\beta}_{2j}^k; k = \overline{1, n}; j = \overline{1, 2}$.

Запишемо матрицю коефіцієнтів системи (2.18):

$$C_k^*(p, z) = \frac{1}{\Delta_k^*(p)} (\Delta_{A_k}^* chq_k z + \Delta_{B_k}^* shq_k z) + \int_{l_{k-1}}^{l_k} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \cdot \mathcal{F}_k^*(p, \xi) d\xi = \frac{1}{\Delta_k^*(p)}$$

175

$$C_{n+1}^*(p, z) = \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{vmatrix} V_{12}^{01} & V_{12}^{02} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \omega_1^* \\ V_{11}^{11} & V_{11}^{12} & -V_{12}^{11} & -V_{12}^{12} & 0 & 0 & \dots & \omega_{1_1} \\ V_{21}^{11} & V_{21}^{12} & -V_{22}^{11} & -V_{22}^{12} & 0 & 0 & \dots & \omega_{2_1} + G_1^* \\ 0 & 0 & V_{11}^{21} & V_{11}^{22} & -V_{12}^{21} & -V_{12}^{22} & \dots & \omega_{1_k} \\ 0 & 0 & V_{21}^{21} & V_{21}^{22} & -V_{22}^{21} & -V_{22}^{22} & \dots & \omega_{2_2} + G_2^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

$$\cdot e^{q_{n+1}(z-l_n)} + \int_{l_n}^{\infty} \mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi) \mathcal{F}_{n+1}^*(p, \xi) d\xi.$$

Розкриваючи визначники $\Delta_{A_k}^* chq_k z + \Delta_{B_k}^* shq_k z$, $k = \overline{1, n+1}$, після перетворень отримуємо загальні вирази для знаходження компонентів $C_k^*(p, z)$ вектор-функції - розв'язку неоднорідної крайової задачі (4.2.6)-(4.2.8) у вигляді [18, 38]:

$$C_k^*(p, z) = W_{1_k}^*(p, z) \cdot \omega_1^*(p) + \sum_{j=1}^n \left[\mathcal{R}_{1_k, j}^*(p, z) \cdot \omega_{1_j} + \mathcal{R}_{2_k, j}^*(p, z) \cdot \omega_{2_j} \right] + \sum_{j=1}^{n+1} \int_{l_{j-1}}^{l_j} \mathcal{H}_{k, j}^*(p, z, \xi) \cdot \mathcal{F}_j^*(p, \xi) d\xi; k = \overline{1, n+1}; l_{n+1} = \infty. \quad (4.2.19)$$

Тут головні розв'язки неоднорідної крайової задачі (4.2.6)-(4.2.8) подані нижче.

Функції впливу початкової умови $\omega_1^*(p)$ на k -тий сегмент середовища

$$W_{1_k}^*(p, z) = \begin{cases} \Phi_{11}^1(q_1 l_1, q_1 z) \cdot A_{1,2} - \Phi_{21}^1(q_1 l_1, q_1 z) \cdot A'_{1,2} & ; k = 1 \\ \frac{1}{\Delta^*(p)} \prod_{s=1}^{k-1} q_s c_{1_s} \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) \cdot A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) \cdot A'_{1,2k} \right] & ; k = \overline{1, n} \\ \frac{1}{\Delta^*(p)} \prod_{s=1}^n q_s c_{1_s} \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)} & k = n+1 \end{cases} \quad (4.2.20)$$

Елементи матриці впливу $\left[\mathcal{H}_{k,j}^*(p, z, \xi)\right]$ (j - го джерела $\mathcal{F}_j^*(p, \xi)$ на k - тий тонкий шар неоднорідного нанопористого середовища) визначатимуться формулами :

$$\mathcal{H}_{1j}^*(p, z, \xi) = \begin{cases} \frac{\Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z)}{q_1 \Delta^*(p)} \left[\Phi_{21}^1(q_1 l_1, q_1 \xi) \cdot A'_{1,2} - \Phi_{11}^1(q_1 l_1, q_1 \xi) \cdot A_{1,2} \right] & ; j=1 \\ \frac{\prod_{s=1}^{j-1} q_s c_{2_s}}{q_1 \Delta^*(p)} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \left[\Phi_{21}^j(q_j l_j, q_j \xi) A'_{1,2j} - \Phi_{11}^j(q_j l_j, q_j \xi) A_{1,2j} \right] & ; j = \overline{2, n} ; \\ - \frac{\prod_{s=1}^n q_s c_{2_s}}{q_1 \Delta^*(p)} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot e^{-q_{n+1}(\xi - l_n)} & ; j = n+1 \end{cases}$$

$$\mathcal{H}_{kj}^*(p, z, \xi) = \begin{cases} \frac{\Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 \xi)}{q_1 \Delta^*(p)} \cdot \prod_{s=1}^{k-1} q_s \cdot \left[\Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) \cdot A'_{1,2k} - \Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) \cdot A_{1,2k} \right] & ; j=1 \\ \frac{\prod_{s=j}^{k-1} q_s c_{1_s}}{q_j \Delta^*(p)} \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} \right] \cdot \\ \cdot \left[\Phi_{22}^{j-1}(q_j l_j, q_j \xi) \cdot \Delta_{1,2j-2} - \Phi_{12}^{j-1}(q_j l_{j-1}, q_j \xi) \cdot \Delta'_{1,2j-2} \right] & ; j = \overline{2, k-1} \\ \frac{1}{q_k \cdot \Delta^*(p)} \left[\Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Delta_{1,2k-2} - \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Delta'_{1,2k-2} \right] \cdot \\ \cdot \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k \xi) \cdot A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k \xi) \cdot A'_{1,2k} \right] & ; j = k \\ \frac{\prod_{s=k}^{j-1} q_s c_{2_s}}{q_k \cdot \Delta^*(p)} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j = \overline{k+1, n} \\ \cdot \left[\Phi_{21}^j(q_j l_j, q_j \xi) A'_{1,2j} - \Phi_{11}^j(q_j l_j, q_j \xi) A_{1,2j} \right] ; k = \overline{2, n} & ; \\ - \frac{\prod_{s=k}^n q_{s+1} c_{2_s}}{q_{n+1} \Delta^*(p)} \left[\Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta_{1,2k-2} - \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} \right] e^{-q_{n+1}(\xi - l_n)} & ; j = n+1 \end{cases}$$

(4.2.21)

$$\mathcal{H}_{n+1,j}^*(p, z, \xi) = \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} -\frac{\prod_{s=1}^n c_{1_s} q}{q_1} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 \xi) \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)} & ; j=1 \\ \frac{\prod_{s=j}^n c_{1_s} q_s}{q_j} e^{-q_{n+1}(z-l_n)} \left[\Phi_{22}^{j-1}(q_j l_{j-1}, q_j \xi) \cdot \Delta_{1,2j-2} - \Phi_{12}^{j-1}(q_j l_{j-1}, q_j \xi) \cdot \Delta'_{1,2j-2} \right] & ; j=\overline{2, n} ; \\ \frac{e^{-q_{n+1}(z-l_n)}}{q_{n+1}} \left[\Phi_{22}^n(q_{n+1} l_n, q_{n+1} z) \Delta_{1,2n} - \Phi_{12}^n(q_{n+1} l_n, q_{n+1} z) \Delta'_{1,2n} \right] & ; j=n+1 \end{cases}$$

Функції впливу неоднорідностей першої умови j – го інтерфейсу $\omega_{1_j}, j=\overline{1, n}$ на κ – тий сегмент неоднорідного нанопористого середовища

$\mathcal{R}_{1_{k,j}}^*(p, z); k=\overline{1, n+1}; j=\overline{1, n}$

$$\mathcal{R}_{1_j}^*(p, z) = -\frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) A_{1,2} & ; j=1 \\ \prod_{s=1}^{j-1} c_{2_s} q_{s+1} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot A_{1,2j} & ; j=\overline{2, n-1}; \\ -\prod_{s=1}^{n-1} c_{2_s} q_{s+1} \cdot \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot (\bar{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \bar{\beta}_{12}^n) & ; j=n \end{cases}$$

$$\mathcal{R}_{1_{kj}}^*(p, z) = -\frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Delta_{12}(q_1 l_0, q_1 l_1) \prod_{s=2}^{k-1} c_{1_s} q_s \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} \right] & ; j=1 \\ \Delta_{1,2j} \prod_{s=j+1}^{k-1} c_{1_s} q_s \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} \right] & ; j=\overline{2, k-1} \\ A_{1,2k} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j=k ; \\ A_{1,2j} \prod_{s=k}^{j-1} c_{2_s} q_{s+1} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j=\overline{k+1, n-1} \\ -\Delta_{22}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1}) \prod_{s=k}^{n-1} c_{2_s} q_{s+1} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j=n \end{cases}$$

(4.2.22)

$$\mathcal{R}_{1_{n+1,j}}^*(p, z) = -\frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Delta_{12}(q_1 l_0, q_1 l_1) \prod_{s=2}^n c_{1_s} q_s \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)} & ; j=1 \\ \Delta'_{1,2j} \prod_{s=j+1}^n c_{1_s} q_s \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)} & ; j = \overline{2, n-1}; \\ \Delta'_{1,2n} \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)} & ; j=n \end{cases}$$

Функції впливу неоднорідностей другої умови j – го інтерфейсу $\omega_{2_j}, j = \overline{1, n}$ на k – тий сегмент неоднорідного нанопористого середовища $\mathcal{R}_{2_{k,j}}^*(p, z); k = \overline{1, n+1}; j = \overline{1, n}$:

$$\mathcal{R}_{2_{1j}}^*(p, z) = \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) A'_{1,2} & ; j=1 \\ \prod_{s=1}^{j-1} c_{2_s} q_{s+1} \cdot \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot A'_{1,2j} & ; j = \overline{2, n-1}; \\ -\prod_{s=1}^{n-1} c_{2_s} q_{s+1} \cdot \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot (\bar{\alpha}_{22}^n q_{n+1} - \bar{\beta}_{22}^n) & ; j=n \end{cases} \quad (4.2.23)$$

$$\mathcal{R}_{2_{n+1,j}}^*(p, z) = \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Delta_{11}(q_1 l_0, q_1 l_0) \prod_{s=2}^n c_{1_s} q_s \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)} & ; j=1 \\ \Delta_{1,2j} \prod_{s=j+1}^n c_{1_s} q_s \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)} & ; j = \overline{2, n-1}. \\ \Delta_{1,2n} \cdot e^{-q_{n+1}(z-l_n)} & ; j=n \end{cases}$$

Перехід до оригіналів. Особливими точками головних розв'язків крайової задачі (2.6) - (2.8) $W_{1_k}^*(p, z), \mathcal{R}_{1_{kj}}^*(p, z), \mathcal{R}_{2_{kj}}^*(p, z), \mathcal{H}_{k,k_1}^*(p, z, \xi)$ є точки галуження

$$p = \infty \text{ та } p_{1,2} = -\frac{1}{2} [S_1 \pm \sqrt{S_2}] < 0; S_1 = \beta_k(1 + \gamma_k) + \eta_k^2; S_2 = (\eta_k - \beta_k \gamma_k)^2 = \beta_k [\beta_k(1 + 2\gamma_k) + 2\eta_k^2] > 0.$$

Отже, при переході до оригіналів за Лапласом інтеграл по контуру Бромвіча можна замінити інтегралом по уявній осі [17]:

$$\begin{aligned}
W_{1_k}(t, z) &= L^{-1} \left[W_{1_k}^*(p, z) \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} W_{1_k}^*(p, z) \cdot e^{pt} dp = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} W_{1_k}^*(p, z) \cdot e^{pt} dp = \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{1_k}^*(is, z) \cdot e^{ist} ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[W_{1_k}^*(is, z) \cdot e^{ist} \right] ds; \\
\mathcal{R}_{m_{kj}}(t, z) &= L^{-1} \left[\mathcal{R}_{m_{kj}}^*(p, z) \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[\mathcal{R}_{m_{kj}}^*(is, z) \cdot e^{ist} \right] ds; m = \overline{1, 2} \\
\mathcal{H}_{k, k_1}^*(t, z, \xi) &= L^{-1} \left[\mathcal{H}_{k, k_1}^*(p, z, \xi) \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[\mathcal{H}_{k, k_1}^*(is, z, \xi) \cdot e^{ist} \right] ds.
\end{aligned} \tag{4.2.24}$$

