



УДК 519.635

Член-кореспондент НАН України С. І. Ляшко, О. Ю. Грищенко,
В. С. Федорова, Г. О. Загородня

Про один скінченно-різницевий алгоритм моделювання процесів кінетики адсорбції

Фізико-хімічні або хімічні методи очищення стічних вод поряд із забезпеченням необхідної якості води відповідно до вимог водопідготовки дозволяють також отримати з стічних вод цінні продукти і знизити втрати виробництва. Незважаючи на актуальність проблеми, до теперішнього часу не розглянуто методіку математичного моделювання таких процесів для обґрунтування раціональних технологічних схем. У роботі запропоновано і обґрунтовано алгоритм чисельного моделювання неперервних адсорбційних процесів в багатоступеневих апаратах. Розглянуто чисельні методи дослідження математичної моделі процесів кінетики адсорбції, пов'язаних з актуальною проблемою доочищення промислових стоків. Побудовано актуальні скінченно-різницеві алгоритми, доведено їх стійкість відносно збурення коефіцієнтів рівнянь, що одержані при проведенні обчислювального експерименту.

Ключові слова: очищення стічних вод, методіка математичного моделювання, скінченно-різницевий алгоритм моделювання.

Постановка задачі. При розрахунку реакторів неперервної дії важливою характеристикою є розподіл частинок за часом перебування в апараті. Для реактора ідеального змішування щільність розподілу ймовірностей випадкової величини має вигляд:

$$\Phi(t) = \frac{1}{\theta_n} e^{-1/\theta_n},$$

де θ_n — середнє значення (математичне сподівання) часу перебування частинок, що є відношенням об'єму робочої зони апарата V до витрат рідкої фази Q .

При побудові теоретичної моделі безперервної адсорбції в багатоступеневих протиточних адсорбційних установках необхідно враховувати основні закономірності кінетики адсорбції розчинених речовин. За умови сталості концентрацій речовин, що адсорбуються, на кожному ступені (динамічна рівновага) справедливі такі рівняння [1, 2]:

© С. І. Ляшко, О. Ю. Грищенко, В. С. Федорова, Г. О. Загородня, 2015

$$\begin{cases}
\frac{\partial a_1}{\partial t_1} = D_\alpha \left(\frac{\partial^2 a_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial a_1}{\partial r} \right), \\
a_1(r, 0) = 0, \quad r^2 \frac{\partial a_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \\
a_1|_{r=R} = f(c_1), \quad a = f(c),
\end{cases}$$

$$\begin{cases}
\frac{\partial a_2}{\partial t_2} = D_\alpha \left(\frac{\partial a_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial a_2}{\partial r} \right), \\
a_2(r, 0) = a_1^* = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \int_0^\infty a_1(r, t_1) \Phi_1(t_1) dt_1 dr, \\
r^2 \frac{\partial a_2}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad a_2|_{r=R} = f(c_2), \quad a = f(c),
\end{cases} \tag{1}$$

$$\begin{cases}
\frac{\partial a_3}{\partial t_3} = D_\alpha \left(\frac{\partial^2 a_3}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial a_3}{\partial r} \right), \\
a_3(r, 0) = a_2^* = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \int_0^\infty a_2(r, t_2) \Phi_2(t_2) dt_2 dr, \\
r^2 \frac{\partial a_3}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad a_3|_{r=R} = f(c_3), \quad a = f(c),
\end{cases}$$

де $a_i(r, t)$ — концентрація речовин у зерні в адсорбованому стані; D_a — коефіцієнт дифузії адсорбованих молекул; $a = f(c)$ — рівняння ізотерми адсорбції; R — еквівалентний радіус зерна сорбента; a_i^* — середня за часом та об'ємом гранули величина адсорбції на i -му ступені; c_i — концентрація речовин на ступені i в розчині, що досяжна у реакторі при динамічній рівновазі; $\Phi_i(t_i)$ — щільність розподілу випадкової величини t_i на ступені i .

Початкові умови $a_i(r, 0)$ у вищенаведених рівняннях відображають той факт, що у розчинник на ступені i надходить адсорбент при $t_i = 0$, вже насичений до величини a_{i-1}^* . Значення a_{i-1}^* обчислюють у відповідності з часом перебування адсорбенту на ступені $i-1$. Оскільки перед входом у розчинник ступеня i активоване вугілля досить довго знаходиться у відстійнику, концентрація адсорбованої речовини в усьому об'ємі гранули встигає значною мірою зрівнятися. Це дозволяє вважати величину a_{i-1}^* середньою за об'ємом гранули величиною адсорбції на ступені $i-1$.

