УДК 622.867.322

С. Г. Ехилевский*
доктор технических наук
О. В. Голубева*
кандидат физико-математических наук
Е. П. Потапенко*
*Полоцкий государственный университет

ТЕОРЕТИКО-ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ ДИНАМИКИ ХЕМОСОРБЦИИ CO_2

Для моделирования динамики хемосорбции CO_2 развит формализм, основанный на описании методами теории вероятностей случайной координаты элементарного акта поглощения. Выделена нормальная асимптотика процесса при больших временах и поправки к ней, обусловленные асимметриями и эксцессами различных порядков.
Ключевые слова: динамика сорбции, метод статистических моментов, энтропия и асимптотика процесса, вклады асимметрий и эксцессов.

Согласно [1] при постоянстве концентрации CO_2 на входе в фильтр, доля не поглощенных молекул ω для реакций первого порядка описывается уравнением

$$-\omega'_{\xi} = e^{-\tau}\left(e^{-\xi} + \int_0^{\tau} e^{\tau} d_{\tau}\omega\right), \tag{1}$$

где $\xi = l\beta/v$, $\tau = \beta\gamma t$ (2) – обезразмеренные переменные, в которых v – скорость фильтрации; l – расстояние от входа в фильтр; t – время; β и γ – феноменологические постоянные, задающие скорость хемосорбции и ее ресурс.

Стационарность граничного условия означает, что

$$\omega(0, \tau) = 1. \tag{3}$$

В начальный момент времени ($\tau = 0$) из (1), (3) следует

$$\omega(\xi, 0) = e^{-\xi}. \tag{4}$$

Решив (1), (2) можно достоверно предсказать концентрацию CO_2 в любой момент времени в любом месте фильтра. Однако ясно, что такой детерминизм – следствие закона больших (сравнимых с числом Авогадро) чисел, ибо координата элементарного акта сорбции величина случайная. Закон ее распределения эволюционирует по мере отработки поглотительного ресурса фильтра. Поэтому целесообразен теоретико-вероятностный подход к моделированию динамики хемосорбции CO_2. Это позволит, не решая уравнений баланса и кинетики сорбции молекул, выделить асимптотику процесса, подключив к задаче динамики сорбции мощный дополнительный ресурс в виде основных положений теории вероятностей.

Исходя из смысла $\omega(\xi, \tau)$, как доли молекул CO_2, к моменту времени τ проникающих в фильтр на глубину ξ, разность $1 - \omega(\xi, \tau)$ можно трактовать как статистическую вероятность поглощения молекулы не дальше, чем на расстоянии ξ от входа в фильтр. Поэтому плотность вероятности координаты элементарного акта сорбции

$$f(\xi,\tau) = -\,\omega'_{\xi}(\xi,\tau)\,. \tag{5}$$

Восстановим $f(\xi, \tau)$ с помощью статистических моментов случайной величины ξ

$$v_n(\tau) = \int_0^{\infty} \xi^n f(\xi,\tau)\, d\xi\,. \tag{6}$$

С учетом (5) выполним в (6) интегрирование по частям

$$v_n(\tau) = \lim_{\xi\to\infty}\left(-\xi^n \cdot \omega(\xi,\tau)\right) + n \cdot J_{n-1}(\tau)\,, \tag{7}$$

где

$$J_n(\tau) = \int_0^{\infty} \xi^n \cdot \omega(\xi,\tau)\, d\xi\,. \tag{8}$$

Для вычисления несобственного интеграла $J_n(\tau)$ кроме соотношения (5) потребуется еще одна (учитывающая специфику модели) связь между $f(\xi, \tau)$ и $\omega(\xi, \tau)$. Подставив (5) в (1) и выполнив дифференцирование по τ, получим

$$\omega'_\tau(\xi,\tau) = f(\xi,\tau) + f'_\tau(\xi,\tau), \tag{9}$$

с учетом чего скорость изменения $J_n(\tau)$ представим в виде

$$J'_n(\tau) = \int_0^\infty \xi^n\ \omega'_\tau(\xi,\tau)\, d\xi = \int_0^\infty \xi^n \left[f(\xi,\tau) + f'_\tau(\xi,\tau) \right] d\xi = v_n(\tau) + v'_n(\tau) \tag{10}$$

