

УДК 519.6

¹Жак Фрессард, ²Михайло Петрик, ²Дмитро Михалик

¹Університет П'єра і Марії Кюрі, Франція

²Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Україна

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ КОМПЕТИТИВНОЇ ДИФУЗІЇ В НАНОПОРИСТИХ ЦЕОЛІТАХ

¹Jak Fresard, ²Mukhaylo Petryk, ²Dmytry Mykhalyk

KINETIC PARAMETERS IDENTIFICATION FOR COMPETITIVE DIFFUSION PROCESSES IN NANOPOROUS ZEOLITES

Метою даного дослідження є ідентифікація параметрів внутрішньої кінетики масопереносу і зокрема розподілів коефіцієнтів компетитивної дифузії, з використанням методів теорії оптимального керування багатокомпонентними системами, математичних моделей компетитивної дифузії в неоднорідних нанопористих середовищах та результатів експериментальних досліджень процесів компетитивної дифузії.

Математична модель компетитивної дифузії масопереносу в неоднорідному середовищі нанопористих цеолітів описується змішаною крайовою задачею вигляду: побудувати розв'язок системи диференціальних рівнянь в частинних похідних:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} U_{1m}(t, z) \\ U_{2m}(t, z) \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{inter}_{1m}} & D_{\text{inter}_{2m}} \\ D_{\text{inter}_{21m}} & D_{\text{inter}_{22m}} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1m} \\ U_{2m} \end{bmatrix} \right) - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{1m}} & D_{\text{intra}_{2m}} \\ D_{\text{intra}_{21m}} & D_{\text{intra}_{22m}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{1m}(t, r, z) \\ q_{2m}(t, r, z) \end{bmatrix} \right) \Bigg|_{r=R}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} q_{1m}(t, r, z) \\ q_{2m}(t, r, z) \end{bmatrix} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{1m}} & D_{\text{intra}_{2m}} \\ D_{\text{intra}_{21m}} & D_{\text{intra}_{22m}} \end{bmatrix} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_{1m} \\ q_{2m} \end{bmatrix} \right), \quad (2)$$

в області $D \in \bigcup_{m=1}^{n+1} \Omega_m$, $\Omega_m = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < r < R, z \in (l_{m-1}, l_m)\}$.

Система (1)-(2) складається з двох взаємозв'язаних підсистем. Підсистема (1) описує двокомпонентний масоперенос в міжчастинковому просторі з поточними концентраціями U_1, U_2 . Підсистема (2) описує внутрішньочастинковий масоперенос в мікро- та нанопорах частино середовища з поточними концентраціям q_1, q_2 . Взаємозв'язок між цими концентраціями визначається правою частиною підсистеми (1) та крайовими умовами, що описують стан адсорбційної рівноваги на поверхні частинок в цеоліті.

Для ідентифікація розподілів коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_{sp}}$ розроблено метод параметричної ідентифікації для багатокомпонентних розподілених систем, у відповідності з яким для визначення $(\theta + 1)$ -го наближення коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_{sp}}^{\theta+1}$ застосовується градієнтна процедура ідентифікації:

$$D_{\text{intra}_{sp}, m}^{\theta+1} = D_{\text{intra}_{sp}, m}^{\theta} - \nabla J_s \left(D_{\text{intra}_{sp}}^{\theta} \right) \frac{\|M_s^{\theta} - M_{\text{exp}}\|^2}{\|\nabla J_s \left(D_{\text{intra}_{sp}}^{\theta} \right)\|^2}; \quad s, p = \overline{1, 2}, \quad m = \overline{1, n+1}. \quad (3)$$

Значеннями елементів матриці експериментальних значень $\left[M_{\text{exp}_{ki}} \right]_{k=1, N}^{i=1, M}$ є розподіли загальної поглинутої маси вдовж координати z в часі для процесу двокомпонентної дифузії.