Концентрації речовин на усіх ступенях c_i пов'язані з відповідними величинами адсорбції рівняннями балансу маси, які для триступеневої схеми можна записати у вигляді:

$$\begin{cases}
c_2 - c_1 = \frac{q}{Q} * \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \bar{a}_1(r) dr, \\
c_3 - c_2 = \frac{q}{Q} * \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 [\bar{a}_2(r) - \bar{a}_1(r)] dr, \\
c_n - c_3 = \frac{q}{Q} * \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 [\bar{a}_3(r) - \bar{a}_2(r)] dr,
\end{cases}$$

де q — витрата твердої фази; c_n — початкова концентрація.

Система (1) має три характерні особливості:

- 1) диференціальний оператор є сингулярним в точці $r = 0$ з інтегрованою особливістю;
- 2) граничні умови на зовнішній границі кулі R є інтегральними балансними умовами, які включають в себе значення розв'язків в усіх точках всередині кулі;
- 3) коефіцієнти кожної наступної задачі визначаються через розв'язки попередньої і можуть бути збуреними похибками цих розв'язків.

Роботу присвячено побудові чисельного алгоритму, який нечутливий до вказаної сингулярності, просто враховує другу особливість і є стійким до збурень в коефіцієнтах різницевих рівнянь (ко-стійким) [5].

Скінченно-різницева схема. Скористаємося позначеннями [3, 4]. Не обмежуючи загальності, в даному випадку покладемо: $a_1 = h_1 c_1 + b_1$; $a_2 = h_2 c_2 + \tilde{h}_1 c_1 + b_2$; $a_3 = h_3 c_3 + \tilde{h}_2 c_2 + \tilde{h}_1 c_1 + b_3$; а $y = c_1$, $z = c_2$, $g = c_3$. Скінченно-різницеву схему для рівняння дифузії побудуємо з застосуванням інтегро-інтерполяційного методу $(h_1 + 1)x_i^2 y_i^{t,n+1} = D_j(x_i x_{i-1} y_{\bar{x}}^{n+1})_{x,i}$.

Для апроксимації умови скористаємося диференціальним рівнянням, самою умовою в точці $r = 0$, розвиненням розв'язку в ряд та еквівалентними перетвореннями. Це призводить до нестационарної умови, яка не має сингулярності. Отже, задачу (1) з похибкою $O(\tau + h^2)$ при $j = 1$ апроксимуємо різницевою схемою:

$$\left\{ \begin{array}{l} (h_1 + 1)y_i^{t,n+1} = D_1 \frac{1}{x_i^2} (x_i x_{i-1} y_{\bar{x}}^{n+1})_{x,i}, \\ -\frac{6}{h} y_{x,0}^{n+1} = (h_1 + 1)y_0^{t,n+1}, \\ y_i^0 = 0, \\ y_N^{n+1} = A - \frac{Bh(h_1 + 1)}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i^2 y_i^{n+1} + x_{i+1}^2 y_{i+1}^{n+1}). \end{array} \right. \quad (2)$$

Система (2) незбурена. Для її розв'язування використовуємо неявну різницеву схему, яка є безумовно стійкою і апроксимує диференціальну з порядком $O(\tau + h^2)$, але системи, які апроксимують другий та третій етапи ($j = 2, 3$) від розв'язку попередніх задач:

$$\left\{ \begin{array}{l} (h_2 + 1)z_i^{t,n+1} + \tilde{h}_1 y_i^{t,n+1} = D_2 \frac{1}{x_i^2} (x_i x_{i-1} z_{\bar{x}}^{n+1})_{x,i}, \\ -\frac{6}{h} z_{x,0}^{n+1} = (h_2 + 1)y_0^{t,n+1} + \tilde{h}_1 y_0^{t,n+1}, \\ z_i^0 = 0, \\ z_N^{n+1} = A - \frac{Bh(h_2 + 1)}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i^2 z_i^{n+1} + x_{i+1}^2 z_{i+1}^{n+1}) - \\ - \frac{Bh\tilde{h}_1}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i^2 y_i^{n+1} + x_{i+1}^2 y_{i+1}^{n+1}) - \frac{Bhb_2}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i^2 + x_{i+1}^2), \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (h_3 + 1)g_i^{t,n} + \tilde{h}_2 z_i^{t,n} + \tilde{h}_1 y_i^{t,n} = D_3 \frac{1}{x_i^2} (x_i x_{i-1} g_{\bar{x}}^{n+1})_{x,i}, \\ -\frac{6}{h} g_{x,0}^{n+1} = (h_3 + 1)g_0^{t,n+1} + \tilde{h}_2 z_0^{t,n+1} + \tilde{h}_1 y_0^{t,n+1}, \\ g_i^0 = 0, \\ g_N^{n+1} = A - \frac{Bh(h_3 + 1)}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i^2 g_i^{n+1} + x_{i+1}^2 g_{i+1}^{n+1}) - \frac{Bh\tilde{h}_2}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i^2 z_i^{n+1} + x_{i+1}^2 z_{i+1}^{n+1}) - \\ - \frac{Bh\tilde{h}_1}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i^2 y_i^{n+1} + x_{i+1}^2 y_{i+1}^{n+1}) - \frac{Bhb_3}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i^2 + x_{i+1}^2). \end{array} \right. \quad (4)$$