Из (4), (5) следует, что $f(\xi,0) = e^{-\xi}$. (11)

Подставим (11) в (6), а (4) в (8) и выполним n – кратное интегрирование по частям

$$J_n(0) = n! = v_n(0)\,. \tag{12}$$

С помощью уравнения (10) и начального условия (12) получим

$$J_n(\tau) = \int_0^\tau v_n(\tau)\, d\tau + v_n(\tau)\,. \tag{13}$$

То есть несобственный интеграл в (8) сходится. Значит в подынтегральном выражении $\omega(\xi, \tau)$ при больших ξ убывает быстрее, чем ξ^{-n} и предел в (7) равен нулю. С учетом этого обстоятельства, согласно (7), (13), имеет место рекуррентное соотношение

$$v_n(\tau) = n \cdot \left[v_{n-1}(\tau) + \int_0^\tau v_{n-1}(\tau)\, d\tau \right].\ (n = 1, 2, \ldots) \tag{14}$$

Вместе с условием нормировки $v_0(\tau) = 1$ оно позволяет последовательно определить

$$v_1(\tau) = \tau + 1 = m(\tau)\,,\quad v_2(\tau) = \tau^2 + 4\tau + 2\,,\quad v_3(\tau) = \tau^3 + 9\tau^2 + 18\tau + 6\,, \ldots \tag{15}$$

где $m(\tau)$ – математическое ожидание ξ) и выявить общую закономерность

$$v_n(\tau) = (n!)^2 \sum_{k=0}^{n} \frac{\tau^k}{(k!)^2 (n-k)!}\ .(n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{16}$$

Чтобы выяснить, во что эволюционирует (11), используем зависимость от времени центральных статистических моментов координаты элементарного акта сорбции

$$\mu_n(\tau) = \sum_{i=0}^{n-2} (-1)^i C_n^{n-i} \cdot v_{n-i}(\tau) \cdot v_1^i(\tau) + (-1)^n (1-n) v_1^n(\tau),\ (n = 2, 3, \ldots) \tag{17}$$

В частности из (16) и (17) следует

$$\mu_2(\tau) = 1 + 2\tau = \sigma^2(\tau)\,,\ \mu_3(\tau) = 2 + 6\tau\,,\ \mu_4(\tau) = 9 + 36\tau + 12\tau^2\ , \tag{18}$$

где $\sigma(\tau)$ – среднеквадратическое отклонение ξ от своего математического ожидания.

Согласно (15), (18), $\sigma(0) = v_1(0)$, как это и должно быть при экспоненциальном распределении случайной величины ξ. Далее $\sigma(\tau)$ растет медленнее, чем $m(\tau)$. Критическим является условие $3\sigma(\tau) \le m(\tau)$, по достижении которого ($\tau \ge 18$) патрон из полубесконечного превращается как бы в бесконечный. Ибо левее точки $\xi = m(\tau) - 3\sigma(\tau)$, в соответствии с правилом трех сигм, функция $f(\xi, \tau)$ практически не отличается от нуля. Это приводит к новому качеству, так как экстремальность энтропии на всей числовой оси обеспечивается уже не экспоненциальным, а нормальным распределением случайной величины [2]

$$f(\xi,\tau) \xrightarrow[\tau \to \infty]{} f_N(\xi,\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(\tau)} e^{-\frac{\left(\xi - m(\tau)\right)^2}{2\sigma(\tau)}}\ . \tag{19}$$

