

Моделювання Процесу Адсорбції Включень на Поверхню Розділу Фаз

Олександр Малько

Кафедра математичних методів в інженерії
Івано-Франківський національний технічний
університет нафти і газу
Івано-Франківськ, Україна
malko.pochta@gmail.com

Анастасія Малько

Товариство з обмеженою відповідальністю «СЛОТ»
Івано-Франківськ, Україна
malko.pochta@gmail.com

Modeling the Process of Adsorption of Inclusions to the Interface of Phases

Oleksandr Malko

dept. of of Mathematical Methods in Engineering
Iv.-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas
Ivano-Frankivsk, Ukraine
malko.pochta@gmail.com

Anastasia Malko

Limited Liability Company «SLOT»
Ivano-Frankivsk, Ukraine
malko.pochta@gmail.com

Анотація—Запропонована математична модель динаміки адсорбції включень на поверхню розділу фаз рідина-газ в процесі молекулярної дифузії з метою визначення їх концентрації за капілярно-поверхневим методом

Abstract—The mathematical model of the adsorption of inclusions on the interface surface of the liquid-gas phase in the process of molecular diffusion is proposed in order to determine their concentration by capillary-surface method

Ключові слова—рідинний меніск, капілярна поверхня, адсорбція, дифузія, концентрація, рівняння стану, система

Keywords—liquid meniscus, capillary surface, adsorption, diffusion, concentration, state equation, system

I. ВСТУП

Проблеми визначення якісного та кількісного складу речовин та оперативного контролю наявності мікрровключень у середовищі можуть бути вирішені на основі капілярно-поверхневих методів [1]. У їх основі лежить залежність зміни характеристик поверхні розділу фаз, у процесі її формування, від фізико-хімічних властивостей контактуючих фаз. При цьому, за рахунок вибіркового адсорбційно-десорбційних процесів в результаті молекулярної дифузії, співвідношення концентрацій контрольованого компонента у поверхневому шарі і у об'ємній фазі може складати декілька порядків, що дає можливість виявляти мікрровключення шуканого компонента.

Методологічне обґрунтування запропонованого методу потребує встановлення залежностей між якісним і

кількісним складом контрольованих включень у середовищі та зміною характеристик поверхні розділу фаз рідина-газ. Однією з проміжних задач, що потребує вирішення при встановленні шуканих залежностей, полягає у визначенні відповідностей між концентрацією включень у газовому або рідинному середовищах, їх надлишковою концентрацією у поверхневому шарі і динамікою поверхневих характеристик. Вирішення цієї задачі зводиться до математичного моделювання процесу адсорбції на поверхні розділу фаз у процесі молекулярної дифузії. Дослідження моделей і структур поверхонь розділу фаз проведені у роботі [2] дають основу для визначення квазікрайових умов для моделювання процесів масопереносу включень з об'ємної фази у поверхневий шар, а рівняння Гіббса – Дюгема [3] дає можливість визначити поверхневий надлишок.

II. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ МАСОПЕРЕНОСУ

Модель представляється граничною задачею при формуванні якої вводяться наступні припущення:

- надходження і видалення рідини є незначним у порівнянні з об'ємом водоймища, тому припускається ламінарний характер течій;
 - надходження і відтік рідини відбувається в обмежених областях на границі водоймища;
 - є дві граничні поверхні контакту рідини: з дном водоймища - S_1 і з повітрям - S_2 ;
 - припускається, що коефіцієнт молекулярної дифузії D по всьому об'єму є сталою величиною.
- Якщо у деякій просторово-часовій точці (x, y, z, t)

позначити компоненти вектора швидкості руху рідини \vec{V} по осях Ox, Oy, Oz через V_x, V_y, V_z , а коефіцієнти дифузії у

відповідних напрямках через D_x , D_y , D_z , тоді потоки речовини з концентрацією $c(x, y, z, t)$ визначаються виразами

$$V_x c - D_x \frac{\partial c}{\partial x}, \quad V_y c - D_y \frac{\partial c}{\partial y}, \quad V_z c - D_z \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (1)$$

Виходячи з закону збереження маси речовини, рівняння балансу неконсервативної речовини, яка розповсюджується в рідині, можна представити у вигляді диференційного рівняння в часткових похідних [4]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} - V_x c \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial c}{\partial y} - V_y c \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial c}{\partial z} - V_z c \right) + f(x, y, z, t), \quad (2)$$

де $f(x, y, z, t)$ – функція, що описує інтенсивність джерела забруднень.