В результаті однозначної розв'язності алгебраїчної системи (4.2.18), з врахуванням одержаних головних розв'язків задачі (4.2.6)-(4.2.8) та формул (2.10), отримуємо єдиний розв'язок вихідної крайової задачі (4.2.1)-(4.2.5)

$$\begin{aligned}
C_k(t, z) &= \int_0^t W_{1_k}(t-\tau, z) \cdot \omega_1(\tau) d\tau + \sum_{j=1}^n \int_0^t \left[\mathcal{R}_{1_{kj}}(t-\tau, z) \cdot \omega_{1_j}(\tau) + \mathcal{R}_{2_{kj}}(t-\tau, z) \cdot \omega_{2_j}(\tau) \right] d\tau + \\
&+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{l_{k_1-1}}^{l_{k_1}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t-\tau; z, \xi) \cdot \left[f_{k_1}(\tau, \xi) + C_{0_{k_1}}(\xi) \cdot \delta_+(\tau) \right] d\xi d\tau +
\end{aligned} \tag{4.2.25}$$

$$\begin{aligned}
&+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{l_{k_1-1}}^{l_{k_1}} \frac{\beta_{k_1} \gamma_{k_1}}{D_{z_{k_1}}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t-\tau; z, \xi) e^{-\beta_{k_1} \gamma_{k_1} \tau} \cdot a_{0_{k_1}}(\xi) d\xi d\tau; \\
a_k(t, z) &= \beta_k \int_0^t e^{-\beta_k \gamma_k (t-\tau)} \cdot C_k(\tau, z) d\tau + e^{-\beta_k \gamma_k t} \cdot a_{0_k}(z).
\end{aligned} \tag{4.2.26}$$

$$\text{Тут } \omega_1(t) = L \left[\omega_1^*(p) \right] = \omega_0(t) + \left(\delta_{11}^0 \frac{d}{dz} + \gamma_{11}^0 \right) C_{0_1}(z) \Big|_{z=l_0} \cdot \delta_+(t);$$

$$\omega_{mj} = \left[\left(\delta_{m1}^j \frac{d}{dz} + \gamma_{m1}^j \right) \cdot C_{0_j}(z) - \left(\delta_{m2}^j \frac{d}{dz} + \gamma_{m2}^j \right) C_{0_{j+1}}(z) \right] \Big|_{z=l_j} \cdot \delta_+(t); m = \overline{1, 2}; j = \overline{1, n}.$$

Викладене вище дає підстави сформулювати наступну теорему.

Теорема 4.2.1 (про розв'язність): Якщо виконується умова однозначної розв'язності змішаної крайової задачі і задані та шукані функції є оригіналами за Лапласом то розв'язок змішаної крайової задачі (4.2.1)-(4.2.5) існує і єдиний та визначається формулами (4.2.24), (4.2.25) [19].

Алгоритми побудови функцій впливу $\mathcal{H}_{kj}^*(p, z, \xi); k, j = \overline{1, n}$ розглянуті в [19].

4.2.3. Рекурсивні алгоритми обчислення визначника системи $\Delta^*(p)$ та допоміжних визначників, що беруть участь в обчисленні розв'язків системи

1) Рекурсивна процедура обчислення визначників $\Delta_{\overline{1,2k}}, \Delta'_{\overline{1,2k}}$.

Покладемо

$$\Delta_{\overline{1,2}} = \begin{vmatrix} V_{12}^{01} & V_{11}^{11} \\ V_{12}^{02} & V_{11}^{12} \end{vmatrix} \equiv \Delta_{11}^1(q_1 l_0, q_1 l_1); \Delta'_{\overline{1,2}} = \begin{vmatrix} V_{12}^{01} & V_{21}^{11} \\ V_{12}^{02} & V_{21}^{12} \end{vmatrix} \equiv \Delta_{21}^1(q_1 l_0, q_1 l_1). \quad (4.2.27)$$

Відповідно визначники $\Delta_{\overline{1,2k}}$ і $\Delta'_{\overline{1,2k}}$ визначаються

$$\begin{aligned} \Delta'_{\overline{1,2k}} &= \begin{vmatrix} -V_{22}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{22}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{21}^{k1}(q_k l_k) & V_{21}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} \Delta_{\overline{1,2k-2}} - \begin{vmatrix} -V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{21}^{k1}(q_k l_k) & -V_{21}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} \Delta'_{\overline{1,2k-2}} = \\ &= (V_{12}^{k-1,1} V_{21}^{k2} - V_{12}^{k-1,2} V_{21}^{k1}) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} - (V_{22}^{k-1,1} V_{21}^{k2} - V_{22}^{k-1,2} V_{21}^{k1}) \Delta_{\overline{1,2k-2}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\overline{1,2k}} &= \begin{vmatrix} -V_{22}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{22}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{11}^{k1}(q_k l_k) & -V_{11}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} \Delta_{\overline{1,2k-2}} - \begin{vmatrix} -V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{11}^{k1}(q_k l_k) & V_{11}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} \Delta'_{\overline{1,2k-2}} = \\ &= (V_{12}^{k-1,1} V_{11}^{k2} - V_{12}^{k-1,2} V_{11}^{k1}) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} - (V_{22}^{k-1,1} V_{11}^{k2} - V_{22}^{k-1,2} V_{11}^{k1}) \Delta_{\overline{1,2k-2}}. \end{aligned}$$

або матимемо

$$\begin{aligned} \Delta_{\overline{1,2k}} &= \Delta_{11}^k(q_k l_{k-1}, q_k l_k) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} - \Delta_{21}^k(q_k l_{k-1}, q_k l_k) \Delta_{\overline{1,2k-2}}; \\ \Delta'_{\overline{1,2k}} &= \Delta_{12}^k(q_k l_{k-1}, q_k l_k) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} - \Delta_{22}^k(q_k l_{k-1}, q_k l_k) \Delta_{\overline{1,2k-2}}; k = \overline{2, n}. \end{aligned} \quad (4.2.28)$$

2) Схема алгоритму обчислення визначника системи (4.2.18) $\Delta^*(p)$

Розклавши визначник системи по останньому $(2n+1 - \text{му})$ стовпчику, одержуємо:

$$\Delta^*(p) = (\overline{\alpha}_{22}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{22}^n) \Delta_{\overline{1,2n}} - (\overline{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{12}^n) \Delta'_{\overline{1,2n}}, \quad (4.2.29)$$

де визначники $\Delta_{\overline{1,2n}}, \Delta'_{\overline{1,2n}}$ обчислюються за формулами (4.2.28) при $k=n$

$$\begin{aligned} \text{Тут} \quad \Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) &= V_{12}^{k-1,1} \cdot V_{11}^{k2} - V_{12}^{k-1,2} \cdot V_{11}^{k1}; \\ \Delta_{22}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) &= V_{22}^{k-1,1} \cdot V_{21}^{k2} - V_{22}^{k-1,2} \cdot V_{21}^{k1}; \\ \Delta_{12}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) &= V_{12}^{k-1,1} \cdot V_{21}^{k2} - V_{12}^{k-1,2} \cdot V_{21}^{k1}; \\ \Delta_{21}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) &= V_{22}^{k-1,1} \cdot V_{11}^{k2} - V_{22}^{k-1,2} \cdot V_{11}^{k1}. \end{aligned}$$

3) Рекурсивна процедура обчислення визначників $A_{\overline{1,2j}}, A'_{\overline{1,2j}}$

Покладемо

$$A_{\overline{1,2n}} = \overline{\alpha}_{22}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{22}^n; A'_{\overline{1,2n}} = \overline{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{12}^n; \quad (4.2.30)$$

Відповідно визначники $A_{\overline{1,2n-2}}$, $A'_{\overline{1,2n-2}}$ матимуть вигляд:

$$A_{\overline{1,2n-2}} = \begin{vmatrix} -V_{22}^{n-1,1}(q_n l_{n-1}) & -V_{22}^{n-1,2}(q_n l_{n-1}) \\ V_{11}^{n,1}(q_n l_n) & V_{11}^{n,2}(q_n l_n) \end{vmatrix} \cdot (\overline{\alpha}_{22}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{22}^n) - \begin{vmatrix} -V_{22}^{n-1,1}(q_n l_{n-1}) & -V_{22}^{n-1,2}(q_n l_{n-1}) \\ V_{21}^{n,1}(q_n l_n) & V_{21}^{n,2}(q_n l_n) \end{vmatrix} \cdot (\overline{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{12}^n);$$

$$A'_{\overline{1,2n-2}} = \begin{vmatrix} -V_{12}^{n-1,1}(q_n l_{n-1}) & -V_{12}^{n-1,2}(q_n l_{n-1}) \\ V_{11}^{n,1}(q_n l_n) & V_{11}^{n,2}(q_n l_n) \end{vmatrix} \cdot (\overline{\alpha}_{22}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{22}^n) - \begin{vmatrix} -V_{12}^{n-1,1}(q_n l_{n-1}) & -V_{12}^{n-1,2}(q_n l_{n-1}) \\ V_{21}^{n,1}(q_n l_n) & V_{21}^{n,2}(q_n l_n) \end{vmatrix} \cdot (\overline{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{12}^n);$$

Визначники $A_{\overline{1,2k}}$, $A'_{\overline{1,2k}}$ відповідно визначаються :

$$A_{\overline{1,2k}} = \begin{vmatrix} -V_{22}^{k+1,1}(q_{k+2} l_{k+1}) & -V_{22}^{k+1,2}(q_{k+2} l_{k+1}) \\ V_{11}^{k+2,1}(q_{k+2} l_{k+2}) & V_{11}^{k+2,2}(q_{k+2} l_{k+2}) \end{vmatrix} A_{\overline{1,2k+2}} - \begin{vmatrix} -V_{22}^{k+1,1}(q_{k+2} l_{k+1}) & -V_{22}^{k+1,2}(q_{k+2} l_{k+1}) \\ V_{21}^{k+2,1}(q_{k+2} l_{k+2}) & -V_{21}^{k+2,2}(q_{k+2} l_{k+2}) \end{vmatrix} \cdot A'_{\overline{1,2k+2}};$$

$$A'_{\overline{1,2k}} = \begin{vmatrix} -V_{12}^{k+1,1}(q_{k+2} l_{k+1}) & -V_{12}^{k+1,2}(q_{k+2} l_{k+1}) \\ V_{11}^{k+2,1}(q_{k+2} l_{k+2}) & V_{11}^{k+2,2}(q_{k+2} l_{k+2}) \end{vmatrix} A_{\overline{1,2k+2}} - \begin{vmatrix} -V_{12}^{k+1,1}(q_{k+2} l_{k+1}) & -V_{12}^{k+1,2}(q_{k+2} l_{k+1}) \\ V_{21}^{k+2,1}(q_{k+2} l_{k+2}) & -V_{21}^{k+2,2}(q_{k+2} l_{k+2}) \end{vmatrix} \cdot A'_{\overline{1,2k+2}};$$

або матимемо

$$A_{\overline{1,2k}} = \Delta_{22}(q_{k+2} l_{k+1}, q_{k+2} l_{k+2}) A'_{\overline{1,2k+2}} - \Delta_{21}(q_{k+2} l_{k+1}, q_{k+2} l_{k+2}) A_{\overline{1,2k+2}};$$

$$A'_{\overline{1,2k}} = \Delta_{12}(q_{k+2} l_{k+1}, q_{k+2} l_{k+2}) A'_{\overline{1,2k+2}} - \Delta_{11}(q_{k+2} l_{k+1}, q_{k+2} l_{k+2}) A_{\overline{1,2k+2}}; k = \overline{2, n-2}.$$

4.3. Методологія побудови розв'язків крайових задач масопереносу в обмежених неоднорідних багатоскладових циліндричних нанопористих середовищ

4.3.1. Постановка нелінійної крайової задачі

Розглядається масоперенос в неоднорідному обмеженому циліндричному n - інтерфейсному по координаті r нанопористому середовищі. Математична модель такого переносу з урахуванням нестационарності масообміну на масообмінних поверхнях, може бути описана у вигляді такої змішаної крайової задачі: побудувати обмежений в області

$$D_n = \left\{ (t, r) : t > 0, r \in \bigcup_{j=1}^{n+1} (R_{j-1}, R_j), R_0 = 0, R_{n+1} < \infty \right\} \quad \text{розв'язок} \quad \text{системи}$$