В справедливости последних рассуждений можно убедиться и непосредственно, вычислив с помощью (16)–(18) асимметрии и эксцессы функции распределения

$$A_3(\tau) = \frac{\mu_3(\tau)}{\sigma^3(\tau)} = \frac{3}{\sigma(\tau)} - \frac{1}{\sigma^3(\tau)}\,, \qquad A_5(\tau) = \frac{\mu_5(\tau)}{\sigma(\tau)^5} = \frac{30}{\sigma(\tau)} + \frac{50}{\sigma(\tau)^3} - \frac{36}{\sigma(\tau)^5}\,, \tag{20}$$

$$E_4(\tau)=\frac{\mu_4(\tau)}{\sigma^4(\tau)}-3=\frac{12}{\sigma^2(\tau)}-\frac{6}{\sigma^4(\tau)},\qquad E_6(\tau)=\frac{\mu_6(\tau)}{\sigma^6(\tau)}-15=\frac{270}{\sigma^2(\tau)}+\frac{210}{\sigma^4(\tau)}-\frac{230}{\sigma^6(\tau)}. \tag{21}$$

Согласно (19)–(21) $f(\xi,\tau)=f_N(\xi,\tau)\left(1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\varphi_n(x(\xi,\tau))}{\sigma^n(\tau)}\right)$, (22), где $x(\xi,\tau)=(\xi-m(\tau))/\sigma(\tau)$, (23), а $\varphi_n(x)$ – некоторые функции, подлежащие определению с помощью $\mu_i(\tau)$

$$\frac{\mu_i(\tau)}{\sigma(\tau)^i}\equiv\int\limits_{-\frac{m(\tau)}{\sigma(\tau)}}^{\infty}x^i\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{x^2}{2}}\left(1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\varphi_n(x)}{\sigma^n(\tau)}\right)dx.\quad (i=0,1,2,\dots) \tag{24}$$

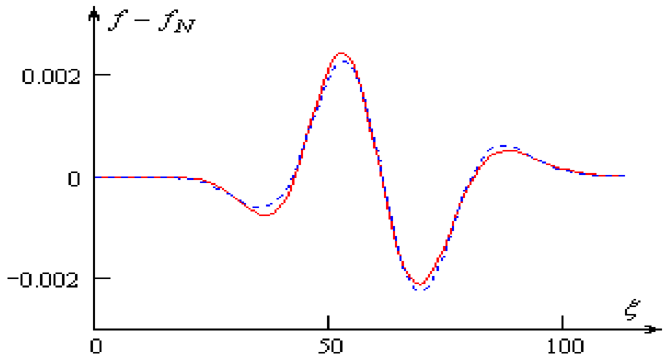

Рис. 1. Отклонение от нормального закона (сплошная кривая) и вклад в него поправки первого порядка по (пунктир)

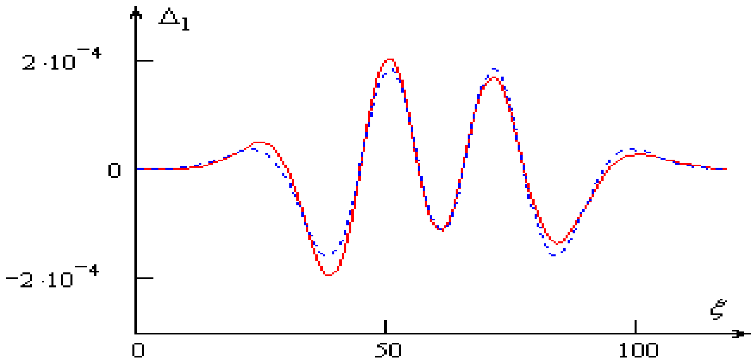

Рис. 2. Погрешность первого приближения (сплошная кривая) и вклад в него поправки второго порядка по (пунктир)

Согласно (20)–(22) $\varphi_{2n}(x)$ описывают поправки к нормальной асимптотике (19), обусловленные эксцессами, а $\varphi_{2n-1}(x)$ асимметриями ξ. Поэтому они должны раскладываться по четным и нечетным степеням x соответственно. Тождество (24) должно выполняться в любой, в том числе и в бесконечно удаленный момент времени. При этом, согласно (15), (18)) на нижнем пределе возникает $-\infty$. Приравнивая выражения при одинаковых степенях $\sigma(\tau)$ в левой и правой частях (24), можно записать нужное количество уравнений, для определения коэффициентов полиномов $\varphi_n(x)$. Старшая степень $\varphi_n(x)$ равна $3n$, ибо коэффициенты при более высоких степенях оказываются равными нулю. В частности $\varphi_1(x)=c_{11}x+c_{13}x^3$ (25).

