

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.В. Кузина, А.Н. Кошев

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
В ЗАДАЧАХ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ
ВОДНОЙ СРЕДЫ**

Пенза 2014

УДК [519.87+519.6]:[502.51:556.114] (035.3)

ББК [22.18 + 22.19]:26.22

К89

Рецензенты: доктор технических наук, профессор А.М. Данилов (зав. кафедрой «Математика и математическое моделирование» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства); доктор технических наук, профессор И.А. Прошин (зав. кафедрой «Автоматизация и управление» Пензенского государственного технологического университета)

Кузина В.В.

К89

Математическое моделирование в задачах мониторинга состояния водной среды: моногр. / В.В. Кузина, А.Н. Кошев. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 144 с.

ISBN 978-5-9282-1070-0

Представлены результаты исследований авторов, содержащие новые подходы к решению задачи математического моделирования процессов электрохимической диффузии в электролитах при вольтамперометрии и процессов распространения вещества в водной среде.

Монография подготовлена на кафедре «Информационно-вычислительные системы» и предназначена для студентов бакалавриата и магистратуры, обучающихся по направлениям 09.03.02, 09.04.02 «Информационные системы и технологии», 08.03.01, 08.04.01 «Строительство», 20.03.01, 20.04.01 «Техносферная безопасность» и аспирантов всех направлений, в образовательных программах которых предусмотрено изучение математических методов решения экологических задач, а также научных работников и специалистов, сталкивающихся с необходимостью применения математических методов моделирования при решении задач электрохимического анализа, экологического прогнозирования и др.

ISBN 978-5-9282-1070-0

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014

© Кузина В.В., Кошев А.Н., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	7
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ВОДНОЙ СРЕДЕ	10
1.1. О математическом моделировании и его месте в экологической науке и практике	10
1.2. Классификация математических моделей и методов решения ...	14
1.3. Математическое моделирование как метод исследования	17
1.4. Процесс распространения примесей в водоемах как объект математического моделирования	19
1.5. Классификация механизмов распространения примесей в водоемах. Физико-математическая постановка задач	21
1.6. Обзор методов электрохимического анализа	28
1.7. Физико-математические методы моделирования поляризационных процессов электровосстановления металлов	38
1.8. Задачи определения концентраций ионов металлов в электролитах и промышленных стоках как обратные задачи математической физики	39
2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЕЩЕСТВА	45
2.1. Математическое моделирование экспериментально- статистическими методами	45
2.2. Математическое моделирование на основе регрессионных методов	48
2.3. Математическое моделирование физико-химических закономерностей процессов вольтамперометрии	55
2.3.1. Общая характеристика задачи	55
2.3.2. Обоснование единственности решения обратной задачи	57
2.3.3. Метод решения обратной задачи	59
2.3.4. Результаты численных расчетов и экспериментальных данных	69
2.3.5. Численный метод для расчета электрохимических параметров в поликомпонентном растворе	73

3. ПОСТРОЕНИЕ АЛГОРИТМОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ	77
3.1. Моделирование процессов диффузионного массопереноса загрязняющих веществ в водоемах.....	77
3.1.1. Одномерные задачи	77
3.1.2. Математическое моделирование распространения примеси на некотором участке границы плоского водоема	84
3.1.3. Математическое моделирование трехмерной сферической диффузии примеси в водном объеме.....	86
3.2. Моделирование конвективно-диффузионных процессов распространения примесей в водной среде	91
3.2.1. Математическое моделирование одномерной конвективной диффузии	92
3.2.2. Математическое моделирование двухмерной конвективной диффузии	95
3.3. Моделирование одномерного конвективного переноса загрязняющего вещества	99
4. КОМПЛЕКС ПРОГРАММ ДЛЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ	103
4.1. Комплекс программ для мониторинга водных объектов на основе математического моделирования процессов массопереноса	103
4.2. Вычислительный алгоритм для расчета концентрации примесей в воде	107
4.2.1. Алгоритм работы подпрограммы выбора типа диффузионной модели	111
4.3. Графический интерфейс комплекса программ	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	133
ПРИЛОЖЕНИЕ	142

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое внедрение математических методов в самые разнообразные сферы профессиональной деятельности человека обуславливает необходимость создания и применения инструмента математического моделирования для решения гидроэкологических задач. Современные численные методы в совокупности с возможностью их алгоритмизации при использовании персональных компьютеров превращаются в рабочий инструмент для проведения вычислительного эксперимента.

Монография посвящена разработке новых математических методов моделирования процессов электрохимической диффузии в электролитах при вольтамперометрии и процессов распространения примесей в водной среде на основе решения краевых задач для уравнений массопереноса; созданию численного метода определения концентраций ионов металлов в электролитах на основе разделения диффузионных и электродных процессов.

В первом разделе рассматривается современное состояние проблемы математического моделирования процессов переноса примесей в водных средах, приводится анализ вычислительных методов и программных средств, которые могут быть использованы для определения концентраций загрязняющих веществ в водоемах. Показаны постановки технологических задач, подлежащих решению путем математического моделирования для оценки экологического состояния водоемов.

Выполнен обзор и сравнительный анализ базирующихся на решении обратных задач математических методов моделирования диффузионных процессов в растворах электролитов, содержащих ионы тяжелых и цветных металлов. Обосновывается выбор методов вольтамперометрии, оцени-

ваются возможности их применения в вычислительных процедурах для комплексного анализа состояния воды.

Второй раздел посвящен разработке численных методов определения остаточных концентраций тяжелых и цветных металлов в промышленных стоках методом математического моделирования электродных и диффузионных процессов при вольтамперометрии.

В третьем разделе рассматриваются вопросы математического моделирования и построения эффективных численных алгоритмов для прогнозирования процессов распространения ЗВ в водоемах. Приводятся одномерные, двумерные и трехмерные модели для диффузионного, диффузионно-конвективного и преимущественно конвективного вариантов массопереноса вещества.

В четвертом разделе освещаются вопросы построения комплекса программ, предназначенного для математического моделирования процессов переноса примесей в водной среде. Региональная сеть водоемов представлена в виде взвешенного ориентированного графа.

Авторы выражают искреннюю признательность и благодарность за проведение электрохимических измерений и экспериментальных исследований старшему научному сотруднику Института химии твердого тела и механохимии СО РАН к.т.н. Александру Павловичу Замятину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках базовой части.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C(x, t)$	– концентрация вещества в точке x в момент времени t в стационарной среде
C_0	– начальная концентрация
D	– коэффициент диффузии
$E(\tau)$	– потенциал электрохимической системы
E_0	– равновесный потенциал электрода
F	– число Фарадея
$i(\tau)$	– плотность тока на электроде
i_0	– ток обмена
Q	– количество вещества
q	– мощность потока
R	– универсальная газовая постоянная
r	– радиус
Re	– число Рейнольдса
T	– абсолютная температура процесса
u	– скорость потока воздуха
$u(x, y, z)$	– концентрация вещества в точке с координатами (x, y, z) в нестационарной среде
$v(x, y, z)$	– вектор скорости потока
w	– средняя скорость движения ЗВ
w_k	– скорость движения капли вещества
z	– валентность
α	– коэффициент переноса
μ	– коэффициент динамической вязкости
ρ	– плотность газа

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БД	– база данных
ВАГ	– вольтамперограмма
ВАМ	– вольтамперометрический метод
ВХВ	– вредные химические вещества
ЗВ	– загрязняющие вещества
ИВАМ	– инверсионные методы вольтамперометрии
ИС	– информационная система
ОВ	– отравляющие вещества
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
ПФЭ	– полный факторный эксперимент
СПАВ	– синтетические поверхностно-активные вещества
СУБД	– система управления базами данных
ХО	– химическое оружие

ВВЕДЕНИЕ

Новые потребности информационного общества ставят новые проблемы перед исследователями в конкретных предметных областях. Разработка технологических процессов, проектирование объектов, оптимальное управление объектами или процессами предполагают предварительное математическое моделирование этих явлений или процессов.

Модель (от лат. *modus, modulus*) – мера, способ, образ и т.д. Модели – необходимый инструмент для понимания природы физических явлений. Моделирование – замещение одного объекта другим (моделью) с целью получения информации о важнейших свойствах объекта-оригинала с помощью объекта-модели. Объект изучают с помощью вычислительных методов. Различают моделирование математическое, натурное, имитационное.

Натурное (физическое) моделирование представляет собой проведение экспериментов непосредственно на объекте-оригинале. Как правило, высокая стоимость натуральных экспериментов ограничивает возможность этого вида исследований. Физическое моделирование может предусматривать построение макета объекта, отображающего функционирование объекта. В случае экологических систем это не всегда технически выполнимо.

Имитационное моделирование является методом компьютерного моделирования объектов и процессов, позволяющим вырабатывать информацию, описывающую элементарные явления исследуемого процесса и их взаимосвязи. Получаемая информация используется для определения тех характеристик процесса, которые нужно получить в результате моделирования.

Сущность *математического моделирования* состоит в замене исследуемого объекта (явления или процесса) его математической моделью, то есть описание его математическими терминами в виде математических уравнений, формул и т.п., и дальнейшем изучении модели с помощью вычислительных алгоритмов, реализуемых в виде комплексов компьютерных программ. К достоинствам математического моделирования можно отнести: точную воспроизводимость численных экспериментов, их гибкость и экономичность, возможность значительного сокращения времени моделирования по сравнению со временем выполнения натуральных экспериментов.

Роль математического моделирования в исследовании различных объектов и процессов растет по мере возникновения новых проблем. Математика является естественным инструментом исследования в других науках. В качестве инструмента используются как сами математические методы, так и их компьютерная реализация [26, 27, 52-58, 70-75, 84, 86, 89-93 и др.].

Развитие науки, техники и производства приводит к необходимости обработки и хранения больших массивов информации, баз данных и

знаний. Потребность в получении качественно новой информации способствует, в свою очередь, развитию существующих и созданию новых математических методов ее обработки, а также совершенствованию компьютерной техники, телекоммуникационного оборудования и программного обеспечения, как основного инструментария информационной технологии.

Растущие потребности человеческого общества и возникающие при этом проблемы становятся движущей силой для развития математических методов. Некоторые прикладные задачи, в том числе и в экологии, не допускают аналитических решений, и традиционные подходы не приводят к результату. Это определяет необходимость развития методов вычислительной математики.

«Развитие математики тесно связано с развитием производительных сил человеческого общества, с развитием промышленности, транспорта, смежных наук и т.д.» [56].

Интенсивное совершенствование средств вычислительной техники способствует быстрому изменению не только мировоззрения людей, но и их жизненного уклада. Информация становится ресурсом наряду с материальными, трудовыми и финансовыми ресурсами общества. И даже в этой цепочке информационные ресурсы занимают лидирующую позицию, поскольку управляют всеми остальными видами ресурсов, организуя процессы взаимодействия между ними.

Разработка, развитие и совершенствование существующих методов математического моделирования, таким образом, способствуют решению важных народнохозяйственных задач средствами вычислительной техники.

Задачи математического моделирования и исследования процессов распространения примесей в водной среде относятся к классическим задачам – уравнениям математической физики, которые сложны в силу его многообразия. В зависимости от особенностей изучаемых систем требуются постановка начальных и краевых условий, детальная адаптация и развитие как самих математических моделей, так и методов их решения.

Системы с водными средами и развивающимися в них процессами конвективного, диффузионного и диффузионно-конвективного типов представляют научный интерес как для задач контроля и прогнозирования динамики экологических систем с техногенной нагрузкой, так и для теории процессов извлечения примесей: вредных – в задачах экологии, полезных – при создании технологий получения веществ и материалов с заданными свойствами, включая нанотехнологии.

Отличительная особенность рассматриваемых в монографии положений состоит в математическом моделировании водных сред с электроактивными компонентами, создании нового метода определения ионов тяжелых и цветных металлов как разновидности примесей на основе решения обратных гранично-коэффициентных задач для уравнения диффузии с доказательством единственности решения обратной задачи.

1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

1.1. О математическом моделировании и его месте в экологической науке и практике

Математическое моделирование как универсальный метод научного исследования объектов и процессов обладает рядом специфических особенностей и имеет определенные преимущества при решении экологических задач, в частности, по определению концентраций ионов металлов в водных растворах и промышленных сточных водах. При моделировании нет необходимости в создании специальных экспериментальных установок для каждого процесса; обеспечиваются относительная простота, оперативность и приемлемая стоимость исследований.

Моделирование дает возможность изучать процесс до его осуществления, что позволяет выявить возможные отрицательные последствия и принять меры по их предупреждению и предотвращению до реального проявления. Прогнозирование последствий технологических ситуаций – одна из целей моделирования – является важным для комплексного исследования экологических проблем.

Проблема сохранения окружающей среды столь сложна и многообразна, что решать ее можно только с использованием современных компьютерных технологий и математических методов анализа и прогнозирования.

Применение математических методов моделирования для имитации процессов распространения примесей в водной среде позволяет решать задачи по исследованию и прогнозированию изменения характеристик водоемов. Имитируются элементарные явления, составляющие процесс, с сохранением их логической структуры и последовательности протекания во времени. Моделирующий алгоритм позволяет по исходным данным получить сведения о состоянии процесса в произвольные моменты времени, приближенно воспроизводит реальный процесс.

Совершенствование существующих и разработка новых математических методов моделирования, создание эффективных быстродействующих вычислительных алгоритмов и комплекса программ для исследования динамики распространения загрязняющих веществ (ЗВ) и изменений гидрохимических показателей в водоемах служат основой для прогнозирования и принятия системных решений по предупреждению и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций.

Вопросы исследования загрязнения водоемов, являющиеся классической проблемой, с той или иной полнотой рассматривались многими авторами. В проведенных ранее исследованиях большое число работ отечественных [6-10, 13, 15, 19, 24, 49, 55, 60] и зарубежных [87, 95, 99 и

др.] авторов посвящено как вопросам исследования и прогнозирования изменения качества воды в естественных и искусственных водоемах, так и методам определения отдельных компонентов загрязнений.

Различные методы экспериментального исследования водоемов, применяемые в настоящее время, включая общепринятые в химическом анализе (гравиметрические, колориметрические, титрометрические и т.п.) и специальные (полярографические, спектрографические, флюориметрические, спектрофотометрические в ультрафиолетовой, инфракрасной и видимой областях спектра) и др. [36, 50, 59], сопряжены с определенными трудностями. В первую очередь они связаны с большими временными интервалами процессов конвекции и, особенно, диффузии (для воды от нескольких минут до сотен часов, в зависимости от геометрических размеров области). Представляет сложность как само наблюдение за экспериментом, так и анализ структуры движения по полученным измерениям. Немаловажным фактором является высокая стоимость измерительного оборудования, экспериментальных установок, особенно для областей с большими горизонтальными размерами, необходимыми для полноценного анализа процессов.

В условиях, когда масштабы возможных техногенных нарушений, связанных с загрязнением водных бассейнов, исключают натурные испытания, а лабораторные испытания в силу ограниченных возможностей обеспечения подобия дают лишь неполную информацию, математическое моделирование и вычислительный эксперимент являются одним из основных способов исследования процессов переноса вещества в водной среде.

Из-за сложности анализа множества факторов, влияющих на оценку условий и возможных последствий загрязнения водоемов с учетом фактора времени, стали широко применяться методы математического моделирования. Значительные успехи изучения пространственно-временных закономерностей процесса загрязнения тесно связаны с использованием численно-аналитических методов решения начально-краевых задач для дифференциальных уравнений в частных производных, как основных, так и смешанного типов.

Зарождение в XVIII в. и развитие теории дифференциальных уравнений в частных производных были связаны с необходимостью решения прикладных задач, в том числе и задач гидродинамики. Основы теории и практики исследования были заложены Я. Германом, Б. Тейлором, Д. Бернулли, Л. Эйлером, Ж.Л. Даламбером, Ж.Л. Лагранжом, Г. Монжем, П.С. Лапласом, А.М. Лежандром, Г.Ф.Б. Риманом и др. Дальнейшее развитие теория уравнений в частных производных получает в исследованиях Н.Е. Жуковского, С.В. Ковалевской, А.Н. Крылова, Э. Шредингера, Р. Куранта, М.А. Лаврентьева, А.А. Самарского, А.Н. Тихонова, М.В. Келдыша и др.

Благодаря отечественным научным школам академиков Г.И. Марчука [52], Н.Н. Моисеева [56], А.А. Самарского [69], Л.Н. Тихонова [53,78],

Н.Н. Яненко [85] и др., сформулирован и развивается метод математического моделирования как инструмент научного исследования. Вычислительный эксперимент утвердился как метод исследования математической модели [27, 63, 69].

К настоящему времени накоплен значительный опыт по математическому моделированию объектов и явлений, в том числе и экологических систем, что выражается в большом количестве монографий и научных статей, отражающих различные аспекты этой проблемы. Математические постановки задач диффузии приводятся в работах Л.Н. Тихонова [78], А.А. Самарского [69, 70], Б.М. Будака [5] и др., конвекции – в работах Э.М. Карташова [22], А.В. Лыкова [51] и др. Однако модели носят общий характер, и использование их для решения конкретных практических задач требует формулировки граничных и краевых условий, соответствующих реальным экологическим ситуациям.

Контролю и прогнозированию динамики изменения экосистем с применением методов математического моделирования посвящены работы О.В. Васильева [6], Н.Н. Дружинина [13], А.В. Игнатова [19], В.И. Кичигина [24], В.И. Костина [29], Л.С. Кучмента [49], В.А. Павловского [60], Н.Н. Роевой, А.Н. Баранова, В.А. Щепетовой [68], А.А. Сухинова [77], X.J.R. Avula [86], J. Bear, A. Vervnyт [87], E.A. Bender [89], R. Courant, D Hilbert [90], M. Cross, A.O. Moscardini [91], а также других отечественных [8, 9, 10, 15, 73, 80-84] и зарубежных [97, 99, 116, 117] ученых. Вместе с тем большое разнообразие возможных экологических и техногенных ситуаций, а также соответствующих им задач не всегда позволяет использовать существующие модели экологических систем, поскольку они имеют границы применимости, что приводит к необходимости их дополнения, уточнения и развития.

Разработанные математические модели и методы экспресс-анализа сточных вод и технологических растворов, представленные в работах Р.Ю. Бека, А.П. Замятина, Ю.Б. Клетеника [3, 18, 25], А.Ю. Закгейма [18], Ю.Ю. Лурье [50] и др., позволяют прогнозировать содержание примесей. Однако рассмотренные методы не являются универсальными, поскольку направлены на определение конкретных веществ в растворах и недостаточно алгоритмизированы.

Целесообразность применения методов математического моделирования в задачах экологического мониторинга обуславливается возможностью автоматизировать сбор, хранение и обработку экологической информации и способствовать принятию правильных управленческих решений. Именно необходимость систематизации возможных вариантов попадания ЗВ в водные объекты региона и последующего их распространения приводит к постановке и решению задачи математического моделирования и построения вычислительных алгоритмов и программных

комплексов для мониторинга экологического состояния водной среды региона, что и определило цель исследования.

Как правило, основой математических моделей служат фундаментальные законы природы: законы сохранения энергии, сохранения материи, сохранения импульса и т.п.

Другой подход, сопоставимый с возможностями использования фундаментальных законов, состоит в применении вариационных принципов – утверждений о том, что из всех возможных вариантов поведения рассматриваемого явления или процесса выбирают лишь те, которые удовлетворяют определенному условию (например, условию экстремума какого-либо параметра).

Если при построении модели какого-либо объекта невозможно применить фундаментальные законы или вариационные принципы, которым он подчиняется, то используют метод аналогий с уже изученными явлениями.

Одни и те же математические модели, в силу своей универсальности, могут соответствовать объектам разной физической природы. В то же время используемые математические модели могут различаться типом описывающих их уравнений (гиперболический, параболический, эллиптический), их пространственно-временными характеристиками (стационарное, нестационарное, одномерное, многомерное), наличием или отсутствием нелинейностей, а также зависеть от краевых условий, свойств рассматриваемой среды и т.д.

В основе моделирования экологических водных систем лежат законы массопереноса вещества: диффузионный, конвекционный и др.

Диффузионный механизм распространения ЗВ используется при описании процессов в водоемах со стоячей или слаботекущей водой – водохранилищах, прудах, озерах, каналах, трубопроводах и т.п. В основе построения математической модели преимущественно диффузионного переноса вещества лежит уравнение диффузии (уравнение теплопроводности) [14, 48, 51, 61]. Наиболее простым случаем этого процесса являются одномерные модели, для исследования которых в настоящее время предложено достаточно большое количество методов. А.В. Лыков, например, рассматривает четыре метода решения уравнения диффузии в условиях одномерной задачи: метод разделения переменных, метод источников, операционный метод, метод конечных интегральных преобразований [51]. Наибольшее распространение получил первый метод.

В области двухмерных задач диффузии проводились исследования В.М. Пасконовым, В.И. Полежаевым, Л.А. Чудовым [61], М.М. Боровиковой, В.Г. Задорожним [4], А.В. Рахубой [65], С.Г. Сидиропуло [72].

Вопросам массопереноса для нестационарных одномерных задач или для двумерных стационарных задач посвящены монография А.М. Вайнберга [117], статьи и диссертационная работа И.А. Ермолаева [16].

Решение двумерных и трехмерных задач диффузии конечно-разностными методами на равномерных прямоугольных сетках приводится в работах В.Г. Гитиса [10], Л.А. Крукиера, А.Л. Чикина, И.Н. Шабаса [38,82,83], С.Г. Сидиропуло [72], А.А. Сухинова [77] и др.

Математическое моделирование процессов распространения вещества в движущейся среде представлено в работах Э.М. Карташова [22], Клайва Флетчера [81]. Моделирование конвективного переноса 3В в речных стоках отражено в работах Г.П. Епихова [15], Л.С. Кучмента [49], Г.В. Муратовой [57], С.В. Патанкара [62], В.П. Рогуновича [66] и др. [21, 28, 37, 55]. А.Ф. Воеводин излагает методы решения одномерных систем, в том числе для задач на графах (в моногр. [7]), дает полное изложение теории разностных схем краевых задач, в частности метод параметрической прогонки.

Анализ работ, посвященных математическому моделированию процессов массопереноса в водных средах, показывает, что чаще всего диффузионными процессами пренебрегают ввиду того, что они малы по сравнению с конвекционными. В данной монографии проанализированы ситуации, при которых диффузия может оказать серьезное влияние на экологическую обстановку региона, и предложены методы прогнозирования подобных явлений. Систематизированы известные математические модели применительно к различным эколого-технологическим ситуациям.

1.2. Классификация математических моделей и методов решения

Математические модели обычно отражают структуру моделируемого объекта, существенные для целей исследования свойства и взаимосвязи компонентов этого объекта – это *структурные* модели. *Функциональной* моделью, или черным ящиком, называется модель, которая отражает лишь, как объект функционирует, например, как он реагирует на внешние воздействия. Возможны модели комбинированного типа [58].

Как содержательные (физические) модели, так и математические могут быть либо *дискретными*, либо *непрерывными*, либо *смешанными*. Между этими типами не существует четкой границы, поскольку при уточнении модели или при решении задачи дискретная картина может трансформироваться в непрерывную и наоборот, а непрерывная – в дискретную, что необходимо учитывать при выборе метода исследования модели.

Математические модели делятся на два основных класса: детерминированные и стохастические, в зависимости от наличия или отсутствия среди их параметров случайных величин. К *детерминированным* относятся модели, в которых каждому набору входных параметров и набору состояний соответствует единственный выходной параметр в скалярной или векторной форме представления.

В *стохастических* моделях каждому набору входных параметров и набору состояний соответствует вероятностное распределение значений выходного параметра.

Как правило, математические модели реальных исследуемых процессов сложны и представляют собой алгебраические, дифференциальные или конечно-разностные уравнения или их системы, для изучения которых можно применить аналитические, численные или качественные методы решения. Ядро математической модели составляют уравнения с частными производными.

Дифференциальные уравнения решить аналитически – получить формулу зависимости для искомых величин в явном виде – удается только в достаточно простых случаях. В реальных задачах обычно возможно только численное решение – в виде таблицы приближенных значений характеристик для определенного набора аргументов, например времени.

Численные методы не дают решения в общем виде, но можно получить результаты при конкретных начальных или граничных условиях.

Если невозможно получить решение в явном виде, то применяют качественные методы, которые позволяют найти некоторые свойства решения.

Математические модели делятся на *стационарные*, когда структура и свойства объекта не изменяются со временем, и на *нестационарные*.

Модели, содержащие неизвестные параметры, называются *параметрическими* (например дифференциальные уравнения с неизвестными коэффициентами), в отличие от *непараметрических*.

Важной характеристикой модели является линейная зависимость одной величины от другой, т.е. пропорциональность их приращений. Математическая модель называется *нелинейной*, если хотя бы одна из производных неизвестной функции (включая производную нулевого порядка – саму неизвестную функцию) входит нелинейно или в само уравнение входят производные от искомой функции не в первой степени.

Для *линейных* моделей выполняется принцип суперпозиции (наложения), который состоит в том, что при сложении входных сигналов складываются и выходные, а при умножении входа на константу выход умножается на ту же константу. Если принцип суперпозиции не выполняется, модель называется нелинейной [58].

Свойство линейности модели значительно упрощает исследование решения задачи. Для линейных дифференциальных уравнений разработан ряд эффективных методов решения. Например, классический метод разделения переменных (метод Фурье) используется для решения уравнения теплопроводности в ограниченной области при заданном начальном и однородных граничных условиях [51, 69, 78].

Несмотря на многообразие физических и технических проблем, возникающих при решении научных и прикладных задач, их строгое

математическое описание, если это возможно, сводится к ограниченному числу классов дифференциальных уравнений. Уравнения типа Лапласа (Пуассона), теплопроводности, волнового уравнения и их сочетания чаще всего и являются основой математической модели многих физических явлений [78, 80].

В свою очередь, разработка вычислительных алгоритмов тесно связана с разработкой общих методов решения уравнений. К таким методам относятся аналитические (точные и приближенные), представленные в работах Л.В. Канторовича, В.Г. Галеркина, Г.А. Гринберга, А.А. Самарского, С.П. Курдюмова, В.А. Галактионова, Н.Н. Яненко, А.Д. Полянина, Э.М. Карташова и др., и численные методы, представленные в работах А.Н. Тихонова, А.А. Самарского, Г.И. Марчука, Н.Н. Яненко, С.К. Годунова, Н.Н. Моисеева, Ф.П. Васильева, П.Н. Вабищевича, А.Ф. Воеводина, В.И. Васильева и др. К преимуществам аналитических методов перед численными методами можно отнести обозримость, быстроту достижения конечного численного результата и т.д., а к недостаткам – например, ограниченный круг применения. Решение дифференциальных уравнений в частных производных численными методами, как отмечено А.Ф. Сидоровым, Н.Н. Яненко и их учениками, позволяет получить конкретный ответ на конкретный вопрос, но не дает представления о структуре решения. Однако при всем многообразии методов для каждой задачи математической физики (и даже в пределах одной задачи) можно найти наиболее рациональный метод решения [80].

Математическое моделирование химико-технологических процессов как новая область науки оформилось лишь в начале 60-х годов XX века. Основные идеи были сформулированы Р. Арисом, Г.К. Боресковым, В.В. Кафаровым [24] и М.Г. Слинко.

Общим свойством математических моделей является их простота в сравнении с исследуемым объектом, так как они строятся для изучения лишь части свойств моделируемого объекта. В большинстве случаев для изучения одной и той же характеристики моделируемого объекта или процесса могут быть использованы разные математические модели (например непрерывные или дискретные, детерминированные или стохастические), в зависимости от необходимой степени детализации описания изучаемых характеристик.

На основе сопоставления различных математических моделей анализа выбирается наиболее целесообразная модель. Важным при моделировании является вопрос установления адекватности модели и объекта. Адекватность модели следует рассматривать только по определённым признакам, принятым в данном исследовании за основные.

1.3. Математическое моделирование как метод исследования

Метод математического моделирования объектов или явлений, как правило, предусматривает выполнение следующих этапов: выбор или построение математической модели, разработка алгоритма вычисления и комплекса программ для его компьютерной реализации, получение результата и проверка адекватности – соответствия математической модели реальному исследуемому объекту – процессу или явлению [71-75, 86, 89-93, 101].

На первом этапе математического моделирования осуществляются общая постановка задачи, формулирование цели моделирования.

На втором этапе происходит построение физической (содержательной) модели исследуемого объекта. Формулируются соответствующие гипотезы, выделяются существенные свойства и признаки объекта моделирования для получения по возможности более четкого представления о моделируемом объекте, то есть определяется структура изучаемого объекта, выделяются существенные для проводимого исследования свойства его компонентов и характер их взаимодействия.

На третьем этапе осуществляется математическая постановка задачи, проводится исследование влияния наиболее значимых физических факторов на процесс и выполняется построение математической модели, т.е. математического описания физического процесса с помощью математических уравнений и соотношений, связывающих эти факторы. Ядро математической модели, как правило, составляют дифференциальные уравнения с частными производными.

Затем разрабатываются эффективные алгоритмы, совершенствуются известные методы и производятся поиск и разработка новых методов моделирования. Математическая модель исследуется традиционными аналитическими методами для получения предварительных знаний об объекте. Однако большинство моделей не поддается теоретическому анализу, что приводит к необходимости использования вычислительных методов.

Надо получить искомые величины с заданной точностью на имеющейся вычислительной технике. Вычислительные алгоритмы не должны искажать основные свойства модели и, следовательно, исходного объекта, они должны быть адаптирующимися к особенностям решаемых задач и используемых вычислительных средств. Изучение математических моделей проводится методами вычислительной математики, основу которых составляют численные методы решения задач математической физики, в данной работе – краевых гранично-коэффициентных задач для уравнений с частными производными.

Осуществляется разработка компьютерных программ для реализации модели и алгоритма на компьютере. Программа должна учитывать

важнейшую специфику математического моделирования, связанную с использованием ряда (иерархии) математических моделей, многовариантностью расчетов. Это подразумевает широкое использование комплексов и пакетов прикладных программ, разрабатываемых, в частности, на основе объектно-ориентированного программирования.

На следующем этапе решаются конкретные задачи, проводится вычислительный эксперимент на различных исходных данных, который воспроизводит формализованный процесс сложной системы.

Вычислительным экспериментом называются методология и технология научных исследований, основанные на применении вычислительной математики и компьютерных технологий как технической базы при математическом моделировании явлений и процессов. Основу математического моделирования составляет триада «модель – алгоритм – программа». Вычислительный эксперимент важен в условиях, когда проведение натурального (физического) эксперимента опасно, дорого или невозможно. Вычислительный эксперимент не отвергает традиционных математических методов исследования, он активно использует их, реализуя в виде комплексов компьютерных программ.

Компьютерный эксперимент позволяет получать многочисленные следствия, которые требуют больших расчетов. Он дает возможность получить ответ в наглядной форме, позволяет быстро анализировать варианты, проверять предположения и гипотезы.

Завершающим этапом математического моделирования являются анализ полученных численных результатов, сравнение их с результатами модельного эксперимента. Выполняются интерпретация результата исследования математической модели и проверка адекватности – соответствия математической модели реальному исследуемому объекту, процессу или явлению.

В случае несовпадения результатов численного решения и модельного эксперимента необходимо проверить и уточнить математическую модель, т.е. пройти все этапы, начиная с первого: правильно ли поставлена задача, достаточно ли исходных данных, не противоречат ли они друг другу, существует ли решение поставленной задачи и единственно ли оно и т.д. То есть триада «модель – алгоритм – программа» должна быть дополнена этапами «анализ результатов – уточнение модели». Если результат вычислительного (компьютерного) эксперимента верно отражает поведение объекта, то можно проанализировать его поведение в разных, даже экстремальных условиях, выбирая наиболее выгодные и удобные параметры.

Важным этапом контроля качественной адекватности модели является проверка выполнения в модели математических аналогов фундаментальных физических законов. При этом адекватность математической модели реальному объекту относительна и имеет границы применимости.

Известно, что решение нелинейных начально-краевых задач – это одна из самых малоисследованных областей математики. Нелинейный функциональный анализ в этой области пока отстаёт от практических задач и шагов, предпринимаемых отдельными исследователями, решающими подобные задачи.

Достаточно разработанными являются численные методы решения одномерных линейных нестационарных задач, так как они не требуют мощных вычислительных ресурсов.

Для решения двумерных и трёхмерных линейных и нелинейных нестационарных начально-краевых задач требуются рабочие станции с несколькими процессорами.

Вычислительный эксперимент по своей природе носит междисциплинарный характер: в совместных исследованиях участвуют специалисты в прикладной области, прикладной и вычислительной математике, по прикладному и системному программному обеспечению. Вычислительный эксперимент проводится с опорой на широкое использование самых разных методов и подходов – от качественного анализа нелинейных математических моделей до современных языков программирования.

Решение проблем жизнеобеспечения на современном этапе основывается на широком использовании математического моделирования и вычислительного эксперимента. Вычислительные средства (компьютеры и численные методы) традиционно хорошо представлены в естественнонаучных исследованиях, прежде всего в физике и механике. Идет активный процесс математизации химии и биологии, наук о земле, экологии, гуманитарных наук и т.д.

Математическое моделирование базируется на четкой формулировке основных понятий и предположений, апостериорном анализе адекватности используемых моделей, контроле точности вычислительных алгоритмов, квалифицированной обработке и анализе данных расчетов.

1.4. Процесс распространения примесей в водоемах как объект математического моделирования

Анализ литературных источников показал многообразие проблем, решаемых при исследовании процессов в водных средах. Различие между моделями определяется: 1) типом уравнений, полученных в результате применения фундаментальных законов при математическом описании процессов (гиперболическое, параболическое, эллиптическое); 2) пространственно-временными характеристиками уравнений (стационарное, нестационарное, одномерное, многомерное); 3) наличием или отсутствием нелинейностей; 4) постановкой краевых условий. Применение численных методов моделирования необходимо для линейных моделей, имеющих сложную пространственную структуру и содержащих большое число

неизвестных величин, независимых переменных и параметров. Для моделирования нелинейных объектов использование численных методов обусловлено недостаточностью чисто теоретических подходов и сложным, разнообразным поведением характеризующих эти объекты величин.

Водная система состоит из совокупности взаимосвязанных между собой водоемов: водохранилищ, рек, озер, ручьев, каналов и т.д. Для моделирования процесса переноса примесей в водной среде рассмотрим сеть водных объектов как сложную систему, состоящую из компонентов с различными физическими свойствами. В этом случае к водной системе целесообразно применить принцип декомпозиции, состоящий в условном разбиении объекта моделирования на более простые блоки, и, соответственно, использовать разные подходы и методы математического моделирования [74].

В сложных системах и процессах, к которым относится объект исследования – физико-химические процессы переноса примесей в водных средах, – невозможно учесть все факторы; поэтому на стадии разработки модели выделяются наиболее важные из них и отбрасываются те, которыми можно пренебречь. Таким образом создается модель объекта – «мысленно представимая или материально реализованная система, которая, отображая или воспроизводя объект исследования, способна замещать его так, что ее изучение дает нам новую информацию о нем» [27].

Принцип декомпозиции, допускающий независимое исследование отдельных блоков с последующим учетом их взаимного влияния друг на друга, позволяет моделировать процесс распространения загрязняющих веществ в различных водоемах, создавать эффективные вычислительные алгоритмы и компьютерные программы для определения концентраций примесей для каждого типа водных объектов и моделей массопереноса. Объединение отдельных программ в комплекс позволяет результаты расчетов, полученные на предыдущих участках сети водоемов, использовать в качестве исходных данных для последующих участков.

Экологическое состояние водоемов определяется в первую очередь наличием в них загрязняющих веществ и способностью их распространения. Для моделирования необходимо знать характеристики ландшафта и гидрогеологические характеристики водоемов и прилегающей территории. В качестве определяющего свойства, которое можно выразить количественной характеристикой, выбираем значение концентрации ЗВ в каждой точке водоема в каждый момент времени.

Математические модели распространения примесей в водной среде представляют собой краевые и граничные задачи для обыкновенных дифференциальных уравнений, уравнений математической физики и алгебраические системы. При моделировании распространения ЗВ в водной среде требуется реализация численных методов решения дифференциальных уравнений, описывающих процессы конвекции и диффузии при различных

техногенных ситуациях, в частности при сбросах сточных вод промышленных предприятий и возможных случаях загрязнения при аварийных ситуациях [12, 28, 65, 67].

Моделирование является основным методом исследований во всех областях знаний и научно обоснованным методом оценок характеристик сложных систем. Математическое моделирование позволяет провести анализ поведения сложных систем в условиях, недоступных натурному эксперименту, когда практическая реализация затруднительна или нецелесообразна. Особенно эффективно моделирование дополняет знания об объекте или явлении в случаях, когда имеются экспериментально подтвержденные законы взаимодействия его отдельных элементов и требуется исследовать поведение системы в целом. К таким системам относятся экологические и водные системы, для элементов которых, как правило, известны законы массопереноса. При моделировании появляется возможность выявить не только элементы, но и связи между ними, рассмотреть комплексное влияние факторов на исследуемую систему [74].

Замена натуральных экспериментов вычислительными экономически выгодна и дает выигрыш во времени, а во многих случаях – в точности и достоверности. Моделирование состояния водоемов позволяет проводить анализ и прогнозировать влияние антропологических загрязнений, возможное воздействие при техногенных авариях и стихийных бедствиях, на основании которых специалисты из различных предметных областей (экологи, гидрологи, строители и др.) и водопользователи получают рекомендации по использованию тех или иных источников воды.

Ограниченность возможностей экспериментального исследования процессов делает актуальной разработку методов их математического моделирования, которые позволили бы в соответствующей форме представить описание протекания этих процессов с помощью математических моделей и в результате проведения вычислительных экспериментов с моделями получить качественные и количественные оценки характеристик исследуемых объектов [23, 27, 56, 58, 63].

1.5. Классификация механизмов распространения примесей в водоемах. Физико-математическая постановка задач

Для постановки задач были проанализированы возможные пути попадания загрязняющих веществ в водные объекты. Исследование математических моделей распространения примесей в водной среде [6, 8, 15, 16, 17, 66 и др.] показало, что для математического моделирования экологического состояния водоемов целесообразно процессы, происходящие при их загрязнении, классифицировать по следующим признакам, когда:

- 1) массоперенос определяется преимущественно диффузией вещества;

2) на перенос вещества оказывают одновременное влияние как конвективная, так и диффузионная составляющая;

3) имеет место преимущественно конвективный перенос.

Каждому случаю распространения соответствуют одно-, двух- и трехмерные математические модели.

Возможные случаи распространения загрязняющих веществ в водных объектах представлены в виде схемы (рис. 1.1).