Для визначеності рівняння (2) необхідно задати початкові та граничні умови, які для даної задачі мають вигляд:

$$c(x, y, z, t_0) = c_0(x, y, z) \quad (3)$$

початковий ($t=t_0$) розподіл концентрації по всьому об'єму;

$$c(x, y, z, t) \Big|_{(x,y,z) \in S_{IN}} = c_1(t) \quad (4)$$

концентрація включень у вхідному потоці, що надходить через ділянку границі S_{IN} ;

$$\frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{(x,y,z) \in S_{OUT}} = 0, \quad (5)$$

де n – нормаль до ділянки границі через яку рідина виходить S_{OUT} ;

$$\frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{(x,y,z) \in S_1} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{(x,y,z) \in S_2} = 0, \quad (6)$$

n – зовнішня нормаль до поверхні ложа і до дзеркала водойми, у випадку відсутності надходження включень.

При поступленні речовини з зовні замість рівності нулю нормальній похідній задається потік речовини, який визначається рівністю:

$$\left[\left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} - V_x c \right) + \left(D_y \frac{\partial c}{\partial y} - V_y c \right) + \left(D_z \frac{\partial c}{\partial z} - V_z c \right) \right] \Big|_{(x,y,z) \in S_1} = c_\phi v_\phi \quad (7)$$

де, v_ϕ – нормальна до S_1 складова вектора швидкості, а c_ϕ – концентрація забруднюючої речовини.

Вважаючи, що у елементарному об'ємі (i, j, k) концентрація включень $c_{i,j,k}(t)$ є однаковою відносно просторових координат і представляється точкою у геометричному центрі елементарного куба. (рис.1). Вектори швидкості притоку і відтоку рідини визначаються складовими V_x , V_y , V_z прикладеними до центру граней куба

і відповідають швидкостям сусідніх до (i, j, k) комірок, завдяки чому в подальшому спрощується застосування граничних умов по швидкості.

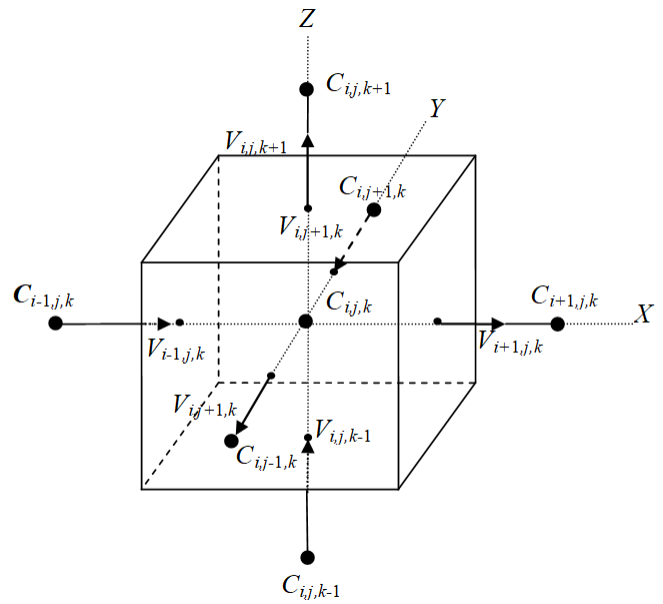


Рис.1 Елементарний куб

Кількість речовини m , що проходить через одиницю площі за одиницю часу в напрямках координатних осей у різницевій апроксимації узагальненого закону Фука має вигляд:

$$m_{i-1,i} = c_{i-1,j,k} V_{i-1,j,k} - D \frac{c_{i,j,k} - c_{i-1,j,k}}{a}, \quad (9)$$

$$m_{i,i+1} = c_{i+1,j,k} V_{i+1,j,k} - D \frac{c_{i+1,j,k} - c_{i,j,k}}{a}$$

у випадку складової масообміну у напрямку осі абсцис (розмірності складових рівняння: $m - [кг/(м^2с)]$, $c - [кг/м^3]$, $V - [м/с]$, $D - [м^2/с]$, $a - [м]$). Співвідношення масообміну у

напрямах інших осей координат $m_{j-1,j}$, $m_{j,j+1}$,

$m_{k-1,k}$, $m_{k,k+1}$ мають аналогічний вигляд.