диференціальних рівнянь в частинних похідних [32]

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} C_1(t, r) \\ C_2(t, r) \\ \dots \\ C_{n+1}(t, r) \end{bmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} a_1(t, r) \\ a_2(t, r) \\ \dots \\ a_{n+1}(t, r) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \eta_1^2 C_1 \\ \eta_2^2 C_2 \\ \dots \\ \eta_{n+1}^2 C_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\alpha_1 + 1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\nu_1^2 - \alpha_1^2}{r^2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\alpha_{n+1} + 1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\nu_{n+1}^2 - \alpha_{n+1}^2}{r^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{D}_1(C_1)C_1 \\ \tilde{D}_2(C_2)C_2 \\ \dots \\ \tilde{D}_{n+1}(C_{n+1})C_{n+1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} f_1(t, r) \\ f_2(t, r) \\ \dots \\ f_{n+1}(t, r) \end{bmatrix} \quad (4.3.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} a_1(t, z) \\ a_2(t, z) \\ \dots \\ a_{n+1}(t, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1 & \dots & \dots \\ & \beta_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ & & \dots & \beta_{n+1} \end{bmatrix} \cdot \left(\begin{bmatrix} C_1(t, z) \\ C_2(t, z) \\ \dots \\ C_{n+1}(t, z) \end{bmatrix}_k - \left(\begin{bmatrix} \gamma_1 \cdot a_1(t, z) \\ \gamma_2 \cdot a_2(t, z) \\ \dots \\ \gamma_{n+1} \cdot a_{n+1}(t, z) \end{bmatrix} + \varepsilon \begin{bmatrix} a_1(t, z)^2 \\ a_2(t, z)^2 \\ \dots \\ a_{n+1}(t, z)^2 \end{bmatrix} \right) \right) \quad (4.3.2)$$

за початковими умовами:

$$\begin{bmatrix} C_1(t, r) \\ C_2(t, r) \\ \dots \\ C_{n+1}(t, r) \end{bmatrix}_{t=0} = \begin{bmatrix} C_{0_1}(r) \\ C_{0_2}(r) \\ \dots \\ C_{0_{n+1}}(r) \end{bmatrix}; \quad \begin{bmatrix} a_1(t, r) \\ a_2(t, r) \\ \dots \\ a_{n+1}(t, r) \end{bmatrix}_{t=0} = \begin{bmatrix} a_{0_1}(r) \\ a_{0_2}(r) \\ \dots \\ a_{0_{n+1}}(r) \end{bmatrix} \quad (4.3.3)$$

крайовими умовами по координаті r

$$\lim_{r \rightarrow R_0} \left[\frac{\partial}{\partial r} r^{\alpha_0 - \nu_0} C_1(t, r) \right] = 0; \quad [(\alpha_{22}^{n+1} + \delta_{22}^{n+1}) \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r} + (\beta_{22}^{n+1} + \gamma_{22}^{n+1}) \frac{\partial}{\partial t}] C_{n+1}(t, r) \Big|_{r=R_{n+1}} = \omega_{n+1}(t) \quad (4.3.4)$$

та системою n - інтерфейсних умов по координаті r

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha_{j1}^1 + \frac{\partial}{\partial t} \delta_{j1}^1 \right) + \beta_{j1}^1 + \frac{\partial}{\partial t} \gamma_{j1}^1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha_{j1}^n + \frac{\partial}{\partial t} \delta_{j1}^n \right) + \beta_{j1}^n + \frac{\partial}{\partial t} \gamma_{j1}^n \end{pmatrix} \begin{bmatrix} C_1(t, r)_{r=R_1} \\ \dots \\ C_n(t, r)_{r=R_n} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha_{j1}^1 + \frac{\partial}{\partial t} \delta_{j1}^1 \right) + \beta_{j2}^1 + \frac{\partial}{\partial t} \gamma_{j2}^1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha_{j1}^n + \frac{\partial}{\partial t} \delta_{j2}^n \right) + \beta_{j2}^n + \frac{\partial}{\partial t} \gamma_{j2}^n \end{pmatrix} \begin{bmatrix} C_2(t, r)_{r=R_1} \\ \dots \\ C_{n+1}(t, r)_{r=R_n} \end{bmatrix} \quad (4.3.5)$$

Тут C_j , a_j - концентрації адсорбтиву відповідно в міжчастинковому просторі та мікро і нанопорах частинок (твердій фазі) для j -го шару неоднорідного нанопористого середовища $j = \overline{1, n+1}$. В подальшому

використовувати позначення $B_{\nu\alpha_j} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r}(2\alpha_j + 1)\frac{d}{dr} - (\nu_j^2 - \alpha_j^2)r^{-2}$ - як диференціальний оператор Бесселя для n -інтерфейсного середовища.

4.3.2. Схема лінеаризації нелінійної циліндричної моделі

Розв'язок нелінійної крайової задачі задачі (3.3)-(3.6) шукатимемо у вигляді асимптотичних сум:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} C_1(t, r) \\ C_2(t, r) \\ \dots \\ C_{n+1}(t, r) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} C_{1_0}(t, r) \\ C_{2_0}(t, r) \\ \dots \\ C_{n+1_0}(t, r) \end{bmatrix} + \varepsilon \begin{bmatrix} C_{1_1}(t, r) \\ C_{2_1}(t, r) \\ \dots \\ C_{n+1_1}(t, r) \end{bmatrix} + \varepsilon^2 \begin{bmatrix} C_{1_2}(t, r) \\ C_{2_2}(t, r) \\ \dots \\ C_{n+1_2}(t, r) \end{bmatrix} + \dots, \\ \begin{bmatrix} a_1(t, r) \\ a_2(t, r) \\ \dots \\ a_{n+1}(t, r) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} a_{1_0}(t, r) \\ a_{2_0}(t, r) \\ \dots \\ a_{n+1_0}(t, r) \end{bmatrix} + \varepsilon \begin{bmatrix} a_{1_1}(t, r) \\ a_{2_1}(t, r) \\ \dots \\ a_{n+1_1}(t, r) \end{bmatrix} + \varepsilon^2 \begin{bmatrix} a_{1_2}(t, r) \\ a_{2_2}(t, r) \\ \dots \\ a_{n+1_2}(t, r) \end{bmatrix} + \dots, \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

В результаті підстановки асимптотичних сум (3.7) вихідна нелінійна крайова задача (3.1)-(3.6) розщеплюється на наступні типи лінеаризованих підзадач:

Задача A_{k_0} (нульові наближення з початковими та крайовими умовами вихідної задачі): Знайти обмежений в області D_n розв'язок системи рівнянь в частинних похідних:

$$\frac{\partial C_{k_0}(t, r)}{\partial t} + \frac{\partial a_{k_0}(t, r)}{\partial t} + \eta_k^2 C_{k_0} = D_k B_{\nu\alpha_k} [C_{k_0}] + f_k(t, r) \quad (4.3.7)$$

$$\frac{\partial a_{k_0}}{\partial t} = \beta_k (C_{k_0} - \gamma_k a_{k_0}) \quad (4.3.8)$$

за початковими умовами :

$$C_{k_0}(t, r)_{t=0} = C_{0_k}(z); a_{k_0}(t, r)_{t=0} = a_{0_k}(r); \quad (4.3.9)$$

крайовими умовами та системою n -інтерфейсних умов третього роду по геометричній змінній z :

$$\begin{aligned} & [(\alpha_{11}^0 + \delta_{11}^0 \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial r} + (\beta_{11}^0 + \gamma_{11}^0 \frac{\partial}{\partial t})] C_{1_0}(t, r) \Big|_{z=R_0} = \omega_0(t); \\ & [(\alpha_{22}^{n+1} + \delta_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial r} + (\beta_{22}^{n+1} + \gamma_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial t})] C_{n+1_0}(t, r) \Big|_{r=R_{n+1}} = \omega_{n+1}(t) \end{aligned} \quad ; \quad (4.3.10)$$

$$\left[[(\alpha_{j1}^k + \delta_{j1}^k \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial r} + (\beta_{j1}^k + \gamma_{j1}^k \frac{\partial}{\partial t})] C_{k_0}(t, r) - [(\alpha_{j2}^k + \delta_{j2}^k \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial r} + (\beta_{j2}^k + \gamma_{j2}^k \frac{\partial}{\partial t})] C_{k+1_0}(t, r) \right] \Big|_{r=R_k} = 0; \quad (4.3.11)$$

$k = \overline{1, n}; j = \overline{1, 2}$

Задача $A_{k_m}; m = \overline{1, \infty}$ (m -ні наближення з нульовими початковими умовами і крайовими умовами): побудувати в області D_n обмежений розв'язок системи рівнянь

$$\frac{\partial C_{k_m}(t, r)}{\partial t} + \frac{\partial a_{k_m}(t, r)}{\partial t} + \eta_k^2 C_{k_m} = D_k B_{v\alpha_k} [C_{k_m}] + f_{k_{m-1}}(t, r) \quad (4.3.12)$$

$$\frac{\partial a_{k_m}}{\partial t} = \beta_k (C_{k_m} - \gamma_k a_{k_m} - \sum_{i=0}^{m-1} a_i \cdot a_{m-1-i}) \quad (4.3.13)$$

з нульовими початковими і крайовими умовами.

Тут $f_{k_{m-1}}(t, r) = \sum_{i=0}^{m-1} D_k B_{v\alpha_k} [C_{k_i}(t, r)] \cdot C_{k_{m-1-i}}(t, r).$

Задача A_{k_0} є лінійною відносно нульового наближення a_{k_0} , задача $A_{k_m}, m = \overline{1, \infty}$ є лінійною відносно m -го наближення a_{k_m} і нелінійною відносно усіх попередніх $m-1$ наближень $a_{k_0}, \dots, a_{k_{m-1}}$. Рівняння (4.3.7), (4.3.8), (4.3.12), (4.3.13) одержані шляхом лінеаризації нелінійного диференціального рівняння кінетики адсорбції з допомогою асимптотичних сум (4.3.8), групуючи доданки у рівняннях та умовах лівих і правих частин вихідної крайової задачі при однакових степенях параметру ε .

4.3.3. Побудова розв'язку лінеаризованої системи задач

Теорема 3.1 (про розв'язність): Якщо вектор-функції лінеаризованої змішаної крайової задачі (4.3.9)-(4.3.13) $f(t, r), \omega_{n+1}(t)$ є оригіналами за

Лапласом по змінній t і вектор-функції $f(t, r), C_0(r), a_0(r)$ задовольняють умови Гельдера з показником α по r ($0 < \alpha \leq 1$) $|g(r) - g(\rho)| \leq A \cdot |r - \rho|^\alpha$; $A < \infty$, то розв'язок крайової задачі (4.3.1)-(4.3.5) існує і єдиний.

