

УДК 519.87 : 691.16+69(06)

*д.т.н. Дрозд Г.Я.,
к.т.н. Хвортова М.Ю.
(ДонГТУ, Алчевск, Украина),
Бизирка И.И.
(ЛНАУ, г. Луганск, Украина)*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ АСФАЛЬТОБЕТОНА

Наведено математичну модель, методика розрахунку і перевірку адекватності моделі процесу дифузії іонів важких металів з асфальтобетону.

***Ключові слова:** асфальтобетон, математична модель, дифузія, осади стічних вод, важкі метали.*

Приведена математическая модель, методика расчета и проверка адекватности модели процесса диффузии ионов тяжелых металлов из асфальтобетона.

***Ключевые слова:** асфальтобетон, математическая модель, диффузия, осадки сточных вод, тяжелые металлы.*

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Накопленные объемы осадков сточных вод (ОСВ) выдвигают настоятельную необходимость их утилизации. Наличие в составе ОСВ тяжелых металлов (Hg, Cu, Zn, Co, Mn, Cr, Pb, Ni) обуславливает неэффективность существующих методов их утилизации. Предложенный способ утилизации ОСВ – захоронение их в массиве строительных материалов основан на идее изоляции вредных веществ от окружающей среды [1]. Выход токсичного вещества из массива материала (в данном случае рассматривается асфальтобетон) возможен только вследствие диффузии. Эффективность захоронения токсичных веществ в массиве определяется коэффициентом диффузии.

Анализ последних исследований и публикаций. Процесс диффузии жидкости в пористых средах довольно подробно описан в [2], однако диффузия жидкости с растворенным веществом через тонкие пленки по направлению градиента концентрации практически не рассмотрена.

Постановка задачи. Целью исследований, приведенных в статье, является разработка математической модели процесса диффузии ионов

тяжелых металлов через тонкие пленки, ее интегрирование, проверка адекватности и определение коэффициента диффузии.

Изложение материала и его результаты.

Задача диффузии ионов тяжелых металлов из образца асфальтобетона решалась в следующей постановке. Шар $0 \leq r \leq b$ составлен из однородного шара $0 \leq r \leq a$ и однородной сферической оболочки $0 \leq r \leq b$, которые изготовлены из различных материалов. В шаре происходит диффузия некоторой примеси. Необходимо найти распределение концентрации примеси в шаре $u(t, r)$, если на внешней поверхности концентрация равна нулю, а начальное распределение концентрации известно

$$u(0, r) = f(r). \quad (1)$$

В каждой из двух областей процесс будет описываться уравнением диффузии, но с различными коэффициентами: D_1 при $0 \leq r \leq a$ и D_2 при $0 \leq r \leq b$. В силу центральной симметрии задачи решение будет зависеть только от одной пространственной координаты r и уравнение диффузии упростится:

$$\frac{\partial u(t, r)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 u(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u(t, r)}{\partial r} \right\}. \quad (2)$$

Так как распределение концентрации $u(t, r)$ и поток $q = -D \frac{\partial u(t, r)}{\partial r}$ примеси должны являться непрерывными функциями координаты, необходимо дополнительно обеспечить "сшивку" решений в двух областях на границе $r = a$. С учетом этого математическая постановка задачи будет иметь граничные и начальные условия:

$$\begin{aligned} \frac{3}{4} \pi a^3 \frac{\partial u(t, r)}{\partial t} \Big|_{r=a} &= D 4 \pi a^2 \frac{\partial u(t, r)}{\partial r} \Big|_{r=a} \\ 0 \leq t \leq \infty; \quad u(t, b) &= 0, \quad u(0, r) = f(r), \\ & a \leq r \leq b \end{aligned}$$

здесь a и b – внешние радиусы шара и оболочки соответственно, D – коэффициент диффузии в оболочке.

С помощью замены переменных $u(t, r) = \frac{v(t, r)}{r}$ эта задача сводится к задаче с одномерным уравнением диффузии на отрезке прямой

$$\frac{\partial v(t,r)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v(t,r)}{\partial r^2}, \quad a \leq r \leq b, \quad 0 \leq t \leq \infty;$$

граничные и начальные условия:

$$\left. \frac{\partial v(t,r)}{\partial t} \right|_{r=a} = \frac{3D}{a} \left[\left. \frac{\partial v(t,r)}{\partial r} \right|_{r=a} - \frac{v(t,a)}{a} \right]$$

$$v(t,b) = 0; \quad v(0,r) = rf(r) \quad a \leq r \leq b.$$

При интегрировании математической модели процесса выщелачивания металлов из образцов асфальтобетона был применен метод разделения переменных. Аналитическое решение имеет вид:

$$u(t,r) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\lambda_n^2 D t} \frac{\sin \lambda_n (r-b)}{r}, \quad a \leq r \leq b, 0 \leq t \leq \infty, \quad (3)$$