Це означає, що для встановлення збіжності розв'язків (3) і (4) до розв'язків диференціальної задачі потрібно дослідити їх коефіцієнтну стійкість [1].

Коефіцієнтна стійкість різницевої схеми та її збіжність. Детально дослідимо коефіцієнтну стійкість різницевої схеми для задачі (1), наприклад, у випадку $j = 2$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial a_2}{\partial t} + \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_2}{\partial r} \right), \\ a_2 = h_2 c_2 + \tilde{h}_1 c_1 + b_2, \\ c_2(r, 0) = a_2(r, 0) = 0, \\ \left. \frac{\partial c_2}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \\ c_2(R, t) = A - B \int_0^R r^2 (a_2 + c_2) dr. \end{array} \right. \quad (5)$$

Покладемо

$$q(x, t) = 0; \quad f(x, t) = 0; \quad v(x) = 0,$$

де $r \rightarrow x$; $c_1(r, t) \rightarrow u(x, t)$; $\rho(x, t) = h_2(x, t) + 1$; $K(x, t) = D_2 x^2$, $U = A - B \int_0^R r^2 (a_2 + c_2) dr$, тоді різницева задача для (5) матиме вигляд:

$$\left\{ \begin{array}{l} (ly)_{\bar{t}} = (ay_{\bar{x}})_x - py + \phi, \\ y_0^{(j)} = 0; \\ y_N^{(j)} = U, \quad (j = 1, 2, \dots), \\ y_i^{(0)} = v(ih) \quad (i = 1, 2, \dots, N-1). \end{array} \right. \quad (6)$$

Нехай u — розв'язок задачі (5), а \tilde{u} — розв'язок збуреної задачі:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\tilde{\rho}\tilde{u}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{K}(x, t) \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} \right) - \tilde{q}(x, t)\tilde{u} + \tilde{f}(x, t), \\ \tilde{u}'(0, t) = 0, \\ \tilde{u}(R, t) = \tilde{U} \quad (t > 0), \\ \tilde{u}(x, 0) = \tilde{v}(x) \quad (0 < x < R). \end{array} \right.$$

Розв'язок \tilde{y} різницевого аналогу збуреної задачі знаходимо з системи:

$$\begin{cases} (\tilde{l}_t \tilde{y})_{\bar{t}} = (\tilde{a} \tilde{y}_{\bar{x}})_x - \tilde{p} \tilde{y} + \tilde{\phi}, \\ \tilde{y}_0^{(j)} = 0, \\ \tilde{y}_N^{(j)} = U \quad (j = 1, 2, \dots), \\ \tilde{y}_i^{(0)} = \tilde{v}(ih) \quad (i = 1, 2, \dots, N-1). \end{cases} \quad (7)$$

Говоритимемо, що схема (6) *коefficientно-стійка*, якщо [5]:

- 1) при $h \rightarrow 0$ і $\tau \rightarrow 0$ для будь-яким чином збуреної схеми (7) її coefficientи збігаються до coefficientів схеми (6);
- 2) розв'язок задачі (7) рівномірно збігається до розв'язку задачі (6);
- 3) coefficientи ρ , K , q , f диференціальної задачі (5) належать до деякого функціонального класу.

Отже, схема (6) *ко-стійка*, якщо з умов $\|\tilde{v} - v\|_C = \gamma_1(h + \tau)$; $\max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{l}_t - l_t\|_C = \gamma_2(h + \tau)$; $\max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{p} - p\|_C = \gamma_3(h + \tau)$; $\max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{a} - a\|_C = \gamma_4(h + \tau)$; $\max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{\phi} - \phi\|_C = \gamma_5(h + \tau)$ випливає нерівність

$$\|s\|_2 = \|\tilde{y} - u\|_2 \leq \gamma(h + \tau),$$

де $\gamma = \max\{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5\}$, а $\gamma(h + \tau) \rightarrow 0$ при $\tau, h \rightarrow 0$.