Доведення: Припустивши, що шукані вектор – функції $C(t, r), a(t, r)$ є оригіналами за Лапласом, застосуємо до лінеаризованої крайової задачі (4.3.1)-(4.3.5) інтегральне перетворення Лапласа стосовно часової змінної t [17]. В результаті отримаємо крайову задачу: побудувати обмежений на множині

$$I_n = \left\{ r : r \in \bigcup_{j=1}^{n+1} (R_{j-1}, R_j), R_0 = 0, R_{n+1} < \infty \right\} \text{ розв'язок системи диференціальних}$$

рівнянь Бесселя для модифікованих функцій

$$\left[B_{\nu\alpha_j} - q_j^2(p) \right] C_j^*(p, r) = -\mathcal{F}_j^*(p, r) \quad (4.3.14)$$

за крайовими умовами

$$\lim_{r \rightarrow R_0} \left[\frac{\partial}{\partial r} r^{\alpha_0 - \nu_0} C_1^*(p, r) \right] = 0; \left[\bar{\alpha}_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial r} + \bar{\beta}_{22}^{n+1} \right] C_{n+1}^*(p, r) \Big|_{r=R_{n+1}} = \omega_{R_{n+1}}^*(p); \quad (4.3.15)$$

та умовами інтерфейсу r :

$$\left[\left(\bar{\alpha}_{i1}^j \frac{d}{dr} + \bar{\beta}_{i1}^j \right) C_j^*(p, r) - \left(\bar{\alpha}_{i2}^k \frac{d}{dr} + \bar{\beta}_{i2}^k \right) C_{j+1}^*(p, r) \right] \Big|_{r=R_j} = \omega_{ij}; j = \overline{1, n}; i = \overline{1, 2}. \quad (4.3.16)$$

$$\text{Тут } \mathcal{F}_j^*(p, r) = \frac{1}{D_{r_j}} \left[f_j^*(p, r) + C_{o_j}(r) + \frac{\beta_j \gamma_j}{p + \beta_j \gamma_j} a_{0_j}(r) \right];$$

$$\omega_{R_{n+1}}^*(p) = \omega_{n+1}^*(p) + \left(\delta_{22}^{n+1} \frac{d}{dr} + \gamma_{22}^{n+1} \right) C_{0_{n+1}}(R_{n+1}) \equiv \omega_{n+1}^*(p) + \omega_{n+1,1};$$

$$\omega_{ij} = \left[\left(\delta_{i1}^j \frac{d}{dr} + \gamma_{i1}^j \right) C_{0_i}(r) - \left(\delta_{i2}^j \frac{d}{dr} + \gamma_{i2}^j \right) C_{0_{j+1}}(r) \right] \Big|_{r=R_j};$$

$$q_j^2(p) = \frac{1}{D_{r_j} (p + \beta_j \gamma_j)} \left[p^2 + p(\beta_j(1 + \gamma_j) + \eta_j^2) + \beta_j \gamma_j \cdot \eta_j^2 \right];$$

$\bar{\alpha}_{im}^j = \alpha_{im}^j + \delta_{im}^j \cdot p; \bar{\beta}_{im}^j = \beta_{im}^j + \gamma_{im}^j \cdot p; j = \overline{1, n}; i, m = \overline{1, 2}$. Тут p – комплексно значний спектральний параметр інтегрального перетворення Лапласа, що присутній в крайових умовах та умовах інтерфейсу (4.3.8), (4.3.9). При цьому

$$a_j^*(p, r) = \frac{a_{0j}(r)}{p + \beta_j \gamma_j} + \frac{\beta_j}{p + \beta_j \gamma_j} C_j^*(p, r); j = \overline{1, n+1}. \quad (4.3.17)$$

Зафіксуємо гілку дволистої функції $q_j(p)$, на якій $\operatorname{Re} q_j(p) > 0$. Внаслідок властивостей функцій $I_{\nu\alpha}(r)$, $K_{\nu\alpha}(r)$, які утворюють фундаментальну систему розв'язків рівняння Бесселя (4.3.6), розв'язок неоднорідної крайової задачі (4.3.14)-(4.3.16) будуюмо методом функцій Коші [38]:

$$C_1^*(p, r) = A_1 \cdot I_{\nu\alpha_1}(q_1 r) + \int_0^{R_1} \mathcal{E}_{\nu\alpha_1}^*(p, r, \rho) \mathcal{F}_1^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_1+1} d\rho;$$

$$C_j^*(p, r) = A_j \cdot I_{\nu\alpha_j}(q_j r) + B_j \cdot K_{\nu\alpha_j}(q_j r) + \int_{R_{j-1}}^{R_j} \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho) \mathcal{F}_j^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_j+1} d\rho; j = \overline{2, n+1}; \quad (4.3.18)$$

де $\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho)$, $j = \overline{1, n+1}$ - функції Коші, що задовольняють умови:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho+0} - \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho-0} = 0; \\ \frac{d}{dr} \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho+0} - \frac{d}{dr} \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho-0} = -\rho^{-(2\alpha_j+1)}. \end{cases} \quad (4.3.19)$$

Функції Коші $\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho)$, $j = \overline{1, n+1}$ шукаємо у такому вигляді:

$$\mathcal{E}_{\nu\alpha_1}^*(p, r, \rho) = \begin{cases} \mathcal{E}_{\nu\alpha_1}^{-*} = D_{1_1} I_{\nu_1\alpha_1}(q_1 r); 0 < r < \rho < R_1 \\ \mathcal{E}_{\nu\alpha_1}^{+*} = D_{2_1} I_{\nu_1\alpha_1}(q_1 r) + E_{2_1} K_{\nu_1\alpha_1}(q_1 r); 0 < \rho < r < R_1 \end{cases}$$

$$\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho) = \begin{cases} \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^{-*} = D_{1_j} I_{\nu_j\alpha_j}(q_j r) + E_{1_j} K_{\nu_j\alpha_j}(q_j r); R_{j-1} < r < \rho < R_j \\ \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^{+*} = D_{2_j} I_{\nu_j\alpha_j}(q_j r) + E_{2_j} K_{\nu_j\alpha_j}(q_j r); R_{j-1} < \rho < r < R_j \end{cases}; j = \overline{2, n+1}. \quad (4.3.20)$$

Функції Коші $\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho)$ задовольняють ще додаткові однорідні умови для $j = \overline{2, n+1}$:

$$\left(\bar{\alpha}_{12}^{j-1} \frac{d}{dr} + \bar{\beta}_{12}^{j-1} \right) \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^* \Big|_{r=R_{j-1}} = 0 \text{ (перша права умова } j-1\text{-го інтерфейсу – на межі } r=R_{j-1}),$$

(4.3.21)

$$\left(\bar{\alpha}_{ss}^j \frac{d}{dr} + \bar{\beta}_{ss}^j \right) \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^* \Big|_{r=R_j} = 0 \text{ (1-ша ліва умова } j\text{-го інтерфейсу : на межі } r=R_j, s=\begin{cases} 1 & ; j=\overline{2,n} \\ 2 & ; j=n+1 \end{cases}),$$

(4.3.22)

$$\left(\bar{\alpha}_{11}^1 \frac{d}{dr} + \bar{\beta}_{11}^1 \right) \mathcal{E}_{\nu\alpha_1}^* \Big|_{r=R_1} = 0 \text{ (1-ша ліва крайова умова на межі } r=R_1) \quad (4.3.23)$$

Шляхом підстановки виразів $\mathcal{E}_k^*(p, r, \rho), k = \overline{1, n+1}$ (4.3.15) в умови (4.3.19), (4.3.21) - (4.3.23) отримуємо вирази для визначення сталих:

$$D_{2_1} - D_{1_1} = -q_1^{2\alpha_1} K_{\nu_1\alpha_1}(q_1\rho); \quad E_{2_1} = q_1^{2\alpha_1} I_{\nu_1\alpha_1}(q_1\rho);$$

$$D_{2_k} - D_{1_k} = -q_k^{2\alpha_k} K_{\nu_k\alpha_k}(q_k\rho); \quad E_{2_k} - E_{1_k} = q_k^{2\alpha_k} I_{\nu_k\alpha_k}(q_k\rho); k = \overline{2, n+1}.$$

У результаті функції Коші $\mathcal{E}_k^*(p, r, \rho); k = \overline{1, n+1}$ є визначені і внаслідок симетрії відносно діагоналі $r = \rho$ мають таку структуру:

$$\mathcal{E}_{\nu\alpha_1}^*(p, r, \rho) = \frac{q_1^{2\alpha_1}}{U_{\nu\alpha_{11}}^{11}(q_1 R_1)} \begin{cases} I_{\nu\alpha_1}(q_1 r) \cdot \Phi_{\nu\alpha_{11}}^1(q_1 R_1, q_1 \rho), 0 < r < \rho < R_1; \\ I_{\nu\alpha_1}(q_1 \rho) \cdot \Phi_{\nu\alpha_{11}}^1(q_1 R_1, q_1 r), 0 < \rho < r < R_1 \end{cases};$$

$$\mathcal{E}_{\nu\alpha_k}^*(p, r, \rho) = \frac{q_k^{2\alpha_k}}{A_{\nu\alpha_{1s}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k)} \begin{cases} \Phi_{\nu\alpha_{ss}}^k(q_k R_k, q_k \rho) \cdot \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r), R_{k-1} < r < \rho < R_k, \\ \Phi_{\nu\alpha_{ss}}^k(q_k R_k, q_k r) \cdot \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k \rho), R_{k-1} < \rho < r < R_k \end{cases}, \quad (4.3.24)$$

$$s = \begin{cases} 1 & ; k = \overline{2, n}; \\ 2 & ; k = n+1 \end{cases}$$

$$\Delta_{\nu\alpha_{im}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) = U_{\nu\alpha_{k_2}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) U_{\nu\alpha_{k_{m1}}}^{k,2}(q_k R_k) - U_{\nu\alpha_{k_2}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) U_{\nu\alpha_{k_{m1}}}^{k,1}(q_k R_k); k = \overline{2, n+1}; i, m = \overline{1, 2};$$

$$\Delta_{\nu\alpha_{1j}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) = U_{\nu\alpha_{n+1j_2}}^{n,1}(q_{n+1} R_n) U_{\nu\alpha_{n+1j_2}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) - U_{\nu\alpha_{n+1j_2}}^{n,2}(q_{n+1} R_n) U_{\nu\alpha_{n+1j_2}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}); j = \overline{1, 2}.$$

Тут

$$U_{\nu\alpha_{im}}^{j1}(q_s R_j) = (\bar{\alpha}_{im}^j \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{im}^j) I_{\nu_j \alpha_j}(q_s r) \Big|_{r=R_j} = (\bar{\alpha}_{im}^j \frac{\nu_j - \alpha_j}{R_j} + \bar{\beta}_{im}^j) I_{\nu_j \alpha_j}(q_s R_j) + \bar{\alpha}_{im}^j R_j q_s^2 I_{\nu_j+1, \alpha_j+1}(q_s R_j)$$

$$U_{\nu\alpha_{im}}^{j2}(q_s R_j) = (\bar{\alpha}_{im}^j \frac{d}{dr} + \bar{\beta}_{im}^j) K_{\nu_j \alpha_j}(q_s r) \Big|_{r=R_j} = (\bar{\alpha}_{im}^j \frac{\nu_j - \alpha_j}{R_j} + \bar{\beta}_{im}^j) K_{\nu_j \alpha_j}(q_s R_j) - \bar{\alpha}_{im}^j R_j q_s^2 K_{\nu_j+1, \alpha_j+1}(q_s R_j)$$

$$\Phi_{\nu\alpha_{im}}^j(q_s R_j, q_s r) = U_{\nu\alpha_{im}}^{j1}(q_s R_j) \cdot K_{\nu_j \alpha_j}(q_s r) - U_{\nu\alpha_{im}}^{j2}(q_s R_j) \cdot I_{\nu_j \alpha_j}(q_s r).$$

Крайові та інтерфейсні умови (4.3.15), (4.3.16) з врахуванням формул (4.3.18) для функцій Коші $\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho)$ (4.3.25) дають алгебраїчну систему із $2n+1$ - го рівняння для визначення невідомих коефіцієнтів A_j, B_j , $j = \overline{2, n+1}$, що беруть участь у структурах (4.3.13) загального розв'язку крайової задачі (4.3.6)-(4.3.8)

$$C_j^*(p, r): \left. \begin{aligned} & U_{\nu\alpha_{11}}^{11}(q_1 R_1) A_1 - U_{\nu\alpha_{12}}^{11}(q_2 R_1) A_2 - U_{\nu\alpha_{12}}^{12}(q_2 R_1) B_2 = \omega_{1_1} \\ & U_{\nu\alpha_{21}}^{11}(q_1 R_1) A_1 + U_{\nu\alpha_{21}}^{12}(q_1 R_1) B_1 - U_{\nu\alpha_{22}}^{11}(q_2 R_1) A_2 - U_{\nu\alpha_{22}}^{12}(q_2 R_1) B_2 = \omega_{2_1} + G_1^* \\ & \text{-----} \\ & U_{\nu\alpha_{11}}^{k1}(q_k R_k) A_k + U_{\nu\alpha_{11}}^{k2}(q_k R_k) B_k - U_{\nu\alpha_{12}}^{k1}(q_{k+1} R_k) A_{k+1} - U_{\nu\alpha_{12}}^{k2}(q_{k+1} R_k) B_{k+1} = \omega_{1_k} \\ & U_{\nu\alpha_{21}}^{k1}(q_k R_k) A_k + U_{\nu\alpha_{21}}^{k2}(q_k R_k) B_k - U_{\nu\alpha_{22}}^{k1}(q_{k+1} R_k) A_{k+1} - U_{\nu\alpha_{22}}^{k2}(q_{k+1} R_k) B_{k+1} = \omega_{2_k} + G_k^* \\ & \text{-----} \\ & U_{\nu\alpha_{11}}^{n,1}(q_n R_n) A_n + U_{\nu\alpha_{11}}^{n,2}(q_n R_n) B_n - U_{\nu\alpha_{12}}^{n,1}(q_{n+1} R_n) A_{n+1} - U_{\nu\alpha_{12}}^{n,2}(q_{n+1} R_n) B_{n+1} = \omega_{1_n} \\ & U_{\nu\alpha_{21}}^{n,1}(q_n R_n) A_n + U_{\nu\alpha_{21}}^{n,2}(q_n R_n) B_n - U_{\nu\alpha_{22}}^{n,1}(q_{n+1} R_n) A_{n+1} - U_{\nu\alpha_{22}}^{n,2}(q_{n+1} R_n) B_{n+1} = \omega_{2_n} + G_n^* \\ & U_{\nu\alpha_{22}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}) A_{n+1} + U_{\nu\alpha_{22}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) B_{n+1} = \omega_{R_{n+1}}^*(p) \end{aligned} \right\}. \quad (4.3.25)$$