Для спрощення розв'язку, та зменшення об'єму викладок при ілюстрації запропонованого методу доцільно розглянути одномірний варіант рівняння (2)

В загальному процес масопереносу з об'ємної фази у поверхневий шар за рахунок молекулярної дифузії можна описати одномірним рівнянням дифузії [4]:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (10)$$

з наступними початковими і граничними умовами:

$$\begin{cases} c(x, 0) = c_N, \\ x \neq 0, \end{cases} \quad c(0, 0) = c_f, \quad c(\infty, t) = c_N, \quad (11)$$

$$\Delta \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right|_{x=0} = D \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (12)$$

де $c(x,t)$ - функція зміни у просторі і часі концентрації включень у об'ємній фазі, c_N - початкова концентрація включень у об'ємній фазі, x, t - просторова і часова координати, c_f - приведена початкова концентрація включень у поверхневому шарі, D - коефіцієнт молекулярної дифузії у напрямку x у об'ємній фазі, Δ - товщина поверхневого шару. Причому під концентрацією розуміється кількість речовини на одиницю довжини (моль/м). Рівняння (12) описує процес накопичення включень у поверхневому шарі, який може мати як додатний так і від'ємний приріст в залежності від співвідношення початкових концентрацій у об'ємній фазі і поверхневому шарі.

Після апроксимації різницевиими рівняннями по просторовій координаті і приведення до безрозмірної форми згідно [5] рівняння (10) – (12) запишуться у вигляді:

$$\frac{dc_i^*(t)}{dt^*} = [(c_{i-1}^*(t^*) + c_{i+1}^*(t^*)) - 2c_i^*(t^*)], i = 1, \dots, L \quad (13)$$

$$\frac{dc_0^*(t)}{dt^*} = \frac{\alpha}{\Delta} [(c_1^*(t^*) + c_0^*(t^*))] \quad (14)$$

де α - крок просторової дискретизації, $t^* = t/(\alpha^2/D)$ - безрозмірний час, $c^*(t) = c(t)/\rho$ - безрозмірна концентрація (концентрація приведена до густини розчинника), L - кількість кроків дискретизації.

Для моделювання градієнта концентрацій між об'ємною фазою і поверхневим шаром пропонується наступне припущення: так як концентрація у об'ємній фазі і поверхневому шарі в початковий момент часу однакові, а в результаті адсорбції має місце накопичення поверхневого надлишку на величину δ , можна умовно змінити товщину поверхневого шару до величини Δ^* так, щоб приріст кількості речовини δ відповідав встановленню у поверхневому шарі концентрації рівній об'ємній, тобто

$$c_N \Delta^* - c_N \Delta = \delta, \text{ або } \Delta^* = \frac{\delta - c_N \Delta}{c_N}. \quad (15)$$

Виходячи з балансу кількості речовини в початковий момент часу у шарах з товщиною Δ і Δ^* можна записати $c_u \Delta^* = c_N \Delta$, де c_u - уявна концентрація у поверхневому шарі в початковий момент часу і яка задає градієнт концентрацій, звідки:

$$c_u = c_N \frac{\Delta}{\Delta^*} \quad (16)$$

Для спрощення обчислень доцільно взяти крок просторової дискретизації рівний товщині поверхневого шару, тобто $\alpha = \Delta$, тоді рівняння (14) буде мати вигляд:

$$\frac{dc_0^*(t)}{dt^*} = \frac{\Delta}{\Delta^*} [(c_1^*(t^*) + c_0^*(t^*))], \quad c_0^*(0) = c_u^*. \quad (17)$$