где λ_n – положительные корни уравнения

$$\operatorname{ctg} \lambda_n (b-a) = \frac{a \lambda_n}{3} - \frac{1}{\lambda_n}.$$

Коэффициенты A_n определяются выражением

$$A_n = \frac{a}{b - \left[a \left(\frac{a \lambda_n}{3} - \frac{1}{a \lambda_n} \right) + \lambda_n^2 + \frac{2a}{3} \right] \sin^2 \lambda_n (a-b)}.$$

Аналитическое решение имеет сложный вид и неудобно для практической работы. Целесообразно перейти к численному интегрированию математической модели. При этом принимается, что коэффициент диффузии во внутренней области (сфере) значительно больше, чем в сферической оболочке. Распределение концентрации в шаре считаем однородным. Начальная концентрация примеси в оболочке равна нулю, т.е. процесс диффузии как бы включается мгновенно в момент времени $t=0$.

Математическая постановка задачи представлена выше (2). Для условий $a \leq r \leq b$, $0 \leq t \leq \infty$ заданы граничные и начальные условия:

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \frac{\partial u(t,r)}{\partial t} \Big|_{r=a} = D4\pi a^2 \frac{\partial u(t,r)}{\partial r} \Big|_{r=a}$$

$$u(t,b) = 0,$$

$$u(0,r) = 0,$$

$$u(0,a) = u_0$$

u_0 – начальная концентрация вещества в шаре.

Для упрощения дальнейшего решения и возможности его использования для различных величин коэффициента диффузии, целесообразно перейти к безразмерным величинам.

В качестве масштаба длины возьмем радиус шара a , т.е. перейдем к безразмерной переменной $\tilde{r} = \frac{r}{a}$.

Тогда уравнение диффузии можно переписать следующим образом:

$$\frac{\partial v(t,r)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v(t,r)}{a^2 \partial \left(\frac{r}{a}\right)^2} = \frac{D}{a^2} \frac{\partial^2 v(t,\tilde{r})}{\partial \tilde{r}^2}.$$

Разделив обе части на коэффициент при пространственной производной, получим

$$\frac{a^2}{D} \frac{\partial v(t,\tilde{r})}{\partial t} = \frac{\partial^2 v(t,\tilde{r})}{\partial \tilde{r}^2},$$

или

$$\frac{\partial v(t,\tilde{r})}{\partial \left(t / \left(\frac{a^2}{D}\right)\right)} = \frac{\partial^2 v(t,\tilde{r})}{\partial \tilde{r}^2}.$$

Выбрав в качестве масштаба времени a^2/D , или, перейдя к безразмерному времени $\tilde{t} = \frac{t}{a^2/D}$, получим уравнение диффузии в безразмерных переменных

$$\frac{\partial v(\tilde{t},\tilde{r})}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 v(\tilde{t},\tilde{r})}{\partial \tilde{r}^2}.$$

В этих же переменных запишем граничные условия. Делая в них замену $t = \tilde{t} \frac{a^2}{D}$ и $r = \tilde{r}a$, получим

$$\frac{\partial v(\tilde{t}, 1)}{\partial \tilde{t}} = 3 \left[\frac{\partial v(\tilde{t}, \tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \Big|_{\tilde{r}=1} - v(\tilde{t}, 1) \right], \quad v(\tilde{t}, \frac{b}{a}) = 0.$$

Перепишем также начальное условие $v(0, a) = au_0$. Будем измерять функцию v в единицах au_0 , т.е. перейдем к функции $\tilde{v} = \frac{v}{au_0}$. Тогда начальное условие запишется как $\tilde{v}(0, 1) = 1$.

Окончательно получаем постановку математической задачи:

$$\frac{\partial \tilde{v}(\tilde{t}, \tilde{r})}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \tilde{v}(\tilde{t}, \tilde{r})}{\partial \tilde{r}^2}, \quad 1 \leq \tilde{r} \leq \frac{b}{a}, \quad 0 \leq t \leq \infty;$$

начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{v}(\tilde{t}, 1)}{\partial \tilde{t}} &= 3 \left[\frac{\partial \tilde{v}(\tilde{t}, \tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \Big|_{\tilde{r}=1} - \tilde{v}(\tilde{t}, 1) \right], & 0 \leq t \leq \infty \\ \tilde{v}(\tilde{t}, \frac{b}{a}) &= 0; \quad \tilde{v}(0, \tilde{r}) = 0, & 1 \leq \tilde{r} \leq \frac{b}{a}; \quad \tilde{v}(0, 1) = 1. \end{aligned}$$