Тут G_j^* вирази, що містять інтеграли від функцій Коші $\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho)$ в (4.3.24)

та обчислюються за формулою :

$$G_1^* = \frac{c_{1_1}}{R_1^{2\alpha_1+1}} \int_0^{R_1} \frac{I_{\nu\alpha_1}(q_1 \rho)}{U_{\nu\alpha_{11}}^{11}(q_1 R_1)} \mathcal{F}_1^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_1+1} d\rho - \frac{c_{2_1}}{R_1^{2\alpha_2+1}} \int_{R_1}^{R_2} \frac{\Phi_{\nu\alpha_{11}}^2(q_2 R_2, q_2 \rho)}{\Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_2 R_1, q_2 R_2)} \mathcal{F}_2^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_2+1} d\rho;$$

$$G_j^* = \frac{c_{1_j}}{R_j^{2\alpha_j+1}} \int_{R_{j-1}}^{R_j} \frac{\Phi_{\nu\alpha_{12}}^{j-1}(q_j R_{j-1}, q_j \rho)}{\Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_j R_{j-1}, q_j R_j)} \mathcal{F}_j^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_j+1} d\rho - \frac{c_{2_j}}{R_j^{2\alpha_{j+1}+1}} \int_{R_j}^{R_{j+1}} \frac{\Phi_{\nu\alpha_{11}}^{j+1}(q_{j+1} R_{j+1}, q_{j+1} \rho)}{\Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_{j+1} R_j, q_{j+1} R_{j+1})} \mathcal{F}_{j+1}^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_{j+1}+1} d\rho; j = \overline{1, n-1},$$

$$G_n^* = \frac{c_{1_n}}{R_n^{2\alpha_n+1}} \int_{R_{n-1}}^{R_n} \frac{\Phi_{\nu\alpha_{12}}^{n-1}(q_n R_{n-1}, q_n \rho)}{\Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_n R_{n-1}, q_n R_{n-1})} \mathcal{F}_n^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_n+1} d\rho - \frac{c_{2_n}}{R_n^{2\alpha_{n+1}+1}} \int_{R_n}^{R_{n+1}} \frac{\Phi_{\nu\alpha_{11}}^{n+1}(q_{n+1} R_{n+1}, q_{n+1} \rho)}{\Delta_{\nu\alpha_{12}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1})} \mathcal{F}_{n+1}^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_{n+1}+1} d\rho,$$

де $c_{j_k} = \bar{\alpha}_{2j}^k \cdot \bar{\beta}_{1j}^k - \bar{\alpha}_{1j}^k \cdot \bar{\beta}_{2j}^k; k = \overline{1, n}; j = \overline{1, 2};$

$$-\frac{c_{1_k}}{q_k^{2\alpha_k} \cdot R_k^{2\alpha_k+1}} = \begin{vmatrix} U_{\nu\alpha_{11}}^{k,1}(q_k R_k) & U_{\nu\alpha_{11}}^{k,2}(q_k R_k) \\ U_{\nu\alpha_{21}}^{k,1}(q_k R_k) & U_{\nu\alpha_{21}}^{k,2}(q_k R_k) \end{vmatrix}; \quad -\frac{c_{2_k}}{q_{k+1}^{2\alpha_{k+1}} \cdot R_{k+1}^{2\alpha_{k+1}+1}} = \begin{vmatrix} -U_{\nu\alpha_{12}}^{k,1}(q_{k+1} R_k) & -U_{\nu\alpha_{12}}^{k,2}(q_{k+1} R_k) \\ -U_{\nu\alpha_{22}}^{k,1}(q_{k+1} R_k) & -U_{\nu\alpha_{22}}^{k,2}(q_{k+1} R_k) \end{vmatrix}; k = \overline{1, n}$$

Припустимо, що умова однозначної розв'язності крайової задачі (4.3.14)-(3.16) виконана, тобто визначник алгебраїчної системи (4.3.25) є відмінним від нуля:

$$\Delta_{\nu\alpha}^*(p) \equiv \Delta_{\nu\alpha_{12}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) \Delta'_{\overline{1,2n-1}} - \Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) \Delta_{\overline{1,2n-1}} \neq 0. \quad (4.3.26)$$

Визначивши $A_k, B_k, D_{1_k}, D_{2_k}, E_{1_k}, E_{2_k}, k = \overline{1, n+1}$ у (4.3.14) та після низки перетворень отримуємо рекурентні вирази для обчислення компонент $C_k^*(p, r)$ вектор-функції $C^*(p, r)$ - єдиного розв'язку крайової задачі (4.3.15)-(4.3.17):

$$C_k^*(p, r) = W_{k_{n+1}}^*(p, r) \cdot \omega_{R_{n+1}}^*(p) + \sum_{j=1}^n \left[\mathcal{R}_{1_{k,j}}^*(p, r) \cdot \omega_{1_j} + \mathcal{R}_{2_{k,j}}^*(p, r) \cdot \omega_{2_j} \right] + \sum_{j=1}^{n+1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} \mathcal{H}_{\nu\alpha_{k,j}}^*(p, r, \rho) \cdot \mathcal{F}_j^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_j+1} d\rho; k = \overline{1, n+1}; R_0 = 0 \quad (4.3.27)$$

Тут головні розв'язки крайової задачі (4.3.14)-(4.3.16) подані нижче.

Вектор функцій впливу правої крайової умови $\omega_{R_{n+1}}^*(p)$ на k -ий сегмент середовища $W_{n+1_k}^*(p, r)$:

$$W_{k_{n+1}}^*(p, z) = \begin{cases} -\frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \prod_{s=1}^n \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \Phi_{\nu\alpha_{12}}^0(q_1 R_0, q_1 r) & ; k=1 \\ -\frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \prod_{s=k}^n \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \left[\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \cdot \Delta_{\overline{1,2k-1}} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \cdot \Delta'_{\overline{1,2k-1}} \right] & ; k = \overline{2, n} \\ \frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \left[\Phi_{\nu\alpha_{12}}^n(q_{n+1} r, q_{n+1} R_n) \cdot \Delta'_{\overline{1,2n-1}} - \Phi_{\nu\alpha_{22}}^n(q_{n+1} r, q_{n+1} R_n) \cdot \Delta_{\overline{1,2n-1}} \right] & ; k = n+1 \end{cases} \quad (4.3.28)$$

Матриця функції впливу j - го джерела $\mathcal{F}_j^*(p, \rho)$ на k -ий сегмент нанопористого середовища $\left[\mathcal{H}_{v\alpha_{k,j}}^*(p, r, \rho)\right]$:

впливу j - го джерела ($j = \overline{1, n+1}$) на 1-ий сегмент середовища:

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{11}}^*(p, r, \rho) = -\frac{q_1^{2\alpha_1}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \begin{cases} I_{v\alpha_1}(q_1\rho) \cdot \left[\Phi_{v\alpha_{11}}^1(q_1r, q_1R_1) A_{\overline{1,1}} - \Phi_{v\alpha_{21}}^1(q_1r, q_1R_1) A'_{\overline{1,1}} \right], 0 < \rho < r < R_1 \\ I_{v\alpha_1}(q_1r) \cdot \left[\Phi_{v\alpha_{11}}^1(q_1\rho, q_1R_1) A_{\overline{1,1}} - \Phi_{v\alpha_{21}}^1(q_1\rho, q_1R_1) A'_{\overline{1,1}} \right], 0 < r < \rho < R_1 \end{cases}; j = \overline{2, n};$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{1j}}^*(p, r, \rho) = -\frac{q_j^{2\alpha_j} \cdot \prod_{s=1}^{j-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} I_{v\alpha_1}(q_1r) \left[\Phi_{v\alpha_{11}}^j(q_jR_j, q_j\rho) A_{\overline{1,2j-1}} - \Phi_{v\alpha_{21}}^j(q_jR_j, q_j\rho) A'_{\overline{1,2j-1}} \right]; j = \overline{2, n}; \quad (4.3.29)$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{1,n+1}}^*(p, r, \rho) = -\frac{q_{n+1}^{2\alpha_{n+1}} \prod_{s=1}^n \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \cdot I_{v\alpha_1}(q_1r) \Phi_{v\alpha_{22}}^{n+1}(q_{n+1}\rho, q_{n+1}R_{n+1});$$

впливу j - го джерела ($j = \overline{1, n+1}$) k - ий сегмент ($k = \overline{2, n}$) середовища:

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{k1}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_1^{2\alpha_1}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \cdot \prod_{s=1}^{k-1} \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} I_{v\alpha_1}(q_1\rho) \cdot \left[\Phi_{v\alpha_{21}}^k(q_kR_k, q_kr) \cdot A'_{\overline{1,2k-1}} - \Phi_{v\alpha_{11}}^k(q_kR_k, q_kr) \cdot A_{\overline{1,2k-1}} \right]$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{kj}}^*(p, r, \rho) = -\frac{q_j^{2\alpha_j} \prod_{s=j}^{k-1} \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left[\Phi_{v\alpha_{21}}^k(q_kR_k, q_kr) A'_{\overline{1,2k-1}} - \Phi_{v\alpha_{11}}^k(q_kR_k, q_kr) A_{\overline{1,2k-1}} \right];$$

$$\cdot \left[\Phi_{v\alpha_{22}}^{j-1}(q_jR_{j-1}, q_j\rho) \cdot A_{\overline{1,2j-3}} - \Phi_{v\alpha_{12}}^{j-1}(q_jR_{j-1}, q_j\rho) \cdot A'_{\overline{1,2j-3}} \right]; j = \overline{2, k-1}; k = \overline{2, n}$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{kj}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_j^{2\alpha_j} \prod_{s=k}^{j-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left[\Phi_{v\alpha_{22}}^{k-1}(q_kR_{k-1}, q_kr) A_{\overline{1,2k-3}} - \Phi_{v\alpha_{12}}^{k-1}(q_kR_{k-1}, q_kr) A'_{\overline{1,2k-3}} \right];$$

$$\cdot \left[\Phi_{v\alpha_{21}}^j(q_jR_j, q_j\rho) \cdot A'_{\overline{1,2j-1}} - \Phi_{v\alpha_{11}}^j(q_jR_j, q_j\rho) \cdot A_{\overline{1,2j-1}} \right]; j = \overline{k+1, n}; k = \overline{2, n}$$

$$\mathcal{H}_{\nu\alpha_{kk}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_k^{2\alpha_k}}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \left\{ \left[\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k \rho) \cdot \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k \rho) \cdot \Delta'_{1,2k-3} \right] \cdot \right. \\ \left. \left[\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \cdot \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \cdot \Delta'_{1,2k-3} \right] \right\}; \quad (4.3.30)$$

$$\left[\Phi_{\nu\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k r) \cdot \Delta'_{1,2k-1} - \Phi_{\nu\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) \cdot \Delta_{1,2k-1} \right], R_{k-1} < \rho < r < R_k \\ \left[\Phi_{\nu\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k \rho) \cdot \Delta'_{1,2k-1} - \Phi_{\nu\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k \rho) \cdot \Delta_{1,2k-1} \right], R_{k-1} < r < \rho < R_k$$