Фактично рівняння (13), (17) є системою звичайних лінійних диференціальних рівнянь, які можна представити як рівняння змінних стану [5] у стандартній формі. Взв'язавши у якості змінних стану функції концентрації у вузлових точках $c_i^*(t)$ і позначивши їх сукупність вектором

$$\mathbf{C}(t^*) = (c_0^*(t^*), c_1^*(t^*), \dots, c_{L-1}^*(t^*))^T, \quad (18)$$

і відповідно $\frac{d\mathbf{C}(t^*)}{dt^*} \equiv \dot{\mathbf{C}}(t^*)$:

$$\dot{\mathbf{C}}(t^*) = \left(\frac{dc_0^*(t)}{dt^*}, \frac{dc_1^*(t)}{dt^*}, \dots, \frac{dc_{L-1}^*(t)}{dt^*} \right)^T, \quad (19)$$

рівняння (13), (17) у матричній формі буде мати вигляд:

$$\dot{\mathbf{C}}(t^*) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}(t^*) + \mathbf{B} \cdot \mathbf{U}(t^*), \quad (20)$$

що відповідає рівнянню стану у стандартній формі, при початкових умовах:

$$\mathbf{C}(0) = (c_0^*(0), c_1^*(0), \dots, c_{L-1}^*(0))^T. \quad (21)$$

Крайову умови $c_L^*(t^*) = c_N^*$ можна представити як додатковий вплив у крайніх точках інтервалу L , ввівши їх у вектор вхідного впливу рис.2.

$$\mathbf{U}(t^*) = (0, 0, \dots, 0, c_N^*)^T. \quad (22)$$

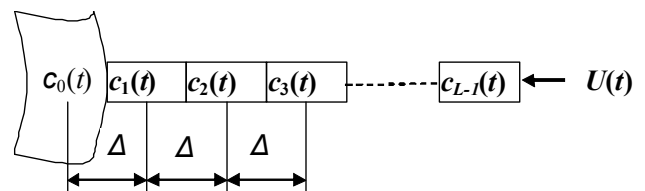


Рис. 2 – Структура взаємодії змінних стану

У даному випадку \mathbf{B} - $L \times 1$ матриця коефіцієнтів вхідного впливу а \mathbf{A} - трьох діагональна $L \times L$ матриця коефіцієнтів змінних:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{\Delta}{\Delta^*} & \frac{\Delta}{\Delta^*} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\Delta}{\Delta^*} & \frac{\Delta}{\Delta^*} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{B} = (0, 0, \dots, 1)^T \quad (23)$$

Процес розв'язку системи (11) полягає в наступному [6]:

1. визначається перехідна матриця стану

$$\Phi(t, \tau) = \exp[\mathbf{A}(t - \tau)], \quad (24)$$

для чого необхідно:

1.1 знайти власні числа матриці \mathbf{A} шляхом розв'язку характеристичного рівняння:

$$\det(\mathbf{A} - \lambda \cdot \mathbf{E}) = 0, \quad (25)$$

1.2 знайти власні вектори $\bar{\xi}$ для всіх шляхом розв'язку рівняння:

$$(\mathbf{A} - \lambda_i \cdot \mathbf{E}) \cdot \bar{\xi}_i = 0, \quad (26)$$

1.3 побудувати матрицю власних векторів \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \bar{\xi}_1 & \dots & \bar{\xi}_{l-1} & \bar{\xi}_l \\ \downarrow & \dots & \downarrow & \downarrow \end{pmatrix}, \quad (27)$$

1.4 побудувати перехідну матрицю стану:

$$\Phi(t^*) = \mathbf{S} \times \text{diag}(\exp(\lambda_1 t^*), \dots, \exp(\lambda_l t^*)) \times \mathbf{S}^{-1}. \quad (28)$$

2 Шукана функція $\mathbf{C}(t)$ знаходиться з співвідношення:

$$\mathbf{C}(t) = \Phi(t, t_0) \times \mathbf{C}(t_0) + \int_{t_0}^t \Phi(t, \tau) \times \mathbf{B}(\tau) \times \mathbf{U}(\tau) d\tau \quad (29)$$