Для багат шарового середовища, що складається з n подвійних шарів двох середовищ з різними властивостями Fe/Dy, в якому процес дифузії атомів компоненти 1 (Fe) і компоненти 2 (Dy) між суміжними шарами, спричинений наявністю градієнтів концентрацій, змінних в

часі на інтерфейсних межах приводять до хімічного змішування границь розділу, виконано ідентифікацію кінетичних коефіцієнтів для речовин Fe і Dy.

Вважаючи, що коефіцієнти дифузії D_{sp} є невідомими, але відомі значення концентрацій речовин в середовища (отримані експериментально):

$$U_{s_k}(t, z)|_{\gamma_k} = f_{s_k}(t, z)|_{\gamma_k}, \quad (4)$$

з використанням методу мінімальних похибок, для визначення функціональної залежності ідентифікації компоненти коефіцієнта дифузії від часу для кожного m -го шару отримуємо регуляризаційний вираз для наступного $n+1$ -го кроку ідентифікації:

$$D_{sp_m}^{n+1}(t) = D_{sp_m}^n(t) - \nabla J_{D_{sp_m}^n}^n(t) \frac{|U_{s_m}(t, l_m, D_{sp_m}^n) - f_{s_m}|^2}{\|\nabla J_{D_{sp_m}^n}^n(t)\|_{z=l_m}^2}, \quad t \in (0, T), s, p = \overline{1, 2}. \quad (5)$$

де $U_{s_k}(t, z)$ - концентрація компоненти в середовища ($s = 1, 2$), $\nabla J_{D_{sp_m}^n}^n$ - градієнт функціоналу нев'язки.

Проведено ідентифікацію розподілів коефіцієнтів дифузії для двох компонент (Fe і Dy) для різних часових дифузійних зрізів тривалістю 48, 36, 24, 16 і 12 год. Загальна товщина досліджуваного мультикомполімеру складала 20 нм. Розглядалось чотири шари по 5 нм кожен. В якості експериментальних значень використовувались результати, отримані в Лабораторії Фізики матеріалів Руанського університету (Франція).

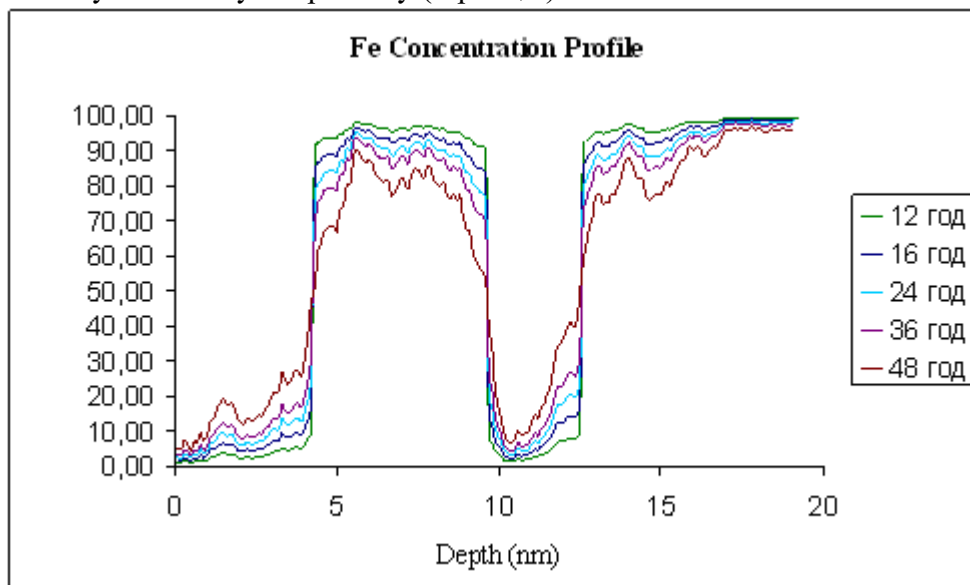


Рис.1 - Еволюція концентраційного профілю для Fe