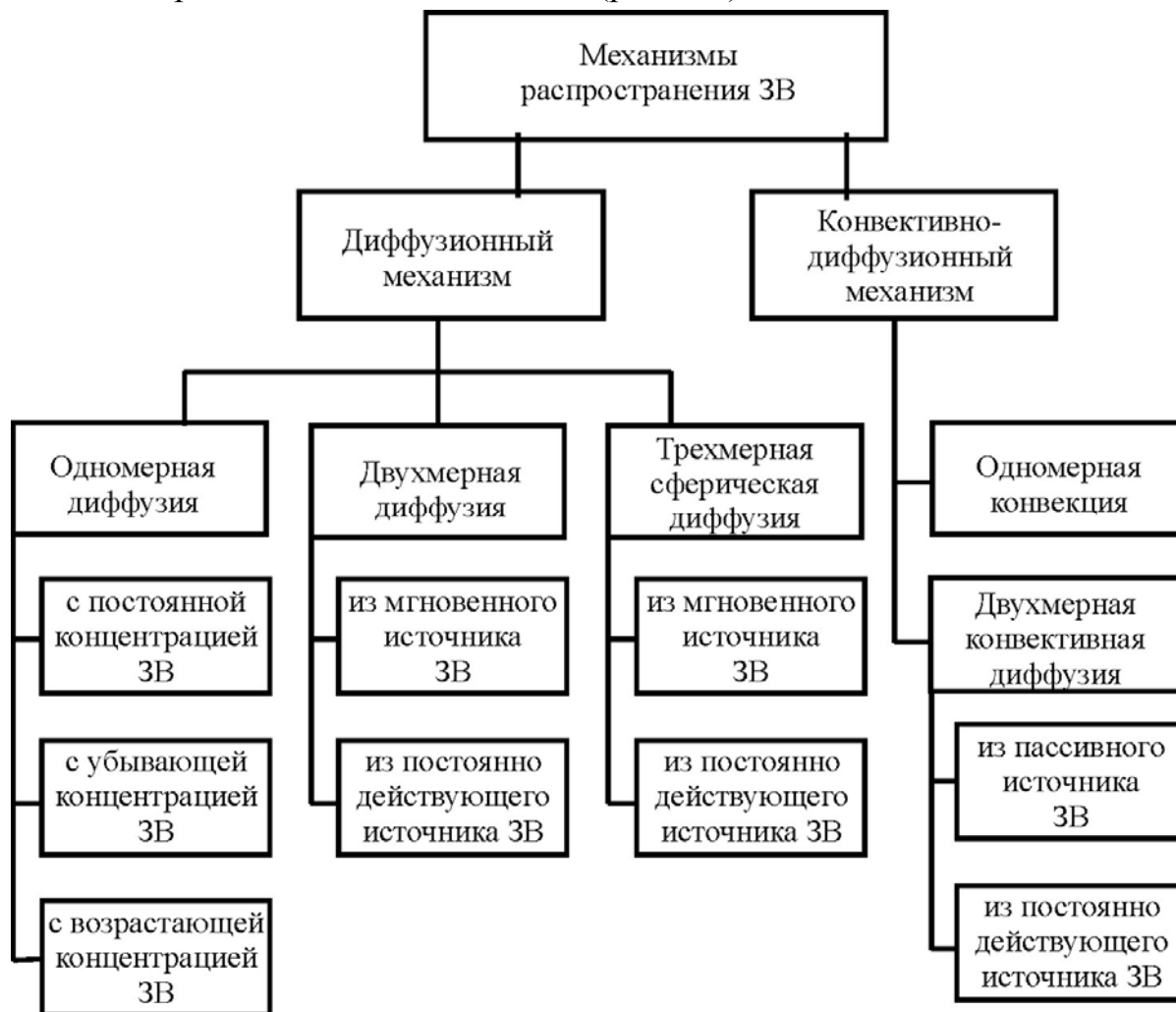


Рис. 1.1. Классификация процессов распространения примесей в водных объектах

Моделирование одномерных процессов применяется в случае, когда распространение примеси происходит в одном преобладающем направлении трехмерного пространства при попадании загрязняющего вещества в узкий канал, когда распределение примеси по ширине водоема можно определить как константу и, следовательно, координатой по ширине можно пренебречь. Такая ситуация реализуется при загрязнении узкого, длинного, однородного по ширине водного объекта [7, 49, 55]. Это может быть, например, канал, трубопровод, ручей, причем источник загрязнения находится в какой-либо точке (или множестве точек) створа водоема.

Техническая ситуация, соответствующая данной задаче, достаточно распространена, например, когда производится постоянный сброс ЗВ через некоторую «загрязняющую трубу» (например, сточные воды гальванических и других производств) в водоем, вытянутый по одной координате. Таким водным объектом может быть канализационный канал, перегородженный ручей и др.

Математическим описанием процесса загрязнения в обоих случаях будет уравнение диффузии в жидкой среде, отражающее второй закон Фика [5, 22, 78],

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1.1)$$

где $C(x, t)$ – концентрация ЗВ в точке с координатой x в момент времени t : $x \geq 0$, $0 \leq t \leq \tau$; D – коэффициент диффузии.

Начальные и граничные условия для уравнения диффузии (1.1) зависят от решаемой задачи и рассматриваются в разд. 3.

Представляет практический интерес задача распространения ЗВ в плоском пространстве, когда попадание ЗВ в водоем происходит на некотором участке границы водоема. Этот случай достаточно распространен, например, при сбросах ЗВ в обширный, неглубокий водный массив (пруд, озеро) со стоячей водой. В этом случае требуется моделирование процесса двумерной диффузии [4, 72, 103]. При этом будем считать, что ЗВ по глубине водоема распространяется равномерно и основной процесс диффузии происходит по длине и ширине водоема.

Эти предположения дают возможность рассматривать двумерное уравнение диффузии, заданное в некоторой области Ω [78]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right). \quad (1.2)$$

Практически важным является решение задачи, когда источник загрязнения находится в глубине водоема, например водохранилища, моря, большого озера, и распространение в однородной среде происходит симметрично во всех направлениях x , y , z . Для такой задачи требуется моделирование процесса сферической трехмерной диффузии [38, 72, 83].

Предположим, что в окружающей среде начальная концентрация равна нулю, то есть $C(r, 0) = 0$ при $r \neq 0$. Тогда уравнение пространственной диффузии будет иметь вид [78]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (1.3)$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ – радиус-вектор точки с координатами (x, y, z) ; C – концентрация ЗВ в точке с координатами (x, y, z) в момент времени t .

Представляется целесообразным рассматривать методы моделирования для двух случаев, когда распространение ЗВ поступает:

1) из мгновенного источника массой M , помещенного в некоторую точку с координатами (x', y', z') , – такая ситуация реализуется, когда в трехмерный, относительно равный во всех измерениях водоем (озеро, бассейн, резервуар) попадает ограниченный объем ЗВ;

2) из источника постоянной мощности, выделяющего в единицу времени некоторое количество вещества.

В основу математического моделирования рассмотренных процессов, происходящих в водоемах с неподвижной или слаботекущей водой, положен диффузионный механизм распространения ЗВ, однако для частичного учета конвективного переноса примеси в простейших случаях, когда это необходимо, можно вводить коэффициент турбулентной диффузии, который на несколько порядков больше коэффициента диффузии (определяется экспериментально), либо применять моделирование, учитывающее движение среды [23].

Задача *нестационарной конвективной диффузии* актуальна, в частности, при решении проблемы экологического мониторинга водохранилищ, рек, проточных водоемов и т.п.

Для моделирования конвективно-диффузионных процессов распространения примеси используется следующее уравнение [22]:

$$D \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] - \frac{\partial}{\partial x} (u v_1) - \frac{\partial}{\partial y} (u v_2) - \frac{\partial}{\partial z} (u v_3) = 0, \quad (1.4)$$

где $u = u(x, y, z)$ – концентрация загрязняющей примеси в единице объема;

$v(x, y, z)$ – вектор скорости потока.

Постановка краевой задачи будет зависеть от конкретных условий рассматриваемой ситуации.

Источниками загрязнения водоемов являются промышленные и коммунальные стоки, поверхностные стоки в период дождя или снеготаяния. Загрязнение возможно в результате следующих ситуаций:

- непосредственного разлива жидких ЗВ в водоём;
- разлива ЗВ на грунт с последующим смешиванием с грунтовыми водами и выносом в ручьи, реки, водные массивы;
- испарения и переноса паров с последующей их конденсацией над водной поверхностью и растворением;
- непосредственного смешивания газа с водой вследствие его растворимости;
- конденсации газа над поверхностью воды и его последующего растворения;
- конденсации газа с последующим образованием воздушно-капельной смеси;

– конденсации газа с образованием нерастворимой пленки на поверхности или в объеме воды;

– смешивания и растворения газа в атмосферной влаге (дождь, снег, туман) с последующим попаданием в водный массив или грунтовые воды.

При непосредственном разливе жидких ЗВ в водоём их дальнейшее распространение, направление и интенсивность зависят не только от скорости водного потока, но и от свойств загрязняющих веществ, и в первую очередь от их растворимости в воде, концентрации, консистенции, вязкости, коэффициента диффузии и др.

Математическое моделирование необходимо проводить для случаев, когда жидкое или газообразное загрязняющее вещество: 1) хорошо смешивается с водой; 2) нерастворимо и плохо смешивается с водой.

Постановка краевой задачи будет зависеть от конкретных условий рассматриваемой ситуации: от размерности потока (трех-, двух- или одномерная диффузия), а также от характера зависимости вектора скорости потока v от координаты точки движения. Очевидно, что в общем случае вектор v не является стационарным, так как скорость движения воды в реке или ручье непостоянна и зависит от глубины и створа потока, характера грунта и берегов и т.п.

Математический анализ решения уравнения (1.4) в общем случае показывает убывание концентрации растворенного вещества в зависимости от увеличения расстояния от места загрязнения в экспоненциальной форме. Реальная ситуация, соответствующая этому случаю, достаточно распространена и означает, например, поступление ЗВ через береговой участок реки, озера и т.д.

Для *одномерного случая*, когда течение жидкости и диффузия происходят в одном направлении (вдоль водоема) на некотором участке $x \in [0, L]$, уравнение (1.4) преобразуется к виду:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} - \frac{v_0}{D} \frac{du}{dx} = 0. \quad (1.5)$$

Если жидкое или газообразное загрязняющее вещество нерастворимо и плохо смешивается с водой, то в этом случае «пятно» загрязнителя, увлекаемое водным потоком, будет перемещаться или «расплываться» по поверхности или объему воды со скоростью, зависящей от физических характеристик загрязняющего вещества [22].

В первом приближении можно считать, что перемещение загрязняющего вещества будет происходить со скоростью движения водного потока. Очевидно, что скорость движения вещества не может превысить скорость потока воды, и, следовательно, приравняв эти скорости, исследуем максимальную скорость распространения ЗВ.

Возможен случай, когда вещество плохо смешивается с водой и образует двухфазную смесь пара или газа с жидкими частицами (влажный пар) [28].

Свойства текущей смеси зависят от дисперсности и концентрации. Так, при малой концентрации газа в жидкости мелкие пузырьки будут рассеяны в потоке, а при большой – поток движется в виде пены, где газовые включения разделены пленкой жидкости. Такие потоки возможны, например, вследствие конденсации ЗВ над поверхностью воды из-за разности температур.

Предположим, что примесь, конденсируясь над поверхностью водоема (ручья, реки, озера), движется вдоль него под действием ветра, т.е. под действием аэродинамического потока. При этом на каплю примеси действуют: сила сопротивления в однородном потоке; сила, вызванная градиентом давления; сила тяжести и архимедова сила. Однако, так как плотность жидкости много больше плотности газа, в первом приближении можно пренебречь всеми силами, кроме силы сопротивления.

Кроме того, будем считать, что капли жидкости малы, имеют сферическую форму, тогда силу сопротивления F в однородном потоке можно определить по закону Стокса [22]:

$$F = 6\pi\mu(u - w_k), \quad Re = (u - w_k) \cdot 2rp / \mu, \quad (1.6)$$

где u – скорость потока воздуха; w_k – скорость движения капли; r – радиус капли; μ – коэффициент динамической вязкости; ρ – плотность газа; Re – число Рейнольдса.

Полагая движение одномерным (например, вдоль реки), запишем уравнение движения капли под действием аэродинамической силы:

$$6\pi\mu r(u - w_k) = \frac{4\pi\rho_{ж} r^3}{3} \frac{dw_k}{dt}, \quad (1.7)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; $\frac{4\pi\rho_{ж} r^3}{3}$ – масса капли.

$$\text{Полагая } \tau = \frac{9\rho r^2}{\mu}, \text{ получим: } \tau \frac{dw}{dt} = u - w.$$

Если поток имеет постоянную скорость, то формулу для определения скорости движения w капли загрязняющей жидкости или газа можно записать в следующем виде [22]:

$$w = u - (u - w_0)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad w_0 = w(0), \quad \tau = \frac{9\rho r^2}{\mu}, \quad (1.8)$$

где w_0 – скорость движения капли в начальный момент времени; t – время.

Рассмотренные модели позволяют исследовать скорость движения воздушно-капельной смеси в зависимости от величин τ и w_0 и определить, на

каком расстоянии будет находиться воздушно-капельное облако через определенный промежуток времени.

Конвективный механизм распространения ЗВ характерен для случая, когда ЗВ будут поступать в течение некоторого времени, образуя равномерно движущийся поток [22]. Такая ситуация возможна при разрушении контейнера большой емкости с загрязнителем в зоне хранения. В этой ситуации ЗВ могут достичь непосредственно водоема. При этом в сухой период часть веществ задерживается на поверхности русла в результате его смачивания, а часть фильтруется в грунт с последующим попаданием в грунтовые воды.

Нестационарным задачам переноса вещества большое внимание уделяется в научных трудах И.А. Ермолаева [16], Э.М. Карташова [22], А.В. Лыкова [51] и др. [21, 57, 62].

В работах А.В. Игнатова [19] приводится прогнозное информационное моделирование динамики загрязнения в гидрологии на примере Ангаро-Байкальского бассейна.

Интенсивность попадания и перемешивания примесей в водных массивах зависит от климатических условий, рельефа, особенностей ландшафта, почвы местности и т.п.

Источниками загрязнения могут быть также объекты хранения и уничтожения химических веществ и пути их транспортировки в случаях возникновения внештатных ситуаций [12,65]. Вероятно, наиболее неблагоприятными являются летние месяцы, поскольку в этот период водоёмы имеют открытую водную поверхность, на которой происходит конденсация газообразных ЗВ. Кроме того, возможны дожди, при которых газы и воздушно-капельные смеси могут «захватываться» дождевыми каплями либо растворяться в них и поступать с дождевой водой в водоёмы. Вследствие этого возникает необходимость решения задач прогнозирования возможного распространения ЗВ по сухим водотокам и в проточных водоемах в зонах, примыкающих к источникам загрязняющих веществ, таких, как промышленные и коммунальные стоки, поверхностные стоки в период дождя или снеготаяния.

Описанные в данном разделе существующие экологические проблемы, связанные с возможными технологическими авариями и чрезвычайными ситуациями, и состояние разработанности методов математического моделирования таких ситуаций обуславливают необходимость дальнейшего развития математических методов моделирования и проведения вычислительных экспериментов в комплексных исследованиях экологического состояния водной среды.

Потребность систематизации возможных вариантов попадания загрязняющих веществ в водные объекты и контроля последующего их распространения обуславливает постановку задачи математического

моделирования и создания вычислительных алгоритмов и программных комплексов для мониторинга экологического состояния водной среды.

Анализ представленных в литературных источниках компьютерных программ для математического моделирования процессов распространения примесей в водных средах [8, 11, 66, 93] показал, что наиболее часто для математических вычислений применяются универсальные пакеты вычислительных процедур: MathCAD, Mathematica, Maple, MATLAB [64]. Также в качестве среды разработки для реализации вычислительных алгоритмов используются объектно-ориентированные языки программирования, такие, как структурный, императивный, кроссплатформенный язык Java.

Эффективным средством изображения и исследования различного рода водных систем являются графы, как мощный класс объектов, относящихся к графическим представлениям [7, 39]. Так, например, задачи определения максимальной концентрации и времени достижения максимальной и предельно допустимой концентраций в вершине графа, являющейся стоком, могут быть сведены к задаче поиска минимального маршрута, например по алгоритму Дейкстры, и задаче расчета максимального потока на сети, алгоритм решения которой реализуется в соответствии с теоремой Форда – Фалкерсона.

Для реализации графического интерфейса в комплексе программ целесообразно использовать построение ориентированного графа, упорядоченного по ребрам от истока к стоку и представляющего собой схематическое изображение исследуемой водной системы. Основу графического представления комплекса программ составляет редактор графов, позволяющий задавать вершины и ребра графа и проводить дальнейшие построения в зависимости от поставленной задачи. Чтобы задать ориентированный граф, необходимо ввести характеристики каждого ребра: тип используемой математической модели, название ребра, ширину водоема (для двумерных моделей), коэффициент диффузии и ширину слива и пр. Выходные данные одной модели должны служить входными параметрами для следующей используемой модели. Результаты расчетов удобно представлять в виде таблиц и двух-, трехмерных графиков.

При проведении исследований для математических вычислений использовались универсальные пакеты вычислительных процедур Mathcad, MatLAB, объектно-ориентированный язык программирования Java 6 и графическая среда разработки NetBeans IDE 7.0 для визуализации моделируемого объекта.

1.6. Обзор методов электрохимического анализа

Для определения остаточных концентраций ионов металлов в промышленных и сточных водах, а также контроля состава электролитов электрохимических производств удобно использовать вольтамперометрические

методы (ВАМ), такие, как вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, переменного-токовая вольтамперометрия, инверсионная и др.

Рассмотрим подробнее методы вольтамперометрии, применяемые при электрохимическом анализе.

Полярография

Полярография – это электрохимический метод анализа, который разработан Гейровским [95] и в основе которого лежит зависимость между потенциалом поляризуемого рабочего электрода и силой тока, протекающего через раствор.

В полярографическом методе используется капающий ртутный электрод, введенный в электрокапиллярные исследования Кучерой [106]. Обычно применяют капилляры с внутренним диаметром 0,04 – 0,08 мм. Если разность уровней между устьем капилляра и резервуаром с ртутью велика, то ртуть вытекает из капилляра в виде мелких капелек. Их масса меняется с изменением потенциала: она зависит от радиуса капилляра и сил поверхностного натяжения. Такой электрод помещают в исследуемый раствор и связывают электролитическим мостом с электродом сравнения. К обоим электродам прикладывают разность потенциалов и измеряют ток в образовавшейся электролитической цепи. На рис. 1.2 показана схема простой полярографической цепи. В полярографии капельный электрод обычно принимает отрицательный потенциал относительно электрода сравнения.

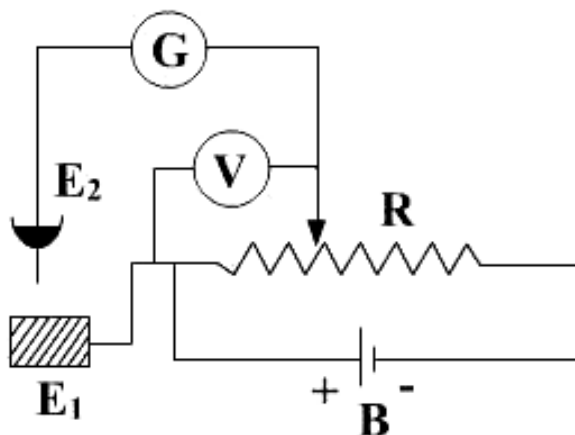


Рис. 1.2. Схема простой полярографической цепи:

B – источник напряжения; R – сопротивление; V – вольтметр;
 G – гальванометр; E_1 – электрод сравнения; E_2 – капельный электрод

Если вещество, присутствующее в растворе, способно восстанавливаться на капающем электроде, то при определенной разности потенциалов через цепь протекает электрический ток. На электроде сравнения одновременно происходит окисление эквивалентного количества другого

вещества (обычно материала, из которого изготовлен электрод сравнения, например ртути в случае каломельного электрода). Поскольку капельный электрод имеет небольшую площадь, а электрод сравнения – большую, то величина тока в данных условиях зависит от площади капельного электрода. Через цепь протекает ток небольшой силы. Поэтому он лишь незначительно влияет на соотношение концентраций веществ, которые образуют электрод сравнения. Этим, в частности, и объясняется постоянство потенциала этого электрода во время полярографического измерения.

Следует учесть, что в процессе электролиза в условиях полярографии при постоянном потенциале протекает непостоянный ток; он периодически изменяется во времени (мгновенный ток). В момент отрыва капли площадь электрода практически равна нулю (точнее, равна площади сечения капилляра). Затем площадь капли постепенно увеличивается, достигая максимальной величины непосредственно перед отрывом капли. На рис. 1.3 показана зависимость тока в полярографической цепи от времени t при постоянном потенциале; t_1 обозначает время жизни единичной капли. Сила тока зависит, в частности, и от времени жизни капли ртути, а также от скорости вытекания ртути из капилляра. Чем быстрее вытекает ртуть, тем больше средняя площадь капельного электрода.

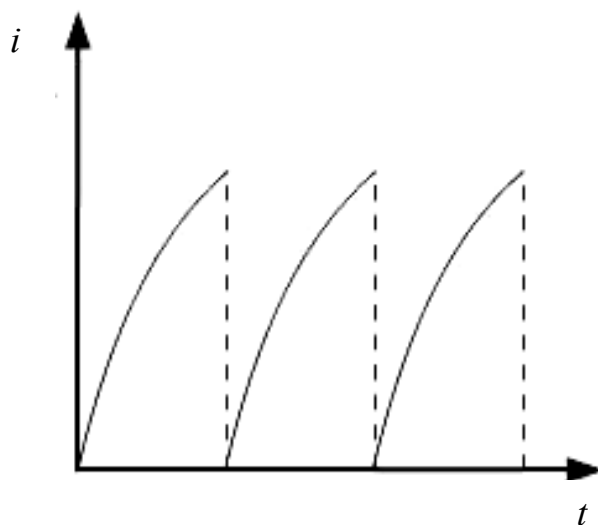


Рис. 1.3. Зависимость тока от времени для капающего ртутного электрода

Полярографическая кривая, выражающая зависимость тока от потенциала капельного электрода, напоминает по форме волну. Часто её называют полярографической волной. Такие кривые регистрируют автоматически с помощью полярографа.

Если в растворе присутствует еще другое вещество, которое может восстанавливаться в области потенциалов, достаточно отличающихся от потенциалов образования первой волны, то при соответствующем

потенциале наблюдается дальнейшее увеличение тока и формируется новая полярографическая волна, как показано на рис. 1.4.

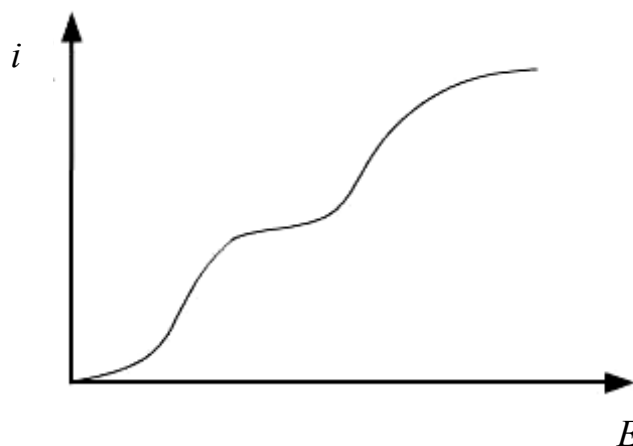


Рис. 1.4. Схема полярографических волн при наличии в растворе двух деполяризаторов

Высота полярографической волны обычно пропорциональна концентрации восстанавливающегося вещества. Благодаря этому полярография находит широкое применение в количественном анализе.

Предельный ток i_g описывается уравнением, выведенным Ильковичем [96]:

$$i_g = 607 \cdot n \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{2}} C^0,$$

где C^0 – концентрация деполяризатора в объеме раствора, моль/л;

D – коэффициент диффузии этого деполяризатора, см²/с;

n – число электронов, принимающих участие в элементарном процессе;

m – скорость вытекания ртути, г/с;

τ – время жизни ртутной капли, с.

В случае обратимых электродных процессов полярографические волны образуются при потенциалах, весьма близких к стандартным потенциалам исследуемых веществ. Поэтому полярография дает возможность и качественного анализа растворов.

Анализ полярограммы позволяет сделать вывод о том, какие ионы из числа определяемых и в каких концентрациях присутствуют в растворе. Нижний предел концентраций составляет 10^{-5} – 10^{-6} моль/л. К преимуществам полярографии следует отнести возможность определения ряда ионов, присутствующих в растворе, без их предварительного разделения и возможность осуществления практически неограниченного количества повторных измерений в одной и той же пробе.

Метод полярографии успешно используется для определения содержания в сточных водах тяжелых металлов, в том числе свинца, кадмия,

ртути, меди, цинка, кобальта, никеля, титана, хрома, марганца. Кроме металлов, полярографическим методом в сточных водах определяют ПАВ, ароматические углеводороды, нитраты.

Хроновольтамперометрия

Метод хроновольтамперометрии с линейно меняющимся потенциалом был введен в электрохимическую практику значительно позже, чем полярография, а первые работы по теории обратимого процесса были опубликованы Рендлсом [108] и Шевчиком [113]. В течение ряда лет этот метод не находил широкого применения. Лишь после введения в электроаналитическую практику висящих ртутных электродов наступил период его бурного развития [101,102,110].

В этом методе так же, как и в полярографии, регистрируют зависимость тока от потенциала индикаторного электрода, но регистрируемые зависимости, в отличие от полярографии, имеют форму пиков, как представлено на рис. 1.5.

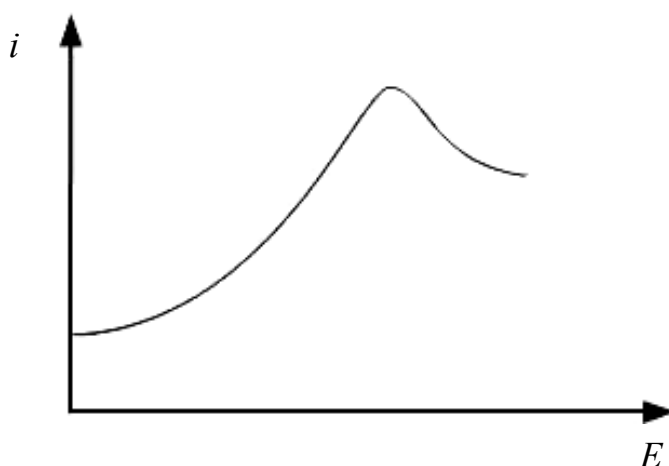


Рис. 1.5. Схема хроновольтамперометрической кривой

Во время измерений необходимо оберегать электролитический сосуд от сотрясений и вибраций, для того чтобы перенос веществ к поверхности электрода и их отвод осуществлялся только путем диффузии. В хроновольтамперометрии с потенциалом, линейно меняющимся во времени, используют аппаратуру, напоминающую полярографическую. Только вместо капающего ртутного электрода применяют микроэлектрод с постоянной, не изменяющейся во времени площадью. Обычно его используют для анализа окислительно-восстановительных систем, реагирующих с электродом в области положительных потенциалов. Чаще других применяют платиновые электроды различных форм, обычно в виде пластинок или цилиндрических проволочек, диффузионный перенос к таким электродам точно описан.

В последние годы подобные электроды часто использовали для исследования механизма окисления ряда органических соединений.

Можно изготавливать электроды и из других благородных металлов, таких, как золото или металлы группы платины. Широко используют в хроновольтамперометрии графитовые электроды.

Линейно изменяющееся во времени напряжение, которое прилагают к электродам, часто получают с помощью полярографа. Скорость развертки напряжения от 0,05 В/мин, которую получают с помощью большинства полярографов, является минимальной для хроновольтамперометрических исследований. При меньшей скорости возможны ошибочные результаты вследствие значительного влияния конвекции.

Поскольку полярографы позволяют получить обычно только минимальную скорость развертки для хроновольтамперометрии, то для достижения максимальной скорости необходимо использовать специальные генераторы напряжения. Эти генераторы производят напряжение, меняющееся во времени так, как показано на рис. 1.6.

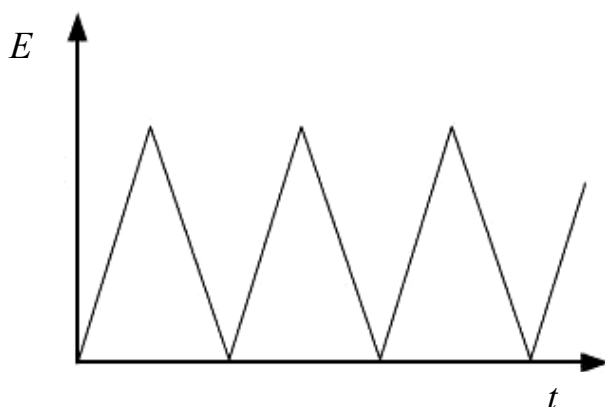


Рис. 1.6. Зависимость напряжения от времени в хроновольтамперометрии

С помощью таких генераторов можно изменять скорость развертки на сотни вольт в секунду, а также произвольно регулировать амплитуду напряжения, хотя обычно она не превышает 2 В. Можно также поляризовать индикаторный электрод циклически. Если потенциал индикаторного электрода постепенно смещается в сторону отрицательных значений, то при наличии в растворе наряду с основным электролитом вещества, способного к восстановлению, зависимость тока восстановления от потенциала имеет форму пика, как показано на рис. 1.5.

При изменении направления поляризации вещество, образовавшееся на поверхности электрода в процессе восстановления, может подвергнуться окислению. Если эта реакция протекает быстро, то окисление наблюдается при потенциалах образования пика восстановления.

Обсудим механизм образования таких кривых. При быстром электродном процессе в катодной части кривой процесс восстановления протекает

при потенциалах, близких к стандартному потенциалу присутствующего в растворе восстанавливающегося вещества. Начальная зависимость тока восстановления от потенциала электрода сходна с полярографической кривой исследуемого раствора. По мере увеличения отрицательного потенциала электрода появляются расхождения между полярографической кривой и хроновольтамперометрической. Перед достижением «плато» полярографической волны на хроновольтамперометрической кривой образуется пик тока. В момент его достижения поверхностная концентрация деполяризатора еще не уменьшается до нуля. Дальнейшая поляризация электрода в направлении отрицательных потенциалов приводит к уменьшению тока из-за обеднения приэлектродного пространства деполяризатором. Если восстановление протекает при небольших отрицательных потенциалах, а разложение основного электролита – при более отрицательных потенциалах, то уменьшение тока после пика значительно.

На практике в растворе часто присутствует и другое вещество, способное восстанавливаться при более отрицательных потенциалах, чем потенциал восстановления первого вещества. Кроме того, разность потенциалов восстановления исследуемого деполяризатора и катиона основного электролита может быть наибольшей. В подобных случаях ток после пика уменьшается лишь незначительно.

Теорию быстрых электродных процессов разработали Рендлс [108] и Шевчик [113]. Предложенное ими уравнение описывает величину тока пика i_p для быстрых электродных процессов.

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} A v^{\frac{1}{2}} C^0,$$

где v – скорость изменения поляризующего напряжения.

Из этого уравнения следует, что ток пика (i_p) зависит от концентрации деполяризатора в объеме раствора (C^0), коэффициента диффузии восстанавливаемого или окисляемого вещества (D), площади электрода (A) и числа электронов, принимающих участие в элементарном процессе (n). Кроме того, ток тем больше, чем больше скорость развертки (v). Это легко понять, так как чем быстрее меняется потенциал поляризации, тем тоньше диффузионный слой и тем больше градиенты концентрации. В полярографии объемной концентрации деполяризатора в растворе пропорционален предельный ток, а в хроновольтамперометрии – ток пика. Линейная зависимость этого тока от концентрации разряжающегося вещества позволяет широко использовать метод в количественном анализе.

Хронопотенциометрия

Между двумя рассмотренными выше методами – полярографией и хроновольтамперометрией – имеются существенные различия. Хотя ре-

гистрируемые токи пропорциональны концентрации деполяризатора в объеме раствора, все же в каждом случае они зависят и от собственного данному методу параметра, связанного со временем: времени жизни капли и скорости развертки. Однако в каждом из этих методов применяют сходные электрические цепи. В любом из них одинаково успешно можно использовать полярограф для приложения к электродам разности потенциалов и для измерений тока в цепи. Регистрируемые кривые представляют зависимость тока от потенциала электрода.

В данном разделе мы рассмотрим метод, в котором применяется другая электрическая цепь и регистрируются кривые зависимости потенциала электрода от времени при протекании через цепь тока постоянной силы. Такая кривая представлена на рис. 1.7.

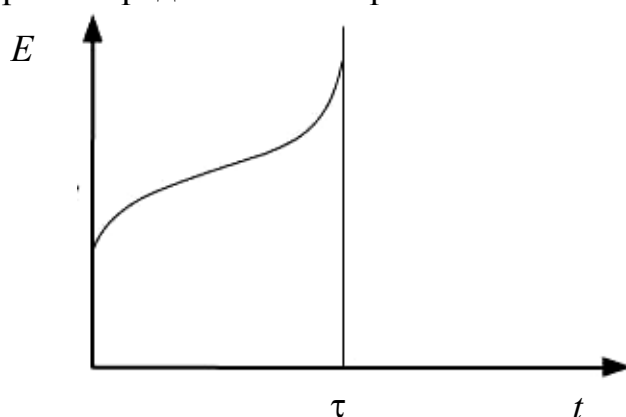


Рис. 1.7. Схема хронопотенциометрической кривой: τ – переходное время

Если раствор содержит вещество, способное восстанавливаться, то потенциал электрода перед началом электролиза положительнее потенциала восстановления, так как в системе практически отсутствует восстановленная форма. В момент замыкания электрической цепи начинает протекать постоянный ток и начинается процесс восстановления, если индикаторный электрод соединен с отрицательным полюсом источника тока. Поскольку концентрация формы имеет измеримую величину уже в момент начала электролиза (тем бóльшую, чем больше плотность тока в цепи), то потенциал индикаторного электрода резко меняется от положительного значения до потенциала, близкого к стандартному потенциалу E^0 исследуемого вещества. По мере прохождения электролиза концентрация восстановленной формы на поверхности электрода увеличивается, а концентрация окисленной формы уменьшается. В результате этих изменений потенциал индикаторного электрода постепенно смещается в сторону отрицательных значений. В случае обратимого электродного процесса смещение потенциала описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)}$$

Здесь E^0 обозначает стандартный потенциал исследуемого вещества, а $C_{Ox}(0,t)$ и $C_{Red}(0,t)$ – зависящие от времени концентрации окисленной и восстановленной форм на поверхности электрода; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Через некоторое время в результате электролиза концентрация окисленной формы приближается к нулю. Из уравнения Нернста следует, что в таком случае потенциал электрода должен достигать очень больших отрицательных значений. На практике потенциал электрода резко меняется и достигает потенциала основного электролита или другого вещества в растворе, способного восстанавливаться при более положительных потенциалах, чем потенциал разложения основного электролита.

Время, которое проходит от начала электролиза до скачка потенциала, вызываемого падением концентрации исследуемого вещества на поверхности электрода до нуля, мы называем переходным временем и обозначаем символом τ . Величина переходного времени зависит от применяемой плотности тока и концентрации электролизуемого вещества. Эти три параметра связаны между собой в уравнении, которое было известно под названием уравнения Санда¹:

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n F D^{\frac{1}{2}} C^0}{2i_0},$$

где i_0 – плотность тока, протекающего через цепь.

При выводе этого уравнения предполагалось, что диффузия является единственным способом переноса вещества к электроду; поэтому следует вести измерения с растворами, в которых концентрация основного электролита достаточно велика. Нужно также предохранять исследуемый раствор от вибраций, чтобы не нарушать условия диффузии.

Циклическая хромо伏тамперометрия

В процессах, которые рассматривались ранее, индикаторный электрод во время измерений поляризовался только в одном направлении. Потенциал менялся от начального значения в направлении положительных или отрицательных значений, но направление развертки потенциала поляризации во время опыта не менялось.

Однако можно, по крайней мере, в случае некоторых методов менять направление изменения потенциала, прикладываемого к индикаторному электроду или менять направление тока. В таком случае можно исследовать электродный процесс первичного продукта электролиза после изменения направления развертки.

¹ Маслий А.И., Поддубный Н.П. [Статья] // Электрохимия. – 1994. – Т. 30. № 7. – С. 897.

Нетрудно показать, какую пользу во многих случаях позволяют получать циклические методы. Эти методы дают возможность изучить электродное поведение таких веществ, приготовление которых в макромасштабах было бы затруднительным. Кроме того, при электродном изучении органических соединений исследование продукта первичной реакции во вторичном процессе очень часто позволяет определить механизм первичного электродного превращения. С помощью циклических методов можно также изучить кинетику химических процессов, которые протекают после переноса заряда в первичном электродном процессе.

В циклической хроновольтамперометрии индикаторный электрод поляризуется линейно меняющимся потенциалом. Зависимость потенциала от времени показана схематически на рис. 1.8.

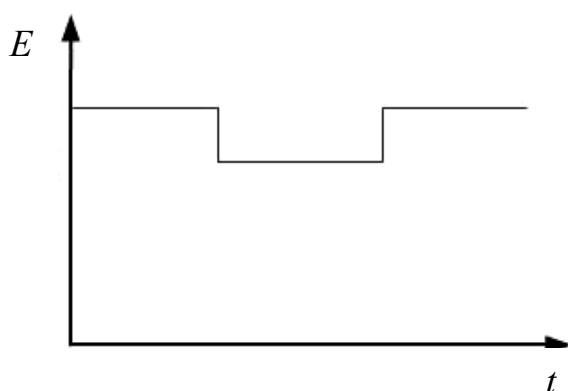


Рис. 1.8. Зависимость потенциала электрода от времени в циклической хроновольтамперометрии

Переход от одного цикла к многоциклической поляризации ведет к постепенному выравниванию градиентов концентраций во время очередных циклов при одних и тех же потенциалах. В свою очередь, это вызывает постепенное изменение формы анодных и катодных кривых. Приблизительно после 50 циклов изменение формы кривых замедляется, и в принципе достигается стационарное состояние.

Циклическая хронопотенциометрия

В последнее время приобрели большое значение хронопотенциометрия с изменением направлений тока [93,115], а также циклическая хронопотенциометрия [94]. В первом из этих методов меняют направление тока перед достижением переходного времени или в момент его достижения и измеряют переходное время электролиза продуктов первичной электродной реакции. В циклической хронопотенциометрии такие изменения направления тока повторяют многократно.

1.7. Физико-математические методы моделирования поляризационных процессов электровосстановления металлов

Суть метода вольтамперометрии состоит в использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации поляризационных кривых, которые отражают зависимость силы тока от приложенного напряжения. Различное методическое и приборное оформление систем вольтамперометрического контроля порождает многообразие методов математической обработки экспериментальной информации [11, 18, 31, 32, 36].

Использование вольтамперометрических методов для определения концентраций ионов металлов предполагает математическую обработку поляризационных (вольтамперных) кривых. Можно выделить два следующих способа этой задачи: с помощью регрессионного анализа и математическим моделированием процессов диффузионной и электрохимической кинетики [17, 23, 25, 30, 33].

Для реализации обоих методов можно использовать автоматизированную установку, состоящую из электрохимического датчика, сконструированного на основе электрода с периодическим обновлением его рабочей поверхности, блока программно-управляемого регулятора развертки потенциала и ЭВМ для обработки данных вольтамперометрических измерений [18, 36, 41]. Программное обеспечение установки позволяет в автоматическом режиме обновлять поверхность электрода, поляризовать его линейно изменяющимся потенциалом с заданными интервалом и скоростью развертки, регистрировать вольтамперные зависимости.

Первый метод предполагает проведение оперативной статистической обработки полученных результатов. При этом в качестве основной оперативно измеряемой величины, отражающей состояние электрохимической системы, выбирается значение максимума плотности тока на вольтамперной характеристике и соответствующее ему значение потенциала. Для построения регрессионных зависимостей функции отклика от факторов, в качестве которых выбраны определяемые концентрации, используются методы планирования факторного эксперимента, которые рассматриваются в работах А.П. Замятина [3, 18, 25, 41], В.И. Костина [29], приводятся авторами в работах [33, 35].

Однако при всех достоинствах методов планирования эксперимента можно выделить по крайней мере два момента, осложняющие реализацию такого подхода. Первый заключается в том, что при построении регрессионной модели не используются физико-математические представления об исследуемом процессе. В то же время существующая теория математического моделирования электрохимических процессов позволяет достаточно полно описать процессы, происходящие при вольтамперометрии. При этом и сами процессы, и их математические описания сложны и нелинейны, что говорит о слабых интер- и экстраполяционных свойствах

регрессионных уравнений первого и второго порядка, а также о целесообразности сочетания методов планирования эксперимента и методов математического моделирования.

Второе обстоятельство связано с необходимостью проведения большого числа экспериментальных исследований для построения значимых регрессионных соотношений. Кроме того, что это сама по себе трудоемкая задача, существует еще одно осложнение – в результирующих уравнениях возможна потеря точности, обусловленная как погрешностями эксперимента, так и погрешностями построения регрессионной модели для расчёта искомых концентраций и при решении обратной задачи по расчету концентраций.

Одним из способов решения вышеуказанных проблем может служить использование методов математического моделирования.

Математическое моделирование поляризационных процессов электровосстановления металлов приводит к обратной гранично-коэффициентной задаче.

1.8. Задачи определения концентраций ионов металлов в электролитах и промышленных стоках как обратные задачи математической физики

Задачи, решаемые в рамках уже построенной модели, А.Н. Тихонов предложил разделять на прямые и обратные [79].

К прямым относятся задачи типа «причины – следствия», когда из известных или заданных причин требуется отыскать следствия. Обобщенно запишем прямые задачи в символьной форме:

$$Ax \rightarrow y, \quad (1.9)$$

где $x \in X$ – известные исходные данные (знания); $y \in Y$ – решение задачи; $A \in \bar{A}$ – оператор (функция, функционал, алгоритм, метод), преобразующий x в y ; X, Y, \bar{A} – нормированные множества исходных данных, решений и операторов.