Обратный переход к функции распределения концентрации u осуществляется с помощью соотношения

$$u(\tilde{t}, \tilde{r}) = \frac{v(\tilde{t}, \tilde{r})}{r} = \frac{\tilde{v}(\tilde{t}, \tilde{r})au_0}{r} = u_0 \frac{\tilde{v}(\tilde{t}, \tilde{r})}{\tilde{r}},$$

или, если измерять концентрацию относительно начальной,

$$\frac{u(\tilde{t}, \tilde{r})}{u_0} = \frac{\tilde{v}(\tilde{t}, \tilde{r})}{\tilde{r}}.$$

Для численного решения этой задачи выберем метод конечных разностей [3].

В результате распределение концентрации примеси $u(t, r)$ в сферической оболочке в различные моменты времени:

$$\frac{u_j^n}{u_0} = \frac{v_j^n}{1 + (j-1)h}.$$

При этом значения $u_1^n = v_1^n$ дают зависимость концентрации вещества внутри шара от времени.

Можно также найти количество примеси m , вышедшей из сферической оболочки, как функцию времени:

$$m(t) = \frac{4}{3} \pi a^3 [u_0 - u(t, a)] = \frac{4}{3} \pi a^3 u_0 \left[1 - \frac{u(t, a)}{u_0} \right].$$

Соотношение можно переписать в безразмерном виде

$$\frac{m(t)}{a^3 u_0} = \tilde{m}(t) = \frac{4}{3} \pi \left[1 - \frac{u(t, a)}{u_0} \right].$$

Его разностная аппроксимация $m^n = \frac{4}{3} \pi (1 - v_1^n)$ (знак “тильда” опущен).

Сделаем несколько замечаний.

1. Математическая модель диффузии примеси получена для сферического тела, покрытого битумом. На практике частицы имеют различную форму и для ее учета можно воспользоваться приемом, известным из нестационарной теплопередачи [4]. Введем параметр формы

$$\lambda = \frac{S \delta}{V},$$

равный 1 для плоской пластины, 2 – для неограниченного параллелепипеда и 3 – для шара и куба (δ – половина толщины пластины или радиус).

2. Если частица находится в непосредственной близости к твердой поверхности, здесь справедлив прием, применяемый в расчете диффузии газа при кавитации [6], в расчетах используется поверхность частицы не контактирующая с твердым телом.

Вычисления по полученной разностной схеме выполнялись в среде интегрированного пакета MATLAB [5].

На рисунках 1 – 3 приведены результаты. Графики распределения концентрации примеси в сферической оболочке имеют иллюстративный характер. Графики же временных зависимостей концентрации вещества в шаре и вышедшего из шара количества примеси позволяют оценить динамику и характерные времена процесса. Так, в частности, можно считать, что примесь полностью диффундирует через оболочку за время

$$t \approx 6 \cdot 10^{-2} \frac{a^2}{D}.$$

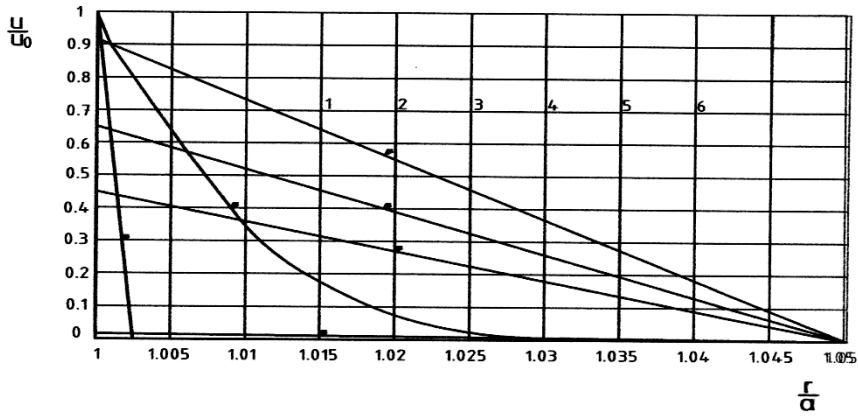


Рисунок 1- Распределение примеси в оболочке для различных моментов времени: 1) $t = 0$; 2) $t = 6.25 \cdot 10^{-5}$; 3) $t = 6.25 \cdot 10^{-4}$; 4) $t = 6.25 \cdot 10^{-3}$; 5) $t = 1.25 \cdot 10^{-2}$; 6) $t = 6.25 \cdot 10^{-2}$.