Подставив (25) в (24), выполним интегрирование и приравняем коэффициенты при σ^{-1} в левой и правой частях равенства. В результате, для $i=1$ и $i=3$, с учетом (20), получим первое и второе уравнения системы

$$\begin{pmatrix}1 & 3\\ 3 & 15\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_{11}\\ c_{13}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\ 3\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{cases}c_{11}=-3/2\\ c_{13}=1/2\end{cases}. \tag{26}$$

Найденная поправка первого порядка по σ^{-1} хорошо описывает отклонение $f(\xi,\tau)$ от нормального закона (19) (рис. 1).

Аналогично, приравняв для $i = 0, 2, 4, 6$ в (24) коэффициенты при $\sigma(\tau)^{-2}$, получим $\varphi_2(x) = (-3 + 21x^2 - 11x^4 + x^6) / 8$ (27) и построим рис. 2. Видно, что для $\tau = 60$ каждое, учитываемое в разложении (22), слагаемое на порядок уменьшает относительную погрешность вычисления $f(\xi, \tau)$, ибо $\sigma(60) = 11$.

Библиографический список

1. *Ехилевский С. Г.* Оптимизация респиратора на химически связанном кислороде // Безопасность труда в промышленности. 2019. № 8. С. 85–91.

2. *Ехилевский С. Г.* Искусство математических приложений. 2020 г. Новополоцк: ПГУ. 176 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АЭРОКОСМИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И МОДЕЛИ В ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ – 2021

Международный форум
10–11 ноября 2021 г.

Сборник докладов

ГУАП
Санкт-Петербург
2021

УДК 519.7
ББК 22.18
М34

М34 Математические методы и модели в высокотехнологичном производстве – 2021: Междунар. форум (СПб., 10–11 ноября 2021 г.): сб. докл. – СПб.: ГУАП, 2021. – 328 с.

ISBN 978-5-8088-1682-4

В сборнике представлены доклады участников Международного форума «Математические методы и модели в высокотехнологичном производстве – 2021», проведенного в Санкт-Петербургском государственном университете аэрокосмического приборостроения как сателлитное мероприятие XXIX Международного конгресса математиков (Санкт-Петербург, июль 2022 г.). Представленные работы отражают все многообразие существующих математических методов и моделей и их актуальность.

Предназначен для научных работников, аспирантов, докторантов и студентов образовательных организаций высшего образования, научно-исследовательских институтов и высокотехнологичных предприятий.

Оргкомитет форума

Председатель оргкомитета:
Ю. А. Антохина – доктор экономических наук, профессор, ректор ГУАП

Сопредседатель оргкомитета:
Е. А. Фролова – доктор технических наук, доцент

Заместитель председателя оргкомитета:
А. О. Смирнов – доктор физико-математических наук, доцент

Члены оргкомитета:
А. А. Оводенко – доктор технических наук, профессор (г. Санкт-Петербург)
В. Герджиков – доктор физико-математических наук, профессор (г. София, Болгария)
С. Г. Ехилевский – доктор технических наук (г. Новополоцк, Республика Беларусь)
О. В. Голубева – кандидат физико-математических наук (г. Новополоцк, Республика Беларусь)
В. Г. Фарафонов – доктор физико-математических наук, профессор (г. Санкт-Петербург)
А. В. Копыльцов – доктор технических наук, профессор (г. Санкт-Петербург)

УДК 519.7
ББК 22.18

ISBN 978-5-8088-1682-4