Имеется большой опыт аналитического и численного решения прямых задач, если они поставлены корректно по Адамару, т.е. для любого значения $x \in X$ решение $y \in Y$ существует и единственно, а главное – устойчиво относительно малых изменений x или A .

К обратным относятся задачи типа «следствия – причины», когда из известных или заданных следствий требуется отыскать причины. Они возникают, когда интересующие исследователя характеристики объекта недоступны для непосредственного наблюдения.

Обратные задачи могут иметь следующий вид [2,79]:

1. Заданы элемент y и оператор A , найти решение x .

2. Заданы элементы y и x , найти оператор A .
3. Задан элемент y , найти элемент x и оператор A .

Во всех этих обратных задачах присутствует известный элемент y , являющийся точным решением задачи (1.9). Но тогда известны x и A , и обратные задачи не имеют смысла. Следовательно, элемент y следует находить вне сферы математических задач, например по экспериментальным данным, полученным при исследовании физико-химических процессов. Но тогда будет известна только оценка y_3 неизвестного элемента y , причем погрешность $\|y_3 - y\|$ будет зависеть от условий эксперимента и соответствующих измерений. Т.е. для решения обратных задач важно иметь априорное представление об объекте изучения. Эффективность решения зависит как от качества и количества полученной из эксперимента информации, так и от способа её обработки [32, 79, 88, 104, 105].

Реальные задачи при этом принимают следующий вид [2]:

1. Заданы элемент y_3 и оператор A , найти решение $x \in X$.
2. Заданы элементы y_3 и x , найти оператор $A \in \bar{A}$.
3. Задан элемент y_3 , найти элемент $x \in X$ и оператор $A \in \bar{A}$.

Задачи 1–2 формально разрешимы, хотя при общих постановках, не учитывающих конкретные математические свойства элементов x , y и оператора A , условия существования, единственности и устойчивости решений мало изучены. В задаче 3 содержится два неизвестных; поэтому она может иметь много решений. Необходимо дополнительно задать ряд важных свойств x и A , а также характерные особенности y_3 , учет которых приводит задачу 3 к виду 1 или 2.

Термин «обратная задача» обычно используют и для сложных задач интерпретации, когда:

- ✓ одновременно и независимо друг от друга измеряется большое число параметров;
- ✓ число параметров неопределённо велико;
- ✓ исходные данные обладают большими размерностями (тысячи и десятки тысяч факторов и состояний объекта управления или наблюдения), для них неизвестен закон распределения, они являются неполными, неточными и зашумленными.

Принципиальной чертой этих задач является то, что они могут быть переопределены, то есть иметь противоречивые условия, недоопределены, то есть исходных данных не хватает для однозначного решения, и негрубы, то есть физически нереализуемы.

Обратные задачи относятся к классу некорректно поставленных задач. Напомним, что для корректно поставленных задач характерно выполнение трех условий:

- существование решения;
- единственность решения;

– устойчивость решения.

В обратных задачах часто нарушается условие устойчивости; поэтому процедура их решения должна предусматривать регуляризацию самих задач или процесса интегрирования для получения единственных и устойчивых решений.

Существующая практика решения обратных задач предусматривает постановку соответствующих им прямых задач с варьируемыми компонентами x или A , нахождение их решений $y(x)$ или $y(A)$ и построение сходящейся итерационной процедуры минимизации $\|y(x) - y_s\|$ или $\|y(A) - y_s\|$, где y_s – экспериментально полученное значение [2, 79].

Для моделирования электродных и диффузионных процессов при вольтамперометрии в простом электролите используются следующие уравнения [78]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad (1.10)$$

$$C(\delta, \tau) = C_0; \quad C(x, 0) = C_0; \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0, \tau) = \frac{i(\tau)}{zFD}; \quad (1.12)$$

$$i(\tau) = i_0 \left[\frac{C(0, \tau)}{C_0} e^{\frac{\alpha z F}{RT}(E(\tau) - E_0)} - e^{\frac{(\alpha-1)zF}{RT}(E(\tau) - E_0)} \right], \quad (1.13)$$

где $C(x, \tau)$ – концентрация исследуемого компонента в точке x ($0 \leq x \leq \delta$) диффузионного слоя $[0, \delta]$ в момент времени τ ; C_0 – концентрация исследуемого компонента в глубине раствора; $i(\tau)$ – плотность тока на электроде; D – коэффициент диффузии; α, z, F, R, T – константы; $E(\tau)$ – потенциал системы; E_0 – равновесный потенциал электрода.

Предположим, что известен хроновольтамперометрический режим $i(\tau) - E(\tau)$, тогда, зная все электрохимические константы, можно рассчитать значение $C(x, \tau)$. Задача заключается в том, чтобы по заданным электрохимическим параметрам и кривой «ток – потенциал» определить значение C_0 . Такая задача по определению C_0 и других неизвестных электрохимических параметров, а также граничных условий задачи представляет собой гранично-коэффициентную обратную задачу.

При проведении исследований для определения концентрации вещества в растворе применялся разработанный авторами численно-аналитический метод, основанный на численном интегрировании обратной гранично-коэффициентной задачи с использованием кусочно-линейной поляризационной кривой (см. разд. 3). Метод основан на известном из теории

ческой электрохимии положении о независимости диффузионных характеристик от поляризующего тока, что позволяет расщепить задачу на суперпозицию двух подзадач, в каждой из которых отдельно учитывается влияние диффузионных и токовых режимов на изменение концентрации веществ, принимающих участие в электродной реакции. Приводится доказательство единственности решения обратной задачи для однокомпонентной системы на основании метода от противного [34, 36, 41].

Разработанный математический метод моделирования позволил получить зависимости для определения остаточных концентраций растворов в электролитах в виде алгебраических формул, удобных для программирования и использования в аппаратных комплексах. Проведены расчеты. Показана хорошая работоспособность алгоритма на примере моделирования процессов в однокомпонентном электролите. Изложенный метод обобщен для моделирования *n*-компонентной системы путем разложения суммарной поляризационной кривой на парциальные составляющие.

Разработанный метод может быть использован для определения концентрации ионов тяжелых и цветных металлов в промышленных сточных водах гальванических производств, что вызывает серьезный экологический интерес. Анализ различных технологических схем показывает, что гальванотехника занимает одно из первых мест среди различных отраслей промышленности по загрязнению окружающей среды.

Источники загрязнения воды ионами тяжелых металлов в г. Пензе разнообразны. На очистные сооружения канализации г. Пензы [20] поступают сточные воды промышленных предприятий города, среди которых «Завод точных приборов», «Химмаш», «Электромеханика», «Светотехника», «Текстильмаш», «ЗиФ», «Автомедтехника», «Часовой завод», «Электроприбор», «Тяжпромарматура», «Водпром», «Кристалл-1», НИИВТ, «Автозапчасть», «Мелайн», «ВЭМ», «Радиозавод», «Арматурный завод» и т.д., имеющие гальваноцехи. Экологическая опасность гальванического производства определяется главным образом вредным воздействием сточных вод, содержащих компоненты технологических растворов, на поверхностные водоемы.

Гальваническое производство тесно связано с потреблением воды в качестве технологического сырья. Основным потребителем воды являются промывочные операции (до 90–95 %). Кроме того, в гальванике вода используется на ряд других технологических операций: приготовление технологических растворов, охлаждение оборудования и растворов, промывку оборудования и т.д. Именно промывные воды являются главным источником загрязнений, исходящих от гальванических производств. Основные металлы, используемые для покрытий, – это цинк, медь, никель, хром, олово и кадмий; около 25 % приходится на покрытие благородными металлами. Гальванические производства являются одними из наиболее реагентно- и водопотребляемых, причем степени полезного использования

тяжелых металлов здесь очень низки и составляют около 30–40 %. Основные потери тяжелых металлов приходятся на операции промывки изделий. В регионах с развитым гальваническим производством концентрация соединений цветных металлов в водоемах и почве превышает допустимые нормы в десятки и сотни раз. При этом основным источником экологической опасности являются промывные растворы и отработанные электролиты, с которыми теряется в несколько раз больше металлов, чем тратится на покрытия [18].

В связи с этим рассматриваемая проблема является не только экологической, но и проблемой ресурсосбережения.

Более 90 % стоков обезвреживается непосредственно на предприятиях, причем наиболее распространены реагентные методы обезвреживания гидроксидом кальция, бисульфитом или гипохлоритом натрия. Их использование для обработки общего стока приводит к образованию значительных объемов шламов и увеличению содержания солей в сточных водах. Потери реагентов и материалов при такой очистке больше, чем без нее. Реагентные методы, используемые для обезвреживания растворов на большинстве зарубежных и отечественных предприятий, даже при соблюдении оптимальных условий ведения процесса переводят в шламы не более 50–80 % тяжелых цветных металлов. Это обусловлено зависимостью растворимости гидроксидов этих металлов от рН раствора, наличия комплексообразователей и поверхностно-активных веществ. Обычно эти методы исключают возврат реагентов и воды в процесс и не решают проблему защиты окружающей среды от загрязнений.

Для снижения вредного воздействия представляется особенно перспективным применение локальных систем оборотного водоснабжения, предназначенных для очистки промывных вод, содержащих один вид иона тяжелого металла. Такие системы обеспечивают возврат в производство не только очищенной воды, но и дефицитных ценных компонентов. Преимущество локальных систем состоит также в том, что при их использовании глубина очистки определяется не предельно допустимыми концентрациями, а требованием качественной промывки изделий. В частности, промывная вода может содержать 10 – 20 мг/дм³ ионов Cu, Ni, Zn [20].

При создании локальных систем применяются реагентный, ионообменный, гиперфильтрационный, электрохимический и другие методы. Разработаны достаточно универсальные технологические схемы, причем доминирующим при создании локальных систем является метод ионного обмена.

Большие надежды в решении экологических проблем гальванотехники связывают с использованием электрофлотации, электрокоагуляции и «гальванокоагуляции». Они обеспечивают достаточно хорошую очистку растворов от ионов цветных металлов, масел, поверхностно-активных

веществ, токсичных анионных примесей и позволяют упростить общую схему очистки. К недостаткам таких методов относятся, например, следующие: содержание цветных металлов в очищаемом растворе не должно превышать примерно 50 мг/л; высок расход электроэнергии и металлов (железо, алюминий), а получаемые шламы требуют утилизации, как и при реагентном способе обезвреживания растворов [18].

Аналитические возможности метода вольтамперометрического анализа очень широки. Метод используют для определения неорганических и органических соединений различного состава. При анализе органических соединений встречаются определенные затруднения, связанные с тем, что сравнительно небольшая часть (примерно 10 %) органических соединений электрохимически активна, тем не менее использование предварительных химических реакций (например окисления, нитрования, бромирования) позволило разработать достаточное число методик вольтамперометрического определения органических веществ различных классов, высокомолекулярных соединений, ПАВ, фармацевтических препаратов.

Важность и сложность проблемы извлечения металлов из растворов гальванических производств, связанной с необходимостью регенерации ценных компонентов и воды, обуславливают развитие существующих и разработку новых методов определения концентрации ионов тяжелых и цветных металлов в промышленных сточных водах гальванических производств.

2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЕЩЕСТВА

Наличие различного методического и приборного оформления систем вольтамперометрического контроля для исследования поляризационных (вольтамперных) кривых, полученных в результате экспериментов, предполагает применение различных ВАМ для математического моделирования процессов диффузии и электроосаждения металлов [11, 18, 33]. В соответствии с подразд. 1.4, остановимся на двух методах: регрессионного анализа и физико-математического моделирования [34, 36, 41].

Для реализации метода статистической обработки кривых была использована автоматизированная установка, состоящая из электрохимического датчика, сконструированного на основе электрода с периодическим обновлением его рабочей поверхности, блока программно-управляемого регулятора развертки потенциала и ЭВМ для обработки данных вольтамперометрических измерений [3, 11, 19, 25]. Программное обеспечение установки позволяет в автоматическом режиме обновлять поверхность электрода, поляризовать его линейно изменяющимся потенциалом с заданным интервалом и скоростью развертки, регистрировать вольтамперные зависимости и проводить оперативную статистическую обработку полученных результатов.

Рассмотрим методы расчета концентрации ионов металла в гальванических растворах с помощью регрессионного анализа и физико-математического моделирования процессов диффузии на примере серно-кислого электролита цинкования [34, 36, 41].

2.1. Математическое моделирование экспериментально-статистическими методами

При исследовании сложных процессов или в случаях, когда информации о рассматриваемом процессе недостаточно, применяют экспериментально-статистические методы. Процесс при этом рассматривают как «черный ящик», который имитирует только поведенческие особенности системы. Принцип «черного ящика», предложенного Н. Винером, состоит в моделировании внешнего функционирования системы, абстрагируясь от внутреннего ее устройства, в отличие от аналитического подхода, при котором моделируется внутренняя структура системы.

Различают пассивный и активный эксперимент. *Пассивный* эксперимент является традиционным методом, когда ставится большая серия опытов с поочередным варьированием каждой из переменных [23].

Активный эксперимент ставится по заранее составленному плану (планирование эксперимента), при котором предусматривается одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, что позволяет установить взаимодействие параметров и сократить число опытов.

При обработке опытных данных используются методы регрессионного и корреляционного анализа.

Понятия *корреляции* и *регрессия* появились благодаря работам Ф. Гальтона и К. Пирсона. Корреляция – (лат. *correlatio* – соотношение, взаимосвязь) – статистический метод, позволяющий определить, существует ли зависимость между переменными и насколько она сильна.

Регрессия – (лат. *regressio* – движение назад) – статистический метод, который используется для описания характера связи между переменными (положительная или отрицательная, линейная или нелинейная зависимость).

Зависимость (связь), при которой каждому значению одной переменной соответствует множество значений (условное распределение) другой переменной, называется статистической (стохастической, вероятностной). Возникновение понятия статистической зависимости обуславливается тем, что зависимая переменная подвержена влиянию ряда неконтролируемых факторов и тем, что измерение значений переменных сопровождается некоторыми случайными ошибками.

Математические методы анализа этих зависимостей носят название *регрессионных*.

Регрессионный анализ – метод моделирования измеряемых данных и исследования их свойств, основная цель которого состоит в определении связи между некоторой характеристикой y наблюдаемого объекта (явления или процесса) и величинами x_1, x_2, \dots, x_k , которые обуславливают, объясняют изменения y .

Математическая модель при использовании методов регрессионного и корреляционного анализа представляет собой функцию отклика φ , связывающую величину y – параметр оптимизации (*отклик, сигнал*), характеризующий результаты эксперимента, – с переменными параметрами x_1, x_2, \dots, x_k (объясняющими переменными – *факторами, предикторами, регрессорами*), которыми варьируют при проведении опытов:

$$y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon.$$

Здесь φ – функция отклика; x_1, x_2, \dots, x_k – факторы (неслучайные независимые переменные); y – результирующий признак (отклик, случайная зависимая переменная); ε – случайная переменная, характеризующая отклонение факторов x_1, x_2, \dots, x_k от линии регрессии (остаточная переменная).

Установление формы зависимости, подбор модели (уравнения) регрессии и оценка ее параметров являются задачами регрессионного анализа.

Уравнение регрессии записывается в виде:

$$y_x = \varphi(x, b_0, b_1, \dots, b_n),$$

где x – значения фактора; b_1, \dots, b_n – коэффициенты регрессии. Таким образом, задача регрессионного анализа состоит в определении функции регрессии и ее параметров и последующего статистического исследования уравнения.

В зависимости от типа выбранного уравнения различают *линейную* и *нелинейную* регрессию (квадратичная, экспоненциальная, логарифмическая и т.д.). В зависимости от числа взаимосвязанных признаков различают *парную* и *множественную* регрессию. Если исследуется связь между двумя признаками (результативным и факторным), то регрессия называется парной, если между тремя и более признаками – множественной (многофакторной) регрессией.

Решение задачи регрессионного анализа целесообразно разбить на несколько этапов:

- предварительная обработка данных;
- выбор вида уравнений регрессии;
- вычисление коэффициентов уравнения регрессии;
- проверка адекватности построенной функции результатам наблюдений.

На первом этапе регрессионного анализа данные наблюдений или эксперимента представляют графически.

Координатное пространство с координатами x_1, x_2, \dots, x_k принято называть *факторным пространством*, а график функции отклика в факторном пространстве – *поверхностью отклика*.

Каждый фактор в опыте может принимать одно или несколько значений, называемых *уровнями*.

Методы планирования экспериментов позволяют свести к минимуму число необходимых опытов и одновременно выявить оптимальное значение искомой функции. Планирование эксперимента – это выбор плана эксперимента, удовлетворяющего заданным требованиям, совокупность действий, направленных на разработку стратегии экспериментирования (от получения априорной информации до получения работоспособной математической модели или определения оптимальных условий). Это целенаправленное управление экспериментом, реализуемое в условиях неполного знания механизма изучаемого процесса или явления.

Целью планирования эксперимента является нахождение таких условий проведения опытов, при которых удастся получить надежную и достоверную информацию об объекте в удобной форме с наименьшими затратами труда и времени при соблюдении требований к точности результатов.

В полном факторном эксперименте (ПФЭ) каждая из входных переменных варьируется на двух уровнях. Общее число экспериментов составляет $N = 2^n$, где n – число входных переменных.

Первой, исходной серии опытов предшествует выбор факторного пространства. Установление области проводится с тщательным анализом априорной информации об изменении параметра оптимизации. Выбор области осуществляется в два этапа: 1) определяется нулевой основной уровень – точка $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_k^0)$ в факторном пространстве; 2) выбираются h_i – интервалы варьирования факторов $x_i^\pm = x_i^0 \pm h_i$, где «+», «-», «0» – индексы для верхних, нижних и средних (основных) уровней факторов.

Далее для упрощения записи условий эксперимента и обработки экспериментальных данных производится переход от натуральных значений факторов к кодированным:

$$\tilde{x}_i = \frac{x_i - x_i^0}{h_i}.$$

Составляются таблицы – матрицы планирования эксперимента, где строки соответствуют различным опытам, а столбцы – значениям факторов.

Методы планирования эксперимента заложены в специализированные пакеты прикладных программ, такие как StatGraphics, Statistica, SPSS, SYSTAT и др.

2.2. Математическое моделирование на основе регрессионных методов

Известно, что одним из широко применяемых электролитов цинкования является серноокислый электролит цинкования следующего состава [3, 25, 36]:

– серноокислый цинк	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	225 г/л
– тиомочевина	$CS(NH_2)_2$	2,5 г/л
– серноокислый алюминий	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30 г/л
– серноокислый натрий	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	75 г/л
– рН раствора		4,0

Для определения концентрации цинка выбран метод инверсионной вольтамперометрии с использованием серебряного электрода в качестве рабочего.

Суть метода заключается в следующем: на рабочий электрод после обновления его поверхности подавался отрицательный потенциал, больший по величине, чем равновесный потенциал цинка. При этом потенциале электрод выдерживался в течение заданного промежутка времени, в

результате чего на поверхности серебра осаждалось некоторое количество цинка, которое при заданных величинах потенциала φ и времени осаждения τ функционально связано с составом раствора и, в частности, с концентрацией цинка. Затем на электрод подавался положительный потенциал с заданной скоростью, и регистрировалась зависимость величины тока от времени. Характерный вид такой зависимости представлен на рис. 2.1. После этого осуществлялся поиск максимума величины тока, который в соответствии с теорией инверсионной вольтамперометрии отражает количество металла, выделившегося на электроде при катодном накоплении, а следовательно, и концентрацию ионов цинка в растворе.

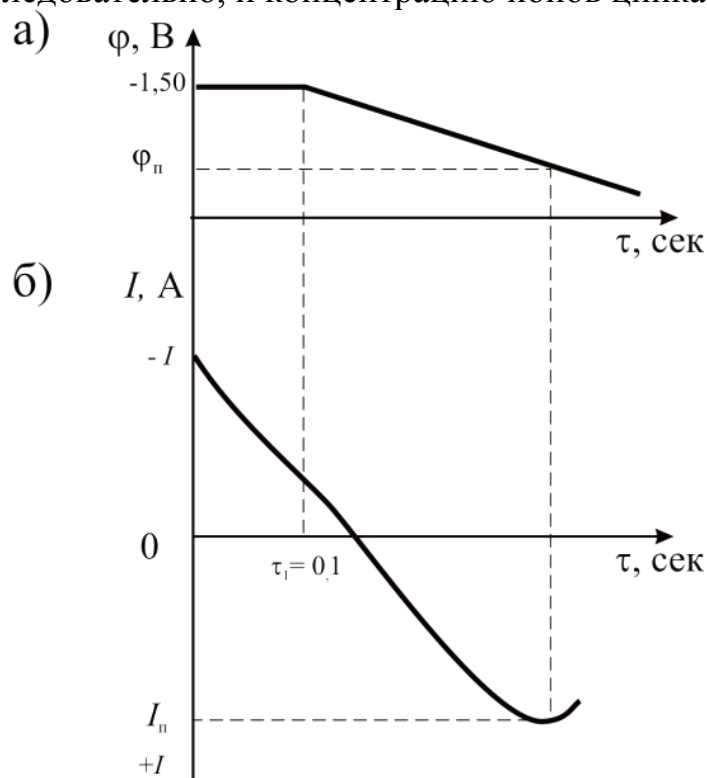


Рис. 2.1. Зависимости от времени:

а – налагаемого потенциала $\varphi = f(\tau)$; б – измеряемого тока $I = f(\tau)$

Проведены исследования¹, устанавливающие влияние возможных колебаний концентраций компонентов раствора (Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, тиомочевина) и некоторых характеристик (pH , t°) на вид вольтамперометрической кривой. Исследования показали, что возможно определение цинка в сернокислом электролите с помощью метода прямой вольтамперометрии. Для этого необходимо фиксировать величину максимального тока в заданном интервале потенциалов при увеличении значения потенциала рабочего электрода в отрицательную сторону.

¹ Непосредственные электрохимические измерения и экспериментальные исследования выполнены научным сотрудником Института химии твердого тела и механохимии СО РАН к.т.н., с.н.с. А.П. Замятиним

Проведенные измерения в сернокислых электролитах цинкования позволили выбрать наиболее подходящий режим катодной поляризации рабочего электрода (табл. 2.1).

Т а б л и ц а 2 . 1

Режим катодной поляризации рабочего электрода

Параметры эксперимента	Значения параметров
Начальный потенциал поляризации рабочего электрода (с которого начинают развертку потенциала)	– 500 мВ
Время выдержки при начальном потенциале	20 мс
Потенциал, с которого начинают поиск максимума тока	– 700 мВ
Потенциал окончания поиска максимума тока	– 1550 мВ
Скорость развертки	– 500 мВ/с

Измерения тока проводились по 3-электродной схеме:

- рабочий электрод – медная проволочка;
- вспомогательный электрод – медная пластинка или спираль;
- электрод сравнения – каломельный.

С целью выяснения возможности использования метода прямой хроновольтамперометрии для измерений в заводских электролитах, были исследованы растворы, близкие к промышленным, с рН в пределах 2,0–2,55. Пика на поляризационной кривой не наблюдалось. Был замечен лишь слабый перегиб на кривой в области потенциалов ~ 800 мВ (рис. 2.2, а).

Увеличение рН растворов щелочью NaOH до 3,5 и 4,0 показало, что поляризационная картина не изменилась.

Был приготовлен модельный раствор, по составу находящийся в пределах возможных колебаний концентраций компонентов заводских электролитов. Раствор содержал: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 275 грамм/л; $K Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – 120 грамм/л; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 130 грамм/л; декстрин – 10 грамм/л. Раствор составили по заводской методике приготовления электролитов. Декстрин приготовили по методике, предлагаемой В.И. Лайнером и Н.Т. Кудрявцевым [25].

В результате измерений получена поляризационная кривая, имеющая хорошо выраженный максимум при потенциале электрода – 740 мВ (рис. 2.3).

По заводской методике свежий раствор должен быть проработан постоянным током. Вид поляризационной кривой после проработки приготовленного модельного раствора в течение часа при плотности тока 1 А/дм^2 не изменился.

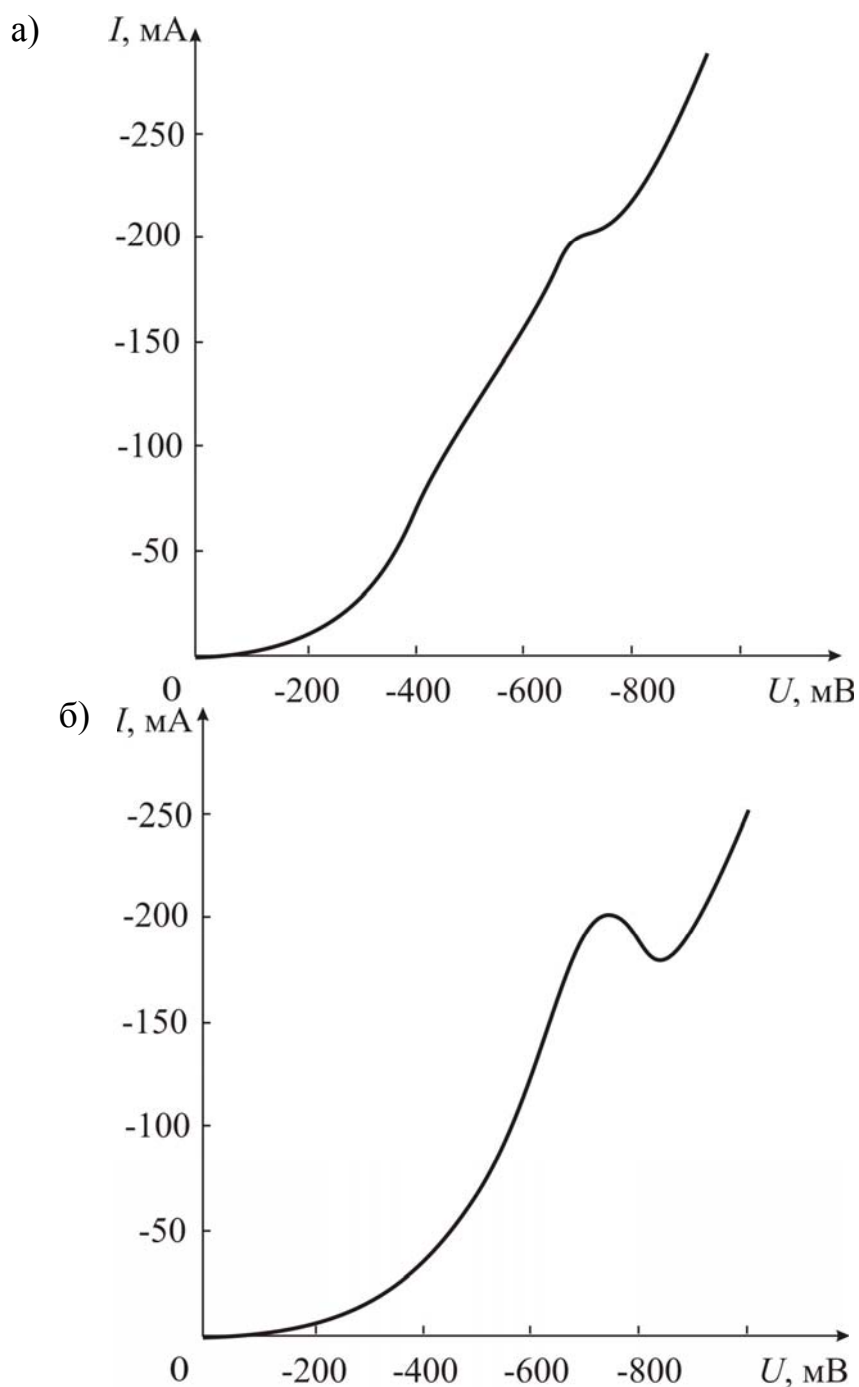


Рис. 2.2. Катодная поляризационная кривая в модельных электролитах цинкования, приготовленных различными способами (а, б)

Для получения математических зависимостей пиковых значений токов на катодной и анодной поляризационных кривых, снятых в сернокислом электролите цинкования, от концентрации компонентов электролита и температуры растворов, проведен полный факторный эксперимент. Измерения выполнялись в электролите, содержащем: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; тиомочевину. Условия проведения эксперимента были такими же, как при снятии катодных поляризационных

кривых в растворах с декстрином и анодных поляризационных кривых – в растворах без $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Поляризационные кривые снимались на медном электроде с обновляемой поверхностью типа АФ-2. Вид катодной поляризационной кривой представлен на рис. 2.2, б.

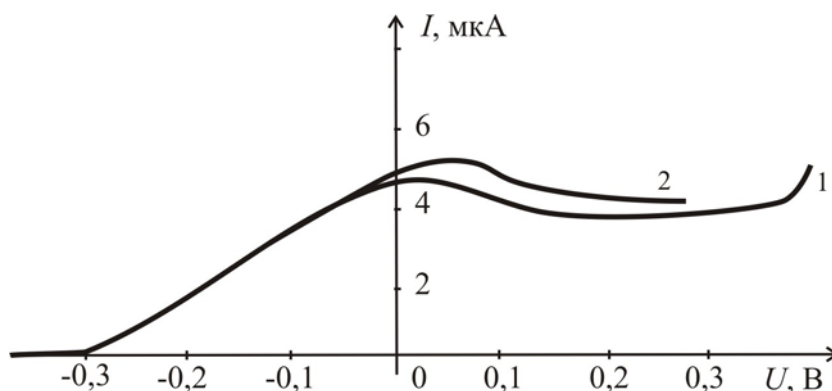


Рис. 2.3. Анодные поляризационные кривые:
1 – при содержании ZnSO_4 в растворе 1,68 и 50,49 моль/(л·10²) (кривые полностью совпали); 2 – при полном отсутствии ZnSO_4

Целевыми функциями для проведения регрессионного анализа являются экстремальные точки на катодных и анодных поляризационных кривых. Предварительные исследования позволили сделать вывод о том, что изменения концентрации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2SO_4 в растворе не влияют на максимум величины тока на катодной кривой; поэтому их значения в модель не включались. Математическую модель, описывающую зависимость максимума величины тока катодной поляризационной кривой от концентрации компонентов раствора и температуры, можно представить в виде:

$$I_{\text{макс}}^{\text{кат}} = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_3, \quad (2.1)$$

где x_1 – температура раствора;
 x_2 – концентрация $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
 x_3 – концентрация ТМ;

B_0, B_1, B_2, B_3 – коэффициенты уравнения регрессии.

Анодные поляризационные кривые, снятые при различном содержании ZnSO_4 в растворе, представлены на рис. 2.3.

Состав растворов следующий: NaSO_4 – 1 моль, ТМ – $9 \cdot 10^{-2}$ молей, содержание ZnSO_4 изменялось от $1,68 \cdot 10^{-2}$ до $50,49 \cdot 10^{-2}$ молей.

Проведенные исследования [19] позволили предположить, что математическая модель для максимальной величины тока на анодной поляризационной кривой будет иметь вид:

$$I_{\text{макс}}^{\text{ан}} = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_3 + B_{13}x_1x_3 + B_{23}x_2x_3, \quad (2.2)$$

где B_{13}, B_{23} – коэффициенты парных взаимодействий факторов;
 x_1, x_2, x_3 – факторы, влияющие на целевую функцию $I_{\text{макс}}$:

x_1 – температура раствора;

x_2, x_3 – концентрация $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и ТМ соответственно.

Верхние, средние (основные) и нижние уровни факторов индексировались, соответственно, как «+», «0» и «-». Распределение факторов по уравнениям и диапазоны варьирования представлены в табл. 2.2.

Т а б л и ц а 2 . 2

Уровни факторов полного факторного эксперимента

Уровень	Факторы		
	x_1	x_2	x_3
Основной (0)	25	250	3,5
Верхний (+)	30	300	5,0
Нижний (-)	20	200	2,0

Кодированные значения i -го фактора рассчитывались по уравнению

$$\tilde{x}_i = \frac{x_i - x_{i0}}{h_i}, \quad (2.3)$$

где x_i – текущее значение i -го фактора;

x_{i0} – основной уровень этого фактора;

h_i – интервал варьирования (величина, на которую отличаются верхний и нижний факторы от основного).

Для определения коэффициентов уравнений (2.1) и (2.2) целесообразно проведение полного факторного эксперимента типа 3^3 . Матрица планирования эксперимента, результаты опытов и расчетов приведены в табл. 2.3.

После проведения эксперимента и расчета коэффициентов уравнений получены следующие уравнения регрессии:

Для катодной поляризационной кривой

$$I_{\text{макс}}^{\text{кат}} = 1981,300 + 114,390\tilde{x}_1 + 304,060\tilde{x}_2 + 35,611\tilde{x}_3, \quad (2.4)$$

среднеквадратичное отклонение – 51,945.

Для анодной поляризационной кривой

$$I_{\text{макс}}^{\text{ан}} = 28,0830 + 2,2230\tilde{x}_1 + 0,3089\tilde{x}_2 + 9,4460\tilde{x}_3 - 0,7680\tilde{x}_1\tilde{x}_3 + 0,0325\tilde{x}_2\tilde{x}_3, \quad (2.5)$$

среднеквадратичное отклонение – 1,1765.

Коэффициенты парных взаимодействий $B_{23} = -0,7680$ и $B_{13} = 0,0325$ – не значимы; поэтому можно принять следующую модель:

$$I_{\text{макс}}^{\text{ан}} = 28,0830 + 2,2230\tilde{x}_1 + 0,3089\tilde{x}_2 + 9,4460\tilde{x}_3. \quad (2.6)$$

Таблица 2.3

Матрица планирования эксперимента, результаты опытов и расчетов

Номер опыта	°C x_1	ZnSO ₄ ·7H ₂ O x_2	ТМ x_3	Катодная поляризация		Анодная поляризация	
				$I_{\text{макс}}^{\text{кат}}$ экспериментальное	$I_{\text{макс}}^{\text{кат}}$ расчетное	$I_{\text{макс}}^{\text{кат}}$ экспериментальное	$I_{\text{макс}}^{\text{кат}}$ расчетное
1	–	+	+	2220,0	2206,5	35,900	34,814
2	–	–	+	1650,0	1598,4	36,760	35,733
3	–	+	–	2099,0	2135,3	18,600	17,524
4	–	–	–	1600,0	1527,2	16,000	15,369
5	–	0	0	1808,0	1866,9	24,090	25,860
6	–	+	0	2160,0	2170,9	25,950	26,169
7	–	–	0	1549,0	1562,8	24,200	25,551
8	–	0	+	1935,0	1902,5	34,760	35,274
9	–	0	–	1847,0	1831,3	16,670	16,447
10	0	+	+	2360,0	2320,9	38,140	37,070
11	0	–	+	1710,0	1712,8	39,060	37,989
12	0	+	–	2235,0	2249,7	20,000	19,714
13	0	–	–	1668,0	1641,6	16,600	17,650
14	0	0	0	1910,0	1981,3	26,600	28,083
15	0	+	0	2201,0	2285,3	28,640	28,392
16	0	–	0	1597,0	1677,2	27,800	27,774
17	0	0	+	2053,0	2016,9	36,140	37,529
18	0	0	–	1965,0	1945,8	19,400	18,637
19	+	+	+	2515,0	2435,3	40,300	39,325
20	+	–	+	1800,0	1827,2	41,140	40,244
21	+	+	–	2426,0	2364,1	20,800	21,904
22	+	–	–	1813,0	1756,0	20,200	19,750
23	+	0	0	2068,0	2095,6	31,600	30,306
24	+	+	0	2355,0	2399,7	29,500	30,615
25	+	–	0	1711,0	1791,6	30,500	29,997
26	+	0	+	2145,0	2131,3	37,500	39,784
27	+	0	–	2094,0	2060,0	21,400	20,827

Максимальная относительная ошибка определения $I_{\text{макс}}^{\text{кат}}$ и $I_{\text{макс}}^{\text{ан}}$ по уравнениям (2.4) и (2.6) не превышала 5%, что является вполне удовлетворительным.

По уравнениям (2.4) и (2.6) можно определить концентрации ZnSO₄·7H₂O и тиомочевины в растворе измерением максимальных величин токов на катодной и анодной поляризационных кривых при известной температуре раствора.

Пример расчета концентраций в системе Mathcad приводится на рис. 2.4.

В результате расчета получаем концентрацию, равную 275,75 г/л, что практически совпадает с экспериментальным значением (275 г/л) [34, 36, 41].

$x1 := 0 \quad x2 := 0 \quad x3 := 0$ Given $1981.3 + 114.39 \cdot x1 + 304.06x2 + 35.611 \cdot x3 = 2205$ $28.083 + 2.223x1 + 0.3089x2 + 9.44x3 = 46$ $\text{Find}(x2, x3) = \begin{pmatrix} 0.515 \\ 1.881 \end{pmatrix}$ $x := 0$ Given $\frac{x - 250}{50} = 0.515$ $\text{Find}(x) = 275.75$
--

Рис. 2.4. Расчет в системе MathCAD концентрации $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в растворе по поляризационным кривым

2.3. Математическое моделирование физико-химических закономерностей процессов вольтамперометрии

2.3.1. Общая характеристика задачи

Электродные и диффузионные процессы при вольтамперометрии в поликомпонентном электролите, содержащем n электроактивных веществ, можно с определенной степенью точности описать следующими уравнениями диффузии с соответствующими начальными и граничными условиями [5, 31, 78]:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}; \quad (2.7)$$

$$C_j(x, 0) = C_{j_0}; \quad C_j(\delta_j, \tau) = C_{j_0} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial x}(0, \tau) = \frac{i_j(\tau)}{Z_j F D_j}; \quad j = 1, \dots, n; \quad (2.9)$$

$$i_j(\tau) = i_{j_0} \left(\frac{1}{C_{j_0}} \cdot C_j(0, \tau) \cdot e^{\frac{\alpha_j Z_j F}{RT}(E(\tau) - E_{j_0})} - e^{\frac{(\alpha_j - 1) Z_j F}{RT}(E(\tau) - E_{j_0})} \right); \quad (2.10)$$

$$i(\tau) = \sum_{j=1}^n i_j(\tau). \quad (2.11)$$

Здесь $C_j(x, \tau)$ – концентрация j -го электроактивного компонента в точке x ($0 \leq x \leq \delta$) диффузионного слоя $[0, \delta_j]$ в момент времени τ ;

C_{j0} – концентрация j -го компонента в глубине раствора;

$E(\tau)$ – потенциал системы;

E_{j0} – равновесные потенциалы электродных реакций;

i_{j0} – плотности токов обмена в растворе;

$i_j(\tau)$ – парциальные плотности токов на электроде;

α_j – коэффициенты переноса;

Z_j – валентности разряжающихся ионов в растворе;

D_j – коэффициенты диффузии;

F – число Фарадея;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура процесса.

Будем считать, что теоретическая зависимость при хроновольтамперометрии в координатах $(E(\tau), i(\tau))$ описывается уравнением (2.10). Тогда, зная все электрохимические константы, можно рассчитать массоперенос. Задача заключается в том, чтобы по заданным электрохимическим параметрам и кривой «ток – потенциал» рассчитать C_{j0} – концентрацию j -го электроактивного компонента в растворе [31]. Такая задача является обратной задачей математической физики.

Известно, что обратные задачи представляют собой классический пример некорректно поставленных задач. Специфика обратной задачи состоит в том, что её постановку нельзя воспроизвести в реальном эксперименте и в этом смысле она не соответствует физически реализуемым событиям, что позволяет говорить о физической некорректности задачи. Естественно, что при математической формализации проявляется математическая некорректность, чаще всего неустойчивость решения обратной задачи [79, 88, 94, 98].

Обычно первоначальная цель при рассмотрении обратной задачи – доказательство единственности её решения. В данном случае вопрос единственности решения обратной задачи вольтамперометрии чрезвычайно важен не только для теории, но и для практики оперативного определения концентраций. Если вопрос единственности не решен, то любое математическое моделирование, в том числе и регрессионное, может привести к моделям, применимость которых либо существенно ограничена, либо вообще невозможна.

Таким образом, специфика обратной задачи приводит к трудностям разработки методов и алгоритмов, дающих достоверные результаты, которые тем не менее при строгом соблюдении требований теории вполне преодолимы [34, 36, 41].