$$\mathcal{H}_{\nu\alpha_{k,n+1}}^*(p, r, \rho) = -\frac{q_{n+1}^{2\alpha_{n+1}}}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p) \cdot \Delta_{\nu\alpha_{11}}} \prod_{s=k}^n \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \Phi_{\nu\alpha_{22}}^{n+1}(q_{n+1} \rho, q_{n+1} R_{n+1}) \left[\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{12}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta'_{1,2k-3} \right];$$

$$k = \overline{2, n}$$

впливу j -го джерела ($j = \overline{1, n+1}$) на $n+1$ -ий сегмент середовища:

$$\mathcal{H}_{\nu\alpha_{n+1,1}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_1^{2\alpha_1}}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \prod_{s=1}^n \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot \Phi_{12}^0(q_1 R_0, q_1 \rho) \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1});$$

$$\mathcal{H}_{\nu\alpha_{n+1,j}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_j^{2\alpha_j} \prod_{s=j}^n \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}}}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) \left[\Phi_{12}^{j-1}(q_j R_{j-1}, q_j \rho) \cdot \Delta'_{1,2j-3} - \Phi_{22}^{j-1}(q_j R_{j-1}, q_j \rho) \cdot \Delta_{1,2j-3} \right], j = \overline{2, n}; \quad (4.3.31)$$

$$\mathcal{H}_{\nu\alpha_{n+1,n+1}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_{n+1}^{2\alpha_{n+1}}}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \left\{ \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} \rho, q_{n+1} R_{n+1}) \left[\Phi_{12}^n(q_{n+1} R_n, q_{n+1} r) \Delta'_{1,2n-1} - \Phi_{22}^n(q_{n+1} R_n, q_{n+1} r) \Delta_{1,2n-1} \right], R_n < \rho < r < R_{n+1}; \right. \\ \left. \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) \left[\Phi_{12}^n(q_{n+1} R_n, q_{n+1} \rho) \Delta'_{1,2n-1} - \Phi_{22}^n(q_{n+1} R_n, q_{n+1} \rho) \Delta_{1,2n-1} \right], R_n < r < \rho < R_{n+1} \right\};$$

Вектор функції впливу неоднорідностей першої умови j -го інтерфейсу

$\omega_{1_j}, j = \overline{1, n}$ на k -ий сегмент середовища $\mathcal{R}_{1_{k,j}}^*(p, z); k = \overline{1, n+1}; j = \overline{1, n}$:

- впливу неоднорідностей першої умови j -го інтерфейсу ω_{1_j} на перший

сегмент середовища $\mathcal{R}_{1_{1,j}}^*(p, z); j = \overline{1, n}$:

$$\mathcal{R}_{1_{1,j}}^*(p, r) = \frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \left\{ \begin{aligned} & I_{\nu\alpha_1}(q_1 r) A_{1,1}^- & ; j = 1 \\ & \prod_{s=1}^{j-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \cdot I_{\nu\alpha_1}(q_1 r) A_{1,2j-1}^- & ; j = \overline{2, n-1}, \\ & \prod_{s=1}^{n-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \cdot I_{\nu\alpha_1}(q_1 r) \Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) & ; j = n \end{aligned} \right. \quad (4.3.32)$$

- впливу неоднорідностей першої умови j -го інтерфейсу $\omega_{1,j}, j = \overline{1, n}$ на

k -ий сегмент середовища $\mathcal{R}_{1_{k,j}}^*(p, z); k = \overline{2, n}; j = \overline{1, n}$:

$$\mathcal{R}_{1_{kj}}^*(p, r) = \frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \begin{cases} U_{\nu\alpha_{21}}^{11}(q_1 R_1) \prod_{s=2}^{k-1} \frac{-C_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot (\Phi_{\nu\alpha_{12}}^k(q_k R_k, q_k r) A'_{1,2k-1} - \Phi_{\nu\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) A_{1,2k-1}) & ; j=1 \\ \Delta'_{1,2j-1} \prod_{s=j+1}^{k-1} \frac{-C_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot (\Phi_{\nu\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k r) A'_{1,2k-1} - \Phi_{\nu\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) A_{1,2k-1}) & ; j = \overline{2, k-1} \\ A_{1,2k-1} (\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta'_{1,2k-3}) & ; j=k \\ A_{1,2j-1} \prod_{s=k}^{j-1} \frac{-C_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_{s+1}^{2\alpha_{s+1}+1}} \cdot (\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-2}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta'_{1,2k-3}) & ; j = \overline{k+1, n-1} \\ \Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) \prod_{s=k}^{n-1} \frac{-C_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_{s+1}^{2\alpha_{s+1}+1}} \cdot (\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-2}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta'_{1,2k-3}) & ; j=n \end{cases} \quad (4.3.33)$$

- впливу неоднорідностей першої умови j - го інтерфейсу $\omega_{1,j}, j = \overline{1, n}$ на

$n+1$ -ий сегмент середовища $\mathcal{R}_{1_{n+1,j}}^*(p, z); j = \overline{1, n}$:

$$\mathcal{R}_{1_{n+1,j}}^*(p, z) = -\frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \begin{cases} U_{\nu\alpha_{21}}^{11}(q_1 R_1) \prod_{s=2}^n \frac{-C_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) & ; j=1 \\ \Delta'_{1,2j-1} \prod_{s=2}^{n-1} \frac{-C_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) & ; j = \overline{2, n-1}; \\ \Delta'_{1,2n-1} \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) & ; j=n \end{cases} \quad (4.3.34)$$

Вектор функції впливу неоднорідностей другої умови j - го інтерфейсу

$\omega_{2,j}, j = \overline{1, n}$ на k -ий сегмент нанопористого середовища

$\mathcal{R}_{2_{k,j}}^*(p, z); k = \overline{1, n+1}; j = \overline{1, n}$:

- впливу неоднорідностей другої умови j -го інтерфейсу $\omega_{2,j}$ на перший

сегмент середовища $\mathcal{R}_{2_{1,j}}^*(p, z); j = \overline{1, n}$:

$$\mathcal{R}_{2_{1j}}^*(p, r) = \frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \begin{cases} I_{\nu\alpha_1}(q_1 r) A'_{1,1} & ; j = 1 \\ \prod_{s=12}^{j-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \cdot I_{\nu\alpha_1}(q_1 r) A'_{1,2j-1} & ; j = \overline{2, n-1}; \\ \prod_{s=1}^{n-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \cdot I_{\nu\alpha_1}(q_1 r) \Delta_{\nu\alpha_{21}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) & ; j = n \end{cases} \quad (4.3.35)$$

- впливу неоднорідностей другої умови j – го інтерфейсу $\omega_{2_j}, j = \overline{1, n}$ на k -ий сегмент середовища $\mathcal{R}_{2_{kj}}^*(p, z); k = \overline{2, n}; j = \overline{1, n}$:

$$\mathcal{R}_{2_{kj}}^*(p, r) = \frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \begin{cases} U_{\nu\alpha_{11}}^{11}(q_1 R_1) \prod_{s=2}^{k-1} \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot (\Phi_{\nu\alpha_{12}}^k(q_k R_k, q_k r) A'_{1,2k-1} - \Phi_{\nu\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) A_{1,2k-1}) & ; j = 1 \\ \Delta_{1,2j-1} \prod_{s=j+1}^{k-1} \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot (\Phi_{\nu\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k r) A'_{1,2k-1} - \Phi_{\nu\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) A_{1,2k-1}) & ; j = \overline{2, k-1} \\ A'_{1,2k-1} (\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) A'_{1,2k-3}) & ; j = k \\ A'_{1,2j-1} \prod_{s=k}^{j-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_{s+1}^{2\alpha_{s+1}+1}} \cdot (\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-2}(q_k R_{k-1}, q_k r) A'_{1,2k-3}) & ; j = \overline{k+1, n-1} \\ \Delta_{\nu\alpha_{12}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) \prod_{s=k}^{n-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_{s+1}^{2\alpha_{s+1}+1}} \cdot (\Phi_{\nu\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{1,2k-3} - \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-2}(q_k R_{k-1}, q_k r) A'_{1,2k-3}) & ; j = n \end{cases} \quad (4.3.36)$$

- впливу неоднорідностей другої умови j – го інтерфейсу $\omega_{2_j}, j = \overline{1, n}$ на $n+1$ - ший сегмент середовища $\mathcal{R}_{2_{n+1,j}}^*(p, z); j = \overline{1, n}$:

$$\mathcal{R}_{2_{n+1,j}}^*(p, z) = \frac{1}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \begin{cases} U_{\nu\alpha_{11}}^{11}(q_1 R_1) \prod_{s=2}^n \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) & ; j = 1 \\ \Delta_{1,2j-1} \prod_{s=2}^{n-1} \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) & ; j = \overline{2, n-1}; \\ \Delta_{1,2n-1} \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) & ; j = n \end{cases} \quad (4.3.37)$$

Перехід до оригіналів. Особливими точками головних розв'язків крайової задачі (4.3.14) - (4.3.16) $W_{n+1_k}^*(p, r), \mathcal{R}_{1_{kj}}^*(p, r), \mathcal{R}_{2_{kj}}^*(p, r), \mathcal{H}_{\nu\alpha_k, k_1}^*(p, r, \rho)$ є точки галуження $p = \infty$ та

$$p_{1,2} = -\frac{1}{2} [S_1 \pm \sqrt{S_2}] < 0; S_1 = \beta_k(1 + \gamma_k) + \eta_k^2; S_2 = (\eta_k - \beta_k \gamma_k)^2 = \beta_k [\beta_k(1 + 2\gamma_k) + 2\eta_k^2] > 0. \quad (4.3.38)$$

Отже, при переході до оригіналів за Лапласом інтеграл по контуру Бромвіча можна замінити інтегралом по уявній осі [17]:

$$\begin{aligned}
W_{n+1_k}(t, r) &= L^{-1} \left[W_{n+1_k}^*(p, r) \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} W_{n+1_k}^*(p, r) \cdot e^{pt} dp = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} W_{n+1_k}^*(p, r) \cdot e^{pt} dp = \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{n+1_k}^*(is, r) \cdot e^{ist} ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[W_{n+1_k}^*(is, r) \cdot e^{ist} \right] ds; \\
R_{m_{kj}}(t, r) &= L^{-1} \left[\mathcal{R}_{m_{kj}}^*(p, r) \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[\mathcal{R}_{m_{kj}}^*(is, r) \cdot e^{ist} \right] ds; m = \overline{1, 2}; \\
\mathcal{H}_{k, k_1}^*(t, r, \rho) &= L^{-1} \left[\mathcal{H}_{k, k_1}^*(p, r, \rho) \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[\mathcal{H}_{k, k_1}^*(is, r, \rho) \cdot e^{ist} \right] ds.
\end{aligned} \tag{4.3.39}$$

На основі одержаних головних розв'язків задачі (4.3.15)-(4.3.17) та формул (3.41), отримуємо єдиний розв'язок вихідної крайової задачі (4.3.8)-(4.3.12):

$$\begin{aligned}
C_k(t, r) &= \int_0^t W_{n+1_k}(t-\tau, r) \cdot \omega_{R_{n+1}}(\tau) d\tau + \\
&+ \sum_{j=1}^n \int_0^t \left[\mathcal{R}_{1_{kj}}(t-\tau, r) \cdot \omega_{1_j}(\tau) + \mathcal{R}_{2_{kj}}(t-\tau, r) \cdot \omega_{2_j}(\tau) \right] d\tau + \\
&+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{R_{k_1-1}}^{R_{k_1}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t-\tau; r, \rho) \cdot \left[f_{k_1}(\tau, \rho) + C_{0_{k_1}}(\rho) \cdot \delta_+(\tau) \right] \rho^{2a_{k_1}} d\rho d\tau + \\
&+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{R_{k_1-1}}^{R_{k_1}} \frac{\beta_{k_1} \gamma_{k_1}}{D_{z_{k_1}}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t-\tau; r, \rho) e^{-\beta_{k_1} \gamma_{k_1} \tau} \cdot a_{0_{k_1}}(\rho) \rho^{2a_{k_1}} d\rho d\tau; \\
a_k(t, r) &= \beta_k \int_0^t e^{-\beta_k \gamma_k (t-\tau)} \cdot C_k(\tau, r) d\tau + e^{-\beta_k \gamma_k t} \cdot a_{0_k}(r).
\end{aligned} \tag{4.3.40}$$