Легко перекоонатися, що для нашої задачі справедливі такі леми, сформульовані в [5].

Лема 1. *Якщо задовольняється умова $\max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{l}_t - l_t\|_C = \gamma(h + \tau)$, то $\max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{l} - l\|_C = M\gamma(h + \tau)$, де $M > 0$ — константа.*

Лема 2. *Якщо coefficientи (6) задовольняють умови $a \geq c_1 > 0$, $0 < c_2 \leq l \leq c_3$, $p \geq 0$, а різницева похідна $l_t - u$ умову $c_4 \leq l_t$, то виконується нерівність:*

$$\begin{aligned} \|\tilde{y} - u\|_2 &\leq M'_1 \|\tilde{v} - v\|_C + M'_2 \max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{a} - a\|_C + M'_3 \max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{p} - p\|_C + \\ &+ \max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{\phi} - \phi\|_C + M'_4 \max_{1 \leq k \leq j} \|(\tilde{l} - l)_{\bar{t}}\|_C + M'_5 \max_{1 \leq k \leq j} \|\tilde{l} - l\|_C, \end{aligned} \quad (8)$$

де $M'_i > 0$ — константи, у та \tilde{y} — розв'язки задач (6) і (7) відповідно.

Теорема. *Різницева схема (6) — ко-стійка.*

Нехай u — розв'язок задачі (5), а y — розв'язок різницевої задачі (6), тоді виконується $\|y - u\|_2 \leq M(h^2 + \tau)$, а $\|\tilde{y} - y\|_2 \leq \gamma(h + \tau)$ за лемою 2, означенням ко-стійкості та лемою 1.

Доведення теореми базується на виконанні нерівності $\|\tilde{y} - u\|_2 \leq \|\tilde{y} - y\|_2 + \|y - u\|_2$, де u розглядається як значення в точці сітки, звідки отримаємо $\|\tilde{y} - u\|_2 \leq M(h^2 + \tau) + \gamma(h + \tau)$, де M — константа, що не залежить від h і τ .

Збіжність розв'язку скінченно-різницевої задачі до розв'язку диференціальної при прямованні кроків сітки до нуля впливає безпосередньо з теореми Філіппова–Лакса.

Алгоритм розв'язання системи різницевих рівнянь. Систему різницевих рівнянь (2) запишемо у вигляді системи лінійних алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{aligned}
& \frac{D_1}{(h_1+1)} \frac{\tau}{h^2} \frac{(i+1)}{i} y_{i+1}^{n+1} - \frac{D_1}{(h_1+1)} \frac{\tau}{h^2} \left(2 + \frac{(h_1+1)h^2}{D_1\tau} \right) y_i^{n+1} + \\
& + \frac{D_1}{(h_1+1)} \frac{\tau}{h^2} \frac{(i-1)}{i} y_{i-1}^{n+1} = -y_i^n, \quad i = \overline{1, N-1}, \\
& -\frac{6}{h^2} y_1^{n+1} + \left(\frac{6}{h^2} - \frac{(h_1+1)}{\tau} \right) y_0^{n+1} = -y_0^n \frac{(h_1+1)}{\tau}, \\
& y_N^{n+1} \left(1 + N^2 \frac{Bh^3(h_1+1)}{2} \right) = A - \frac{Bh^3(h_1+1)}{2} \sum_{i=0}^{N-2} (i^2 y_i^{n+1} + (i+1)^2 y_{i+1}^{n+1}) - \\
& - \frac{Bh^3(h_1+1)}{2} y_{N-1}^{n+1} (N-1)^2, \\
& y_i^0 = 0, \quad i = \overline{0, N-1}.
\end{aligned} \tag{9}$$

Аналогічним чином можна розписати системи (3) та (4), де коефіцієнти та праві частини різницевих рівнянь будуть збурені можливими похибками розв'язків на попередньому кроці.

Отже, поставлену задачу ми привели до системи алгебраїчних рівнянь, матриця якої складається з трьох матричних блоків M_1 , M_2 , M_3 , що стоять на діагоналі, кожен з них має тридіагональну структуру за винятком останньої стрічки, яка повністю заповнена. Розв'язок такої системи знаходиться для кожного блоку окремо, наприклад дещо модифікованим методом Гаусса [6].