2.3.2. Обоснование единственности решения обратной задачи

Приведем обоснование единственности решения обратной задачи по определению величины C_0 (предполагается, что в системе присутствует один компонент) [34, 36, 41]. Положим, что существует два решения C_0' и C_0'' , не равные между собой. Обозначим $\Delta C = C' - C''$, где C' и C'' – соответственно решения задачи (2.7)–(2.11) для C_0' и C_0'' . Тогда относительно разности концентраций можно сформулировать следующую задачу:

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2}; \quad (2.12)$$

$$\Delta C(\delta, \tau) = C_0' - C_0''; \quad (2.13)$$

$$\Delta C(x, 0) = C_0' - C_0''; \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial x}(0, \tau) = 0. \quad (2.15)$$

Введем в рассмотрение функцию

$$J(\tau) = \frac{1}{2} \int_0^\delta (\Delta C(x, \tau))^2 dx. \quad (2.16)$$

Заметим, что $J(\tau) \geq 0$ при всех τ .

Рассмотрим цепочку равенств:

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{d\tau} &= \int_0^\delta \Delta C \frac{\partial \Delta C}{\partial \tau} dx = \int_0^\delta \Delta C \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} dx = \int_0^\delta \Delta C d \frac{\partial \Delta C}{\partial x} = \\ &= \Delta C \frac{\partial \Delta C}{\partial x} \Big|_0^\delta - \int_0^\delta \frac{\partial \Delta C}{\partial x} d \frac{\partial \Delta C}{\partial x} = \Delta C \frac{\partial \Delta C}{\partial x} \Big|_0^\delta - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial x} \right)^2 \Big|_0^\delta. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Здесь использовано общепринятое обозначение

$$f(x) \Big|_a^b = f(b) - f(a).$$

Определим значение последнего выражения в цепочке равенств. По условию (2.15) имеем: $\frac{\partial \Delta C}{\partial x}(0, \tau) = 0$. Кроме того, $\frac{\partial \Delta C}{\partial x}(\delta, \tau) = 0$, так как на расстоянии от электрода, большем либо равном δ , значения $C'(x, \tau)$ и $C''(x, \tau)$ являются постоянными величинами, равными значению концентрации электроактивных ионов в глубине раствора. Это означает, что $\frac{dJ}{d\tau} = 0$; следовательно, $J(\tau)$ – постоянная величина.

Но поскольку

$$J(0) = \frac{1}{2} \int_0^{\delta} (\Delta C(x, 0))^2 dx = \frac{1}{2} (C_0' - C_0'')^2 \delta, \quad \text{то} \quad (2.18)$$

$$J(\tau) = \frac{1}{2} (C_0' - C_0'')^2 \delta. \quad (2.19)$$

Следовательно, $\int_0^{\delta} (C'(x, \tau) - C''(x, \tau))^2 dx = (C_0' - C_0'')^2 \delta$ при любом значении τ .

Это означает, что разность функций $C'(x, \tau) - C''(x, \tau)$ не зависит от величины τ . И так как $C'(x, 0) - C''(x, 0) = C_0' - C_0''$, то $C'(x, \tau) - C''(x, \tau) = C_0' - C_0''$ или

$$C''(x, \tau) = C'(x, \tau) - C_0' + C_0''. \quad (2.20)$$

Из уравнения (2.10) нетрудно получить соотношение

$$\frac{C'(0, \tau)}{C_0'} - \frac{C''(0, \tau)}{C_0''} = 0, \quad (2.21)$$

которое, с учетом соотношения (2.20), приводит к тождествам $C'(0, \tau) = C_0'$ и $C''(0, \tau) = C_0''$, что противоречит третьему условию (2.9) для уравнения (2.7). Следовательно, предположение о существовании двух решений задачи по отысканию начальной концентрации с использованием уравнений (2.7) – (2.11) неверно. То есть, если метод решения обратной граничной задачи по расчету C_0 основывается на уравнениях (2.7) – (2.11) и экспериментальной вольтамперметрической кривой в координатах $(E(\tau), i(\tau))$, он приводит к единственному решению.

Определим физический смысл единственности решения. Для этого рассмотрим задачу (2.12)–(2.15) как самостоятельную задачу диффузии. Заметим еще раз, что за пределами диффузионного слоя (при $x \geq \delta$) $\Delta C(x, \delta) \equiv 0$ и, следовательно, можно записать дополнительное условие $\frac{\partial \Delta C}{\partial x}(\delta, \tau) = 0$. Это показывает, что граница диффузионного слоя δ находится в условиях концентрационной изоляции, и неравенство $\frac{\partial \Delta C}{\partial x}(0, \tau) \neq 0$ означало бы, что внутри диффузионного слоя существуют концентрационные источники, что в предположении о простой электрохимической реакции невозможно.

2.3.3. Метод решения обратной задачи

Следующая проблема состоит в разработке метода решения задачи и создании устойчивого алгоритма расчета искомых концентраций электроактивных компонентов раствора электролита и других электрохимических величин. Как уже было отмечено в разд. 1, классическая некорректность обратной задачи математической физики не позволяет применять для её решения обычные методы решения краевых задач для систем дифференциальных уравнений. Необходима разработка регуляризирующих алгоритмов, основанных как на классических приёмах решения некорректных задач, так и на принципе наиболее полного использования априорной информации о физических свойствах решения. Известно [79], что использование определенных свойств решения задачи при разработке метода решения, например, в виде ограничений или при выборе шага итерационного процесса, как правило, оказывает регуляризирующее воздействие на решение задачи. При разработке метода численного интегрирования обратной гранично-коэффициентной задачи типа (2.7)–(2.11) предлагается использовать специфические положения теории электродной диффузии. В частности, известный в теоретической электрохимии факт, что время наступления стационарного концентрационного профиля зависит только от диффузионных характеристик электрохимического процесса и не зависит от тока, подаваемого на электроды. Это позволяет представить задачу суперпозицией двух подзадач, в каждой из которых отдельно учитывается влияние диффузионных и токовых режимов на результирующее изменение концентрации веществ, участвующих в электродной реакции.

Разработанный авторами численно-аналитический метод решения задачи (2.7)–(2.11) основан на этом принципе [34].

Рассмотрим метод на примере решения задачи для электрохимической системы с одним электроактивным компонентом (индекс $j = 1$ в уравнениях (2.7)–(2.11) опускается). Будем считать, что теоретическая зависимость при хроновольтамперометрии $E(\tau) - i(\tau)$ описывается уравнением (2.10). Экспериментально полученная вольтамперометрическая кривая для простого серноокислого электролита имеет вид, приведенный на рис. 2.5.

Требуется по заданным электрохимическим параметрам и кривой «ток – потенциал» определить такое значение концентрации электроактивного компонента C_0 , чтобы теоретическая и экспериментальная кривые были наиболее близки друг к другу, то есть

$$\sum_{j=1}^n [i(\tau_j) - i_j]^2 \rightarrow \min_{C_0}, \quad (2.22)$$

где $i(\tau_j)$ – значения плотности тока, полученные из теоретической зависимости, а i_j – экспериментальные значения плотности тока в тех же точках τ_j . То есть

$$S\left(\frac{1}{C_0}\right) = \sum_{j=1}^n \left\{ i_0 \left[\frac{1}{C_0} C(0, \tau_j) \cdot e^{\frac{\alpha ZF}{RT}(E(\tau_j) - E_0)} - e^{\frac{(\alpha-1)ZF}{RT}(E(\tau_j) - E_0)} \right] - i_j \right\}^2 \rightarrow \min_{C_0}. \quad (2.23)$$

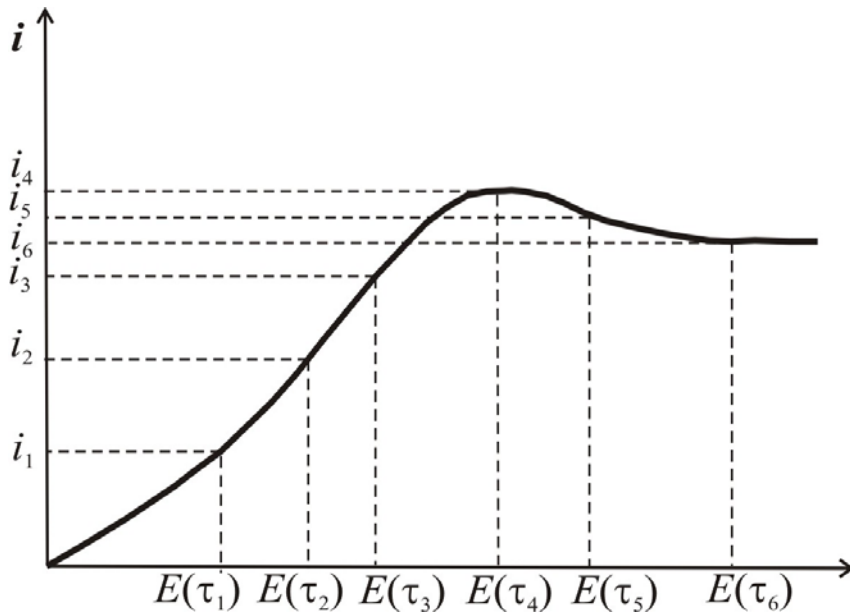


Рис. 2.5. Вид экспериментально полученной вольтамперометрической кривой для простого сернокислого электролита

Положим, что на интервалах $[\tau_j, \tau_{j+1}]$, $j = 1, 2, \dots, n$, вольтамперометрическая кривая в координатах $(E(\tau) - i(\tau))$ допускает линейное приближение (рис. 2.6).

Утверждение 1. Кусочно-линейная функция $i(\tau)$ (см. рис. 2.6) представима в виде следующей суммы:

$$\begin{aligned} i(\tau) &= i_1 \psi_1 + i_2 \psi_2 + i_2 \psi_3 + i_3 \psi_4 + i_3 \psi_5 + i_4 \psi_6 + i_4 \psi_7 + i_5 \psi_8 + \dots = \\ &= i_1 \psi_1(x, \tau) + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (\psi_{2k-2} + \psi_{2k-1}) + i_n \psi_{2(n-1)}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Доказательство.

Для доказательства рассмотрим некоторую линейную на интервале $[\tau_1, \tau_2]$ функцию $f(\tau)$ и две линейных функции $\psi_1(\tau)$, $\psi_2(\tau)$, изображенные на рис. 2.7.

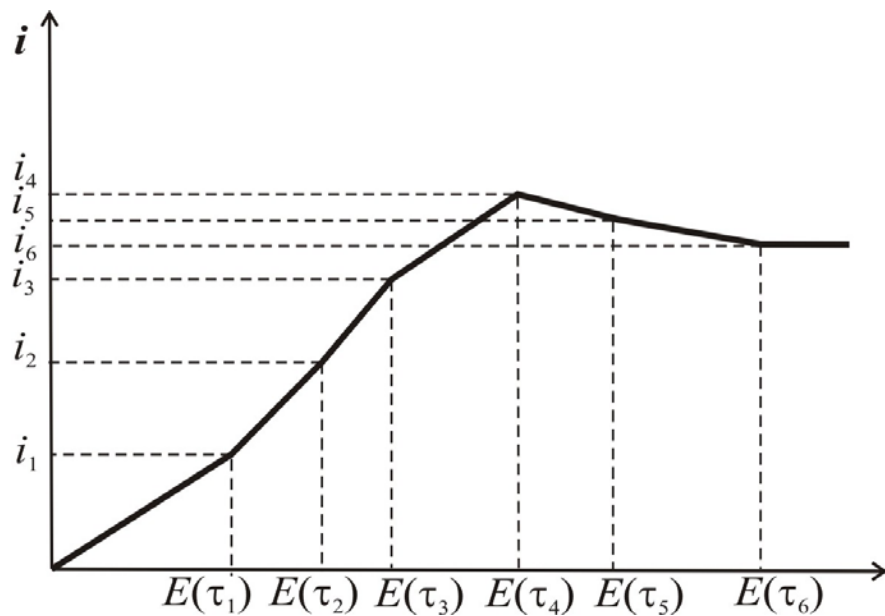


Рис. 2.6. Кусочно-линейное приближение вольтамперметрической кривой для простого сернокислого электролита

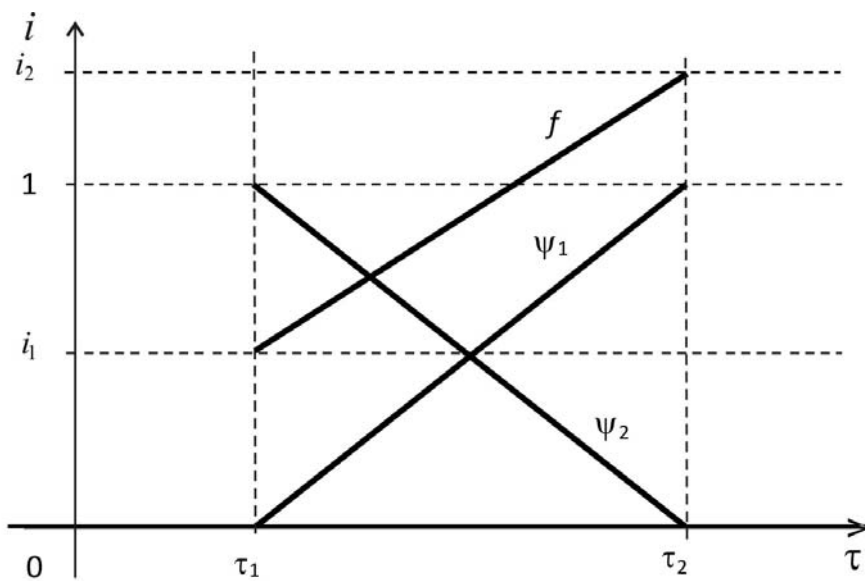


Рис. 2.7. Представление произвольной линейной функции на некотором интервале в виде суммы возрастающей и убывающей линейных функций

Покажем, что

$$f(\tau) = i_1 \cdot \psi_1(\tau) + i_2 \cdot \psi_2(\tau). \quad (2.25)$$

Для функции f имеем:

$$\frac{f - i_1}{\tau - \tau_1} = \frac{i_2 - i_1}{\tau_2 - \tau_1} \Rightarrow f = \frac{(i_2 - i_1)(\tau - \tau_1)}{(\tau_2 - \tau_1)} + i_1; \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} f &= \frac{i_2 - i_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \tau + \frac{i_2 - i_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot (-\tau_1) + i_1 \cdot \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{i_2 - i_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \tau + \\ &+ \frac{-i_2\tau_1 + i_1\tau_1 + i_1\tau_2 - i_1\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{i_2 - i_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \tau + \frac{i_1\tau_2 - i_2\tau_1}{\tau_2 - \tau_1}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Для функции ψ_1 имеем:

$$\frac{\psi_1 - 1}{\tau - \tau_1} = \frac{0 - 1}{\tau_2 - \tau_1} \Rightarrow \psi_1 = \frac{-\tau + \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} + 1 = \frac{-\tau + \tau_1 + \tau_2 - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\tau_2 - \tau}{\tau_2 - \tau_1}; \quad (2.28)$$

$$\psi_1 = -\frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \tau + \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (2.29)$$

Аналогично для функции ψ_2 имеем:

$$\frac{\psi_2 - 0}{\tau - \tau_1} = \frac{1 - 0}{\tau_2 - \tau_1} \Rightarrow \psi_2 = \frac{\tau - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1}; \quad (2.30)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \tau - \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (2.31)$$

Тогда

$$\begin{aligned} f &= i_1 \cdot \psi_1 + i_2 \cdot \psi_2 = -\frac{i_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \tau + i_1 \cdot \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} + \frac{i_2\tau}{\tau_2 - \tau_1} - \frac{i_2\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \\ &= \frac{i_2 - i_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \tau + \frac{i_1\tau_2 - i_2\tau_1}{\tau_2 - \tau_1}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Следовательно, $f = i_1 \cdot \psi_1 + i_2 \cdot \psi_2$.

Точно так же представима кусочно-линейная функция $i(\tau)$ (рис. 2.8) на каждом интервале $[\tau_k, \tau_{k+1}]$:

$$i(\tau) = i_k \cdot \psi_{2k-1} + i_{k+1} \cdot \psi_{2k}, \quad (2.33)$$

откуда следует доказываемое равенство. Утверждение 1 доказано.

Утверждение 2.

Функция $C(x, \tau)$ из задачи (2.7) – (2.11) представима в виде

$$C(x, \tau) = C_0 + i_1 \phi_1(x, \tau) + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (\phi_{2k-2} + \phi_{2k-1}) + i_n \phi_{2(n-1)}, \quad (2.34)$$

где ϕ_k – решения задачи:

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \phi_k}{\partial x^2}; \quad \phi_k(x, 0) = 0; \quad \phi_k(\delta, \tau) = 0; \quad \frac{\partial \phi_k}{\partial x}(0, \tau) = \frac{\psi_k(\tau)}{zFD}. \quad (2.35)$$

Доказательство.

Доказательство проведем прямым дифференцированием функции $C(x, \tau)$ по переменным τ и x и сравнением результатов дифференцирования.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = i_1 \frac{\partial \varphi_1(x_1 \tau)}{\partial \tau} + \sum_{k=2}^{n-1} i_k \left(\frac{\partial \varphi_{2k-2}}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 \varphi_{2k-1}}{\partial \tau} \right) + i_n \frac{\partial^2 \varphi_{2(n-1)}}{\partial \tau}; \quad (2.36)$$

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \left[i_1 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + \sum_{k=2}^{n-1} i_k \left(\frac{\partial^2 \varphi_{2k-2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_{2k-1}}{\partial x^2} \right) + i_n \frac{\partial^2 \varphi_{2(n-1)}}{\partial x^2} \right]. \quad (2.37)$$

В силу того что $\frac{\partial \varphi_i}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x^2}$, нетрудно видеть, что левые части выражений (2.36) и (2.37) равны между собой.

Кроме того,

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= C_0 \quad (\text{т.к. } \varphi_i(x, 0) = 0); \\ C(\delta, \tau) &= C_0 \quad (\text{т.к. } \varphi_i(\delta, \tau) = 0); \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial x}(0, \tau) &= i_1 \frac{\partial \varphi_1(0, \tau)}{\partial x} + \sum_{k=2}^n i_k \left(\frac{\partial \varphi_{2k-2}}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_{2k-1}}{\partial x} \right) + i_n \frac{\partial \varphi_{2(n-1)}}{\partial x} = \\ &= i_1 \frac{\Psi_1(\tau)}{ZFD} + \sum_{k=2}^n i_k \left(\frac{\Psi_{2k-2}}{ZFD} - \frac{\Psi_{2k-1}}{ZFD} \right) + i_n \frac{\Psi_{2(n-1)}}{ZFD} = \frac{i(\tau)}{ZFD}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Утверждение 2 доказано.

Обозначим $\xi = \frac{1}{C_0}$. Минимум функции $S\left(\frac{1}{C_0}\right)$ (то есть $\min S(\xi)$)

можно найти, если решить уравнение $\frac{\partial S(\xi)}{\partial \xi} = 0$.

Получим это уравнение.

Подставив выражение для $C(x, \tau)$ из формулы (2.34) в формулу (2.23), получим:

$$S\left(\frac{1}{C_0}\right) = \sum_{k=1}^n \left\{ i_0 \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{C_0} \left(i_1 \varphi_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (\varphi_{2k-2} - \varphi_{2k-1}) + i_n \varphi_{2(n-1)} \right) \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times e^{\frac{\alpha ZF}{RT}(E(\tau_k) - E_0)} - e^{\frac{(\alpha-1)ZF}{RT}(E(\tau_k) - E_0)} \right] - i_k \right\}^2. \quad (2.40)$$

$$S(\xi) = \sum_{k=1}^n \left\{ i_0 \cdot \left[\left(1 + \xi \left(i_1 \varphi_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (\varphi_{2k-2} - \varphi_{2k-1}) + i_n \varphi_{2(n-1)} \right) \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times e^{\frac{\alpha ZF}{RT}(E(\tau_k) - E_0)} - e^{\frac{(\alpha-1)ZF}{RT}(E(\tau_k) - E_0)} \right] - i_k \right\}^2. \quad (2.41)$$

Выпишем уравнение

$$\frac{\partial S(\xi)}{\partial \xi} = 0. \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\xi)}{\partial \xi} = \sum_{k=1}^n 2 \left\{ i_0 \left[\left(1 + \xi \left(i_1 \varphi_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (\varphi_{2k-2} + \varphi_{2k-1}) + i_n \varphi_{2(n-1)} \right) \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times e^{\frac{\alpha Z F (E(\tau_k) - E_0)}{RT}} - e^{\frac{(\alpha-1) Z F (E(\tau_k) - E_0)}{RT}} \right] - i_k \right\} \times \\ \times i_0 \left(i_1 \varphi_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (\varphi_{2k-2} + \varphi_{2k-1}) + i_n \varphi_{2(n-1)} \right) \cdot e^{\frac{\alpha Z F (E(\tau_k) - E_0)}{RT}} = 0. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} L_k &= i_1 \varphi_1 + \sum_{k=2}^{n-1} i_k (\varphi_{2k-2} + \varphi_{2k-1}) + i_n \varphi_{2(n-1)}; \\ N_k &= e^{\frac{\alpha Z F (E(\tau_k) - E_0)}{RT}}; \quad R_k = e^{\frac{(\alpha-1) Z F (E(\tau_k) - E_0)}{RT}}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

С учетом обозначений (2.44) уравнение (2.43) запишем в виде:

$$\frac{\partial S(\xi)}{\partial \xi} = \sum_{k=1}^n 2 \{ i_0 [(1 + \xi L_k) N_k - R_k] - i_k \} \cdot i_0 L_k N_k = 0. \quad (2.45)$$

$$\sum_{k=1}^n (i_0 L_k N_k^2 + i_0 \xi L_k^2 N_k^2 - i_0 R_k L_k N_k - i_k L_k N_k) = 0. \quad (2.46)$$

Решив уравнение (2.46) относительно ξ , получим:

$$\xi = \frac{\sum_{k=1}^n L_k N_k (i_0 R_k + i_k - i_0 N_k)}{i_0 \cdot \sum_{k=1}^n L_k^2 N_k^2}. \quad (2.47)$$

Поскольку $\xi = \frac{1}{C_0}$, то формула для определения концентрации электроактивного компонента в растворе будет иметь вид:

$$C_0 = \frac{i_0 \cdot \sum_{k=1}^n L_k^2 N_k^2}{\sum_{k=1}^n L_k N_k (i_0 R_k + i_k - i_0 N_k)}. \quad (2.48)$$

Рассмотрим решение задач по отысканию φ_k :

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \varphi_k}{\partial x^2}; \quad \varphi_k(x, 0) = 0; \quad \varphi_k(\delta, \tau) = 0; \quad \frac{\partial \varphi_k}{\partial \tau}(0, \tau) = \frac{\Psi_k(\tau)}{ZFD}. \quad (2.49)$$

Функции ψ_k можно разделить на два вида: возрастающую и убывающую линейные функции, представленные на рис. 2.8, 2.9:

1. Ψ_{2k-1} ($k = 1, 2, \dots, n$):

$$\Psi_{2k-1}(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{для } \forall \tau \notin [\tau_{k+1}, \tau_k]; \\ \text{возрастает от 0 до 1 на интервале } [\tau_k, \tau_k + \Delta\tau]; \\ \text{убывает от 1 до 0 на интервале } [\tau_k + \Delta\tau, \tau_{k+1}]. \end{cases} \quad (2.50)$$

2. Ψ_{2k} ($k = 1, 2, \dots, n$):

$$\Psi_{2k}(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{для } \forall \tau \notin [\tau_{k+1}, \tau_k]; \\ \text{возрастает от 0 до 1 на интервале } [\tau_k, \tau_{k+1} - \Delta\tau]; \\ \text{убывает от 1 до 0 на интервале } [\tau_{k+1} - \Delta\tau, \tau_{k+1}]. \end{cases} \quad (2.51)$$

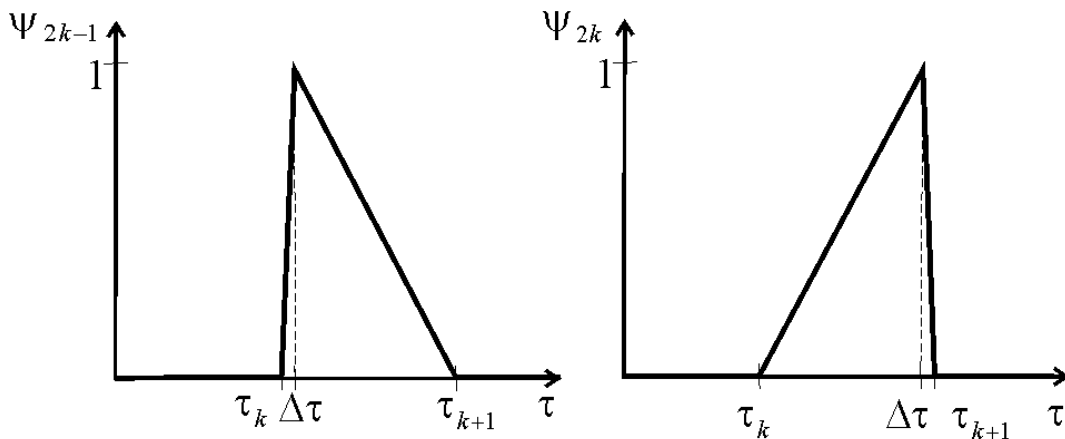


Рис. 2.8. Схемы вспомогательных функций

Будем считать, что $\Delta\tau$ – малое число, такое, что $\int_{\tau_k}^{\tau_k + \Delta\tau} \psi_i(\tau) d\tau$ – величина, незначительная по сравнению с величиной $\int_{\tau_k}^{\tau_{k+1}} \psi_i(\tau) d\tau$, и ею можно пренебречь, то есть можно пренебречь ошибкой, вносимой в результаты интегрирования каждой функции ψ_i , если считать $\int_{\tau}^{\tau + \Delta\tau} \psi_i(\tau) d\tau = 0$.

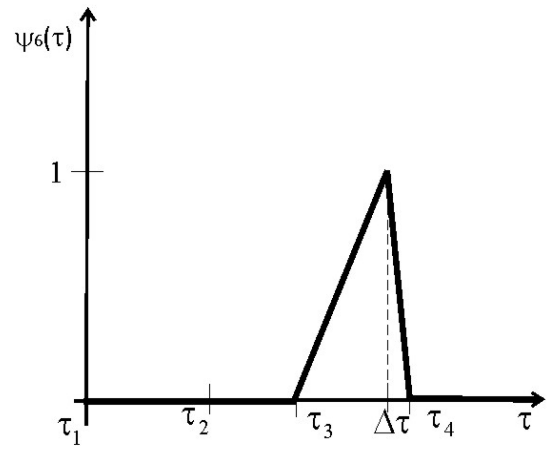
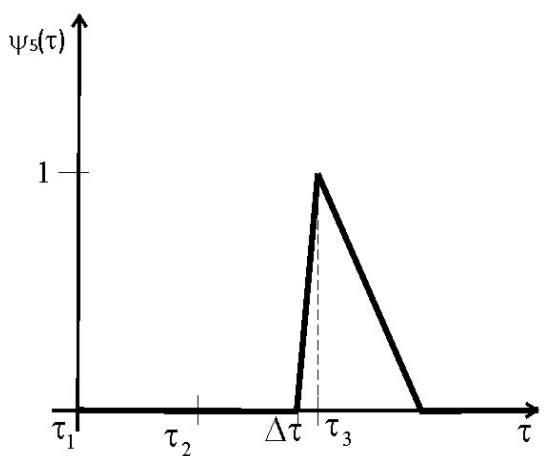
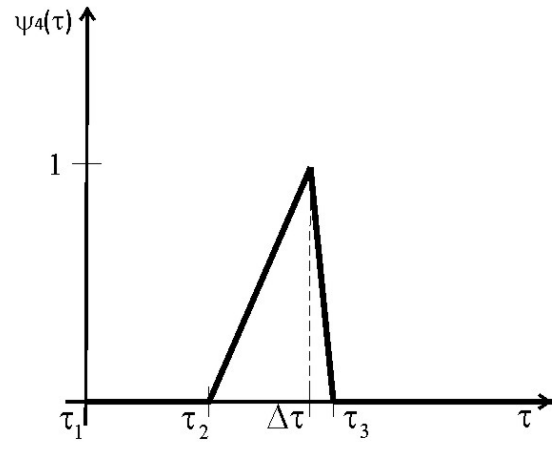
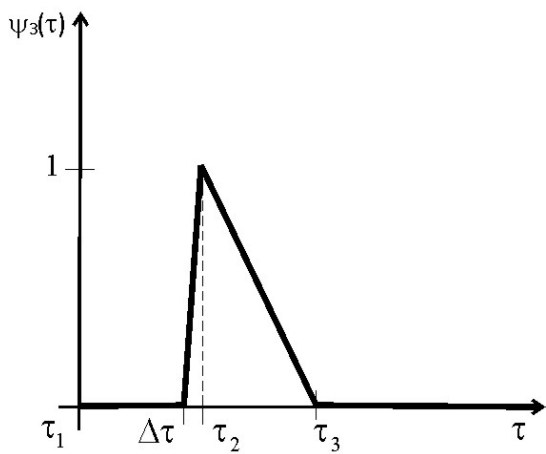
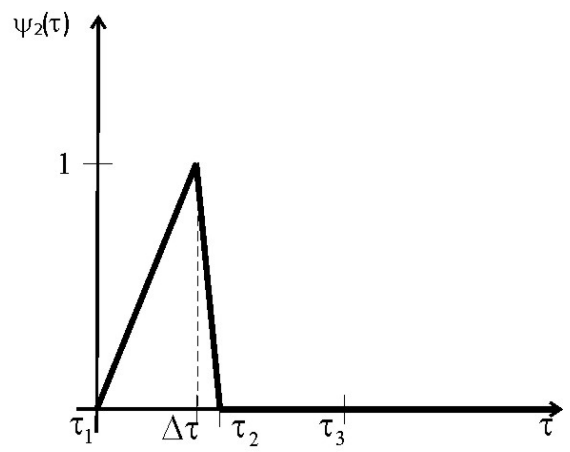
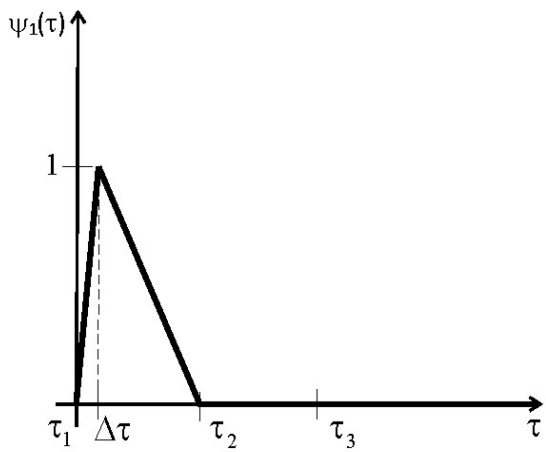


Рис. 2.9. Схемы вспомогательных функций для линейного приближения теоретической и экспериментальной зависимостей

Нетрудно видеть, что $\psi'_i(\tau) \cdot \Delta\tau = 1$ (или -1) на участках быстрого возрастания (или соответственно, убывания) функции ψ_i .

Таким образом определенная функция ψ является непрерывной, и для решения краевой задачи по отысканию функций φ можно использовать методы математической физики, использующие функции источника [5, с.64].

Для этого введем в рассмотрение функции $\bar{\varphi}_k = \varphi_k \cdot ZFD$, переменную $\xi = \frac{x}{\delta}$, $0 \leq \xi \leq 1$, и функции η_k , равные:

$$\eta_k(\xi, \tau) = \bar{\varphi}_k(\xi, \tau) - (\xi - 1)\psi_k(\tau). \quad (2.52)$$

Индекс k временно опустим, поскольку все задачи решаются однотипно.

Для функции η получим следующую краевую задачу:

$$\begin{cases} \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} - (\xi - 1)\psi'(\tau); \\ \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{\partial \eta}{\partial x^2} + (\xi - 1)\psi'(\tau); \quad (2.53)$$

$$\eta(\xi, 0) = 0; \quad \eta(1, \tau) = 0; \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi}(0, \tau) = \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} - \frac{\psi(\tau)}{ZFD} = 0. \quad (2.54)$$

Общий вид решения задачи (2.53) – (2.54) выглядит следующим образом [5]:

$$\eta(\xi, \tau) = \int_0^\tau dt \int_0^1 (1-y)\psi'(\tau) \cdot 2 \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\lambda_n^2 D(\tau-t)} \cos \lambda_n y \cos \lambda_n \xi \right] dy, \quad (2.55)$$

где $2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\lambda_n^2 D t} \cos \lambda_n y \cos \lambda_n x = G(x, y, t)$ – функция источника, а

$\lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2}$. Следовательно,

$$\eta(\xi, \tau) = \int_0^\tau dt \psi'(\tau) \cdot 2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\lambda_n^2 D(\tau-t)} \cos \lambda_n \xi \int_0^1 (1-y) \cos \lambda_n y dy. \quad (2.56)$$

Рассмотрим

$$\begin{aligned} \int_0^1 (1-y) \cos \lambda_n y dy &= -\frac{1}{\lambda_n^2} \left[\cos \lambda_n y + \lambda_n y \sin \lambda_n y \right] \Big|_0^1 + \frac{1}{\lambda_n} \sin \lambda_n y \Big|_0^1 = \\ &= -\frac{1}{\lambda_n^2} (0 + \lambda_n (-1)^n) + \frac{1}{\lambda_n^2} (1 + 0) + \frac{1}{\lambda_n} (-1)^n = \frac{1}{\lambda_n^2}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$\eta(0, \tau) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D \tau} \int_0^{\tau} \psi'(\tau) e^{\lambda_n^2 D t} dt. \quad (2.58)$$

Рассмотрим $\psi(t) = \psi_{2k-1}(t)$.

$$\begin{aligned} \psi'_{2k-1} &= 1 \quad \text{на интервале } [\tau_k, \tau_k + \Delta\tau], \\ \psi'_{2k-1} &= -\frac{1}{\tau_{k+1} - \tau_k} \quad \text{на интервале } [\tau_k + \Delta\tau, \tau_{k+1}]. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Так как $\Delta\tau$ мало, будем считать, что $e^{\lambda_n^2 D t} = e^{\lambda_n^2 D \tau_k}$ на интервале $[\tau_k, \tau_k + \Delta\tau]$.

Следовательно,

$$\begin{aligned} \eta_{2k-1}(0, \tau) &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D \tau} \left[\int_{\tau_k}^{\tau_k + \Delta\tau} e^{\lambda_n^2 D t} dt + \int_{\tau_k + \Delta\tau}^{\tau_{k+1}} -\frac{1}{\tau_{k+1} - \tau_k} e^{\lambda_n^2 D t} dt \right] = \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D \tau} \left[e^{\lambda_n^2 D \tau_k} \Delta\tau - \frac{1}{\tau_{k+1} - \tau_k} \int_{\tau_k + \Delta\tau}^{\tau_{k+1}} e^{\lambda_n^2 D t} dt \right] = \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D \tau} \left[\Delta\tau e^{\lambda_n^2 D \tau_k} - \frac{1}{\tau_{k+1} - \tau_k} \cdot \frac{1}{\lambda_n^2 D} e^{\lambda_n^2 D t} \Big|_{\tau_k}^{\tau_{k+1}} \right] = \\ &= -2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D \tau} \cdot \frac{1}{\tau_{k+1} - \tau_k} \cdot \frac{1}{\lambda_n^2 D} \left[e^{\lambda_n^2 D \tau_{k+1}} - e^{\lambda_n^2 D \tau_k} \right]. \end{aligned} \quad (2.60)$$

В преобразовании принято $\tau_k + \Delta\tau \sim \tau_k$, так как считается, что $\Delta\tau$ – мало в сравнении с τ_k . Таким образом,

$$\eta_{2k-1}(0, \tau) = -2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{\lambda_n^2 D (\tau_{k+1} - \tau)} - e^{\lambda_n^2 D (\tau_k - \tau)}}{\lambda_n^4 D (\tau_{k+1} - \tau_k)}. \quad (2.61)$$

Аналогично,

$$\eta_{2k}(0, \tau) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{\lambda_n^2 D (\tau_{k+1} - \tau)} - e^{\lambda_n^2 D (\tau_k - \tau)}}{\lambda_n^4 D (\tau_{k+1} - \tau_k)}. \quad (2.62)$$

$$\eta(0, \tau) = \bar{\varphi}(0, \tau) + \psi(\tau), \quad \varphi(0, \tau) = \frac{\bar{\varphi}(0, \tau)}{ZFD} = \frac{1}{ZFD} [\eta(0, \tau) - \psi(\tau)]. \quad (2.63)$$

Следовательно,

$$\varphi_{2k-1}(0, \tau) = \frac{1}{ZFD(\tau_{k+1} - \tau_k)} \cdot \left[-2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^4 D} \left[e^{\lambda_n^2 D (\tau_{k+1} - \tau)} - e^{\lambda_n^2 D (\tau_k - \tau)} \right] + (\tau - \tau_{k+1}) \right]. \quad (2.64)$$

Аналогично,

$$\varphi_{2k}(0, \tau) = \frac{1}{ZFD(\tau_{k+1} - \tau_k)} \cdot \left[2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^4 D} \left[e^{\lambda_n^2 D (\tau_{k+1} - \tau)} - e^{\lambda_n^2 D (\tau_k - \tau)} \right] - (\tau - \tau_k) \right]. \quad (2.65)$$

Подставив полученные выражения в формулу (2.34) для расчета $C(0, \tau_k)$, а полученные значения в формулу (2.48), можно вычислить значение C_0 .

2.3.4. Результаты численных расчетов и экспериментальных данных

Расчеты концентраций ионов металлов, приведенные в данной работе, были выполнены в соответствии с формулами (2.34), (2.48) в интегрированной системе MathCAD для двух различных электрохимических систем, близких к практически используемым в технологии электрохимических производств.

1. Расчет концентрации цинка в сернокислом электролите цинкования состава: сернокислый цинк $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 300 г/л; сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 30 г/л; сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 75 г/л; декстрин – 10 г/л; pH раствора – 3,5.

Экспериментальная зависимость представлена на рис. 2.10, а. Кусочно-линейная зависимость $i(\tau)$, использованная в расчетах, приведена на рис. 2.10, б. Для её получения был выбран медный электрод диаметром 1 мм, скорость развертки потенциала – 5 мВ/с.

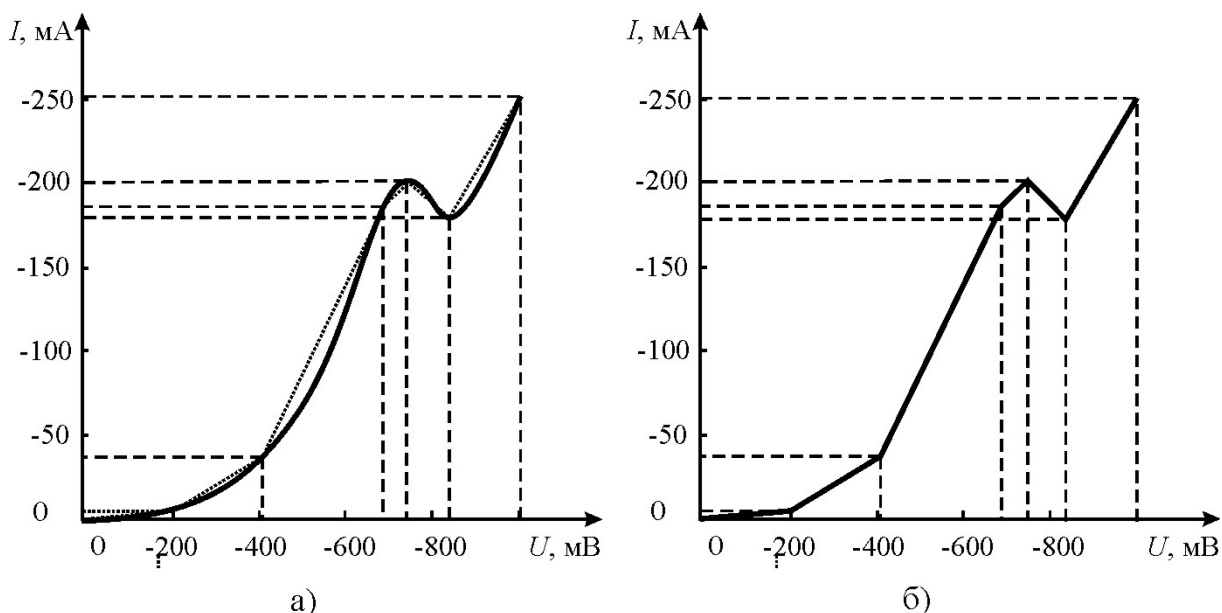


Рис. 2.10. Схема вольтамперной кривой с участками линеаризации (а); линеаризованная вольтамперная кривая сернокислого электролита (б)

Для расчета выбраны следующие значения электрохимических параметров [76]: $z = 2$, $F = 96500$; $D = 0,6 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $\alpha = 0,15$; $R = 8,1$; $T = 298$ °C, $i_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ А/см²; $E_0 = -0,762$ В.