Тут

$$\begin{aligned}
\omega_{R_{n+1}}(t) &= L \left[\omega_{R_{n+1}}^*(p) \right] = \omega_{n+1}(t) + (\delta_{22}^{n+1} \frac{d}{dr} + \gamma_{22}^{n+1}) C_{0_{n+1}}(r) \Big|_{r=R_0} \cdot \delta_+(t); \\
\omega_{mj} &= \left[(\delta_{m1}^j \frac{d}{dr} + \gamma_{m1}^j) \cdot C_{0_j}(z) - (\delta_{m2}^j \frac{d}{dr} + \gamma_{m2}^j) C_{0_{j+1}}(r) \right] \Big|_{r=R_j} \cdot \delta_+(t); m = \overline{1, 2}; j = \overline{1, n}.
\end{aligned}$$

Теорема доведена.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Алифанов О.М. / Экстремальные методы решения некорректных задач// О.М. Алифанов, Е.А.Артюхин, С.В. Румянцев. – М.: Наука, 1988. – 288 с.
2. Андерсон Д. Вычислительная гидродинамика и теплообмен. Том 2 / Д. Андерсон, Дж. Таннехилл, Р. Плетчер, 1990.– 392 с.
3. Аравин В.И., Нумеров С.Н. Теория движения жидкостей и газов в недеформируемой пористой среде / В.И. Аравин, С.Н. Нумеров – М.: Гостехиздат, 1953. – 616 с.
4. Бахвалов Н. С. Численные методы / Н. С. Бахвалов, Н. П. Жидков, Г. М. Кобельков – М.: Наука, 1987.– 451 с.
5. Дейнека В.С. Математичне моделювання та ідентифікація параметрів масопереносу в неоднорідних і нанопористих середовищах (компетитивна дифузія, адсорбція) / Дейнека В.С., Петрик М.Р., Кане Д. та Фресар Ж. // К.: Національна академія наук України. Інститут кібернетики імені В.М.Глушкова.. – 2014. –177 с.
6. Дейнека В.С. Функциональная идентификация коэффициентов внутричастичной диффузии в неоднородном слое нанопористых частиц / Дейнека В.С., Петрик М.Р., Михалик Д.М. // Проблемы управления и информатики. – 2012. – № 1. – С. 10–31 .
7. Дейнека В.С. Идентификация параметров неоднородных задач диффузии в наномультиматериалах с использованием градиентных методов/ Дейнека В.С., Петрик М.Р.// Компьютерная математика.-2012. – № 1. – С. 41–51.
8. Дейнека В.С. Функціональна ідентифікація параметрів дифузії в неоднорідних наномультиматериалах: перетворення та градієнтні методи / Дейнека В.С., Петрик М.Р. // Вісник Харківського національного університету. – 2012. – № 1015(19). Серія «Математичне моделювання. Інформаційні технології. Автоматизовані системи управління». – С. 87 – 103.

9. Дейнека В.С. Идентификация кинетических параметров массопереноса в многокомпонентных системах конкурентной диффузии в неоднородных нанопористых средах / Дейнека В.С., Петрик М.Р., Фресар Ж. // Кибернетика и системный анализ. – 2011. – № 5. – С. 46–64.
10. Дейнека В. С. Идентификация кинетических параметров однокомпонентного адсорбционного массопереноса в микропористых каталитических средах / Дейнека В.С., Петрик М.Р., Михалик Д.М. // Проблемы управления и информатики. – 2011. – № 2. – С. 11 – 25.
11. Дейнека В.С. Анализ многокомпонентных распределенных систем и оптимальное управление / Дейнека В.С., Сергиенко И.В. – К.: Наук. думка, 2007. – 704 с.
12. Дейнека В.С. Оптимальное управление неоднородными распределенными системами / В.С.Дейнека, И.В. Сергиенко– К.: Наук. думка, 2003. – 506 с.
13. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин – М.: Наука, 1976. – 360 с.
14. Калиткин Н.Н. Численные методы / Н.Н. Калиткин. – М.: Наука, 1978. – 512 с.
15. Кошляков Н. С. Уравнения в частных производных математической физики / Н. С. Кошляков, Э. Б. Глинер, М. М. Смирнов – М.: Высшая школа, 1970. – 710с.
16. Курант Р. Методы математической физики / Р. Курант, Д. Гильберт – М.:В 2-х т. – Физматгиз, 1951.– Т.1. – 476 с.
17. Лаврентьев М. А. Методы теории функций комплексного переменного / М. А.Лаврентьев, Б. В. Шабат – М.: Наука, 1973.– 736 с.
18. Ленюк М. П. Інтегральні перетворення Фур'є, Бесселя із спектральним параметром в задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних середовищах / М. П. Ленюк, М. Р. Петрик – К: Наукова думка, 2000. – 372 с.

19. Ленюк М. П. Математичне моделювання дифузійного масопереносу зі спектральним параметром для n -інтерфейсних неоднорідних і нанопористих напівобмежених середовищ / М. П. Ленюк, М. Р. Петрик // Волинський математичний вісник. Серія прикладна математика. – 2003. – Вип.1. – С. 69-95.
20. Ляшко И. И. Численное решение задач тепло– и массопереноса в пористых средах / И. И. Ляшко, Л. И. Демченко, Г. Е. Мистецкий – Киев: Наук. думка, 1991. – 264с.
21. Лыков А.В. Теплопроводность и диффузия / А.В. Лыков – М.: Гизлегпром, 1941.
22. Лыков А.В. Теория массопереноса / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов – М.: Гос – энергоиздат, 1963. – 535 с.
23. Петрик М.Р. Математичне моделювання нелінійних сумісних процесів адсорбції та дифузії в потоці рідини або газу // Інтегральні перетворення та їх застосування до крайових задач: Зб. наук. праць.- Київ.: Ін-т. матем. НАНУ, 1993. Вип. 3. - С. 220-233.
24. Петрик М. Математичне моделювання полів масопереносу в неоднорідних і нанопористих середовищах та ідентифікація їх параметрів. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук / Інститут кібернетики імені В.М.Глушкова НАН України. -2013.–40 с.
25. Петрик М.Р. Математичне моделювання фільтраційної консолідації в неоднорідних багатокомпонентних циліндричних дисперсійних мікропористих середовищах / Петрик М.Р., Дейнека В.С., Воробієв Є.І // Комп'ютерна математика. Киев: Ин-т кибернетики имени В.М.Глушкова НАНУ, 2013, № 1, с. 37-45.
26. Петрик М.Р. Нелинейная математическая модель двухуровневого переноса типа «фильтрация-консолидация» / М.Р. Петрик, Д.М. Михалик // Проблемы управления и информатики. – 2010. – № 2. – С. 74–85.

27. Петрик М.Р. Моделирование и анализ концентрационных полей нелинейной конкуритивной двухкомпонентной диффузии в среде нанопористых частиц / М.Р. Петрик, Ж. Фресар, Д.М. Михалик // Проблемы управления и информатики. – 2009. – № 4. – С. 73–82.
28. Петрик М.Р. Математическое моделирование нелинейной конкуритивной двухкомпонентной диффузии в среде нанопористых частиц / М.Р. Петрик, Ж. Фресар // Проблемы управления и информатики. – 2009. – № 2. – С. 48–65.
29. Петрик М.Р. Математическое моделирование и визуализация системы многоуровневого массопереноса в неоднородных каталитических средах нанопористых частиц М.Р. Петрик, Ж.Фресар // Проблемы управления и информатики. – 2008. – № 5. – С. 54–73.
30. Петрик М.Р. Математическое моделирование массопереноса в симметрических неоднородных и нанопористых средах с системой n -интерфейсных взаимодействий // Кибернетика и систем. анализ. – 2007. – № 1. – С. 114–134.
31. Петрик М.Р. Математичне моделювання і аналіз фільтраційного відтиску з урахуванням перетоків між сферичними вологомісткими частинками і порами середовища/ М.Р. Петрик, К.М. Дабула, Д.М. Михалик // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2006. – Т.11. – №4. – С. 170–183.
32. Петрик М.Р. Математичне моделювання адсорбційного масопереносу зі спектральним параметром для неоднорідних n – інтерфейсних циліндричних обмежених нанопористих середовищ // Вісник Тернопільського державного технічного університету, 2005. - № 2 . - С. 180-191.
33. Петрик М. Математичне моделювання і дослідження фільтраційного відтиску з урахуванням перетоків між вологовмісткими частинками і порами дисперсного середовища / М.Р. Петрик, К.М. Дабула, Д.М. Михалик // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2005. – Т. 10. – № 4. – С. 166–175

34. Петровский И. Г. Лекции об уравнениях с частными производными / И. Г. Петровский – М.: Физматгиз, 1961. – 400 с.
35. Сергиенко И.В. Системный анализ многокомпонентных распределенных систем /И.В. Сергиенко, В.С. Дейнека - К.: Наук. думка, 2009. –639с.
36. Сергиенко И.В. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии двухкомпонентных веществ в нанопористых средах / И. В. Сергиенко, В. С. Дейнека // Доповіді НАН України, 210, –№ 12. - С. 42-49.
37. Сергиенко И.В. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии вещества в нанопористой среде / Сергиенко И.В., Дейнека В.С. // Пробл. управления и информатики. – 2010. – № 6. – С. 5–18.
38. Степанов В. В. Курс дифференциальных уравнений / В. В. Степанов – М.: Физматгиз, 1959. – 468 с.
39. Barrer, R.M., Diffusion and Flow in Porous Zeolite, Carbon or Ceramic Media, Characterization of Porous Solids, Society of Chemical Industry, London, 1979
40. Chen, N.Y., T.F. Degnan and M.C. Smith, Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysis, New York: Wiley-VCH, 1994. 510 p.
41. Cussler E.L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems / E.L. Cussler.- Cambridge University Press, 2010. – 656 p.
42. Djekic T., Van der Ham A.G.J, Bosch H., de Haan A.B. Adsorption of homogeneous catalysts over functionalized silica adsorbents: Modelling of the competitive adsorption isotherms // Chem. Eng. Science **62** (2007) p. 2032 – 2039.
43. Fernandez M., Kärger J., Freude D., Freude, D., Pampel, , Van Baten J.M. and Krishna R. Mixture diffusion in zeolites studied by MAS PFG NMR and molecular simulation. Microporous and Mesoporous Materials, 105, 124-131 (2007).
44. Fluid Transport in Nanoporous Materials/ C.W Conner and J.Fraissard, Editors. NATO Science, Serie II:Mathematics, Physics and Chemistry. vol **29**. (2006), 685p.