Проведений обчислювальний експеримент на модельних задачах показав, що максимальна відносна похибка лежить в межах 2%. Аналізу наведеного чисельного моделювання реальних процесів кінетики адсорбції доцільно присвятити окрему статтю.

Цитована література

1. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Е. М., Марутовский Р. М., Рода И. Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – Москва: Химия, 1983. – 288 с.
2. Грищенко А. Е., Рода И. Г., Когановский А. М., Тимошенко М. Н., Марутовский Р. М. Кинетика адсорбции с растворов мелкозернистым активным углем // Укр. хим. журн. – 1977. – **43**, вып. 7. – С. 693–697.
3. Самарский А. А., Гулин А. В. Устойчивость разностных схем. – Москва: Наука, 1973. – 416 с.
4. Самарский А. А. Теория разностных схем. – Москва: Наука, 1971. – 656 с.
5. Ляшко И. И., Боярчук А. К., Ле Ч. В. Ко-устойчивость схемы сквозного счета для уравнения диффузии в многомерном пространстве // Вычислит. и прикл. математика. – 1975. – Вып. 27. – С. 88–97.
6. Ляшко И. И., Грищенко А. Е., Убийвовк А. К. Решение одной задачи нелинейной кинетики адсорбции // Вычислит. и прикл. математика. – 1978. – Вып. 38. – С. 32–38.

References

1. Koganovskiy A. M., Klivenko N. A., Levchenko E. M., Marutovskiy R. M., Roda I. G. Cleaning and use of wastewaters in industrial watertreatment, Moscow, Chemistry, 1983 (in Russian).
2. Gryshchenko O. Y., Roda I. G., Koganovskiy A. M., Timoshenko M. N., Marutovskiy R. M. Ukrain. Chem. J., 1977, **43**, No 7: 693–697 (in Russian).
3. Samarskiy A. A., Gulin A. V. Stability of difference schemes, Moscow: Nauka, 1973 (in Russian).
4. Samarskiy A. A. Introduce in difference schemes theory, Moscow: Nauka, 1971 (in Russian).
5. Lyashko I. I., Boyarchuk A. K., Le C. V. Computational and Applied Mathematics, 1975, **27**: 88–97 (in Russian).

6. Lyashko I. I., Gryshchenko O. Y., Ubiyovk A. K. Computational and Applied Mathematics, 1978, **38**, No 8: 32–38 (in Russian).

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 12.03.2015

Член-корреспондент НАН України С. И. Ляшко, А. Ю. Грищенко,
В. С. Федорова, А. А. Загородняя

Об одном конечно-разностном алгоритме моделирования процессов кинетики адсорбции

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Физико-химические или химические методы очистки сточных вод наряду с обеспечением необходимого качества воды в соответствии с требованиями водоподготовки позволяют также получить из сточных вод ценные продукты и снизить потери производства. Несмотря на актуальность проблемы, до настоящего времени не рассмотрена методика математического моделирования таких процессов для обоснования рациональных технологических схем. В работе предложен и обоснован алгоритм численного моделирования непрерывных адсорбционных процессов в многоступенчатых аппаратах. Рассмотрены численные методы исследования математической модели процессов кинетики адсорбции, связанных с актуальной проблемой доочистки промышленных стоков. Построены актуальные конечно-разностные алгоритмы, доказана их устойчивость по отношению к возмущению коэффициентов уравнений, полученные при проведении вычислительного эксперимента.

Ключевые слова: очищение сточных вод, методика математического моделирования, один конечно-разностный алгоритм моделирования.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine S. I. Lyashko, O. Yu. Gryshchenko,
V. S. Fedorova, G. O. Zagorodnya

About a finite-difference algorithm of modeling the adsorption kinetic processes

Taras Shevchenko National University of Kiev

Physico-chemical or chemical methods of wastewater treatment, while ensuring the quality of water according to the requirements, allow one to obtain valuable products from wastes and to reduce the production losses. Despite the urgency of the problem, no method of mathematical modeling of such processes for the substantiation of rational technological schemes is considered till now. We propose an algorithm and a reasonable numerical simulation of continuous adsorption processes in multidevices. We consider the numerical methods for a mathematical model of the kinetics of adsorption for the urgent problem of post-treatment of industrial effluents. We built actual finite-difference algorithms and proved their stability under a perturbation of the coefficients of equations, which were obtained during the numerical experiment.

Keywords: wastewater treatment, methods of mathematical modeling, finite-difference algorithm of modeling.