Расчетная концентрация (рис. 2.11) имеет значение, равное 1,049 М/л, что незначительно отличается от величины истинной концентрации (1,045 М/л), что свидетельствует о достаточной точности расчетных формул.

$$z := 2 \quad F := 96500 \quad D := 0.6 \cdot 10^{-5} \quad j := 1 \cdot 10^{-5} \quad \alpha := 0.15 \quad R := 8.1 \quad T := 298 \quad ER := -0.762$$

$$k := 0, 1..3 \quad n := 5 \quad l := 0, 1..3$$

$$\tau := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.606 \\ 1.212 \\ 2.121 \\ 2.273 \end{pmatrix} \quad E := \begin{pmatrix} 0 \\ -0.2 \\ -0.4 \\ -0.7 \\ -0.75 \end{pmatrix} \quad I := \begin{pmatrix} 0 \\ -0.0065 \\ -0.035 \\ -0.195 \\ -0.205 \end{pmatrix}$$

$$\phi_{2k,1} := \frac{\left[\sum_{m=0}^{100} \frac{e^{\frac{(2m+1)^2 \cdot \pi \cdot D \cdot (\tau_{l+1} - \tau_{l+1})}{4}} - e^{\frac{(2m+1)^2 \cdot \pi \cdot D \cdot (\tau_l - \tau_{l+1})}{4}}}{(2 \cdot m + 1)^4 \cdot \pi \cdot D} \cdot 32 \right] \cdot (\tau_{l+1} - \tau_{l+1})}{z \cdot F \cdot D \cdot (\tau_{l+1} - \tau_l)}$$

$$\phi_{2k+1,1} := \frac{\left[\sum_{m=0}^{100} \frac{e^{\frac{(2m+1)^2 \cdot \pi \cdot D \cdot (\tau_{l+1} - \tau_{l+1})}{4}} - e^{\frac{(2m+1)^2 \cdot \pi \cdot D \cdot (\tau_l - \tau_{l+1})}{4}}}{(2 \cdot m + 1)^4 \cdot \pi \cdot D} \cdot 32 \right] + (\tau_l - \tau_{l+1})}{z \cdot F \cdot D \cdot (\tau_{l+1} - \tau_l)}$$

$$\xi := \frac{\sum_{k=1}^{n-1} \left[I_0 \cdot \phi_{0,k-1} + \sum_{l=1}^{n-2} I_1 \cdot (\phi_{2l-1,k-1} + \phi_{2l,k-1}) + I_3 \cdot \phi_{5,k-1} \right] \cdot \exp \left[\alpha \cdot z \cdot F \cdot \frac{(E_k - ER)}{(R \cdot T)} \right] \cdot \left[I_k + j \cdot e^{\frac{(\alpha-1) \cdot z \cdot F \cdot (E_k - ER)}{R \cdot T}} - j \right]}{\sum_{k=1}^{n-1} j \cdot \left[\left[I_0 \cdot \phi_{0,k-1} + \sum_{l=1}^{n-2} I_1 \cdot (\phi_{2l-1,k-1} + \phi_{2l,k-1}) + I_3 \cdot \phi_{5,k-1} \right] \cdot \exp \left[\alpha \cdot z \cdot F \cdot \frac{(E_k - ER)}{(R \cdot T)} \right] \right]^2}$$

$$s(\xi) := \sum_{k=1}^{n-1} \left[j \cdot \left[\left[1 + \xi \cdot \left[I_0 \cdot \phi_{0,k-1} + \sum_{l=1}^{n-2} I_1 \cdot (\phi_{2l-1,k-1} + \phi_{2l,k-1}) + I_3 \cdot \phi_{5,k-1} \right] \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot (E_k - ER)}{R \cdot T}} - e^{\frac{(\alpha-1) \cdot z \cdot F \cdot (E_k - ER)}{R \cdot T}} \right] - I_k \right] \right]^2$$

$$\xi = 0.953 \quad s(\xi) = 0.081 \quad C_0 := \frac{1}{\xi} \quad C_0 = 1.049$$

Рис. 2.11. Параметры процесса, расчетные формулы и результаты расчетов в системе MathCAD

2. Расчет концентрации меди в сернокислом электролите меднения состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 60,93 \text{ г/л}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 70 \text{ г/л}$.

Экспериментально полученная кривая для выбранного электролита имеет вид, приведенный на рис. 2.12. Кусочно-линейная зависимость $i(\tau)$ представлена на рис. 2.13. Для её получения использовался медный электрод диаметром 1 мм, скорость развертки потенциала – 5 мВ/с.

Значения электрохимических параметров (рис. 2.14) взяты близкими к значениям, приведенным в [76]: $z = 2$, $F = 96500$; $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $\alpha = 0,3$; $R = 8,1$; $T = 298 \text{ }^\circ\text{C}$, $i_0 = 10^{-5} \text{ А/см}^2$; $E_0 = 0,386 \text{ В}$.

Скорость развертки потенциала 10 мВ/с, концентрация $[\text{Cu}] = 60 \text{ г/л}$.

Рассчитанная по формулам (2.47), (2.48) концентрация ионов меди имеет значение, равное 1,012 моль/л. Это незначительно отличается от величины истинной концентрации ($\sim 1 \text{ моль/л}$).

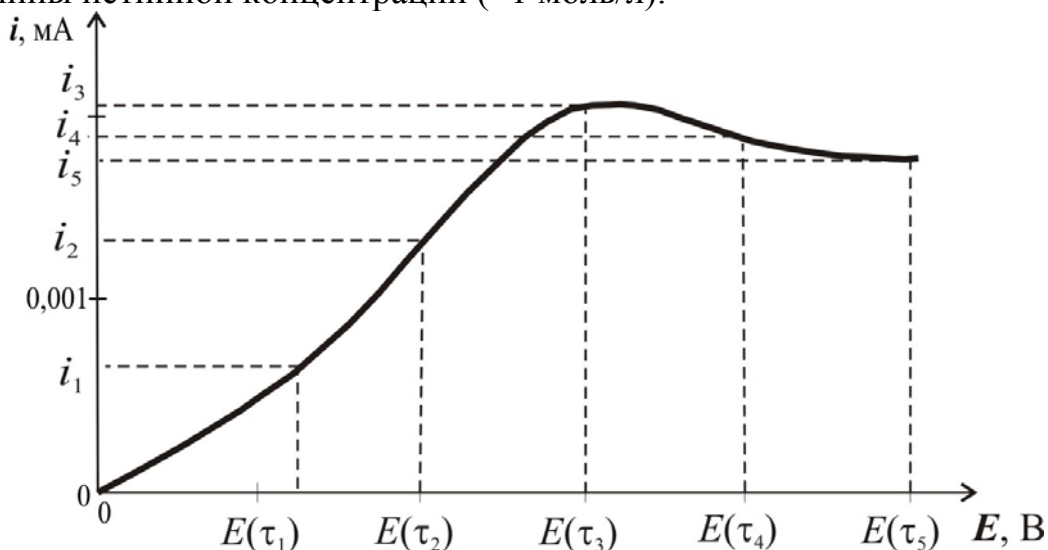


Рис. 2.12. Вольтамперные кривые сернокислого электролита

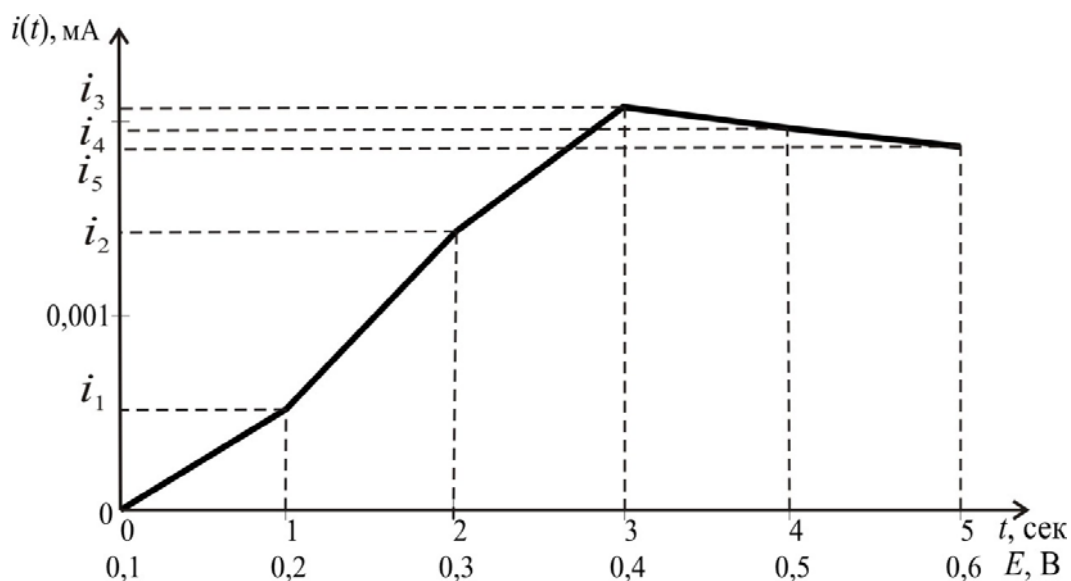


Рис. 2.13. Линеаризованная вольтамперная кривая сернокислого электролита

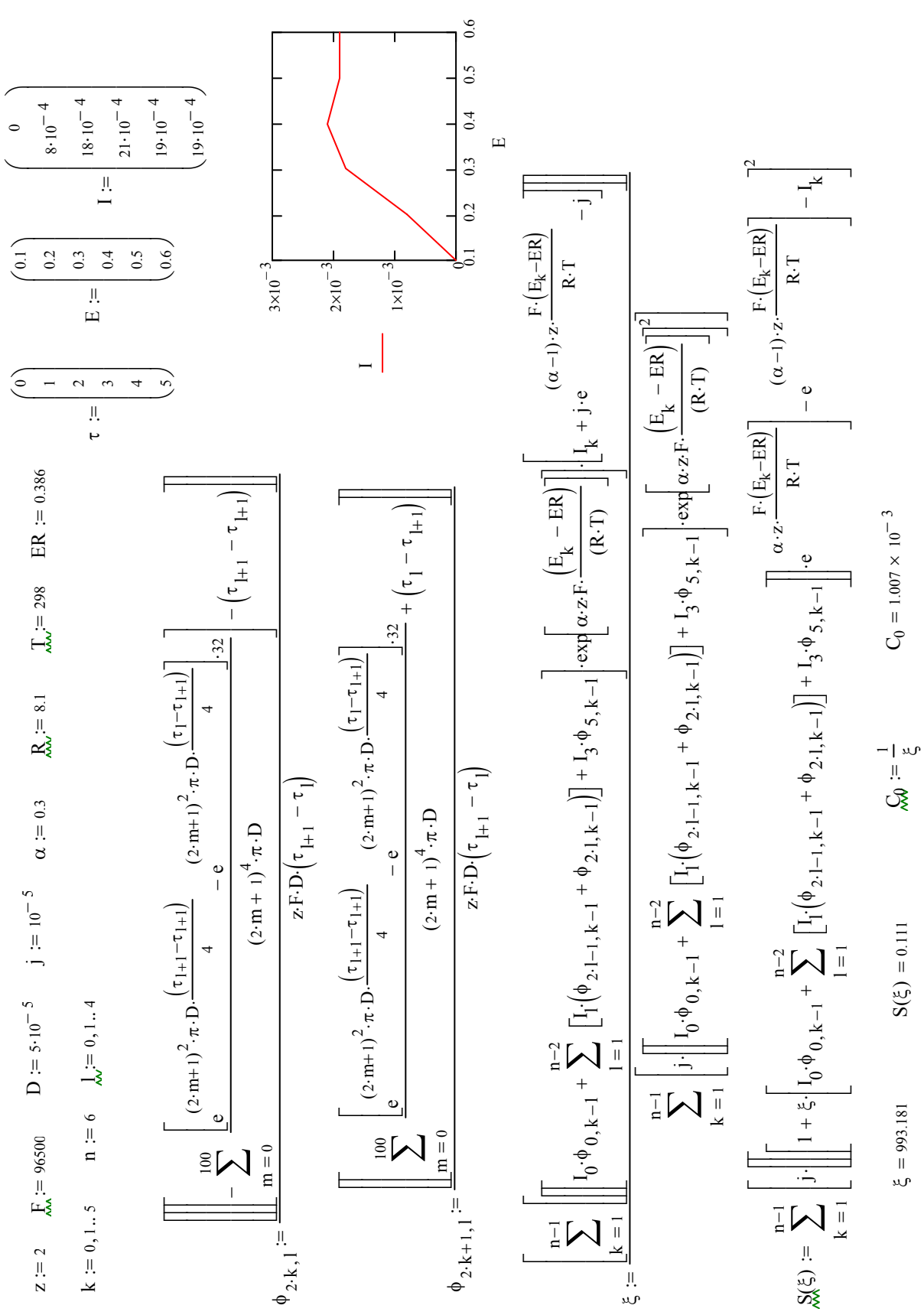


Рис. 2.14. Параметры процесса, расчетные формулы и результаты расчетов в системе MathCAD

Изложенный метод расчета однокомпонентной системы обобщен нами для решения n -компонентной задачи путем разложения суммарной поляризационной кривой на парциальные составляющие [31].

2.3.5. Численный метод для расчета электрохимических параметров в поликомпонентном растворе

Рассмотрим решение задачи, когда в растворе присутствуют два электроактивных компонента (например медь и цинк, рис. 2.15, а). Положим, что на некоторых интервалах $[\tau_1, \tau_2]$, $[\tau_2, \tau_3]$, ..., кривая $E(\tau) - i(\tau)$ допускает линейное представление. В рассматриваемом случае линеаризованная поляризационная кривая $f(\tau)$ (рис. 2.15, б) на выбранных участках с определенной степенью точности может быть представлена как сумма двух парциальных линеаризованных кривых $f_1(\tau)$ и $f_2(\tau)$: $f(\tau) = f_1(\tau) + f_2(\tau)$, соответствующих парциальным реакциям восстановления меди и цинка. Действительно, линейная форма суммарной кривой $f(\tau)$ может быть получена только в случае, когда парциальные монотонно возрастающие кривые $f_1(\tau)$ и $f_2(\tau)$ на рассматриваемых участках также допускают линеаризацию, так как обе эти кривые, в соответствии с их аналитическими выражениями, являются выпуклыми, а для нелинейных слагаемых функций линейная сумма возможна только тогда, когда одна из суммируемых функций выпуклая, а вторая вогнутая (по теории о выпуклых функциях) [31].

Таким образом, имеем равенства (см. рис. 2.15, б):

$$i_1 = i_1^1 + i_1^2 + i_1^3; \quad i_2 = i_2^1 + i_2^2 + i_2^3. \quad (2.66)$$

Обозначим $\xi_1 = \frac{1}{C_{10}}$, $\xi_2 = \frac{1}{C_{20}}$ и решим задачи минимизации пяти функций.

$$S(\xi_1, \xi_2) = \sum_{j=1}^3 \left\{ \sum_{k=1}^2 i_{k0} \left[\xi_k C_k(0, \tau_j) \cdot e^{\frac{\alpha_k Z_k F}{RT}(E(\tau_j) - E_{k0})} - e^{\frac{(\alpha_k - 1) Z_k F}{RT}(E(\tau_j) - E_{k0})} \right] - i_j \right\}^2 \rightarrow \min_{\xi_1, \xi_2}; \quad (2.67)$$

$$S_1(\xi_1) = \sum_{j=1}^2 \left\{ i_{10} \left[\xi_1 C_1(0, \tau_j) \cdot e^{\frac{\alpha_1 Z_1 F}{RT}(E(\tau_j) - E_{10})} - e^{\frac{(\alpha_1 - 1) Z_1 F}{RT}(E(\tau_j) - E_{10})} \right] - i_1^j \right\}^2 \rightarrow \min_{\xi_1}; \quad (2.68)$$

$$S_2(\xi_2) = \sum_{j=1}^2 \left\{ i_{20} \left[\xi_2 C_2(0, \tau_j) \cdot e^{\frac{\alpha_2 Z_2 F}{RT}(E(\tau_j) - E_{20})} - e^{\frac{(\alpha_2 - 1) Z_2 F}{RT}(E(\tau_j) - E_{20})} \right] - i_2^j \right\}^2 \rightarrow \min_{\xi_2}; \quad (2.69)$$

$$S_3(\xi_1) = \sum_{j=2}^3 \left\{ i_{10} \left[\xi_1 C_1(0, \tau_j) \cdot e^{\frac{\alpha_1 Z_1 F}{RT}(E(\tau_j) - E_{20})} - e^{\frac{(\alpha_1 - 1) Z_1 F}{RT}(E(\tau_j) - E_{10})} \right] - i_1^j \right\}^2 \rightarrow \min_{\xi_1}; \quad (2.70)$$

$$S_4(\xi_2) = \sum_{j=2}^3 \left\{ i_{20} \left[\xi_2 C_2(0, \tau_j) \cdot e^{\frac{\alpha_2 Z_2 F}{RT}(E(\tau_j) - E_{20})} - e^{\frac{(\alpha_2 - 1) Z_2 F}{RT}(E(\tau_j) - E_{20})} \right] - i_2^j \right\}^2 \rightarrow \min_{\xi_2}. \quad (2.71)$$

Искомыми значениями являются $\xi_1, \xi_2, i_1^1, i_2^1, i_3^1, i_1^2, i_2^2, i_3^2$ – всего 8 неизвестных, которые могут быть найдены из восьми уравнений: два уравнения из группы (2.66) и шесть уравнений, необходимых для решения задач (2.67)–(2.71):

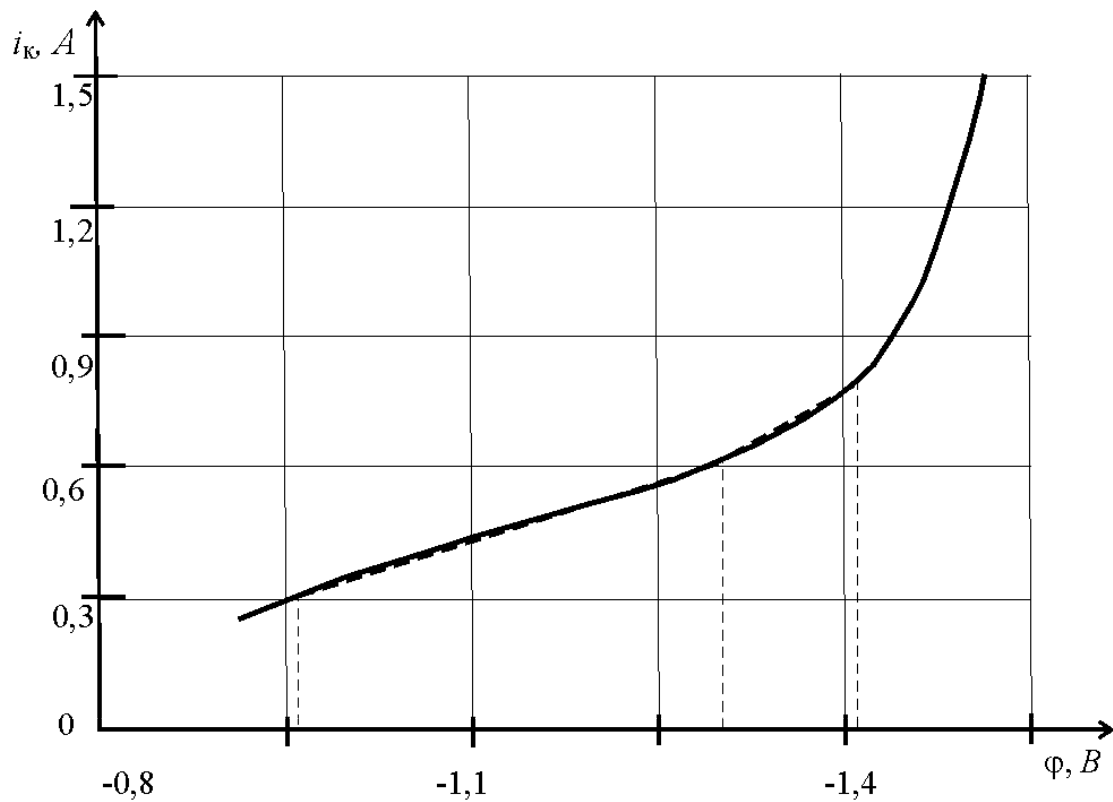
$$\frac{\partial S}{\partial \xi_1} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \xi_2} = 0, \quad \frac{\partial S_1}{\partial \xi_1} = 0, \quad \frac{\partial S_2}{\partial \xi_2} = 0, \quad \frac{\partial S_3}{\partial \xi_1} = 0, \quad \frac{\partial S_4}{\partial \xi_2} = 0. \quad (2.72)$$

После решения этих уравнений нетрудно разделить результирующую поляризационную кривую на составляющие и далее определять по парциальным кривым все необходимые электрохимические параметры.

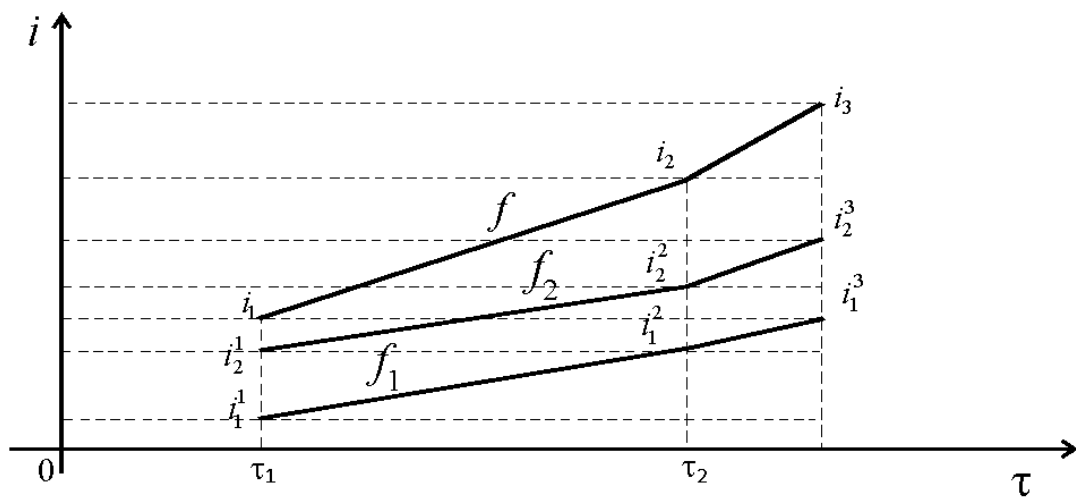
Заметим следующее. Если в растворе присутствует три компонента, участвующие в электродной реакции, то, поступая аналогично методу, описанному ранее, используя еще один линейный фрагмент результирующей и парциальных поляризационных кривых, получим систему уравнений, аналогичную системе (2.72), которая будет состоять из 13 уравнений и содержать 13 неизвестных.

Рассуждая аналогично, нетрудно установить, что в случае присутствия в электролите r различных ионов для определения их концентраций и разложения поляризационной кривой на составляющие, необходимо рассматривать r линеаризованных участков поляризационной кривой.

Метод расчета значений $C_l(0, \tau_j)$, $l = 1, 2$, участвующих в уравнениях (2.67)–(2.71) аналогичен тому, как это было сделано в утверждении 1 для однокомпонентной системы. Нетрудно показать, что кусочно-линейные функции $i_1(\tau)$, $i_2(\tau)$ представимы в виде: $i_r(\tau) = i_r^1 \psi_1 + i_r^2 \psi_2$, $r = 1, 2$, где $\psi_1(\tau)$, $\psi_2(\tau)$ – линейные функции на интервалах $[\tau_k, \tau_{k+1}]$, изображенные на рис. 2.15, б.



а)



б)

Рис. 2.15. Вольтамперные кривые: а – катодной поляризации меди и цинка при 30°C в цианистом электролите: 30 г/л Cu и 10 г/л NaCN; б – представление линейной функция в виде суммы двух функций

Функции $C_k(x, \tau)$ из задачи (2.7)–(2.11) представимы в виде:

$$C_k(x, \tau) = C_{k0} + i_k^1 \varphi_1(x, \tau) + i_k^2 \varphi_2, \quad (2.73)$$

где $\varphi_i, i=1, 2$ – решения задач:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x^2}; \quad \varphi_i(x, 0) = 0; \quad \varphi_i(\delta_i, \tau) = 0; \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial x}(0, \tau) = \frac{\psi_i(\tau)}{z_i F D_i} \quad (2.74)$$

Развернутое доказательство такого представления приведено в утверждении 2 (см. подразд. 2.3.3). Очевидно, что в случае многокомпонентной системы доказательство аналогично.

Решение системы (2.66), (2.72) относительно неизвестных $\xi_1, \xi_2, i_1^1, i_2^1, i_3^1, i_1^2, i_2^2, i_3^2$ позволяет разделять совокупную поляризационную вольтамперометрическую кривую на парциальные, а также находить неизвестные объемные концентрации ионов металлов в исследуемом электролите. Функции $\varphi_i(0, \tau)$, $i = 1, 2$, необходимые для численного решения системы, можно определить из решения задачи (2.74), аналогичного тому, которое представлено в подразд. 2.3.3.

В результате получим выражения:

$$\begin{aligned} \varphi_1(0, \tau) &= \frac{1}{ZFD(\tau_2 - \tau_1)} \cdot \left[-2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^4 D} \left[e^{\lambda_n^2 D(\tau_2 - \tau)} - e^{\lambda_n^2 D(\tau_2 - \tau)} \right] - (\tau_2 - \tau_1) \right]; \\ \varphi_2(0, \tau) &= \frac{1}{ZFD(\tau_2 - \tau_1)} \cdot \left[2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^4 D} \left[e^{\lambda_n^2 D(\tau_2 - \tau)} - e^{\lambda_n^2 D(\tau_2 - \tau)} \right] - (\tau_2 - \tau_1) \right]; \\ \lambda_n &= (2n + 1)\pi/2. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Таким образом, линейаризация определенных участков вольтамперной кривой позволяет представить обратную задачу по нахождению C_{k0} и других неизвестных электрохимических параметров в виде систем нелинейных алгебраических уравнений. При этом порядок системы и точность вычислений зависят от количества неизвестных электрохимических параметров реакции и количества интервалов линейаризации хроновольтамперометрической кривой. Такая форма представления удобна для программирования и использования в аппаратных комплексах для определения остаточных концентраций растворов.

Выполненные в данном разделе исследования показывают, что для математического описания процессов электрохимической диффузии в растворах электролитов при вольтамперометрии целесообразно сочетать методы регрессионного анализа и математического моделирования. Оба метода позволяют определять концентрации электроактивных компонентов в растворах путем решения обратной задачи математической физики.

Методы регрессионного анализа и методы физико-математического моделирования следует рассматривать как взаимодополняющие друг друга и, где это необходимо, применять комбинацию обоих, так как они не являются взаимоисключающими и взаимозависимыми. Алгоритмы использования метода планирования эксперимента достаточно разработаны и постановка задачи на программирование при проведении исследований электрохимических процессов осложняется только необходимостью выполнения большого числа экспериментов. Расчет электрохимических параметров процесса по физико-математической модели требует детальной разработки алгоритмов и создания достаточно сложных программ для ЭВМ, зато количество экспериментальной информации, необходимой для решения задачи, минимально.

3. ПОСТРОЕНИЕ АЛГОРИТМОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

3.1. Моделирование процессов диффузионного массопереноса загрязняющих веществ в водоемах

Диффузионный механизм распространения ЗВ используется при описании процессов в водоемах и водных объектах со стоячей или слаботекущей водой (водохранилища, пруды, озера, каналы, трубопроводы и т.п.). Будем считать, что конвективными процессами можно пренебречь и в основе математического моделирования преимущественно диффузионного переноса вещества лежит уравнение диффузии.

Рассмотрим последовательно одномерные, двумерные и трехмерные задачи [43, 45, 47].

3.1.1. Одномерные задачи

Одномерные задачи возникают в случае, когда распространение загрязняющей примеси происходит в одном преобладающем направлении трехмерного пространства. Такая ситуация реализуется при загрязнении узкого, длинного, стоячего водного объекта. Это может быть, например, канал, трубопровод, ручей, причем загрязнение происходит в какой-либо точке (или множестве точек) створа.

Для математического моделирования процессов диффузии в одномерных случаях используется одномерное уравнение диффузии, поскольку физические процессы могут быть охарактеризованы функциями двух независимых переменных: одной пространственной координаты и времени.

Возможны два варианта распространения ЗВ в условиях одномерной диффузии:

1) загрязнение происходит от некоторого точечного источника с заданным, известным количеством ЗВ. При этом целесообразно рассмотреть случаи, когда концентрацию ЗВ в источнике можно считать:

- а) постоянной в течение длительного времени;
- б) убывающей с течением времени;

2) источник ЗВ является «постоянно действующим», из которого в каждый момент времени в некоторую точку водоема поступает известное количество вещества с плотностью потока $P(t)$.

Математическим описанием процесса загрязнения в рассмотренных техногенных ситуациях будет уравнение диффузии в жидкой среде, отражающее второй закон Фика [78]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (3.1)$$

где $C = C(x, t)$ – концентрация ЗВ в точке с координатой x в момент времени t : $x \geq 0$, $0 \leq t \leq \tau$; D – коэффициент диффузии.

Начальные и граничные условия для уравнения диффузии (3.1) зависят от решаемой задачи (1, а), (1, б) или (2).

Для задачи (1, а), если рассмотреть длинный узкий канал (капилляр, трубу) с практически неподвижной жидкостью, на одном конце которого поддерживается некоторая начальная концентрация вещества C_0 , уравнение (3.1) необходимо дополнить условиями:

$$C(0, t) = C_0, \quad (3.2)$$

$$C(x, 0) = 0, \quad (3.3)$$

где C_0 – концентрация ЗВ в источнике загрязнения.

В начальный момент времени $t = 0$ загрязнения еще не происходит.

Для задачи (1, б) условие (3.2) преобразуется к виду

$$C(0, t) = C_0(t). \quad (3.4)$$

При этом будем считать, что $C_0(t)$ – известная зависимость разбавления начальной концентрации источника C_0 от времени t .

Для задачи (2) уравнение диффузии (3.1) необходимо дополнить следующими условиями:

$$C(x, 0) = 0 \text{ (как в предыдущих случаях);} \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = P(t), \quad (3.5)$$

где $P(t) \geq 0$ – известная интенсивность (плотность) потока ЗВ.

Таким образом, имеем три задачи одномерной диффузии, существенно отличающиеся друг от друга видом граничного условия. Очевидно, что решения этих задач будут различными. Рассмотрим их последовательно.

Одномерная диффузия загрязняющего вещества из точечного источника с постоянной концентрацией

Рассмотрим одномерную задачу диффузии (1, а), когда концентрация ЗВ в источнике считается постоянной в течение длительного времени:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \\ C(0, t) &= C_0, \\ C(x, 0) &= 0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Математическая постановка задачи диффузии в этом случае совпадает с математической постановкой задачи теплопроводности для расчета распределения тепла в полубесконечном стержне.

Используя представление решения в виде интеграла Пуассона [78, с. 228]

$$C(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{Dt}} \cdot e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} \varphi(\xi) d\xi, \quad (3.7)$$

где $\varphi(\xi)$ – действие начальной концентрации, можно получить решение, аналогичное тому, которое представлено в [5, с. 62, 322], в виде:

$$C(x,t) = C_0 [1 - \Phi(z)], \quad (3.8)$$

где $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\alpha^2} d\alpha$ для $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

Значения функции $\Phi(z)$, называемой функцией ошибок, легко вычисляются во многих программных продуктах, например в системе MathCAD [64].

Заметим, что, используя уравнение (3.8), можно находить распределение концентрации $C(x,t)$, а также оценивать время, за которое концентрация ЗВ в точке с координатой x в водоеме станет больше предельно допустимой.

Рассмотрим распространение ЗВ в канале со стоячей водой при попадании в канал веществ с различными коэффициентами диффузии, выбранными из справочника [76]: для неорганических ЗВ коэффициенты диффузии – от 0,4 до 3,0 см²/сутки, для органических – от 0,3 до 1,8 см²/сутки.

На практике при поддержании концентрации на постоянном уровне C_0 в начале канала происходит поступление вещества, что неизбежно приводит к некоторой конвекции. Для частичного учета этого фактора можно вводить коэффициент продольного перемешивания, или коэффициент конвективной диффузии, который на один-два порядка больше значений коэффициентов диффузии.

Примеры, иллюстрирующие задачу (1, а), представлены на рис.3.1: на рисунке 3.1, а – зависимость концентраций двух модельных веществ от времени в фиксированном сечении $x=10$ см; на рисунке 3.1, б – зависимость концентраций тех же веществ от расстояния в фиксированный момент времени $t=20$ суток при различных коэффициентах диффузии: 1 – при $D=30$ см²/сутки (первое вещество); 2 – при $D=90$ см²/сутки (второе вещество).

Зависимость изменения концентрации ЗВ в различных сечениях удобно представить в виде поверхности (рис. 3.2).

Чтобы оценить время $t_{п}$ достижения предельно допустимых значений концентраций вещества (ПДК) $C_{п}$ в некоторой точке канала x , концентрацию можно представить в виде

$$C_{п} = \gamma \cdot C_0 \quad (\gamma < 1) \quad (3.9)$$

и выразить $t_{п}$ из соотношения (3.8):

$$t_{п} = \frac{x^2}{4D^2k^2}, \quad (3.10)$$

где k – корень уравнения $\Phi(z) = 1 - \gamma$.

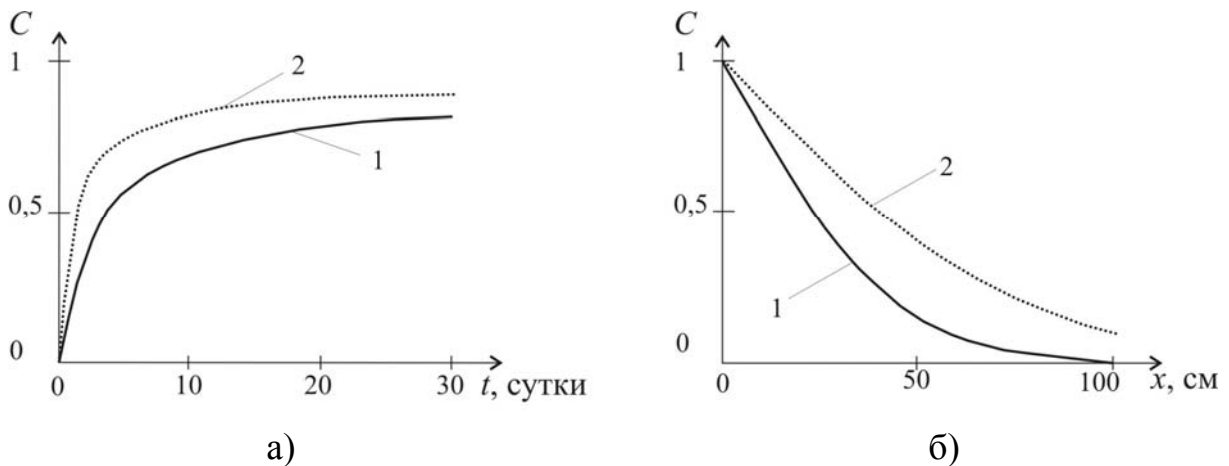


Рис. 3.1. Одномерная диффузия ЗВ из точечного источника: зависимость концентрации от времени при фиксированном сечении (а) и от расстояния в фиксированный момент времени (б)

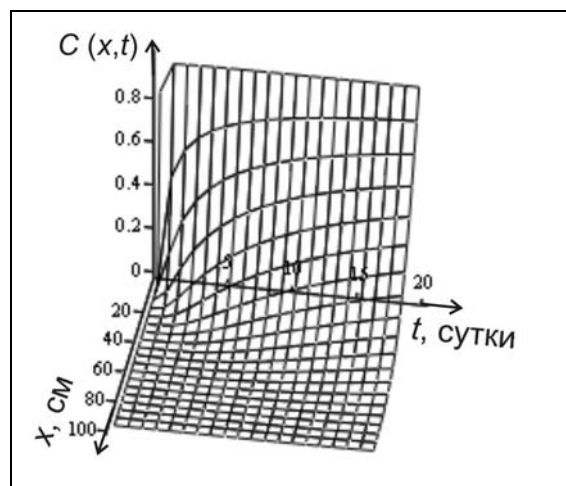


Рис. 3.2. Зависимость изменения концентрации $C(x,t)$ ЗВ в различных сечениях при одномерной диффузии

На рис. 3.3 показано, как изменяется время достижения предельно допустимой концентрации C_n при изменении начальной концентрации вещества в десять раз: 1 – при $C_0 = 1$ М/л; 2 – при $C_0 = 10$ М/л.

При пространственно-временной оценке распространения ЗВ представляет интерес моделирование ситуации попадания в водоем ограниченного количества примеси. Рассмотрим случай, когда начальная концентрация ЗВ уменьшается с течением времени.

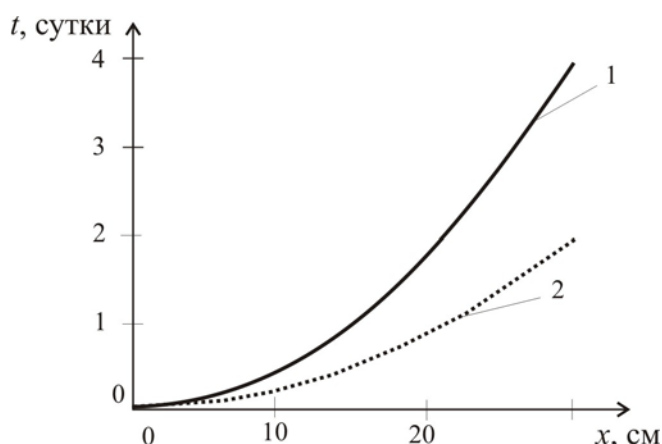


Рис. 3.3. Зависимость времени достижения C_n при изменении начальной концентрации в десять раз

Одномерная диффузия из точечного источника с известной концентрацией ограниченного массива загрязняющего вещества

Рассмотрим одномерную задачу диффузии (1, б), когда концентрация ЗВ в источнике убывает с течением времени.

В этом случае уравнение диффузии (3.1) решается при условиях (3.3), (3.4):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \\ C(0, t) &= C_0(t); \\ C(x, 0) &= 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Причем будем считать, что $C(0, 0) = C_{0,0}$, $C(\infty, t) = 0$.

Используя интеграл Пуассона (3.7) в качестве общего решения задачи диффузии, повторяя рассуждения, необходимые математические построения и преобразования, как [78, с. 237], получаем решение аналогичного уравнения в аналитической форме:

$$C(x, t) = \frac{D}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{t-\tau} \frac{x}{[D(t-\tau)]^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}} C_0(\tau) d\tau. \quad (3.12)$$

Очевидно, для того чтобы производить необходимые расчеты по уравнению (3.12), следует знать зависимости разбавления начальной концентрации C_0 источника от времени t : $C_0(t)$.

Для определения вида конкретной функции $C_0(t)$ требуется проведение специальных исследований. Однако в первом приближении можно считать зависимость ($C_0 - t$) линейной:

$$C_0 = C_{0,0} - k \cdot t, \quad (3.13)$$

и выполнять расчеты с различными значениями коэффициента k .

На рис. 3.4 приведены результаты численного решения задачи определения концентрации для нескольких значений координаты x точки в канале и времени t .