45. Fraissard J., Leclerc S., Canet D., Mykhalyk D., Petryk M. Competitive diffusion of benzene-hexane mixtures in microporous medium: mathematical modeling and parameters identification / J. Fraissard, S. Leclerc, D. Canet, D. Mykhalyk, M. Petryk // Bulletin of Kharkov V. Karazin National University. № 1131 Serie «Mathematical Modelling & IT-technologies. Control Systems». Issue 25 (2014), 152-162
46. Fraissard J. Physical Adsorption: Experiment, Theorie and Applications. Boston: Kluwer Academic Publisher. 1997. 650 p.
47. Fraissard J. NMR Imaging as a Tool for Studying the Diffusion and Co-Diffusion of Gases in Zeolite Catalysts. Diffusion Fundamentals 2 (2005) 79.1-79.11
48. Gladen L.F., Mantle M.D. and Sederman J. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Edition Eds: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim. 2008.
49. Kärger J., Ruthven D., Theodorou D. Diffusion in Nanoporous Materials. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 660 p.
50. Kärger, J. Diffusion fundamentals / Kärger, J., Grinberg F., Heitjans P. – Leipziger Universität, Leipzig, 2005. – 615 p.
51. Kärger J. and Ruthven D. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, John Wiley & Sons, New York, 1992. 605 p.
52. Langmuir I.-J. Am. Chem. Soc. 54, 2798 (1932)
53. Leclerc S., Petryk M., Canet D., Fraissard J. Competitive Diffusion of Gases in a Zeolite Using Proton NMR and Slice Selection Procedure. Catalysis Today, Elsevier B.V. Volume 187, Issue 1, 104-107 (2012)
54. Lions J.-L. Perturbations Singulieres dans les Problemes aux Limites et en Controle Optimal. New York: Springer. Lecture Notes in Math. Ser. 2008.
55. Ma, Y.H. and Lee T.Y. Transient diffusion in solids with a bipore distribution, AIChE J., 22, 147-152 (1976)

56. Magalhaes, F.D., R.L. Laurence, W.C. Conner, M.A. Springuel-Huet, A. Nosov and Fraissard J. Study of molecular transport in beds of zeolite crystallites: semi-quantitative modeling of ^{129}Xe NMR experiments", J. Phys. Chem. B, **101**, 2277–2284(1997).
57. Mehrer H. Diffusion in Solids / Mehrer H. – Springer, 2007. – 650 p.
58. N’Gokoli-Kekele P., Spiringuel-Huet M.A. and Fraissard J. An Analytical Study of Molecular Transport in a Zeolite Crystallite Bed. Adsorption, 8, 35-44 (2002)
59. M. Petryk The Competitive Diffusion of Gases in a zeolite bed: NMR and Slice Procedure, Modelling and Identification of Parameters / M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, I.V. Sergienko, V.S. Deineka, J. Fraissard // Journal of Physical Chemistry (in press). - 2014. -21 p.
60. Petryk M., Leclerc D., Canet D., Fraissard J. Co-diffusion of gases in a microporous solid bed: classical NMR imaging or slice selection procedure. Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter. NMRSN 2014. International Symposium and Summer School. 11th meeting “Biomolecular NMR and related phenomena”St.-Petersburg. July 7 – 11, 2014 .p. 14
61. S. Leclerc, M. Petryk, D. Canet, J. Fraissard. NMR imaging techniques for the study of the competitive diffusion of gases in porous solid beds. - AMPERE NMR School-Zakopane, Pologne, 22-28 Juin , 2014.
62. M.Petryk, E.Vorobiev Numerical and Analytical Modeling of Solid-Liquid Expression from Soft Plant Materials / AIChE Journal Volume 59, Issue 12. - p.4454–4888
63. Petryk M. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5 / Petryk M., Fraissard J., Leclerc S., Canet D. // Catalysis Today, Elsevier. – 2008 – 139(3). – P. 234–240.
64. Petryk M., Vorobiev E. Liquid Flowing from Porous particles During the Pressing of Biological Materials. Computer & Chem. Eng. **Elsevier Ireland**, Issue **31**, 1336-1345. (2007)

65. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure.- Diffusion Fundamentals, Volume **4**, 11.1-11.23 (2007).
66. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5. Catalysis Today, **Elsevier B.V.** Volume 139, Issue **3**, 234-240. (2008)
67. Petryk M., Shabliy O., Leniuk M., Vasyluk P. "Mathematical modeling and research for diffusion processes in multilayer and nanoporous media, Fluid Transport in Nanoporous Materials". NATO Science Series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Volume 219, 639-655. **Springer Publishers** (2006), Netherlands.
68. Ruckenstein, E., A.S. Vaidyanathan and G.R. Youngquist, "Sorption by solids with bidisperse pore structures", Chem. Eng. Sci., **26**, 147-152 (1971).
69. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley, New York, (1984). 433 p.
70. Samarskii A.A. Numerical Methods for Solving Inverse Problems of Mathematical Physics/ A.A. Samarskii, P.N. Vabishevich. Berlin, New York: Walter de Gruyter. 2009. 453 p.
71. Sergienko I.V., Deineka V.S. Optimal Control of Distributed Systems with Conjugation Conditions. New York: Kluwer Academic Publishers (2005). 400 p.
72. Springuel-Huet, M.A., Nosov A., Kärger J., Fraissard J. ^{129}Xe NMR study of bed resistance to molecular transport in assemblages of zeolite crystallites, J. Phys. Chem., **100**, 7200–7203 (1996).

SUMMARY

Diffusion mass transfer processes are common processes that form the basis of modern environmentally friendly and resource-saving technologies in various industries. Absorption allows almost completely remove impurities from gases and liquids therefore in modern chemical, gas and petrochemical industries are widely used for deep cleaning and drying process streams, improving the quality of products and raw materials, the cleaning of industrial gases and liquids from pollution, protect the environment from harmful emissions and the technique gained widespread use different sorbents with microporous structure.

Considering the problem of mass transport in microporous catalysts that are the basis of many processes in the chemical and oil industries and in which the modern types of zeolite microcellular media are widely used, we need take into account the structure of adsorbents, particle size and the influences of internal and external gradients on the course of the whole process.

One of the promising areas of intense processes of diffusion mass transfer in relation to its use of technology for purification and separation of multicomponent liquid and gaseous mixtures is the use of multi-catalytic microporous media with different physicochemical characteristics. Taking into account factors of internal kinetics in such areas could significantly intensify the processes, fully investigate the equilibrium conditions and as a result, increase separation and purification level of initial products, reduce energy consumption, help rationally use of sorbents and ensures optimal control of technological regimes.

Peculiarities of mass transfer in porous media and complexity and high cost of experimental research leads us to study diffusion processes in microporous media using mathematical and computer modeling that could allow to explore the changing characteristics of processes in a wide range of initial parameters, which in turn, requires construction of solutions of mathematical models with a high algorithmic computation abilities for further effective computer simulation of process kinetics on computers.

In this paper includes the results of a joint French-Ukrainian project PHC-2014 «Diffusion Compétitive de Gaze un Solide Poreux: imagerie RNM et Modélisation» (principals: D. Canet, M. Petryk) within the framework of joint actions between Ukraine and France in scientific and technical cooperation "Dnipro".

CONTENTS

PREFACE	10
CHAPTER 1 FEATURES OF MATHEMATICAL MODELING OF DIFFUSION PROCESS MASS TRANSFER IN MEDIA OF MICROPOROUS STRUCTURE MEDIA	12
1.1 Researches f diffusion mass transfer in catalytic and dispersed media of microporous structure	12
1.2 Integral transformations for modeling of mass transfer in catalytic and dispersed media	19
1.3 Numerical methods for modeling of mass transfer in catalytic and dispersed media of nanoporous particles	26
1.4 Description of mass transfer processes models in media with particels of nanoporous structure	31
CHAPTER 2 MATHEMATICAL MODELING OF ADSORPTION AND CATALYTIC COMPETITIVE DIFFUSION IN CATALYTIC MEDIA WITH PARTICLES OF NANOPOROUS STRUCTURE	37
2.1. Mathematical modeling of mass transfer in one-component adsorption catalytic media of nanoporous particles	37
2.1.1 Physical and mathematical description of the problem	37
2.1.2. Algorithm for constructing analytical solution	40
2.1.3 Algorithm for constructing numerical solutions	43
2.1.4 Computer modeling and comparative analysis of concentration profiles distribution for analytical and numerical solutions of the model	48
2.1.5 Adequacy of the mathematical model	52
2.2 Mathematical modeling of nonlinear one-component adsorption process in catalytic media of nanoporous particles	57
2.2.1 Physical and mathematical description of the problem	57
2.2.2. Algorithm for constructing numerical solution.....	59
2.2.3 Computer simulation of concentrations profiles and comparative analysis for nonlinear and linear models	62
2.3. Mathematical modeling of multi-component adsorption in catalytic media of nanoporous particles	65
2.3.1 Physical and mathematical description of the problem	65
2.3.2 Algorithm for constructing numerical solutions	68
2.3.3 Computer simulation of concentrations profiles and comparative analysis of the concentration profiles for the linear model	75

2.3.4 Adequacy of the mathematical model	79
2.4 Mathematical modeling of competitive diffusion and adsorption in two-component catalytic media of nanoporous particles	82
2.4.1 Physical and mathematical description of the problem	82
2.4.1.1. Homogeneous problem	82
2.4.1.2. Heterogeneous problem	85
2.4.2 Algorithm for constructing numerical solutions	87
2.4.3 Computer simulation for concentrations profiles of two-component adsorption mass transfer process	102
2.5. Parametric identification for competitive diffusion in heterogeneous media with particles of nanoporous structure (gradient methods)	108
2.5.1 Identification problem	108
2.5.2 Identification direct problem	112
2.5.3 Analytical solution of the direct problem	113
2.5.4 Identification conjugate boundary problem	114
2.5.5 Construction of the analytical solution of the conjugate problem	115
2.5.6 Analytical expressions for gradient residual functional components	116
2.5.7 Restoration of diffusion coefficients profiles	117
2.5.8 Concentration and concentration gradients in micro- and nanopores of particles	119

CHAPTER 3 MATHEMATICAL MODELING OF FILTRATION-DIFFUSION IN HETEROGENEOUS MEDIA WITH PARTICLE OF MICROPOROUS STRUCTURE 122

3.1 Mathematical modeling of filtration-diffusion mass transfer in homogeneous media with water saturated particles of microporous structure	122
3.1.1 Physical and mathematical description of the problem	122
3.1.2 Algorithm for constructing analytical solution	125
3.1.3 Algorithm for constructing numerical solutions	130
3.1.4 Computer modeling and comparative analysis of the profiles for analytical and numerical solutions of the model	135
3.1.5 Adequacy of the mathematical model	140
3.2 Mathematical modeling of filtration-diffusion mass transfer in media with water saturated spherical microporous particles	142
3.2.1 Physical and mathematical description of the problem	142
3.2.2 Algorithm for constructing the analytical solution	144
3.2.3 Algorithm for constructing numerical solutions	147
3.2.4 Computer modeling and comparative analysis of the distribution of pressure with analytical and numerical solutions of the model	151
3.2.5 Adequacy of the mathematical model	155

3.3 Mathematical modeling of nonlinear filtration-diffusion masstransfer among water saturated particles microporous structure	156
3.3.1 Physical and mathematical description of the problem	156
3.3.2 Algorithm for constructing numerical solutions	157
3.3.3 Computer simulation of the pressure distribution profiles and comparative analysis for linear and nonlinear models	161

CHAPTER 4 MATHEMATICAL MODELING ADSORPTION-DIFFUSION MASS TRANSFER IN MULTILAYER HETEROGENOUS NANOPOROUS MEDIA (ANALYTICAL METHODS) 165

4.1. Nonlinear initial boundary problems for adsorption-diffusion mass transfer in a homogeneous nanoporous media	165
4.2. Metodology for solution construction of mass transfer boundary problems in semibounded n-component heterogeneous multilayer nanoporous media	168
4.2.1. Heterogeneous masstransfer model transport with system of n-interface conditions	168
4.2.2 Algorithm of solution of the linearized system	170
4.2.3. Recursive algorithm for calculating of main determinant and subsidiary determinants	181
4.3. Metodology for solution construction of mass transfer boundary problems in bounded heterogeneous multilayer cylidrical nanoporous media.....	182
4.3.1. Nonlinear problem formulation.....	182
4.3.2 Linearization scheme for nonlinear cylindrical problem	184
4.3.3. Solution contruction for linearized problem	185

REFERENCES 196

Наукове видання

СЕРГІЄНКО Іван Васильович
ПЕТРИК Михайло Романович
ХІМІЧ Олександр Миколайович
КАНЕ Даніель
МИХАЛИК Дмитро Михайлович
ЛЕКЛЕРК Себастьян
ФРЕСАР Жак

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАСОПЕРЕНОСУ В СЕРЕДОВИЩАХ ЧАСТИНОК НАНОПОРистої СТРУКТУРИ

Київ: Національна академія наук України
Інститут кібернетики ім. В. Глушкова

Комп'ютерна верстка: Наворинський В.В.

ISBN 978-966-02-7098-5

Видавництво Національної академії наук України
01601, МСП, Київ-30, Володимирська, 54
тел. (044) 239-65-89,
www.publications.nas.gov.ua

Підписано до друку 25.12.2014 Формат 60×84, 1/16.
Друк лазерний. Папір офсетний. Гранітура Times New Roman.
Умовно-друк. арк. 4,0. Наклад – 350 прим.
Замовлення №4-1213.

Друк Пп. Паляниця В. А.
Свідоцтво про реєстрацію № 924385 від 18.08.2008 р.
м. Тернопіль, просп. С. Бандери 15.
тел. (0352) 52-52-50.