або при дискретизації по часу з інтервалом T , функція $\mathbf{C}(k+1)$, що відповідає моменту часу $(k+1)T$, визначається з співвідношення:

$$\mathbf{C}(k+1) = \mathbf{F} \times \mathbf{C}(k) + \mathbf{G} \times \mathbf{U}(k), \quad (30)$$

$$\mathbf{F} = \exp(\mathbf{A} \cdot T), \quad \mathbf{G} = \int_0^T \exp(\mathbf{A} \cdot \sigma) \times \mathbf{B} d\sigma. \quad (31)$$

ВИСНОВКИ

На рис 3 наведена графічна залежність адсорбції на поверхні розділу фаз у вигляді зміни концентрації компонента у поверхневому шарі, на рис. 4 наведений приклад графічних залежностей зміни концентрації у вузлових точках в процесі адсорбції на поверхні розділу фаз отримані шляхом розв'язку рівняння стану (20) за алгоритмом (24) – (28), (30), (31).

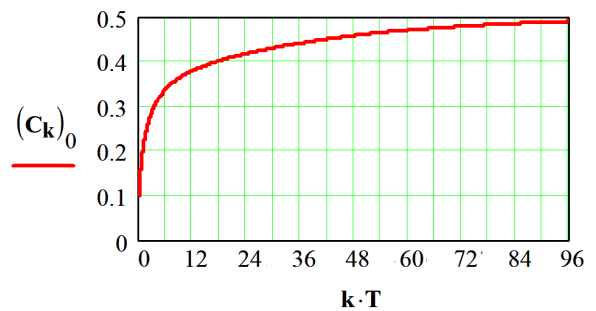


Рис. 3 – Крива адсорбції

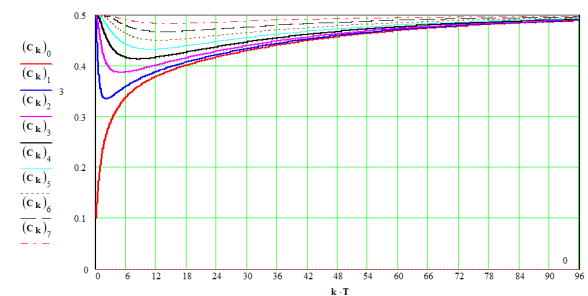


Рис. 4 – Зміни концентрації у вузлових точках в процесі адсорбції

Запропонована математична модель процесу адсорбції включень на поверхню розділу фаз рідина-газ, а також зведення системи диференціальних рівнянь у часткових похідних до рівняння стану у стандартній формі дало можливість отримати швидкий алгоритм визначення динаміки процесу адсорбції, яка безпосередньо зв'язана з зміною характеристик поверхні розділу фаз (поверхневий натяг, поверхневий потенціал та ін.). Таким чином отримані результати можуть бути використані для обробки результатів вимірювання при розробці інтелектуального пристрою для визначення якісного і кількісного речовин та оперативного контролю наявності мікровключень у середовищі.

ЛІТЕРАТУРА REFERENCES

- [1] Малько О. Г., Лугова Л. Р. Моніторинг і прогнозування розподілу включень поверхнево-активних речовин у закритих водних системах. Н.т. журнал Методи та прилади контролю якості, №11, 2003. С.45 – 452
- [2] Малько О. Г., Дранчук М. М. Методологічний підхід щодо якісного і кількісного контролю складу середовища та речовин по зміні між фазного натягу. Н.т. журнал Методи та прилади контролю якості, №8, 2002. С.30 - 34.
- [3] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. – 568 с.
- [4] Бекман, И. Н., Высшая математика: математический аппарат
- [5] Малько О. Г., Кісіль І. С., Дранчук М. М. Розв'язок рівняння дифузії шляхом його зведення до рівняння стану у стандартній формі при моделюванні процесів розповсюдження включень у середовищі. Н.т. журнал Методи та прилади контролю якості, №12, 2004. С.48 -50
- [6] Директор, Р. Рорер Введение в теорию систем. –М.:Мир, 1974. – 464 с.