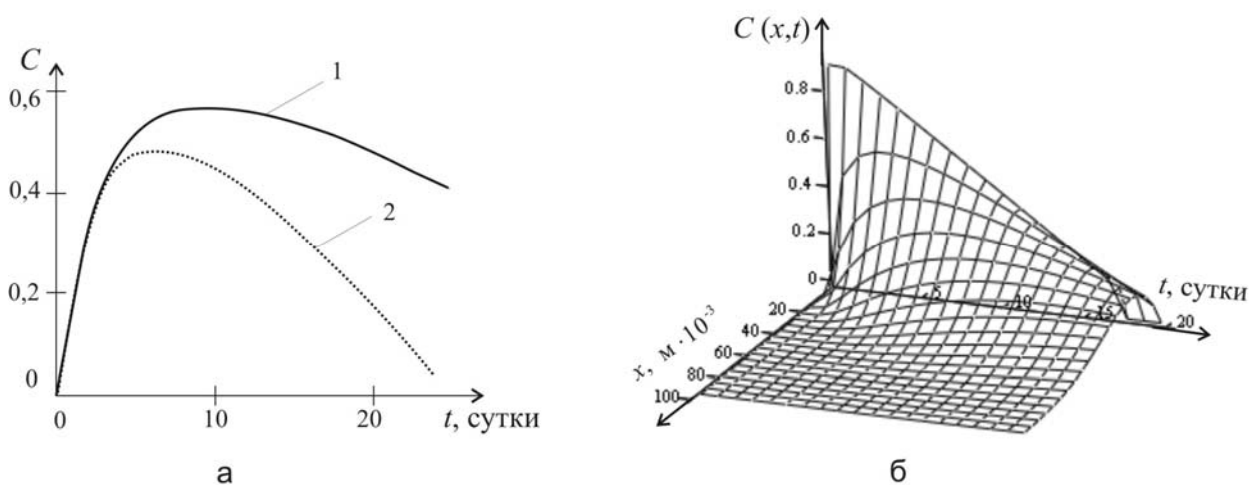


Рис. 3.4. Изменение концентрации $C(x, t)$ загрязняющего вещества в некотором сечении в зависимости от времени t (а); график зависимости $C(x, t)$ (б)

На рис. 3.4, а показано изменение концентрации ЗВ от времени t в некотором сечении $x = 10$ см при линейной зависимости начальной концентрации ЗВ от времени для различных коэффициентов: 1 – для $k = 0,025$; 2 – для $k = 0,05$. На рис. 3.4, б представлена зависимость $C(x, t)$ как функции двух переменных: координаты по длине канала x , $0 \leq x \leq 1$ см, и времени t , $0 \leq t \leq 20$ суток.

Одномерная диффузия с «постоянно действующим» источником загрязняющего вещества

Проведем математическое моделирование технологической ситуации распространения загрязняющего вещества, ограниченный объем которого поступает в одномерную водную систему постепенно (задача 2). Считаем, что в некоторой точке водоема, принятой за $x = 0$, находится источник загрязнения, продуцирующий в водную среду в каждый момент времени

известное количество ЗВ. Такая экологическая ситуация возможна, например, при «залповых» выбросах.

Уравнение диффузии (3.1) дополняется граничными условиями (3.5):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \\ C(x,0) &= 0, \\ \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} &= P(t), \end{aligned} \quad (3.14)$$

где $P(t)$ – плотность диффузионного потока, характеризующая количество ЗВ, попадающего в водоем в единицу времени через единицу площади сечения.

Эта задача решена с помощью функции источника [78, с.468]:

$$G(x, t, \xi, t - \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t - \tau)}} \left(e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D(t-\tau)}} - e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4D(t-\tau)}} \right). \quad (3.15)$$

Поступая аналогично тому, как это представлено в [5, с. 319], получим решение задачи (3.14):

$$C(x, t) = -\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \int_0^t \frac{P(\tau)}{\sqrt{t - \tau}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}} d\tau. \quad (3.16)$$

Приведем некоторые результаты расчетов распространения ЗВ в рассматриваемом случае.

Для иллюстрации развития процесса распространения ЗВ будем считать, в первом приближении, что плотность диффузионного потока постоянна при $x = 0$ (рис. 3.5).

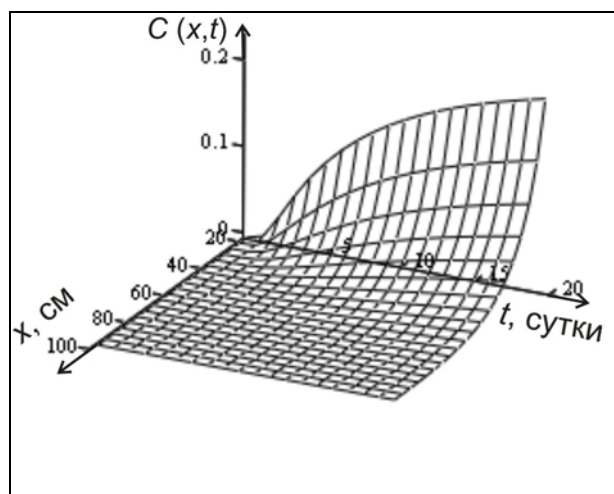


Рис. 3.5. Одномерная диффузия ЗВ из постоянно действующего источника

Следует отметить, что моделируется экологическая ситуация, когда постоянно поступающий загрязнитель является концентрированным, например при аварийном сбросе ЗВ. В случае разбавленного загрязнителя необходимо учитывать процесс вытеснения фонового раствора загрязнителем с начальной концентрацией.

Рассмотрим моделирование процессов диффузии в плоских (двухмерных) водных объектах, когда распространение ЗВ происходит по длине и ширине водоема.

3.1.2. Математическое моделирование распространения примеси на некотором участке границы плоского водоема

Представляет практический интерес ситуация, когда попадание ЗВ в водоем происходит на некотором участке границы плоского водоема (рис. 3.6). Этот случай достаточно распространен, например, при сбросах ЗВ в обширный, неглубокий водный массив (пруд, озеро).

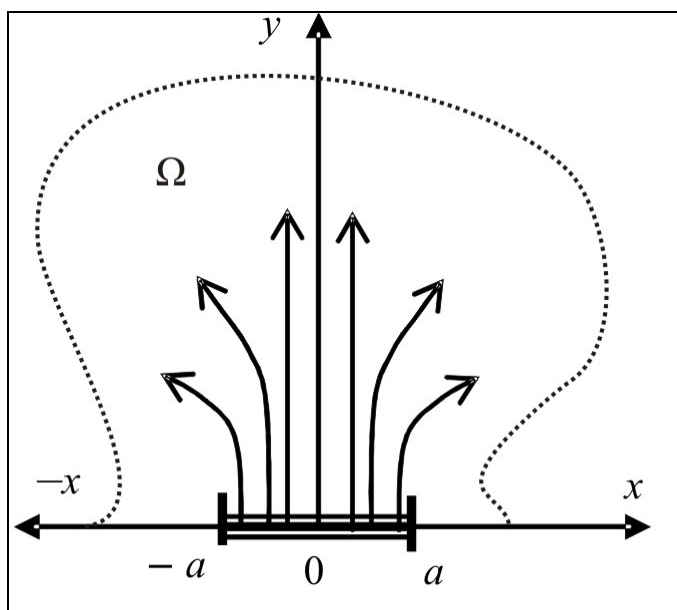


Рис. 3.6. Источник ЗВ постоянной мощности, действующий на участке границы $[-a; a]$ плоского водоема

Будем считать, что размеры той части границы, через которую поступает загрязняющая примесь, малы в сравнении с размерами всей границы водоема. Кроме того, будем считать, что ЗВ по глубине водоема распределяются равномерно и основной процесс диффузии происходит по длине и ширине водоема.

Эти предположения дают возможность рассматривать **двумерное** уравнение диффузии, которое задано в некоторой области Ω и имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right). \quad (3.17)$$

Для случая, когда на участке границы от $-a$ до $+a$ находится постоянно действующий источник с плотностью $p(x, t)$, а начальная концентрация ЗВ в пространстве равна нулю, в качестве граничных условий можно выбрать следующие:

$$C(x, y, 0) = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0} = \begin{cases} p(x, t) & \text{при } -a \leq x \leq a, \\ 0 & \text{при } x \notin [-a, a], \end{cases} \quad (3.18)$$

где $p(x, t)$ – плотность потока примеси.

$$C(x, 0) = C_0, \quad -a \leq x \leq a, \quad C(x, y) \Big|_{y=\infty} = 0, \quad C(x, y) \Big|_{x=\pm\infty} = 0. \quad (3.19)$$

Решение подобной задачи для случая, когда источник расположен на всей плоскости xOy , представлено в [5, с. 98] с помощью преобразования Фурье с ядром специального вида. После преобразований, необходимых для перехода к условиям нашей задачи, формула получит вид:

$$C(x, y, t) = \frac{1}{(2\sqrt{D\pi})^3} \int_0^t \frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}} \int_{-a}^a e^{-\frac{(x-\xi)^2+y^2}{4D(t-\tau)}} P(\xi, \tau) d\xi. \quad (3.20)$$

Далее можно предположить, что функция $p(x, t) = \text{const} = p$, т.е. в любой точке $x \in [-a, a]$ в любой момент времени t через границу $[-a, a]$ в водоем поступает примесь с одной и той же плотностью потока. Тогда уравнение (3.20) упрощается и приводится к виду:

$$C(x, y, t) = \frac{P}{(2\sqrt{D\pi})^3} \int_0^t \frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}} \int_{-a}^a e^{-\frac{(x-\xi)^2+y^2}{4D(t-\tau)}} d\xi \quad (3.21)$$

или

$$C(x, y, t) = \frac{P}{(2\sqrt{D\pi})^3} \int_0^t \int_{-a}^a \left[\frac{1}{(t-\tau)^{3/2}} \right] \cdot e^{-\frac{(x-\xi)^2+y^2}{4D(t-\tau)}} d\xi d\tau. \quad (3.22)$$

Формула (3.22) позволяет рассчитывать распределение концентрации в любой точке «плоского» водоема в каждый момент времени t . Пример распределения концентрации в точках водоема, примыкающих к источнику загрязнения при фиксированном времени t , приведен на рис. 3.7.

Проведем моделирование процесса диффузии примеси, когда источник загрязнения находится на некоторой глубине водоема, размеры которого можно считать неограниченными, например море, водохранилище.

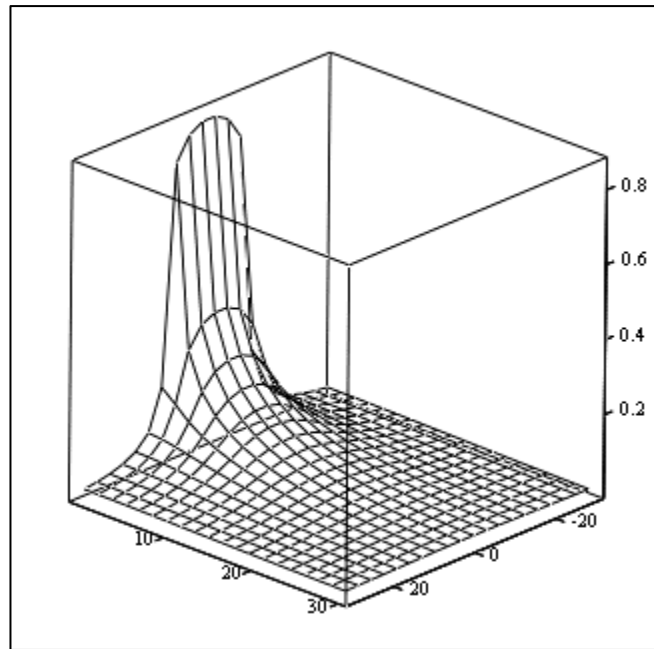


Рис. 3.7. Распределение концентрации в точках плоского водоема, примыкающих к источнику загрязнения

3.1.3. Математическое моделирование трехмерной сферической диффузии примеси в водном объеме

Рассмотрим задачу **трехмерной сферической диффузии** ЗВ, когда начальная концентрация ЗВ в окружающей среде $C(r,0) = 0$ при $r \neq 0$. Распространение примеси в однородной среде происходит симметрично во всех направлениях: x, y, z . Следовательно, уравнение пространственной диффузии имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C, \quad (3.23)$$

где D – коэффициент диффузии; C – концентрация ЗВ в точке с координатами (x, y, z) в момент времени t ; $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа.

Если записать оператор Лапласа в сферической системе координат, то уравнение (3.23) можно представить в виде [78, с. 448]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (3.24)$$

Здесь $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ – радиус-вектор точки с координатами (x, y, z) .

Для анализа и решения уравнения (3.24) удобно перейти к новой неизвестной функции

$$V(r,t) = r \cdot C(r,t). \quad (3.25)$$

Относительно функции V уравнение (3.24) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = D \frac{\partial^2 V}{\partial r^2}, \quad (3.26)$$

то есть к виду диффузионного уравнения для нелинейного случая, где координата x заменена радиусом-вектором r .

Сферическая трехмерная диффузия из источника загрязняющего вещества постоянной мощности

Пусть в начале координат действует источник загрязнения постоянной мощности, выделяющий в единицу времени некоторое количество q загрязняющего вещества, а в окружающем пространстве начальная концентрация равна нулю, то есть $C(r,0) = 0$ при $r \neq 0$. В этом случае концентрация ЗВ будет функцией только от r и t , так как в силу симметрии можно считать, что диффузия будет происходить через сферу радиуса ε (с центром $r = 0$), а диффузионный поток в единицу времени равен q .

Начальное условие для решения уравнения (3.26) $V(r,0) = 0$, т.е. в начальный момент времени концентрация ЗВ в любой точке рассматриваемого пространства равна 0.

Для вывода граничного условия в окрестности начала координат ($r = 0$) опишем сферу S_ε радиуса ε и запишем выражение потока примеси через S_ε :

$$\iint_{S_\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial r} d\sigma. \quad (3.27)$$

Переходя к пределу по $\varepsilon \rightarrow 0$, получим:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[- \iint_{S_\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial r} d\sigma \right] = q. \quad (3.28)$$

С учетом того, что площадь поверхности сферы радиуса r равна $4\pi r^2$, можно записать для производной:

$$-\frac{\partial C}{\partial r} \cdot 4\pi r^2 \Big|_{r=\varepsilon} \rightarrow q \quad \text{при } \varepsilon \rightarrow 0. \quad (3.29)$$

Это означает, что при $r = 0$ функция имеет особенность вида $V \approx \frac{q}{4\pi r}$, а произведение $rC = V$ остается ограниченным при $r = 0$, т.е. $C \rightarrow \frac{q}{4\pi r}$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, что позволяет сформулировать граничные условия для уравнения (3.26):

$$V(0, t) = \frac{q}{4\pi} = V_0, \quad V(r, 0) = 0. \quad (3.30)$$

Решение дифференциального уравнения (3.26) при граничных условиях (3.30) может быть записано в виде [78]:

$$V(r, t) = V_0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{r}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\alpha^2} d\alpha \quad (3.31)$$

или представлено через интеграл вероятности

$$V(r, t) = V_0 \left[1 - \Phi \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (3.32)$$

Окончательно для распределения концентрации вдоль радиуса с течением времени получим:

$$C(r, t) = \frac{q}{4\pi r} \left[1 - \Phi \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (3.33)$$

или

$$C(r, t) = \frac{2q}{4\pi r \sqrt{\pi}} \cdot \int_{\frac{r}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\alpha^2} d\alpha. \quad (3.34)$$

На рис. 3.8 показано характерное изменение концентрации ЗВ с течением времени для различных расстояний от источника загрязнения (сплошной линии соответствует $r = 4$ см, пунктирной – 6 см).

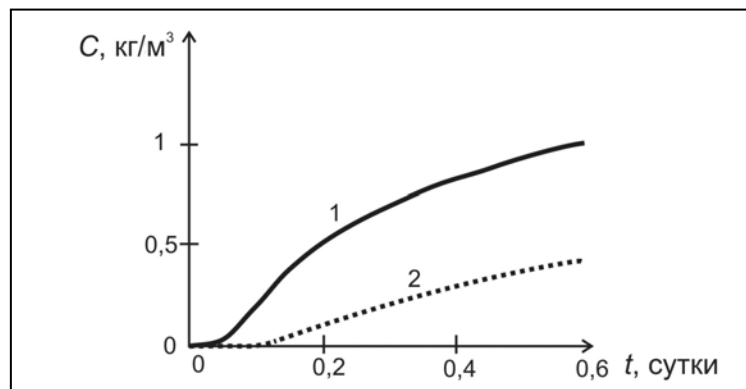


Рис. 3.8. Изменение концентрации ЗВ с течением времени при сферической трехмерной диффузии

Изменение концентрации ЗВ с течением времени на различных поверхностях сфер, описанных радиусом r из центра источника, удобно представить в виде поверхности (рис. 3.9).

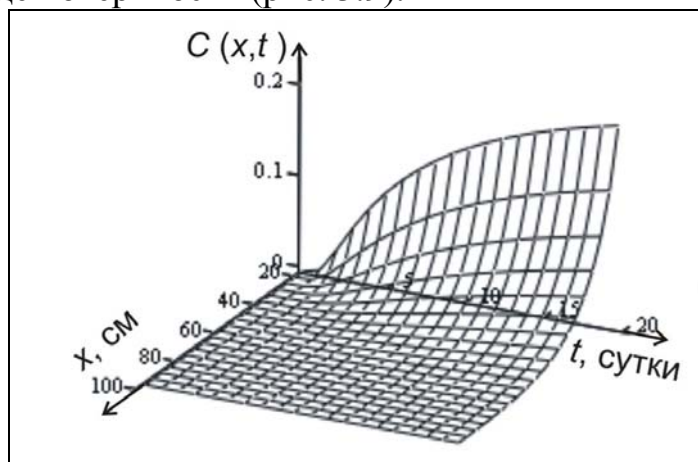


Рис. 3.9. Изменение концентрации ЗВ с течением времени на поверхностях сфер различного радиуса r при сферической трехмерной диффузии

Рассмотренная задача может быть использована при моделировании процесса распространения ЗВ от источника, находящегося на поверхности или на дне водоема, если предположить при этом, что диффундирование в атмосферу и в дно не происходит (непроницаемые плоскости) – в случае круговой двумерной диффузии. При этом в выражение (3.33) достаточно ввести коэффициент, учитывающий диффундирование через поверхность полусферы.

При моделировании распространения загрязняющей примеси, когда в водоем поступает фиксированное (ограниченное) ее количество, задачу диффузии можно решить, перейдя к случаю мгновенного источника.

Сферическая диффузия из мгновенного источника загрязняющего вещества ограниченного объема

Такая ситуация реализуется, когда в трехмерный, относительно равный во всех измерениях водный объект (озеро, бассейн, резервуар) попадает фиксированный (ограниченный) объем M загрязняющего вещества. Предположим, что источник ЗВ, помещенный в некоторую точку (x', y', z') , действует с мощностью q в течение некоторого времени τ , в результате в водоем попадет некоторое количество вещества $Q = q\tau$.

Тогда, аналогично тому, как это представлено в [78, с. 449], можно получить выражение для оценки изменения концентрации в сферической системе координат:

$$C(r,t) = \frac{Q}{4\pi kr} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \cdot \frac{r}{4D\sqrt{Dt^3}} \cdot D. \quad (3.35)$$

Здесь $r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}$.

Пример изменения концентрации с течением времени для двух поверхностей различного радиуса ($r = 4$ см – для сплошной линии и $r = 6$ см – для пунктирной) приведен на рис. 3.10.

Изменение концентрации с течением времени на различных поверхностях сфер, описанных радиусом r из центра источника, представлено на рис. 3.11.

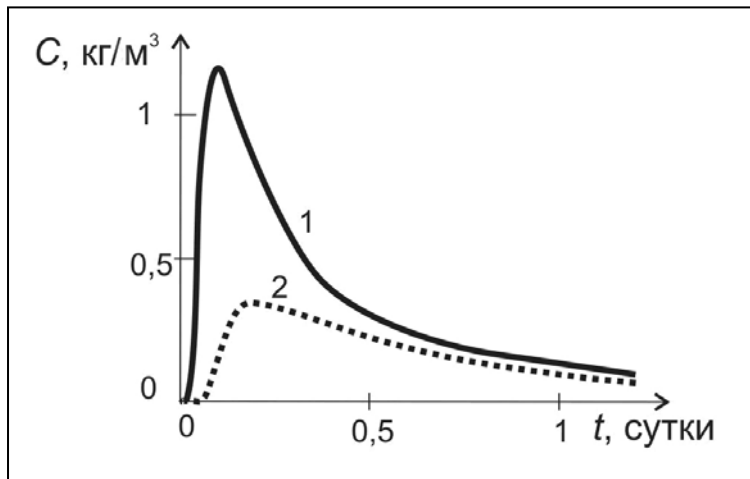


Рис. 3.10. Изменение концентрации с течением времени для двух поверхностей различного радиуса при сферической диффузии ЗВ из мгновенного источника

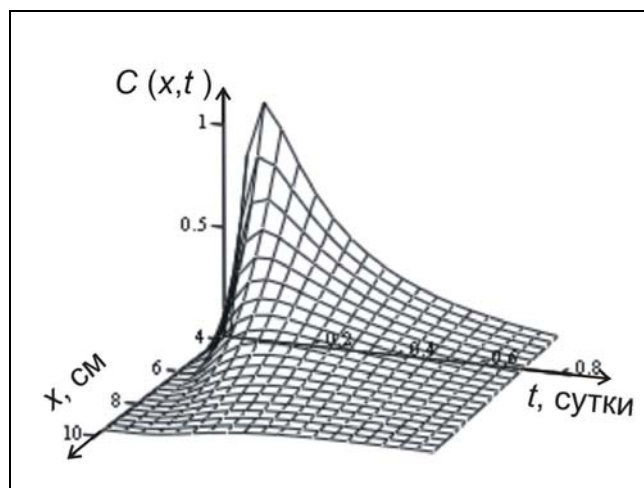


Рис. 3.11. Изменение концентрации с течением времени на поверхностях различных сфер, описанных радиусом r из центра источника при сферической диффузии ЗВ из мгновенного источника

Отметим, что при изменении количества Q загрязняющего вещества характер его распространения не изменится, а пропорционально Q изменится только количественное выражение концентрации в каждой точке (r, t) .

Рассмотренные методы позволяют моделировать диффузионные процессы распространения загрязняющей примеси в водоемах при различных ситуациях загрязнения и могут быть применимы для решения задач прогнозирования при исследовании неподвижных или слаботекущих водоемов.

Для частичного учета конвективного переноса ЗВ можно вводить коэффициент турбулентной диффузии, который на несколько порядков больше коэффициента диффузии, либо применять методы моделирования, учитывающие движение среды. Рассмотрим моделирование процессов распространения ЗВ в слаботекущих водоемах.

3.2. Моделирование конвективно-диффузионных процессов распространения примесей в водной среде

Для моделирования распространения жидкого или газообразного загрязнителя, поступающего непосредственно в слаботекущий водоем, рассмотрим задачу конвективной диффузии для двух возможных случаев: 1) ЗВ хорошо смешивается с водой; 2) ЗВ плохо смешивается с водой.

Процесс диффузии вещества, хорошо смешиваемого с водой, происходит в движущейся среде – стационарном потоке, скорость которого в точке с координатами (x, y, z) в некоторой заданной системе координат X, Y, Z имеет компоненты $v_1(x, y, z)$, $v_2(x, y, z)$, $v_3(x, y, z)$. Количество вещества, протекающего через элементарную площадку $d\sigma$, равно:

$$dQ = -Dn \operatorname{grad}(u) d\sigma + uv n d\sigma, \quad (3.36)$$

где $u = u(x, y, z)$ – концентрация загрязняющей примеси в единице объема; D – коэффициент диффузии; $v(x, y, z)$ – вектор скорости потока; n – единичный вектор, нормальный к площадке $d\sigma$.

Составляя уравнение сохранения вещества для некоторого объема T с границей Γ , получим выражение:

$$\int_{\Gamma} dQ d\sigma = \int_{\Gamma} [-Dn \operatorname{grad}(u) d\sigma + uv n] d\sigma = 0. \quad (3.37)$$

Преобразуя поверхностный интеграл (3.37) в объемный, с помощью формулы Остроградского [78], учитывая произвольный выбор объема T , получим уравнение конвективной диффузии в заданном потоке:

$$\operatorname{div}(D \operatorname{grad}(u)) - \operatorname{div}(uv) = 0. \quad (3.38)$$

Задавая коэффициент диффузии как некоторую эффективную скалярную величину, не зависящую от координаты, получим трехмерное уравнение конвективной диффузии [78, с.35]

$$D \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] - \frac{\partial}{\partial x}(u v_1) - \frac{\partial}{\partial y}(u v_2) - \frac{\partial}{\partial z}(u v_3) = 0, \quad (3.39)$$

которое будет служить математической моделью процесса загрязнения водоема.

3.2.1. Математическое моделирование одномерной конвективной диффузии

Сделаем естественное предположение, что поток течет в одном направлении (по оси Ox) с постоянной скоростью v_0 .

Из уравнения (3.39) получим:

$$D \Delta u - v_0 \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad (3.40)$$

где Δ – оператор Лапласа.

Для упрощения уравнение (3.40) введем обозначения:

$$u = w e^{\lambda x}, \quad \lambda = \frac{v_0}{2D}. \quad (3.41)$$

Для новой функции w получим:

$$\frac{d^2 w}{dx^2} + k w = 0, \quad (3.42)$$

$$\Delta w + k w = 0, \quad k = -\frac{v_0^2}{4D}. \quad (3.43)$$

Полученное уравнение (3.42) при различных постановках краевой задачи допускает её решение в интегральной форме или в виде комбинации специальных функций, например функций Ханкеля [78].

Постановка краевой задачи будет зависеть от конкретных условий рассматриваемой ситуации.

Предположим, что водоем имеет четкую определенную границу Γ и попадание ЗВ в воду произошло на некотором участке Γ_0 . С точки зрения краевой задачи это означает, что задана функция $f(g)$, где g – точка на границе, такая что $w|_{\Gamma} = f(g)$, причем $f(g)|_{g \in \Gamma_0} \neq 0$, а $f(g)|_{g \notin \Gamma_0} = 0$. В этом случае имеем первую краевую задачу для уравнения (3.42) и, соответственно, для уравнения (3.40). Для полученной краевой задачи можно доказать существование и единственность решения аналогично [78] (задача Штурма – Лиувилля).

Математический анализ решения уравнения (3.42) в общем случае показывает убывание концентрации растворенного вещества в зависимости от увеличения расстояния от места загрязнения в экспоненциальной форме, причем убывание тем сильнее, чем больше значение коэффициента

$$|k| = \frac{C_0}{4D}.$$

Реальная ситуация, соответствующая этому случаю, достаточно распространена и означает, например, поступление загрязняющего вещества через береговой участок реки, озера и т.д.

Для *одномерного случая*, когда течение жидкости и диффузия происходят в одном направлении (вдоль водоема) на некотором участке $x \in [0, L]$, уравнение (3.39) преобразуется к виду:

$$u'' - \frac{v_0}{D}u' = 0. \quad (3.44)$$

Зададим начальные условия:

$$u|_{x=0} = u_0, \quad u'|_{x=0} = u'_0. \quad (3.45)$$

То есть будем считать, что заданы начальная концентрация ЗВ и скорость ее изменения в начальный момент времени. Решив уравнение (3.44) как уравнение с постоянными коэффициентами с заданными начальными условиями, получим:

$$u = u_0 - \frac{u'_0 D}{v_0} + \frac{u'_0 D}{v_0} e^{\frac{v_0}{D}x} = u_0 + \left(e^{\frac{v_0}{D}x} - 1 \right) \frac{u'_0 D}{v_0}. \quad (3.46)$$

Уравнение (3.46) позволяет определять концентрацию ЗВ при конвективной диффузии.

Пример моделирования одномерной конвективной диффузии (рис. 3.12) выполнен для некоторого модельного вещества с усредненными характеристиками (эффективными параметрами) с коэффициентом диффузии $D = 0,0001 \text{ м}^2/\text{с}$ при различных значениях начальной концентрации: $u_0 = 0,1; 0,5; 1; 5$ и 10 кг/м^3 . При этом скорость потока v была принята равной $0,0001 \text{ м/с}$. Скорость изменения концентрации в начальный момент времени рассчитывалась исходя из её изменения в силу конвективного увеличения объёма за 1 секунду.

На графиках (см. рис. 3.12) показано изменение концентрации до значений, близких к 0, за фиксированный промежуток времени, равный 1000 секундам, а на оси Ox – расстояние в метрах.

Анализ результатов моделирования позволяет заключить, что при значении начальной концентрации $u_0 = 0,1 \text{ кг/м}^3$ концентрация ЗВ падает до 0 на расстоянии около 5 м, при $u_0 = 0,5 \text{ кг/м}^3$ – на расстоянии около 8 м,

при $u_0 = 1 \text{ кг/м}^3$ – на расстоянии 9 м, при $u_0 = 5 \text{ кг/м}^3$ – на расстоянии 11 м, при $u_0 = 10 \text{ кг/м}^3$ – на расстоянии 12 м.

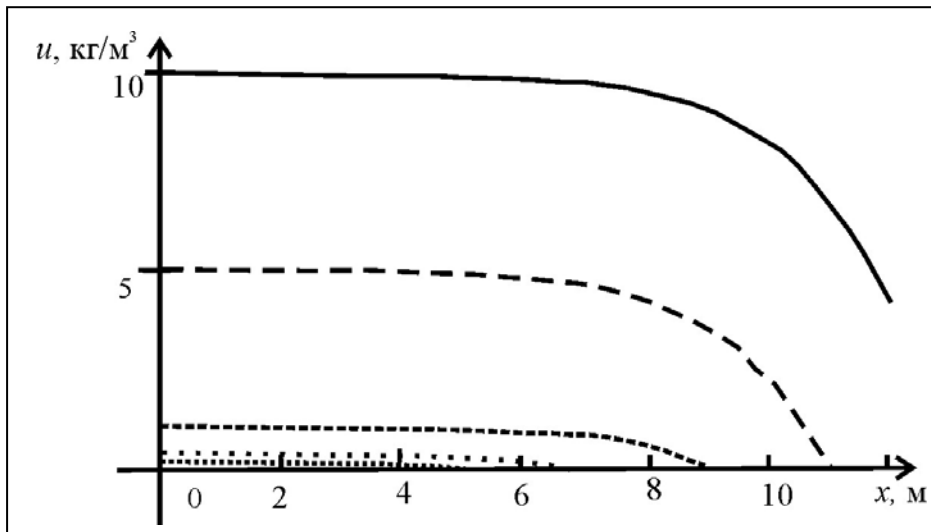


Рис. 3.12. Изменение концентрации с течением времени при одномерной конвективной диффузии

Для моделирования распространения вещества, которое *плохо смешивается с водой* и образует двухфазную смесь пара или газа с жидкими частицами (влажный пар), предположим, что примесь, конденсируясь над поверхностью водоема, движется вдоль него под действием аэродинамического потока. При этом на каплю примеси действуют: сила сопротивления в однородном потоке; сила, вызванная градиентом давления; сила тяжести и архимедова сила. Однако, так как плотность жидкости много больше плотности газа, в первом приближении будем пренебрегать всеми силами, кроме силы сопротивления. Кроме того, будем считать, что капли жидкости малы, имеют сферическую форму, тогда силу сопротивления в однородном потоке можно определить по закону Стокса [22]:

$$F = 6\pi\mu(u - w), \quad Re = (u - w)2r\rho/\mu, \quad (3.47)$$

где u – скорость потока воздуха; w – скорость движения капли; r – радиус капли; μ – коэффициент динамической вязкости; ρ – плотность газа; Re – число Рейнольдса.

Полагая движение одномерным (например вдоль реки), запишем уравнение движения капли под действием аэродинамической силы:

$$6\pi\mu r(u - w) = \frac{4\pi\rho_{\text{ж}} r^3}{3} \frac{dw}{dt}, \quad (3.48)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; $\frac{4\pi\rho_{\text{ж}} r^3}{3}$ – масса капли.

Полагая $\tau = \frac{9\rho r^2}{\mu}$, получим:

$$\tau \frac{dw}{dt} = u - w.$$

При постоянной скорости потока решение уравнения (3.46) имеет вид:

$$w = u - (u - w_0)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad w_0 = w(0), \quad (3.49)$$

где w_0 – скорость движения ЗВ в начальный момент времени.

Уравнение (3.49) позволяет определять скорость движения воздушно-капельной смеси в зависимости от величин τ и w_0 и расстояние, на которое переместится воздушно-капельное облако через определенный промежуток времени, по уравнению:

$$\bar{x} = \frac{t}{\tau} - w_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (3.50)$$

При этом

$$\bar{w}_0 = \frac{u - w_0}{u}; \quad \bar{x} = \frac{x}{u\tau}; \quad \tau = \frac{9\rho r^2}{\mu}. \quad (3.51)$$

3.2.2. Математическое моделирование двумерной конвективной диффузии

Моделирование двумерной конвективной диффузии от источника пассивной примеси

Считается, что расчетная область представляет собой широкий двухмерный канал, на некотором отрезке границы которого существует источник пассивной примеси (например канал для сброса промышленных стоков). В этом случае распределение концентрации примеси C подчиняется следующему уравнению переноса [78]:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u C) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right), \quad (3.52)$$

где x, y – продольная и поперечная координаты относительно водного потока; ρ – плотность примеси; u, v – осредненные скорости потока в направлениях x и y ; D – коэффициент диффузии.

Схематическое изображение расчетной области ($ABCD$) представлено на рис. 3.13.

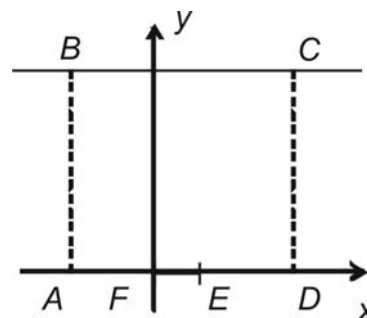


Рис. 3.13. Расчетная область

Краевые условия задаются следующим образом:

1) считаем, что линии AB и CD находятся на достаточном удалении от источника, помещенного на отрезке FE , и, следовательно, можно считать

$$C|_{AB} = C|_{CD} = 0;$$

2) на отрезках BC, AF, ED $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$,

где n – направление внутренней нормали;

3) на отрезке FE необходимо рассмотреть два случая:

а) примесь медленно вытекает через границу FE .

Тогда, если длины AB и FE таковы, что $AB \gg FE$, то можно считать $C|_{FE} = \text{const} = C_0$;

б) примесь под давлением вытесняется в канал $ABCD$ через отрезок FE , и расстояние AB сравнимо с длиной отрезка FE .

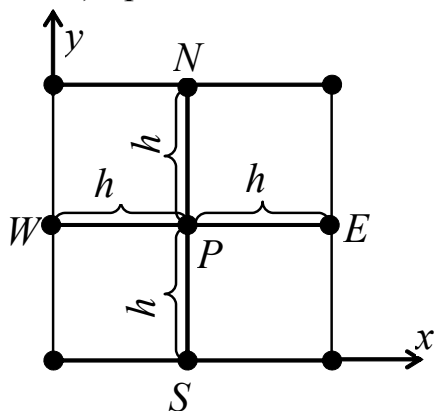


Рис. 3.14. Сетка разностной аппроксимации

Тогда можно считать $\frac{\partial C}{\partial n}|_{FE} = \text{const} = C_n$

(скорость вытекания примеси через отрезок FE постоянна).

Для аппроксимации производных использовалась регулярная квадратная сетка с шагом h (рис. 3.14).

В этом случае можно выразить первые и вторые производные неизвестной функции C в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C(E) - C(W)}{2h}, \quad \frac{\partial C}{\partial y} \approx \frac{C(S) - C(N)}{2h}; \quad (3.53)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx 2 \cdot \left[\frac{C(E)}{2h^2} - \frac{C(P)}{h^2} - \frac{C(W)}{2h^2} \right]; \quad \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \approx 2 \cdot \left[\frac{C(S)}{2h^2} - \frac{C(P)}{h^2} + \frac{C(N)}{2h^2} \right], \quad (3.54)$$

где E, W, S, N – узлы сетки.

Система линейных алгебраических уравнений, соответствующих уравнению (3.52), имеет вид:

$$\bar{A} \cdot \bar{C} = \bar{f}, \quad (3.55)$$

где \bar{A} – матрица коэффициентов при неизвестных \bar{C} ; \bar{f} – вектор-столбец свободных членов.

Эта система решалась методом Зейделя, который обеспечил хорошую сходимость для решаемого класса задач:

$$\bar{C}^{n+1} = \bar{D}^{-1}(-\bar{M} \cdot \bar{C}^{n+1} - \bar{N} \cdot \bar{C}^n + \bar{f}). \quad (3.56)$$

Здесь \bar{C}^n – вектор неизвестных, найденный на n -й итерации; \bar{D} – диагональная матрица; \bar{M} , \bar{N} – соответственно нижняя и верхняя треугольные матрицы, такие, что $\bar{A} = \bar{D} + \bar{M} + \bar{N}$.

Отметим, что для получения результатов расчетов с достаточной точностью расчетную область $ABCD$ необходимо покрывать разностной сеткой большой размерности. Это приводит к системам линейных алгебраических уравнений больших порядков (500 уравнений и более). Для решения таких систем матрицы коэффициентов преобразовывались в одномерные массивы без нулевых элементов с указанием в векторной форме номеров этих элементов (номера строки и столбца, где расположен элемент). После этого использовалась одна из стандартных процедур для быстрого решения по методу Зейделя из библиотеки стандартных подпрограмм.

На рис. 3.15 схематически представлены результаты расчета полей C в области $ABCD$ при $u = 5$ см/с, $v = 0,1$ см/с.

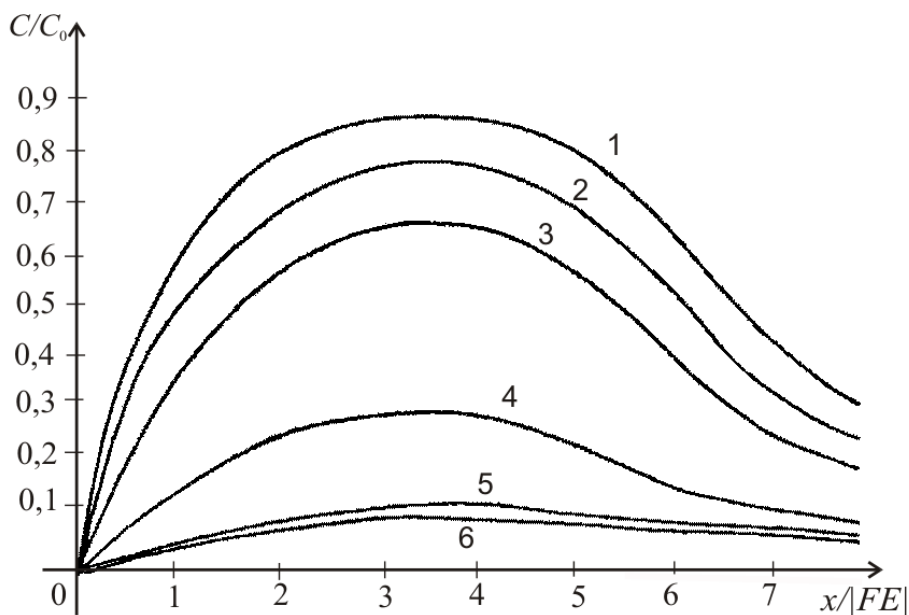


Рис. 3.15. Изменение относительной концентрации ЗВ:

1 – на расстоянии $\frac{1}{8}|FE|$ от оси x , 2 – $0,25|FE|$;

3 – $\frac{3}{8}|FE|$; 4 – $0,5|FE|$; 5 – $\frac{5}{8}|FE|$; 6 – $0,75|FE|$

Моделирование двумерной нестационарной конвективной диффузии от постоянно действующего источника загрязняющего вещества

Рассмотрим задачу моделирования *нестационарной конвективной диффузии* в плоской водной среде слаботекущего водоема, когда загрязнение от постоянно действующего источника ЗВ происходит на некотором участке границы водоема, причем длина участка загрязнения много меньше длины и ширины водоема (рис. 3.16).

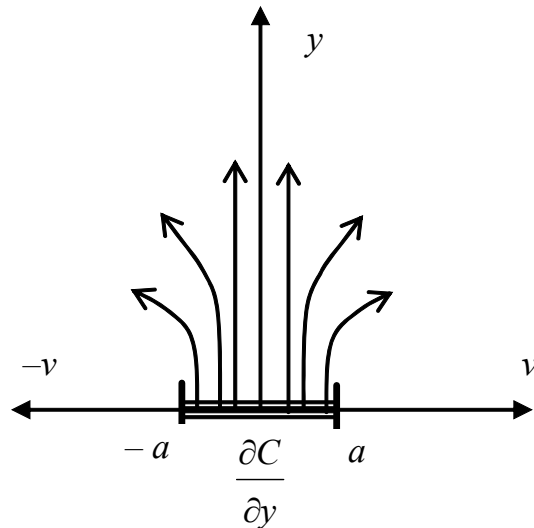


Рис. 3.16. Постоянно действующий источник ЗВ с плотностью $p(x, t)$, находящийся на участке границы $[-a, a]$, длина которого много меньше длины и ширины водоема

Учитывая рассуждения и ограничения, приведенные в подразд. 3.1.2, аналогично выводу уравнения теплопроводности в движущейся среде [22, с. 35, 38], можно получить уравнение конвективной диффузии в следующем виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + v \cdot \text{grad}C, \quad (3.57)$$

где $v = (v_1 \ v_2)$ – вектор скорости течения воды.