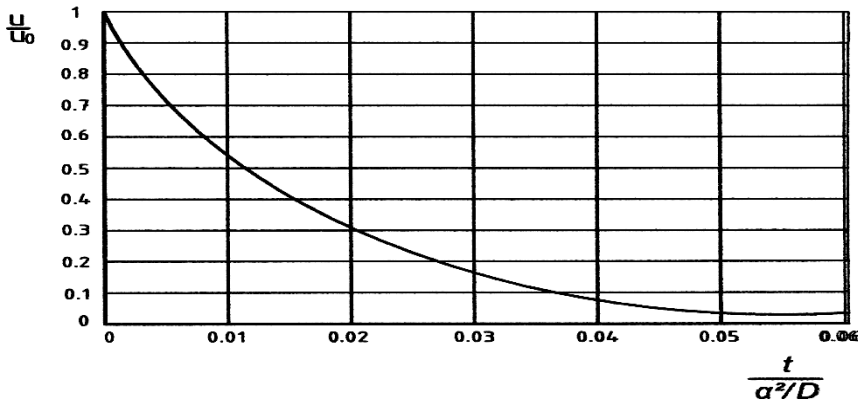


Рисунок 2- Зависимость относительной концентрации примеси в сферической частице от времени

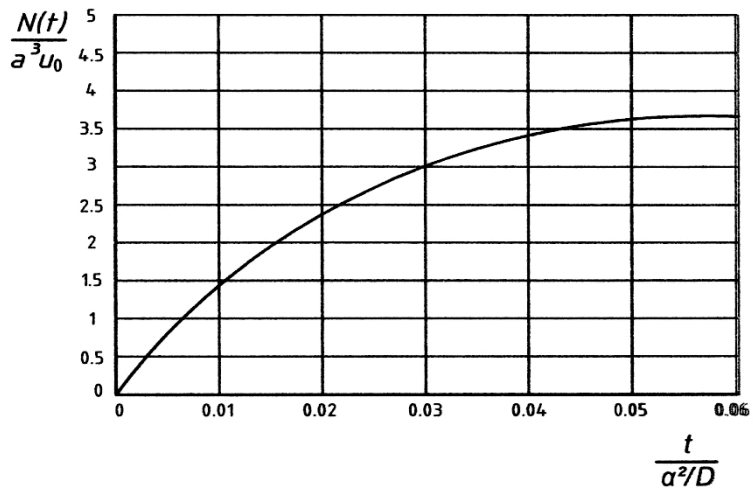


Рисунок 3- Зависимость количества примеси, вышедшей из оболочки, от времени

Оценка адекватности моделей выполнялась с использованием критерия Фишера [5] путем сравнения осциллограмм переходного процесса теплообмена и данными, полученными на математической модели. Для условий эксперимента табличное значение критерия Фишера при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ равно $\approx 1,9$ [5]. Выполненные расчеты показали, что опытное значение критерия Фишера было равно $\approx 0,9$, что значительно меньше табличного, что говорит об адекватности разработанной математической модели.

Выводы

1. Получена математическая модель процесса диффузии примеси из сферических образцов через оболочку.
2. Разработан алгоритм и программа интегрирования математической модели, оценена погрешность интегрирования.
3. Предложен способ учета формы тела и его положения относительно твердой поверхности.
4. Выполнена проверка адекватности математической модели сравнением расчетных и экспериментальных данных с использованием критерия Фишера. Показано, что математическая модель адекватна и может служить основой для дальнейших исследований.
5. Коэффициент диффузии для ионов тяжелых металлов лежит в диапазоне $(2,5 - 2,8) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, причем отмечена зависимость уменьшения коэффициента диффузии у более тяжелых ионов примерно пропорциональное росту их радиусов.

Библиографический список

1. *Использование осадков сточных вод в производстве строительных материалов / Г.Я. Дрозд, И.В. Матвеева, О.А.Погостнова, Р.В. Бреус // Труды Луганского национального аграрного университета. – Луганск, 2004. – Вып. №41(53) : Технические науки. – С. 3-13.*
2. *Шейдегер А.Э. Физика течения жидкостей через пористые среды / А.Э. Шейдегер. – М.: ГНТИ нефтяной и черно-топливной литературы, 1960. - 530 с.*
3. *Вазов В. Разностные методы решения дифференциальных уравнений в частных производных / В. Вазов, Д.Форсайт. – М.: Иностранная Литература, 1963.- 275 с.*
4. *Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1957. – 680 с.*
5. *Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280с.*
6. *Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии / А.Г. Бондарь. – К.: Вища школа, 1973. – 280с.*

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Должиковым П.Н.