Рассмотрим случай, когда $v = v_1$, т.е. течение происходит в одном направлении, параллельно границе с источником загрязнения (см. рис. 3.16).

Уравнение (3.57) в этом случае имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + v \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3.58)$$

Произведем замену неизвестной функции по формуле

$$C(x, y, t) = G(x, y, t) \cdot e^{-\frac{v}{2D}x - \frac{v^2}{4D}t}. \quad (3.59)$$

Для новой неизвестной функции получим уравнение

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} \right). \quad (3.60)$$

Это уравнение совпадает с уравнением (3.17).

Краевые условия для уравнения (3.58) можно получить из краевых условий (3.18):

$$\frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial G}{\partial y} \cdot e^{-\frac{v}{2D}x - \frac{v^2}{4D}t}. \quad (3.61)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial G}{\partial y} = \begin{cases} p(x, t) \cdot e^{\frac{v}{2D}x + \frac{v^2}{4D}t} & \text{при } -a \leq x \leq a; \\ 0 & \text{при } x \notin [-a, a] \end{cases} \quad (3.62)$$

Тогда, аналогично уравнению (3.20), можно записать интегральное представление решения задачи (3.60)–(3.62) в виде:

$$\begin{aligned} G(x, y, t) &= \frac{1}{(2\sqrt{D\pi})^3} \int_0^t \frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}} \int_{-a}^a e^{-\frac{(x-\xi)^2 + y^2}{4D(t-\tau)} + \frac{v\xi}{2D} + \frac{v^2\tau}{4D}} p(\xi, \tau) d\xi = \\ &= \frac{1}{(2\sqrt{D\pi})^3} \int_0^t \int_{-a}^a \frac{1}{(t-\tau)^{3/2}} e^{-\frac{(x-\xi)^2 + y^2}{4D(t-\tau)} + \frac{v\xi}{2D} + \frac{v^2\tau}{4D}} p(\xi, \tau) d\xi d\tau. \end{aligned} \quad (3.63)$$

3.3. Моделирование одномерного конвективного переноса загрязняющего вещества

Рассмотрим моделирование распространения ЗВ в равномерно движущемся потоке текущего водоема. Возможны различные экологические постановки задачи.

Предположим, что разлив ЗВ произошел на грунт с последующим смешиванием с грунтовыми водами и выносом в ручьи, реки, водные массивы.

Допустим, что естественное русло имеет трапециевидальную форму сечения, которое сохраняет неизменными пропорции (рис. 3.17). Для такого русла площадь поперечного сечения будет равна $A = 3a^2$, а смочен-

ный периметр $P = 4,828a$. При таких допущениях площадь живого сечения потока можно определить по формуле

$$A = \frac{G}{L}, \quad (3.64)$$

где G – объём ЗВ; L – расстояние от места сброса ЗВ до истока водоёма.

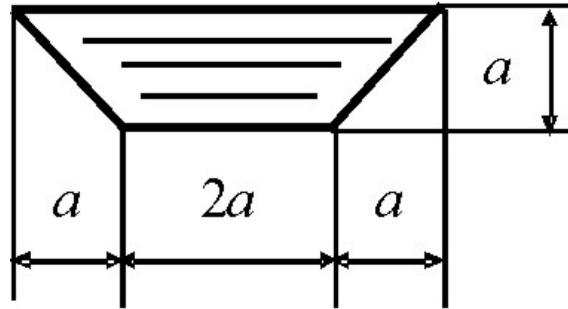


Рис. 3.17. Модель поперечного сечения русла

Скоростную характеристику потока W находим по приближенной формуле

$$W = \frac{1}{n} R^{0,7}, \quad (3.65)$$

где n – коэффициент шероховатости.

Например, для неукрепленных русел с исключительно плохими условиями содержания $n = 0,04$.

Величину гидравлического радиуса вычислим по формуле

$$R = \frac{A}{P}. \quad (3.66)$$

Зная скорость движения потока и расстояние до истока водоема, можно оценить время начала загрязнения водоема:

$$t = \frac{L}{V}, \quad (3.67)$$

где $V = W \cdot \sqrt{I}$ – скорость движения потока; I – гидравлический уклон, который в первом приближении можно принять равным уклону дна русла.

При движении ЗВ в сухой период некоторая его часть будет задерживаться на смоченной поверхности, образуя пленку толщиной δ ; тогда объём осевшего на почву ЗВ будет равен:

$$G_0 = A_c \cdot \delta. \quad (3.68)$$

В первом приближении можно принять $\delta = 0,5$ мм, площадь смоченной поверхности $A_c = P \cdot L$.

При движении жидкого ЗВ по природному руслу часть его будет просачиваться в грунт с последующим попаданием в грунтовые воды. Расход фильтрационного потока определим по выражению

$$Q_{\phi} = kA_c I, \quad (3.69)$$

где k – коэффициент фильтрации.

Для супеси $k = 10^{-5} - 10^{-3}$ см/с, в первом приближении принимаем $k = 10^{-4}$ см/с, $I = 1$.

Объём G_{ϕ} загрязняющего вещества, просочившегося в грунт, можно оценить по формуле

$$G_{\phi} = Q_{\phi} \cdot t, \quad (3.70)$$

считая, что время фильтрации равно времени движения потока по руслу.

При наличии дождя можно считать, что ЗВ не будет оседать на поверхности, и предположить, что фильтрация будет вдвое меньше (двухкомпонентная жидкость). Для оценки времени начала загрязнения водоёма можно использовать среднюю скорость данного водотока. Для более точного прогноза необходимо учитывать площадь водосбора и интенсивность осадков.

С учетом принятых допущений можно определить примерное время начала загрязнения истока водоема и ориентировочное количество ЗВ, попадающего в водоем. Вычислительный эксперимент показал, что если экологическое нарушение произойдет на расстоянии $L = 600$ м до истока реки при среднем уклоне дна сухого русла $I = 0,016$, то следует ожидать прямого попадания ЗВ в водоем только при разрушении больших емкостей (табл. 3.1).

Т а б л и ц а 3 . 1

Пример расчета времени и объема загрязнения

№	Масса ОБ, кг	Время, ч	Количество, кг
1	5,76	–	–
2	44,1	–	–
3	248,5	1,65	29,3
4	500	1,29	251
5	1000	1,01	717
6	5000	35 мин	4060

Как видно из табл. 3.1, при попадании в грунт ЗВ, например, массой $G = 248,5$ кг время достижения истока реки будет составлять ориентировочно $t = 1,65$ ч, при этом количество загрязнения $G_3 = 29,3$ кг.

В случае попадания ЗВ в проточный водоем можно оценить изменение концентрации в потоке. Предварительные расчеты показывают, что в этом случае пренебрегаем молекулярной диффузией. Следовательно, загрязне-

ние будет распространяться со скоростью водотока. Если предположить, что изменение расхода водотока происходит пропорционально длине, то можно прогнозировать изменение концентрации ЗВ в водотоке. Пример расчета приведен на рис. 3.18.

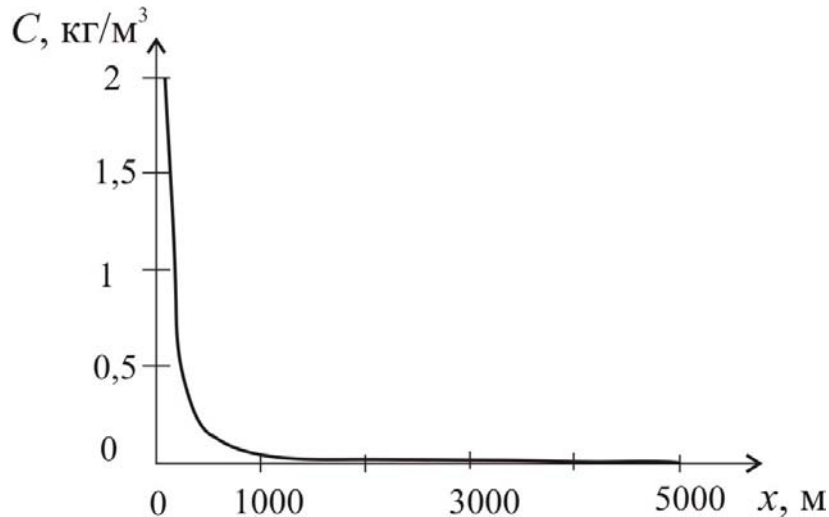


Рис. 3.18. Изменение концентрации в водотоке при объеме ЗВ в 1 кг

Моделирование одномерного конвективного переноса ЗВ позволяет провести прогнозирование распространения ЗВ по сухим водотокам и в проточных водоемах в случаях возникновения аварийных ситуаций. Такие исследования необходимы при планировании организационно-технических мероприятий в зонах, примыкающих к источникам загрязнения.

Для проверки адекватности математической модели с помощью разработанного алгоритма проводится численная имитация натурального эксперимента, и полученные расчетные значения концентрации ЗВ в зависимости от координаты x сопоставляются с результатами реального натурального эксперимента.

Проведенное сравнение позволяет сделать вывод, что полученные в результате численного эксперимента значения хорошо согласуются с опытными данными, а, следовательно, проведенное математическое моделирование процессов может быть использовано при решении задач прогнозирования распространения ЗВ при попадании в водоемы региона при различных аварийных сбросах.

4. КОМПЛЕКС ПРОГРАММ ДЛЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ

4.1. Комплекс программ для мониторинга водных объектов на основе математического моделирования процессов массопереноса

Предметом научного исследования в монографии являются методы математического моделирования, вычислительные алгоритмы и комплекс программ для прогнозирования экологического состояния водных объектов, природных и техногенных процессов, происходящих в водной системе, таких, как возможное распространение загрязняющих веществ.

Разработка комплексов программ, реализующих вычислительные алгоритмы, является завершающим этапом математического моделирования.

Разработанный комплекс программ позволит решить следующие задачи [42,44,46]:

- определение зависимости концентрации сбрасываемого ЗВ в различных точках водной системы от расстояния и от времени;
- определение наиболее загрязненных участков водных объектов, где имеется превышение предельно допустимой концентрации (ПДК) загрязняющих веществ;
- моделирование аварийных разливов и распространение ЗВ в водных объектах;
- определение времени достижения ПДК загрязняющих веществ.

Анализ предметной области показал, что водная система представляет собой совокупность малых рек, озер, болот, водохранилищ, каналов и других водоемов, которые посредством наземных течений или подземных вод замыкаются в единый цикл, и может быть формализована для математического моделирования ее экологического состояния [6-10, 12, 13, 15, 20, 87, 101 и др.].

При этом необходимо учитывать характер распространения примесей в водной среде: диффузионный, диффузионно-конвективный; преимущественно конвективный.

Эффективным средством изображения и исследования различного рода водных систем являются графы, как мощный класс объектов, относящихся к графическим представлениям [7, 39, 40].

Исходя из целей поставленной задачи, строится граф, представляющий собой схематическое изображение исследуемой водной системы. Определим конечные множества, задающие граф.

В качестве элементов множества вершин удобно выбрать:

- характерные точки местности, в которых может произойти сброс загрязняющих веществ в водную систему;
- контрольные точки, роль которых могут выполнять места водозабора, места отдыха, пристани, посты гидрологического и гидрохимического контроля, населенные пункты;
- места изменения характеристик водоемов – скорости течения, формы рельефа и т.д.

Множество ребер – однородные участки местности: применительно к рекам это означает, что характеристики исследуемого отрезка должны быть приблизительно одинаковы во всех точках этого объекта.

Схематическое изображение фрагмента карты местности и соответствующий ему граф представлены на рис. 4.1, а и 4.1, б соответственно.

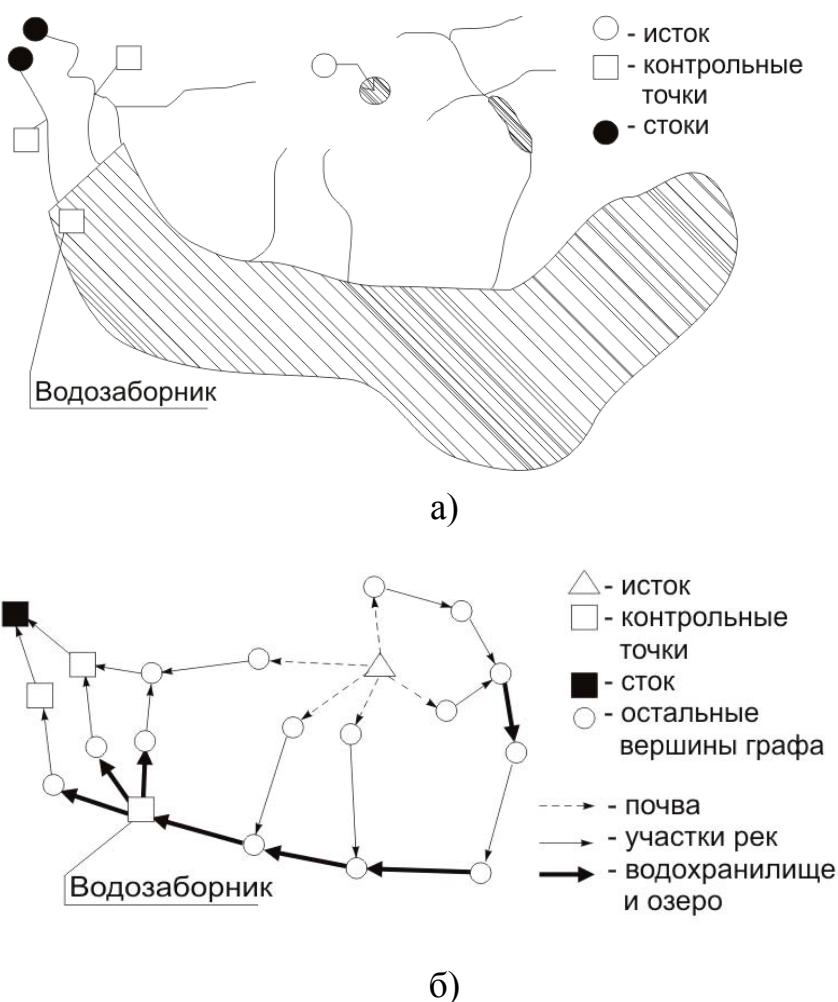


Рис. 4.1. Схематическое изображение карты местности (а); граф (б)

В качестве примера выбран участок водной системы в районе Леонидовки Пензенской области. За исток в графе принято озеро Моховое – территориальная близость озера к Сурскому водохранилищу, обеспечивающему питьевой водой все населенные пункты Пензенской области,

делает задачу прогнозирования распространения ЗВ в этом регионе особенно актуальной.

В качестве исходных данных для построения графа задаются:

- 1) массив, формирующий граф в соответствии с количеством задаваемых вершин – это может быть матрица смежности графа;
- 2) ориентация ребер графа, показывающая направление потока;
- 3) вершина, являющаяся *исток*ом, в качестве которого принимается место сброса загрязняющего вещества, – источник ЗВ;
- 4) вершина, принимаемая за *сток*, – условная точка, в направлении к которой от истока распространяется ЗВ (эта вершина должна быть конечным пунктом исследования и не иметь выходящих ребер);
- 5) коэффициент диффузии ЗВ;
- 6) предельно допустимая концентрация ЗВ;
- 7) веса ребер, соответствующие их пропускным способностям, характеризующим расстояния между вершинами, а для конвективного механизма – и скорость течения.

Каждому варианту распространения ЗВ в водных средах экологического ландшафта – диффузионному, конвективному и диффузионно-конвективному – соответствуют одномерные, двух- или трехмерные математические модели.

Для графического представления результатов вычислительного эксперимента создан редактор графов, позволяющий формировать взвешенный ориентированный граф, упорядоченный по ребрам от истока к стоку, который далее анализируется и обрабатывается в зависимости от поставленной задачи.

Процесс исследования предъявляет определенные требования к построению графа. Поскольку ребра графа представляют собой однородные участки местности, к каждому ребру применяется соответствующая математическая модель. В случаях, когда требуется исследовать водные объекты с различными параметрами, необходимо при формировании и построении графа последовательно рассматривать особенности каждого моделируемого участка. Такие ситуации могут возникать в точках местности, в которых меняются характеристики водоемов, например: две или более реки впадают в одну; одна река разливается на две и более; резко меняются состав грунта, рельеф дна, а следовательно, и скорость течения реки. При этом исходными данными на каждом последующем этапе исследований будут служить результаты расчетов, полученных на пройденных ребрах графа.

В качестве результирующей величины была выбрана концентрация загрязняющего вещества. Очевидно, что концентрация на выходе каждого ребра должна автоматически передаваться на вход следующего ребра. Основная сложность при разработке алгоритма заключалась в сопряжении участков с различными механизмами распространения примеси и согласование размерностей входных и выходных величин моделей. Например,

некоторые модели, рассмотренные в разд. 3, представляют концентрацию как функцию от одной переменной (одномерные модели – от расстояния), другие – как функцию от двух переменных (двумерные модели – от координат x и y). Для перехода от двумерной модели к одномерной (например, в случае озера и вытекающей из него реки) требуется вычисление интеграла концентрации по ширине водоема в месте перехода, что связано со значительными вычислительными затратами. Избежать этих затрат можно, введя эквивалентную одномерную модель для каждого ребра графа, которая обеспечивает такую же концентрацию на выходе, какая могла бы быть получена путем вычисления интеграла. Если исключить возможность распространения вещества за пределы водоема, то в первом приближении в качестве такой эквивалентной модели можно взять соответствующие модели для одномерных водоемов.

В работе решена проблема согласования выходных и входных значений концентраций в вершинах графа, инцидентных нескольким ребрам.

Разветвление имеет место в тех случаях, когда к вершине графа, представляющего водную систему, подходит одно ребро, а из вершины выходит несколько ребер. При этом вода, поступающая в каждый водоем, обладает теми же свойствами, что и вода в исходном водоеме. В частности, в ней содержится такое же количество загрязняющего вещества на единицу объема. Поэтому концентрацию ЗВ на входе каждого ребра, выходящего из вершины, можно принять равной концентрации ЗВ на выходе ребра, входящего в вершину.

Слияние имеет место тогда, когда к вершине графа, представляющего водную систему, подходит несколько ребер, и выходит одно или более ребер (в последнем случае также имеет место разветвление, которое описано ранее). Рассмотрим общий случай, когда входящие ребра обладают различными свойствами, и по результатам вычислений имеют различную концентрацию ЗВ на выходе. При этом для вычисления концентрации в точке слияния требуется знать поток воды в каждом водоеме, то есть объем воды, протекающий через поперечное сечение водоема за единицу времени. Очевидно, что потоки в точке слияния будут складываться. Для нахождения концентрации ЗВ в точке слияния необходимо суммарную массу ЗВ, переносимых каждым потоком в единицу времени, разделить на общую массу воды, протекающей через точку слияния в единицу времени.

Таким образом, концентрация C примеси в точке слияния n ребер будет определяться как взвешенная сумма значений концентрации на выходе всех ребер C_i , подходящих к вершине, где в качестве весовых коэффициентов будут выступать значения f_i – потоков воды в каждом ребре:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n C_i f_i}{\sum_{i=1}^n f_i}.$$

Замкнутые циклы могут образоваться, например, в случае, когда некоторый промышленный или иной объект осуществляет забор воды ниже по течению реки, и сбрасывает отработанную воду выше по течению реки. Если такую водную систему представить в виде графа, то обычный алгоритм расчета к ней будет неприменим, поскольку для вычисления концентрации ЗВ в каждой точке ребра нужно знать концентрацию в его начальной точке, которая может зависеть, в том числе, и от концентрации в некоторой точке данного ребра. Таким образом, вычислительные модули ребер будут рекурсивно вызывать друг друга, и алгоритм заикнется.

Для предотвращения заикливания можно ввести механизм отслеживания пути прохождения рекурсивных вызовов и ограничить длину этого пути, предположив, что начиная с некоторой итерации влияние предшествующих ребер на конечный результат невелико, и им можно пренебречь.

4.2. Вычислительный алгоритм для расчета концентрации примесей в воде

В зависимости от характеристик исследуемого участка водной системы, алгоритм расчета предусматривает выбор одного из трех вариантов распространения загрязняющих веществ в условиях одномерной диффузии:

1) загрязнение происходит от некоторого источника с заданным, известным количеством ЗВ в точечном источнике, при этом:

а) концентрацию загрязняющего вещества можно считать постоянной в течение длительного времени;

б) концентрация ЗВ в источнике убывает со временем;

2) источник ЗВ является «постоянно действующим», распространяющим в некоторой точке водоема известное количество ЗВ в каждый момент времени.

Алгоритм расчета для задачи двумерной диффузии предусматривает выбор двух вариантов: когда ЗВ поступает от мгновенного источника; когда источник ЗВ является постоянно действующим.

Аналогичные возможности выбора предусмотрены в алгоритме решения задачи трехмерной диффузии.

Алгоритм решения задачи диффузионно-конвективного механизма распространения ЗВ содержит выбор из трех вариантов:

1) одномерная задача;

2) двумерная задача с источником ЗВ пассивной примеси;

3) двумерная задача с постоянно действующим источником ЗВ.

Алгоритм решения конвективной задачи составлен для одномерного механизма распространения ЗВ.

К каждому ребру графа применяется соответствующая математическая модель. При этом исходными данными на каждом последующем этапе исследований будут служить результаты расчетов, полученных на пройденных участках графа.

Алгоритм решения реализуется по следующей схеме:

1) составляется граф исследуемой территории по правилам, описанным ранее;

2) помечается исток;

3) помечаются все ребра, исходящие из помеченных вершин;

4) применяются модели расчета распределения ЗВ к помеченным ребрам, то есть определяется зависимость концентрации от расстояния и от времени $C(x, t)$. По этой функции рассчитывается значение концентрации в конце каждого помеченного ребра на расстоянии L , равном длине ребра: $C(L, t)$. Эти данные будут исходными для последующих ребер, смежных помеченным ребрам: $C_0 = C(L, t)$;

5) снимаются метки с вершин, а метки ребер изменяются;

6) для каждой вершины, в которую входят только вновь помеченные ребра, записываются значения C_0 , полученные в 4-м пункте, и помечаются эти вершины. Если в вершину входит несколько ребер, то значения C_0 всех входящих в вершину ребер складываются. Полученное значение C_0 конкретной вершины будет исходным для ребер, выходящих из данной вершины;

7) снимаются метки с ребер, входящих в помеченные вершины;

8) если сток не попал в множество помеченных вершин, то переход к п. 3, в противном случае – к п. 9;

9) конец – получены искомые функции зависимости концентрации от расстояния и от времени $C_i(x, t)$ для всех ребер графа.

Общая схема алгоритма представлена на рис. 4.2, схема алгоритма подпрограммы выбора типа диффузионной модели – на рис. 4.3.

Математические модели, используемые в комплексе программ, представляют собой уравнения математической физики, описывающие процессы диффузионного, диффузионно-конвективного и конвективного массопереноса и рассмотрены в разд. 3.

Начальные и граничные условия для реализации каждой модели подобраны в соответствии с технологической ситуацией и постановкой задачи. Методы решения основаны на интегральных преобразованиях с использованием интегралов Пуассона, а также конечно-разностных схем.

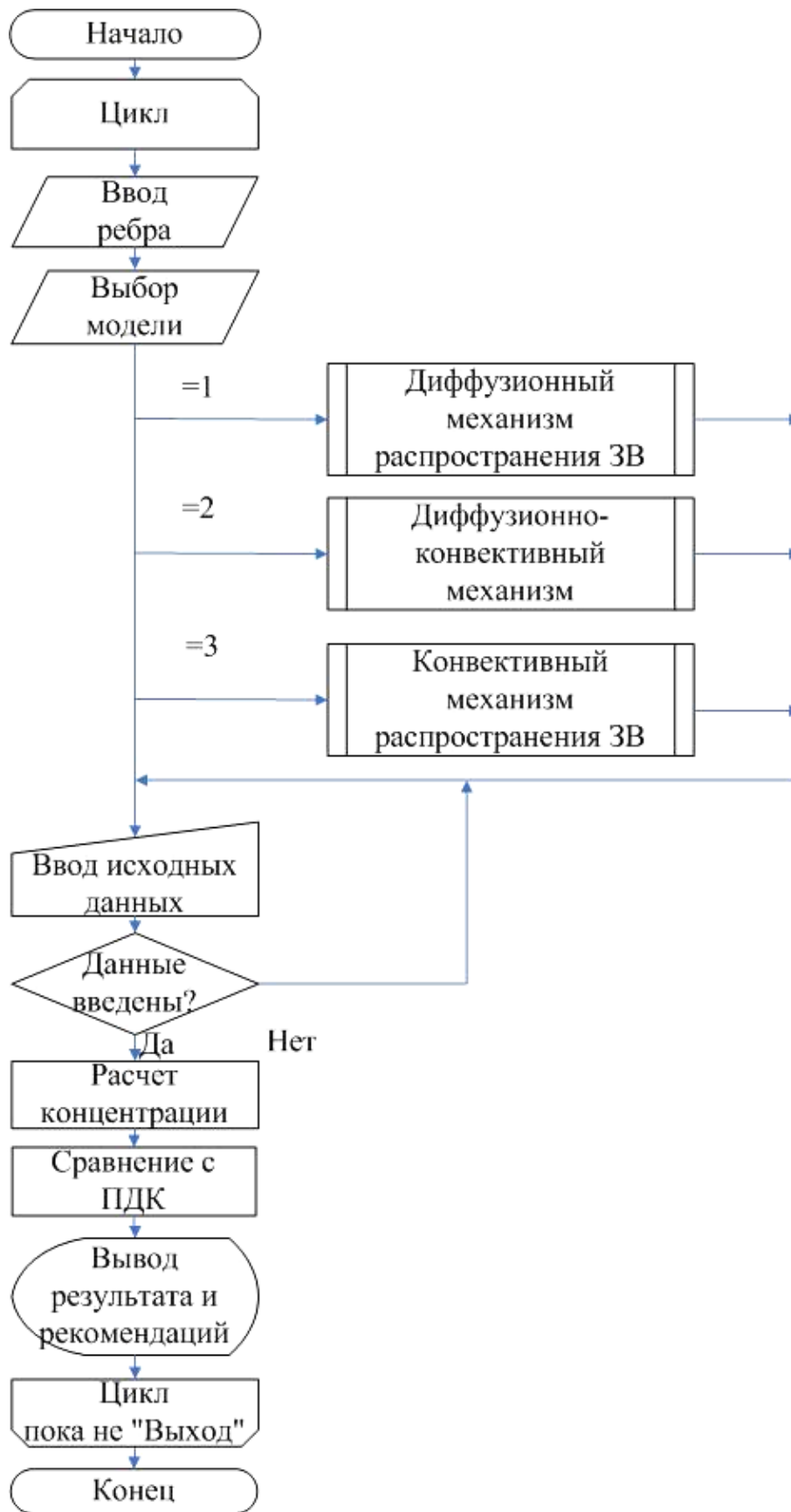


Рис. 4.2. Общая схема алгоритма работы программы



Рис. 4.3. Схема алгоритма работы подпрограммы выбора типа диффузионной модели

4.2.1. Алгоритм работы подпрограммы выбора типа диффузионной модели

Определение концентрации вещества из точечного источника с заданной постоянной концентрацией ЗВ при одномерной диффузии

Рассмотрим алгоритм решения одномерной задачи диффузии (3.6), когда концентрация ЗВ в источнике считается постоянной в течение длительного времени:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad C(0, t) = C_0, \quad C(x, 0) = 0. \quad (4.1)$$

Для решения используем представление решения в виде интеграла Пуассона (3.8).

$$C(x, t) = C_0 [1 - \Phi(z)], \quad (4.2)$$

где $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\alpha^2} d\alpha$ для $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

Пример расчета в интегрированной системе MathCAD, соответствующий рассматриваемому алгоритму, приведен на рис. 4.4. Для наглядности в качестве исходных данных задаются следующие значения: $C(0, t) = 1 \text{ кг/м}^3$, $D = 30 \text{ м}^2/\text{сут}$.

Результаты расчета в системе MathCAD и в разработанном комплексе программ представлены на рис. 4.5 и 4.6 соответственно. Иллюстрации показывают распределение концентрации $C(x, t)$, а также позволяют оценивать время, за которое концентрация ЗВ в точке с координатой x в водоеме станет больше предельно допустимой.

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) \quad - \text{уравнение диффузии в водной среде (2-й закон Фика)} \quad (1)$$

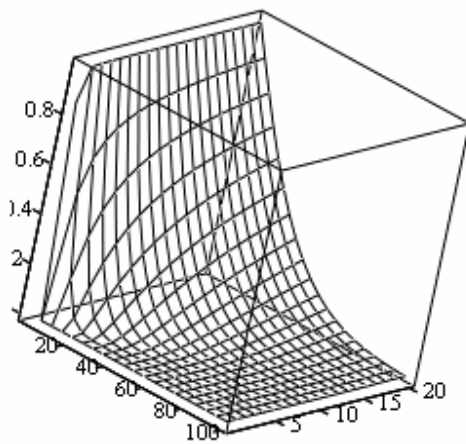
$$C(0, t) = C_0 \quad C(x, 0) = 0 \quad (2)$$

$$C_0 := 1 \quad D := 30$$

$$C(x, t) := C_0 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right) \right) \quad - \text{решение ДУ (1) при граничных условиях (2).}$$

$x_0 := 0.1 \quad x_1 := 100 \quad t_0 := 0.005 \quad t_1 := 20$ - границы аргументов, внутри которых нужно построить поверхность распределения концентрации.

$Cxt := \text{CreateMesh}(C, x_0, x_1, t_0, t_1)$



Cxt

+

Рис. 4.4. Фрагменты расчета одномерной диффузии ЗВ из точечного источника с заданной постоянной концентрацией массива вещества в системе MathCAD

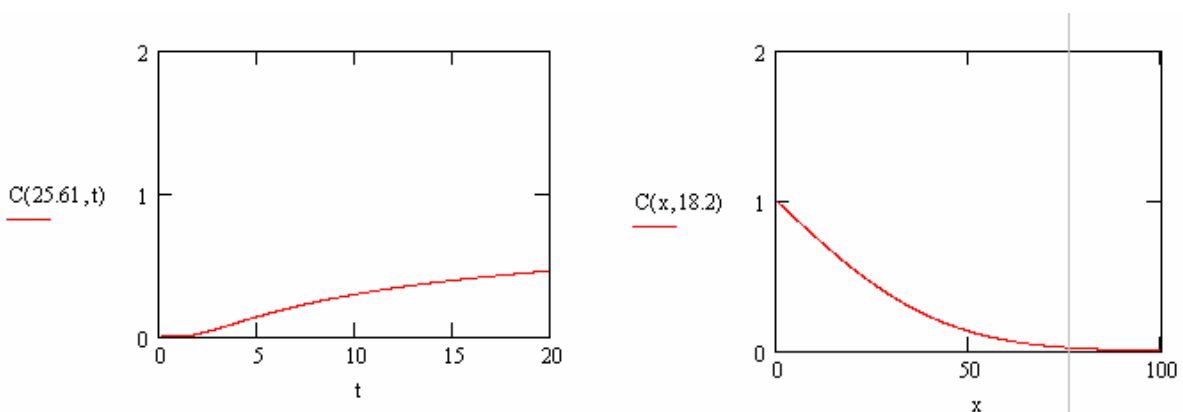


Рис. 4.5. Результаты расчета одномерной диффузии ЗВ из точечного источника с заданной постоянной концентрацией массива вещества в системе MathCAD

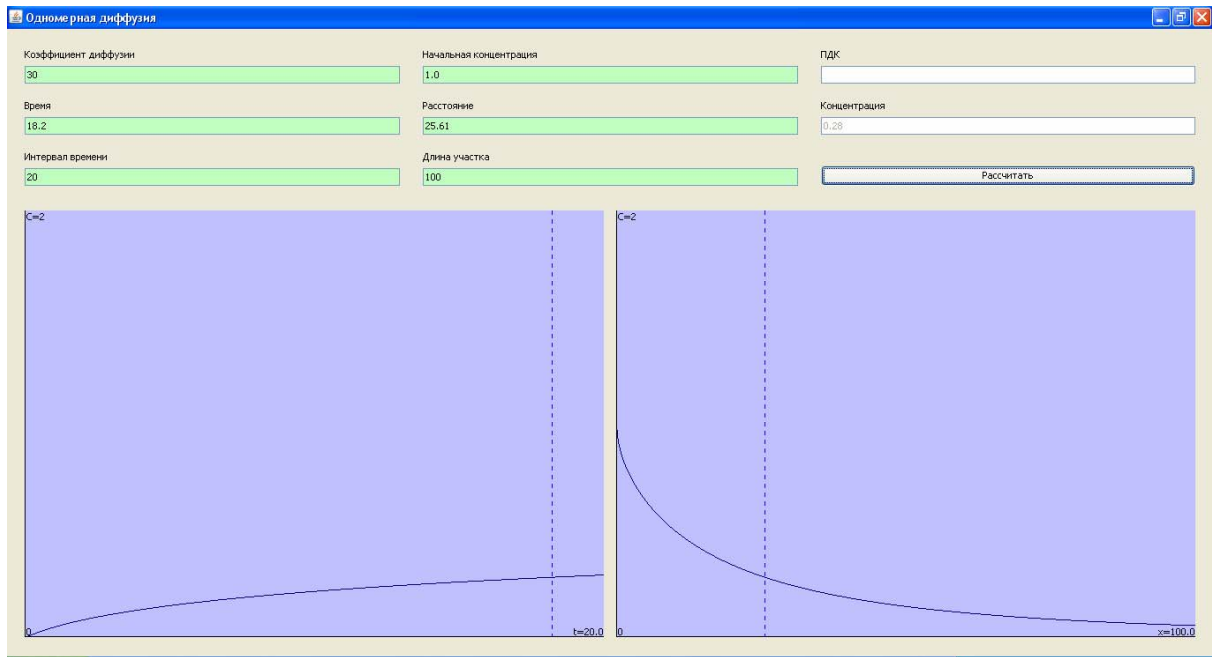


Рис. 4.6. Результаты расчета одномерной диффузии ЗВ из точечного источника с заданной постоянной концентрацией ограниченного массива вещества в комплексе программ

Как видно при сравнении графиков на рис. 4.5 и 4.6, результаты совпадают, что говорит о правильности работы программы.

Алгоритм определения концентрации вещества из точечного источника с известной концентрацией ограниченного массива ЗВ при одномерной диффузии

В случае одномерной диффузии, когда концентрация ЗВ в источнике возрастает с течением времени, задача (3.11)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad C(0, t) = C_0(t), \quad C(x, 0) = 0 \quad (4.3)$$

решается с использованием интеграла Пуассона по формулам (3.12)–(3.13):

$$C(x, t) = \frac{D}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{t-\tau} \frac{x}{[D(t-\tau)]^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}} C_0(\tau) d\tau. \quad (4.4)$$

При этом считаем зависимость разбавления начальной концентрации C_0 источника от времени t линейной:

$$C_0 = C_{0,0} - k \cdot t, \quad (4.5)$$

причем $C(0, 0) = C_{0,0}$, $C(\infty, t) = 0$.

Расчеты выполнялись с различными значениями коэффициента k .

Пример расчета в интегрированной системе MathCAD, соответствующий рассматриваемому алгоритму, приведен на рис. 4.7.

В качестве исходных данных задаются следующие значения:

$$C(0, t) = 10 \text{ кг/м}^3; \quad D = 40 \text{ м}^2/\text{сут}; \quad k = 0,5.$$

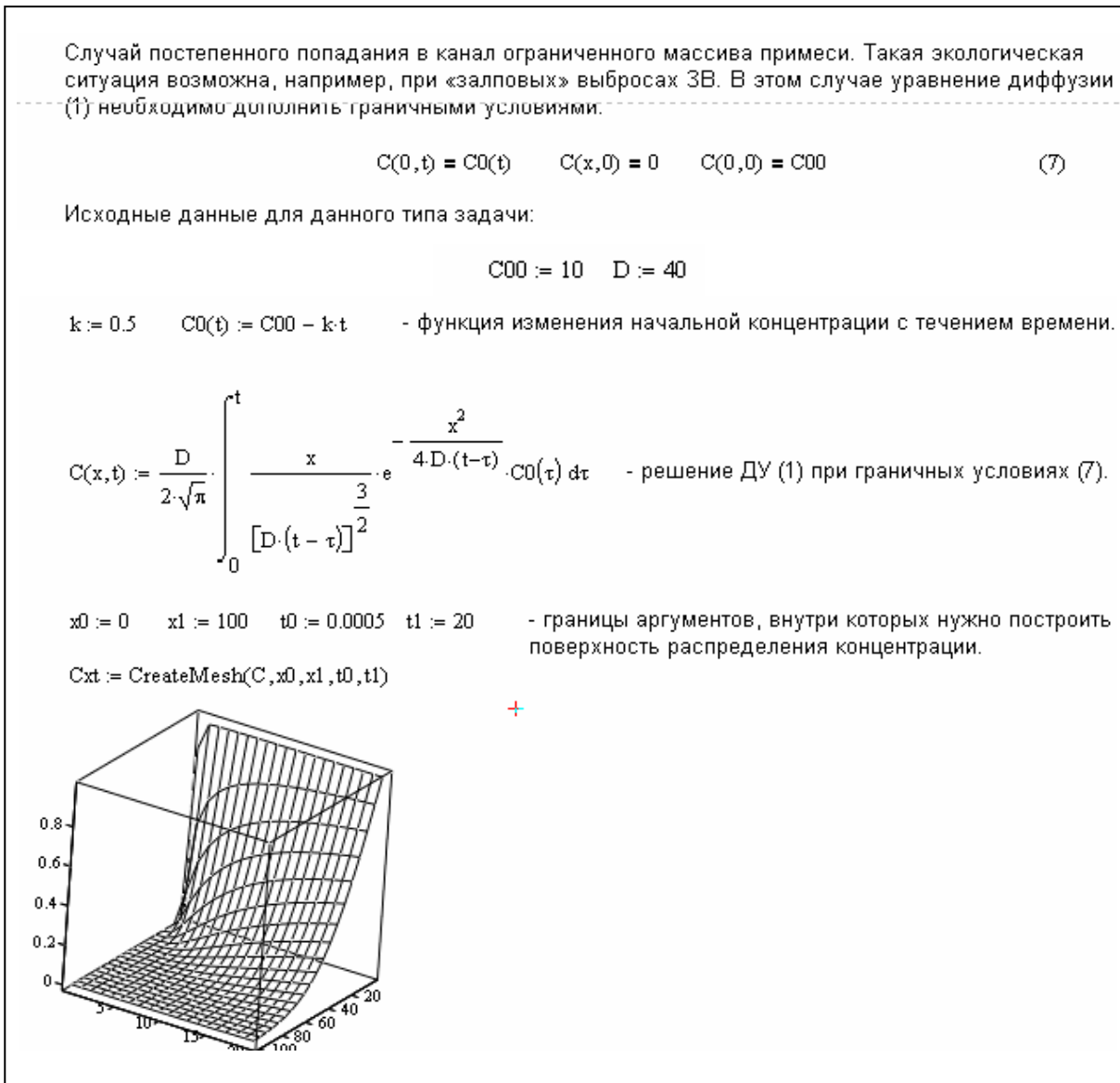


Рис. 4.7. Результаты расчета в системе MathCAD при одномерной диффузии из точечного источника ЗВ с известной концентрацией ограниченного массива вещества

Результаты расчета в системе MathCAD и в разработанном комплексе программ представлены на рис. 4.8 и 4.9 соответственно. Иллюстрации показывают распределение концентрации $C(x, t)$, а также позволяют оценивать время, за которое концентрация ЗВ в точке с координатой x в водоеме станет больше предельно допустимой.

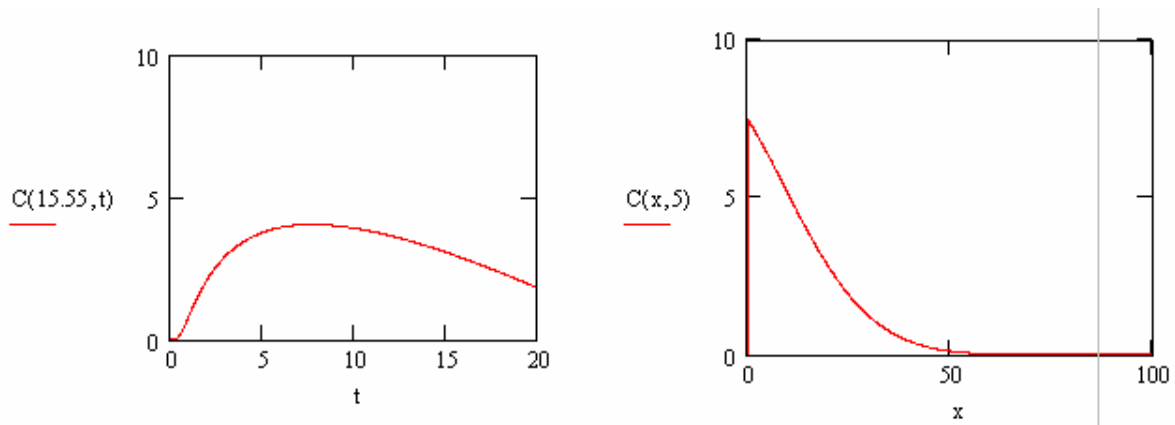


Рис. 4.8. Результаты расчета концентрации при одномерной диффузии ЗВ из точечного источника с известной концентрацией ограниченного массива вещества в MathCAD

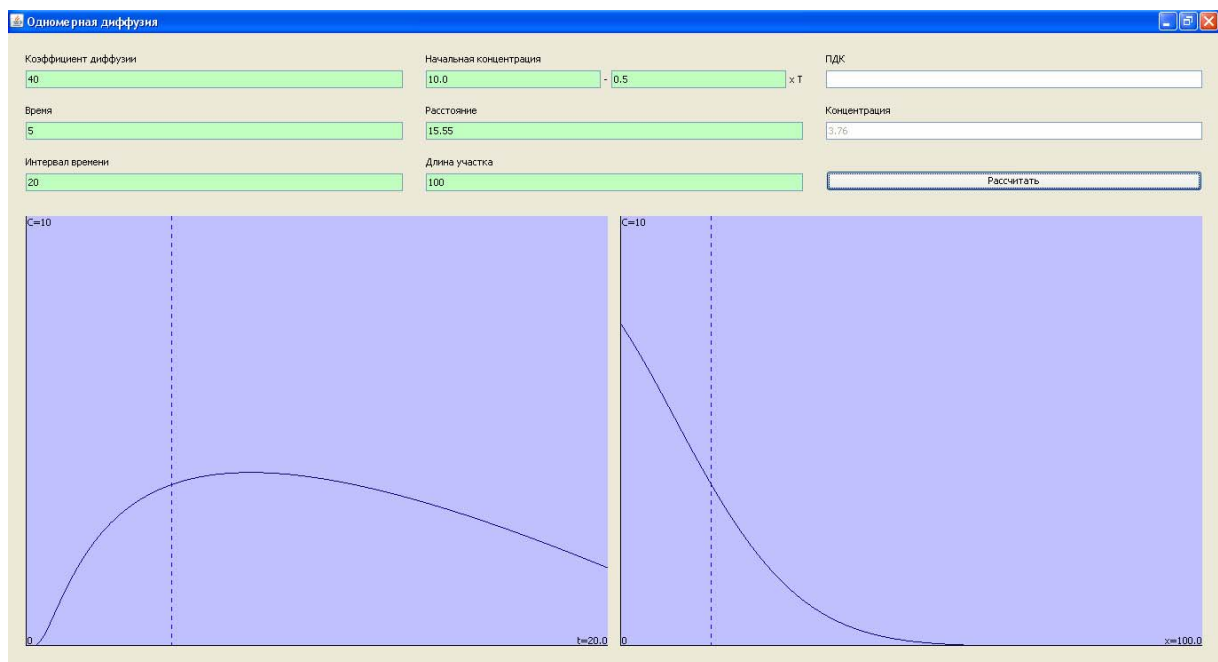


Рис. 4.9. Результаты расчета концентрации при одномерной диффузии ЗВ из точечного источника с известной концентрацией массива вещества в комплексе программ

Как видно при сравнении графиков на рис. 4.8–4.9, результаты расчетов совпадают.

Алгоритм определения концентрации ЗВ в условиях одномерной диффузии с «постоянно действующим» источником загрязнений

Алгоритм определения концентрации распространения загрязняющего вещества, поступающего в одномерную водную систему из «постоянно действующего» источника – задача (3.14):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad C(x,0)=0, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = P(t), \quad (4.6)$$

где $P(t)$ – плотность диффузионного потока, характеризующая количество ЗВ, попадающего в водоем в единицу времени через единицу площади сечения.

Эта задача решена с помощью функции источника по формуле (3.16):

$$C(x,t) = -\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \int_0^t \frac{P(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}} d\tau. \quad (4.7)$$

В качестве исходных данных задаются следующие значения:

$$P(t) = 0,1 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{с}, \quad D = 30 \text{ м}^2 / \text{сут}.$$

Пример расчета в интегрированной системе MathCAD, соответствующий рассматриваемому алгоритму, приведен на рис. 4.10.

Рассмотрим экологическую ситуацию, когда в начальном сечении водоема находится постоянно действующий источник загрязнения. В этом случае уравнение диффузии (1) дополняется граничными условиями:

$$C(x,0) = 0 \quad F(x,t) := \frac{\partial}{\partial x} C(x,t) \quad F(0,t) = P(t) \quad (10)$$

$P(t)$ - плотность диффузионного потока [кг/(м²*с)].

Исходные данные для данного типа задачи:

$P(t) := 0.1 \quad D := 30$

$$C(x,t) := \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \left(\frac{P(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} \right) \cdot e^{-\frac{x^2}{4D^2(t-\tau)}} d\tau \quad - \text{ решение ДУ (1) при граничных условиях (10).}$$

$Sxt := \text{CreateMesh}(C, x0, x1, t0, t1)$

$x0 := 0.1 \quad x1 := 300 \quad t0 := 0.1 \quad t1 := 20$ - границы аргументов, внутри которых нужно построить поверхность распределения концентрации.

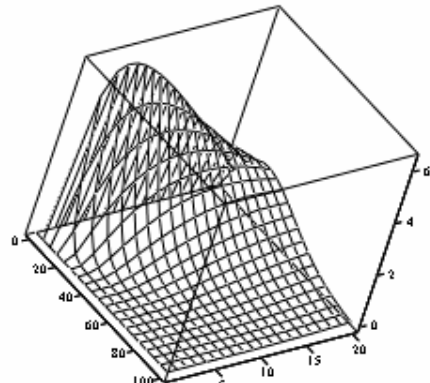


Рис. 4.10. Расчет одномерной диффузии ЗВ из постоянно действующего точечного источника ЗВ в системе MathCAD

График, полученный в результате вычислительного эксперимента с использованием программного комплекса, представлен на рис. 4.11.

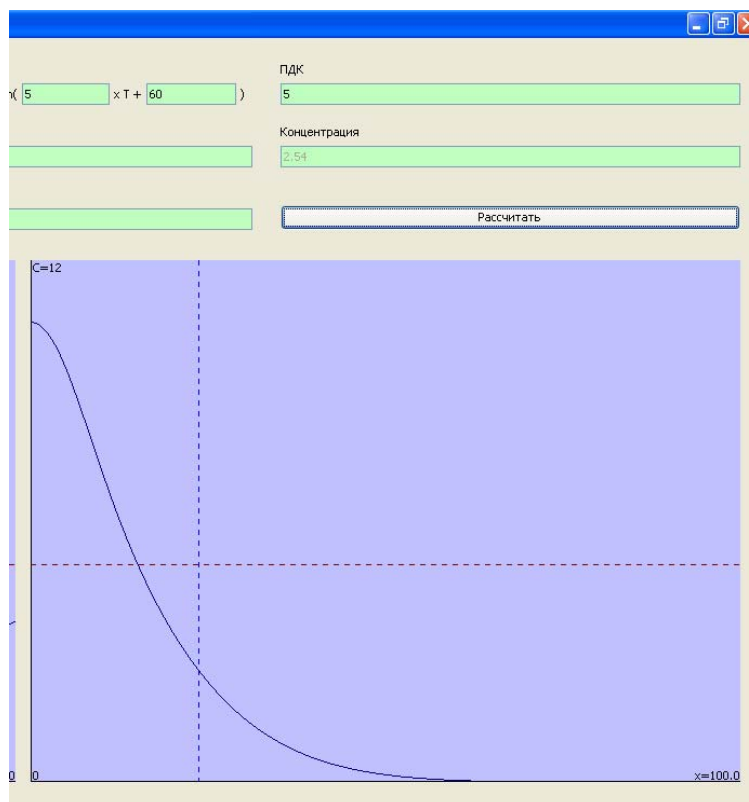


Рис. 4.11. Результаты расчета одномерной диффузии ЗВ с «постоянно действующим» источником загрязнений в программе

Алгоритм определения концентрации ЗВ в условиях двумерной диффузии с источником загрязнений постоянной мощности

Алгоритм определения концентрации распространения загрязняющего вещества, поступающего в двумерную водную систему источника постоянной мощности, – задача (3.17):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right),$$

$$C(x, y, 0) = 0,$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0} = \begin{cases} p(x, t) & \text{при } -a \leq x \leq a, \\ 0 & \text{при } x \notin [-a, a], \end{cases} \quad (4.8)$$

$$C(x, 0) = C_0, \quad -a \leq x \leq a, \quad C(x, y) \Big|_{y=\infty} = 0, \quad C(x, y) \Big|_{x=\pm\infty} = 0.$$

Задача решается по формуле (3.20) с помощью преобразования Фурье с ядром специального вида:

$$C(x, y, t) = \frac{P}{(2\sqrt{D\pi})^3} \int_0^t \int_{-a}^a \left[\frac{1}{(t-\tau)^{3/2}} \right] \cdot e^{-\frac{(x-\xi)^2+y^2}{4D(t-\tau)}} d\xi d\tau. \quad (4.9)$$

Пример решения в системе MathCAD представлен на рис. 4.12.

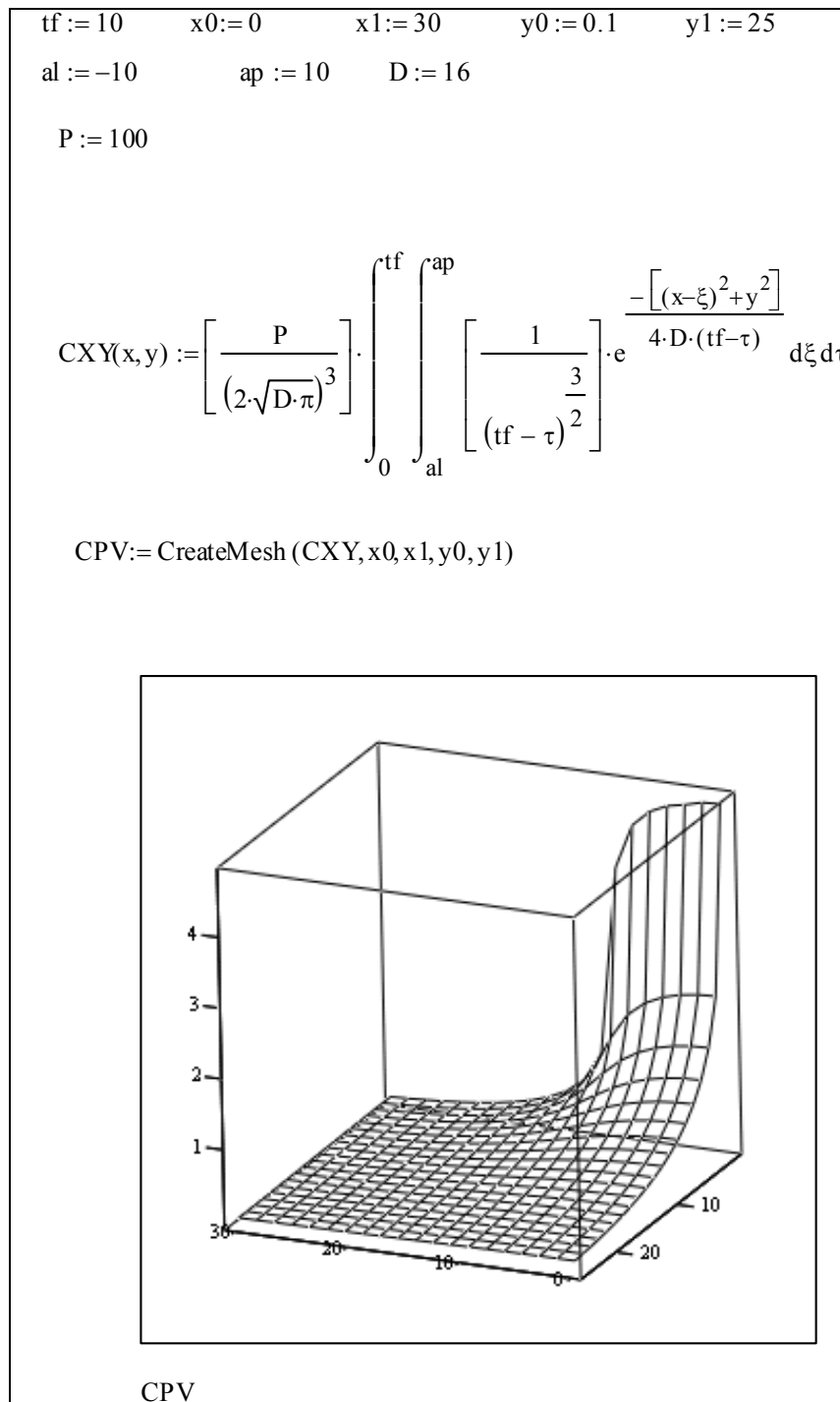


Рис. 4.12. Результаты расчета в системе MathCAD двумерной диффузии 3В от источника постоянной мощности

Для проведения вычислительного эксперимента воспользуемся комплексом программ. В качестве исходных данных выбраны следующие значения:

$D = 30 \text{ м}^2 / \text{сут}$; $C_0 = 10 \text{ кг/м}^3$; $t = 13 \text{ сут}$; интервал времени 60 сут;
ширина реки – 60 м; длина участка – 40 м; ширина слива – 10 м.

Пример расчета, соответствующий рассматриваемому алгоритму, приведен на рис. 4.13.

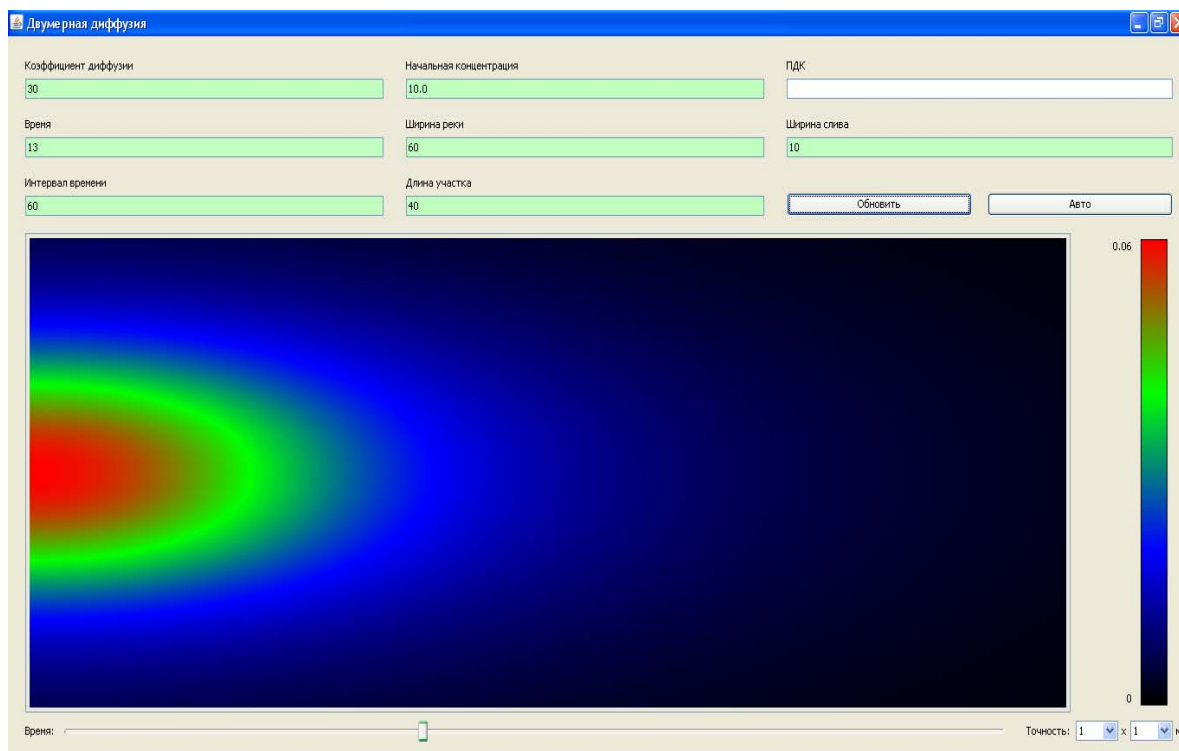


Рис. 4.13. Результаты расчета распространения ЗВ в плоской водной среде, когда загрязнение происходит из источника постоянной мощности на некотором участке границы водоема

Алгоритм определения концентрации в условиях двумерной конвективной диффузии с постоянно действующим источником загрязнений

Алгоритм определения концентрации распространения загрязняющего вещества, поступающего в двумерную водную систему с текущей водой (конвективно-диффузионный механизм) от постоянно действующего источника – задача (3.57) – (3.62):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + v \cdot \text{grad}C \quad (4.10)$$

или

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + v \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (4.11)$$

После замены

$$C(x, y, t) = G(x, y, t) \cdot e^{-\frac{v}{2D}x - \frac{v^2}{4D}t} \quad (4.12)$$

получим уравнение

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} \right) \quad (4.13)$$

и краевые условия

$$\frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial G}{\partial y} \cdot e^{-\frac{v}{2D}x - \frac{v^2}{4D}t}; \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial G}{\partial y} = \begin{cases} p(x, t) \cdot e^{\frac{v}{2D}x + \frac{v^2}{4D}t} & \text{при } -a \leq x \leq a; \\ 0 & \text{при } x \notin [-a, a] \end{cases} \quad (4.15)$$

Решение задачи проводится в соответствии с формулой (3.62).

Тогда, по аналогии с уравнением (3.20), можно записать интегральное представление решения задачи (3.59) – (3.61) в следующем виде:

$$C(x, y, t) = \frac{1}{(2\sqrt{D\pi})^3} \int_0^t \int_{-a}^a \frac{1}{(t-\tau)^{3/2}} e^{-\frac{(x-\xi)^2 + y^2}{4D(t-\tau)} - \frac{v\xi}{2D} - \frac{v^2\tau}{4D}} p(\xi, \tau) d\xi d\tau. \quad (4.16)$$

Пример решения в системе MathCAD приведен на рис. 4.14, 4.15.

$$\begin{aligned}
U'0 &:= \frac{-(U0 - U01)}{0.1} & U01 &:= \frac{1}{1.0001} & U01 &= 1 & U0 &:= 0.1 & L &:= 1.1 \\
U'0 &= 8.999 & U'0 &:= -0.001 & D &:= .00010 & V0 &:= 0.00010 \\
U1 &:= U0 + \left(e^{\frac{V0}{D} \cdot L} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} & U'0 &\leftarrow \frac{(U1 - U0)}{L} & U2 &:= U1 + \left(e^{\frac{V0}{D} \cdot L} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} & U2 &= 0.096 \\
UL1 &:= \left| \begin{array}{l} u_0 \leftarrow U2 \\ \text{für } i \in 1..5 \\ \left| \begin{array}{l} U'0 \leftarrow \frac{(u_{i-1} - U0)}{L \cdot 2} \\ U0 \leftarrow U1 \\ U1 \leftarrow u_{i-1} \\ u_i \leftarrow U1 + \left(e^{\frac{V0}{D} \cdot L} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} \end{array} \right. \\ u \end{array} \right. & UP1 &:= \left| \begin{array}{l} \text{für } i \in 1..9 \\ \left| \begin{array}{l} U'0 \leftarrow \frac{(U2 - U0)}{L \cdot 2} \\ U0 \leftarrow U1 \\ U1 \leftarrow U2 \\ U2 \leftarrow U1 + \left(e^{\frac{V0}{D} \cdot L} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} \end{array} \right. \\ U'0 \end{array} \right. \\
& & & & & & & & & UP1 = -1.822 \times 10^{-3} \\
& & & & & & & & & i := 0..5
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U'0 &:= \frac{-(U0 - U01)}{0.1} & U01 &:= \frac{1}{1.0001} & U01 &= 1 & U0 &:= 0.5 & L &:= 1.15 \\
U'0 &= 4.999 & U'0 &:= -0.001 & D &:= .00010 & V0 &:= 0.00010 \\
U1 &:= U0 + \left(e^{\frac{V0}{D} \cdot L} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} & U'0 &\leftarrow \frac{(U1 - U0)}{L} & U2 &:= U1 + \left(e^{\frac{V0}{D} \cdot L} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} & U2 &= 0.496 \\
UL2 &:= \left| \begin{array}{l} u_0 \leftarrow U2 \\ \text{für } i \in 1..7 \\ \left| \begin{array}{l} U'0 \leftarrow \frac{(u_{i-1} - U0)}{L \cdot 2} \\ U0 \leftarrow U1 \\ U1 \leftarrow u_{i-1} \\ u_i \leftarrow U1 + \left(e^{\frac{V0}{D} \cdot L} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} \end{array} \right. \\ u \end{array} \right. & UP2 &:= \left| \begin{array}{l} \text{für } i \in 1..7 \\ \left| \begin{array}{l} U'0 \leftarrow \frac{(U2 - U0)}{L \cdot 2} \\ U0 \leftarrow U1 \\ U1 \leftarrow U2 \\ U2 \leftarrow U1 + \left(e^{\frac{V0}{D} \cdot L} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} \end{array} \right. \\ U'0 \end{array} \right. \\
& & & & & & & & & UP2 = -1.877 \times 10^{-3} \\
& & & & & & & & & i := 0..7
\end{aligned}$$

Рис. 4.14. Результаты расчета распространения ЗВ по конвективно-диффузионному механизму в системе MathCAD

i:=0..11

$$U'0 := \frac{-(U0 - U01)}{0.1} \quad U01 := \frac{1}{1.0001} \quad U01 = 1 \quad U0 := 10 \quad L := 1.$$

$$U'0 = -90.001 \quad U'0 := -0.001 \quad D := .00010 \quad V0 := 0.00010$$

$$U1 := U0 + \left(e^{\frac{V0 \cdot L}{D}} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} \quad U'0 \leftarrow \frac{(U1 - U0)}{L} \quad U2 := U1 + \left(e^{\frac{V0 \cdot L}{D}} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} \quad U2 = 9.997$$

$$UL5 := \begin{cases} u_0 \leftarrow U2 \\ \text{for } i \in 1..12 \\ \quad U'0 \leftarrow \frac{(u_{i-1} - U0)}{L \cdot 2} \\ \quad U0 \leftarrow U1 \\ \quad U1 \leftarrow u_{i-1} \\ \quad u_i \leftarrow U1 + \left(e^{\frac{V0 \cdot L}{D}} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} \end{cases}$$

$$UP5 := \begin{cases} \text{for } i \in 1..12 \\ \quad U'0 \leftarrow \frac{(U2 - U0)}{L \cdot 2} \\ \quad U0 \leftarrow U1 \\ \quad U1 \leftarrow U2 \\ \quad U2 \leftarrow U1 + \left(e^{\frac{V0 \cdot L}{D}} - 1 \right) \cdot \frac{U'0 \cdot D}{V0} \\ \quad U'0 \end{cases}$$

$$UP5 = -1.718 \times 10^{-3}$$

$$UL1 = \begin{pmatrix} 0.096 \\ 0.092 \\ 0.085 \\ 0.072 \\ 0.047 \\ -2.153 \times 10^{-3} \end{pmatrix}$$

i:=0..12

$$UL2 = \begin{pmatrix} 0.496 \\ 0.492 \\ 0.484 \\ 0.469 \\ 0.439 \\ 0.382 \\ 0.271 \\ 0.056 \end{pmatrix}$$

	0
0	0.997
1	0.994
2	0.988
3	0.978
4	0.959
5	0.924
6	0.858
7	0.736
8	0.51
9	0.088

	0
0	4.996
1	4.992
2	4.985
3	4.972
4	4.947
5	4.898
6	4.805
7	4.627
8	4.287
9	3.638
10	2.397
11	0.025

	0
0	9.997
1	9.994
2	9.988
3	9.978
4	9.959
5	9.924
6	9.858
7	9.736
8	9.51
9	8.088
10	8.305
11	6.848
12	4.14

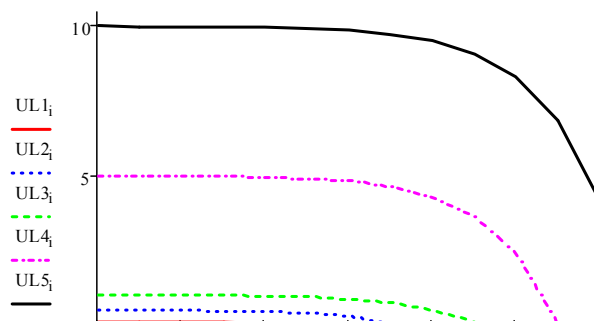


Рис. 4.15. Результаты расчета концентрации ЗВ по конвективно-диффузионному механизму в системе MathCAD

4.3. Графический интерфейс комплекса программ

Основой графического представления комплекса программ является редактор графов, содержащий участок карты, масштаб которой можно задавать. Чтобы задать ориентированный граф, необходимо ввести характеристики каждого ребра: тип модели, название ребра, ширину водоема (для двумерных моделей), коэффициент диффузии и ширину слива. Длина ребра подсчитывается автоматически, в зависимости от выбранного масштаба.

Выходные данные одной модели служат входными параметрами для следующей используемой модели.

Результаты расчетов представляются в виде таблиц и двух-, трехмерных графиков.

Комплекс программ предназначен для проведения расчетов экологами и специалистами, эксплуатирующими водную среду конкретного региона, и является необходимым при планировании организационно-технических мероприятий в зонах возможного возникновения загрязнений.

Рассмотренные модели реализованы в виде комплекса программ, разработанного на Java 6 – объектно-ориентированном, структурном, императивном, кроссплатформенном языке программирования. Приложения Java 6 компилируются в специальный байт-код, который может исполняться на разных платформах и архитектурах; поэтому они могут работать на любой виртуальной Java-машине (JVM) вне зависимости от компьютерной архитектуры, что является преимуществом этого языка. Выбор в пользу данного языка был сделан в связи с тем, что написанные на нем программы не зависят от операционной системы, на которой они работают, используют сравнительно мало компьютерных ресурсов.

В качестве среды программирования выбрано базовое средство для разработки программного обеспечения на языке Java и других языках (C, C++, PHP, Fortran и др.) от компании Oracle с использованием свободной интегрированной среды разработки приложений (IDE) – NetBeans IDE 7.0. Интерфейс программы создан с использованием библиотеки для разработки графических оболочек Swing, которая относится к библиотеке классов JFC.

Библиотека Swing содержит большое количество компонент и инструментов, позволяющих с удобством проектировать сложный графический интерфейс (кнопки, поля ввода, линейки прокрутки, меню, таблицы и т.д.), что было необходимо для создания данного комплекса программ.

Комплекс программ представляет собой многоуровневую иерархическую структуру, состоящую из блоков для расчета концентрации ЗВ при возможных механизмах распространения. Интерфейс позволяет выбрать вид модели и задать исходные данные для расчета. Имеется справочник, содержащий сведения о водных объектах области, о химических элементах

и загрязняющих веществах, о предельно допустимых концентрациях неорганических и органических веществ.

Для математических вычислений при тестировании комплекса программ применялся универсальный пакет вычислительных процедур MathCAD.

Рассмотрим алгоритм проведения вычислительного эксперимента.

1. Файл запуска программы – PollutionPoint.jar. Для его открытия требуется установленная платформа Java 6.

2. Главная форма комплекса программ (рис. 4.16) состоит из двух частей – поля ввода параметров графа и поля ввода данных/настройки. Возможен вариант использования карты в качестве основы для графа (рис. 4.17).

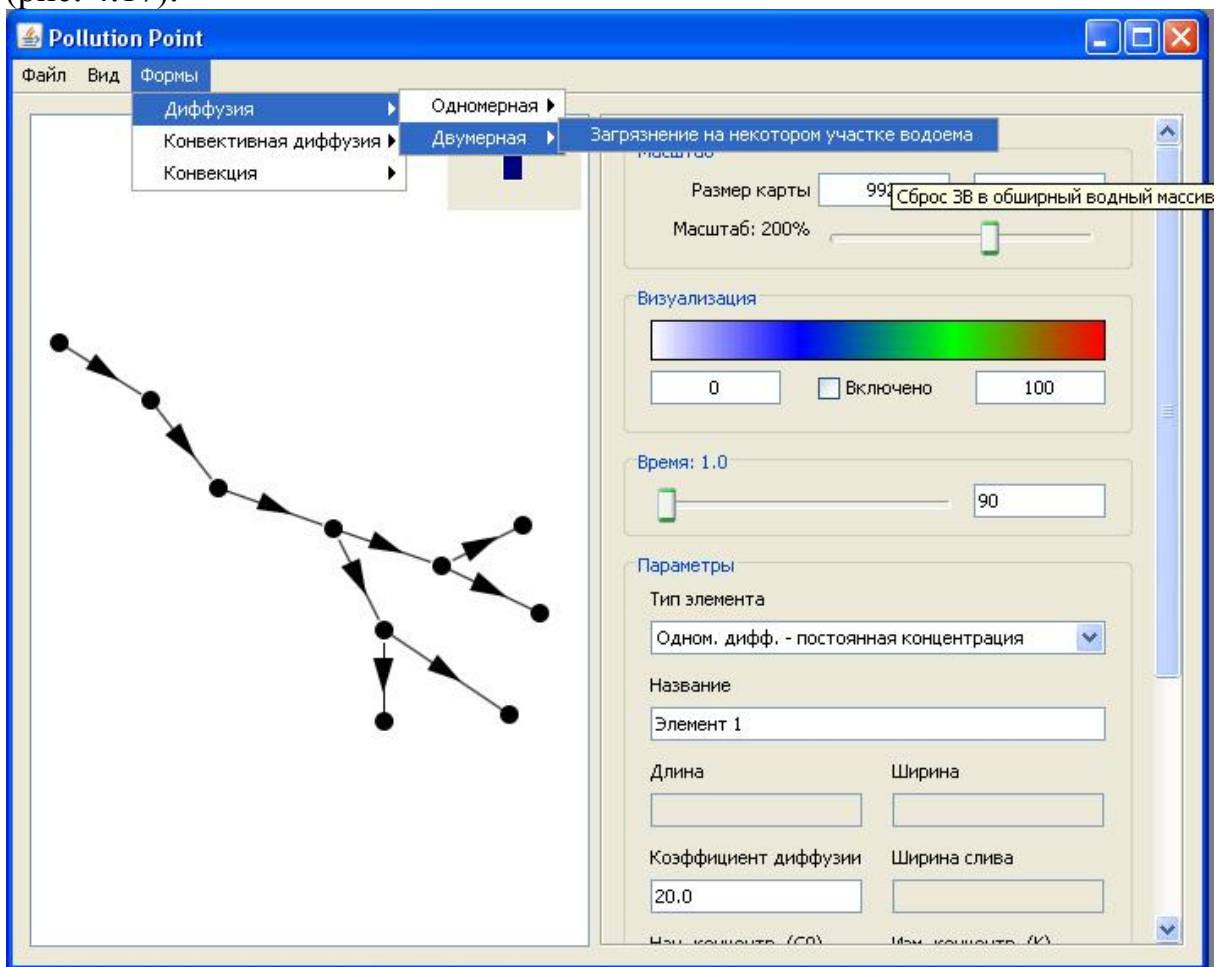


Рис. 4.16. Главная форма комплекса программ

3. Рассмотрим действие комплекса программ на примере самой простой модели: графа, ребра которого являются элементами типа «Одномерная диффузия с постоянной концентрацией ЗВ». До начала ввода параметров графа необходимо заполнить поле «Коэффициент диффузии» и установить размер поля графа в верхней правом углу формы, задать масштаб. Начальную концентрацию указать в тех ребрах графа, где происходят выбросы ЗВ.

4. Процесс построения графа логически простой и интуитивно понятный – достаточно нажать левой кнопкой мыши (л.к.м.) один раз на пустом месте поля для активации точки, затем расположить исходную точку в любом месте поля, где необходимо, и третьим щелчком мыши закрепить точку.

Правая кнопка мыши (п.к.м.) при этих операциях действует как «Отмена одного действия». Вторая и последующие точки располагаются аналогично. Закрепляются их положения щелчком левой кнопки мыши.

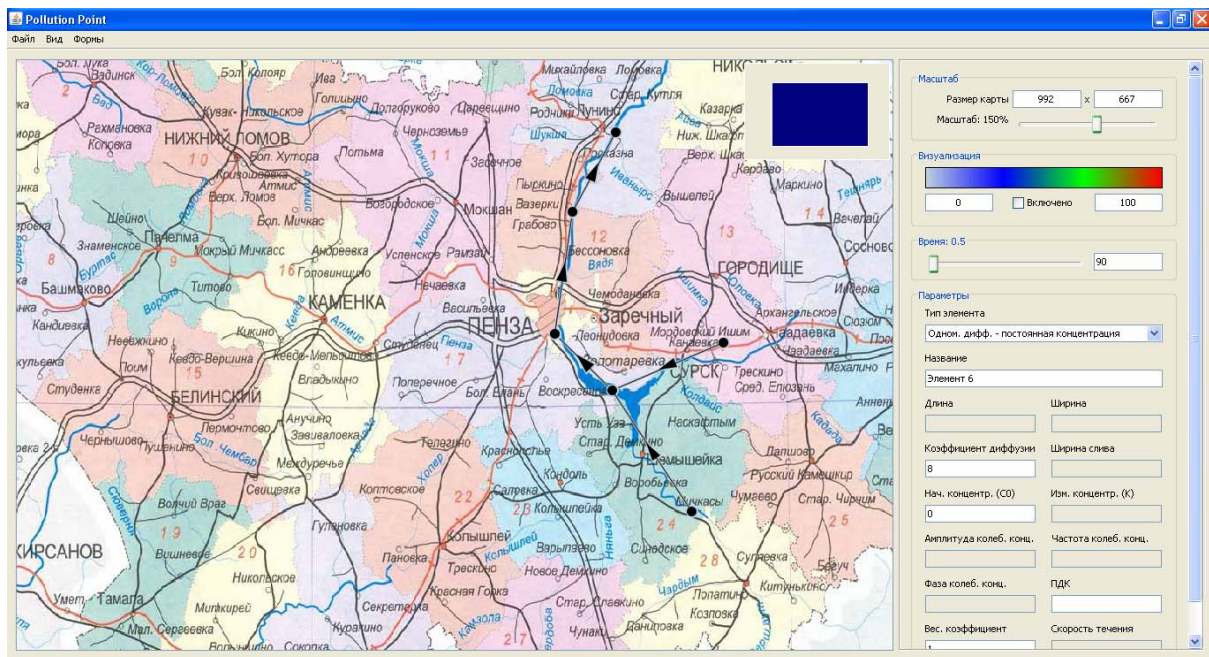


Рис. 4.17. Главная форма комплекса программ с использованием карты местности

5. Если нужно поменять расположение ребра, достаточно нажать л.к.м. на одной из вершин графа и перенести её, закрепив положение ещё одним щелчком л.к.м.

6. В редакторе графа действует метод привязки вершин: если поднести точку близко к одной из вершин графа, она «прилипнет» к ближайшей вершине. Таким образом, ребра окажутся соединенными.

7. По окончании построения графа необходимо поставить галочку в поле «Визуализация» около кнопки «Включено». Это позволит менять цветовую шкалу графа в зависимости от концентрации в определенной его точке.

8. Затем в поле «Время» задать максимальное время, и передвижением ползунка установить необходимый момент времени для отслеживания концентрации.

9. При желании можно посмотреть подробные данные по каждому ребру, нажав на него л.к.м.

10. На экранной форме (рис. 4.18) располагаются два графика (как и на аналогичных формах других одномерных моделей), у которых можно менять значения контролируемой абсциссы, нажав на любое место графика Л.К.М.

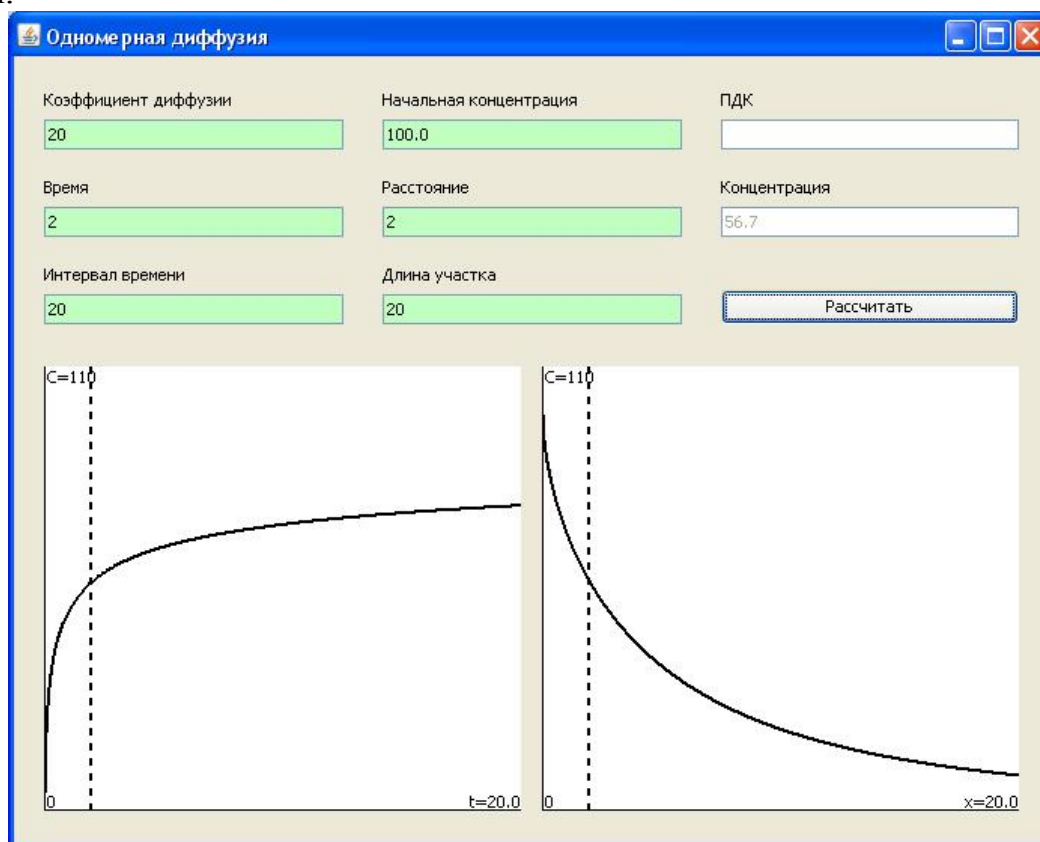


Рис. 4.18. Экранная форма одномерной диффузии при источнике с постоянной концентрацией

11. Аналогичным образом можно производить расчет для двумерных диффузионных моделей. Отличием будет то, что на главной форме необходимо ввести дополнительные данные. Вид детализированной формы для двумерной диффузии представлен на рис. 4.19.

В верхней части экранной формы находятся исходные данные. При нажатии кнопки «Обновить» происходит построение графика распространения вещества по длине и ширине реки. Справа от графика находится цветовой градиент, по которому можно оценивать концентрацию.

Интерфейс комплекса программ позволяет менять цветовую схему экранного представления.

Пользовательское меню комплекса программ содержит 3 пункта. Меню «Файл» позволяет сохранить результаты расчета; открыть имеющуюся сохраненную версию; загрузить карту-подложку; осуществить выход из программы (рис.4.20).

Меню «Вид» позволяет менять фон заливки главной формы с черного на белый и наоборот, если при работе с программой не используется карта-подложка (рис. 4.21).

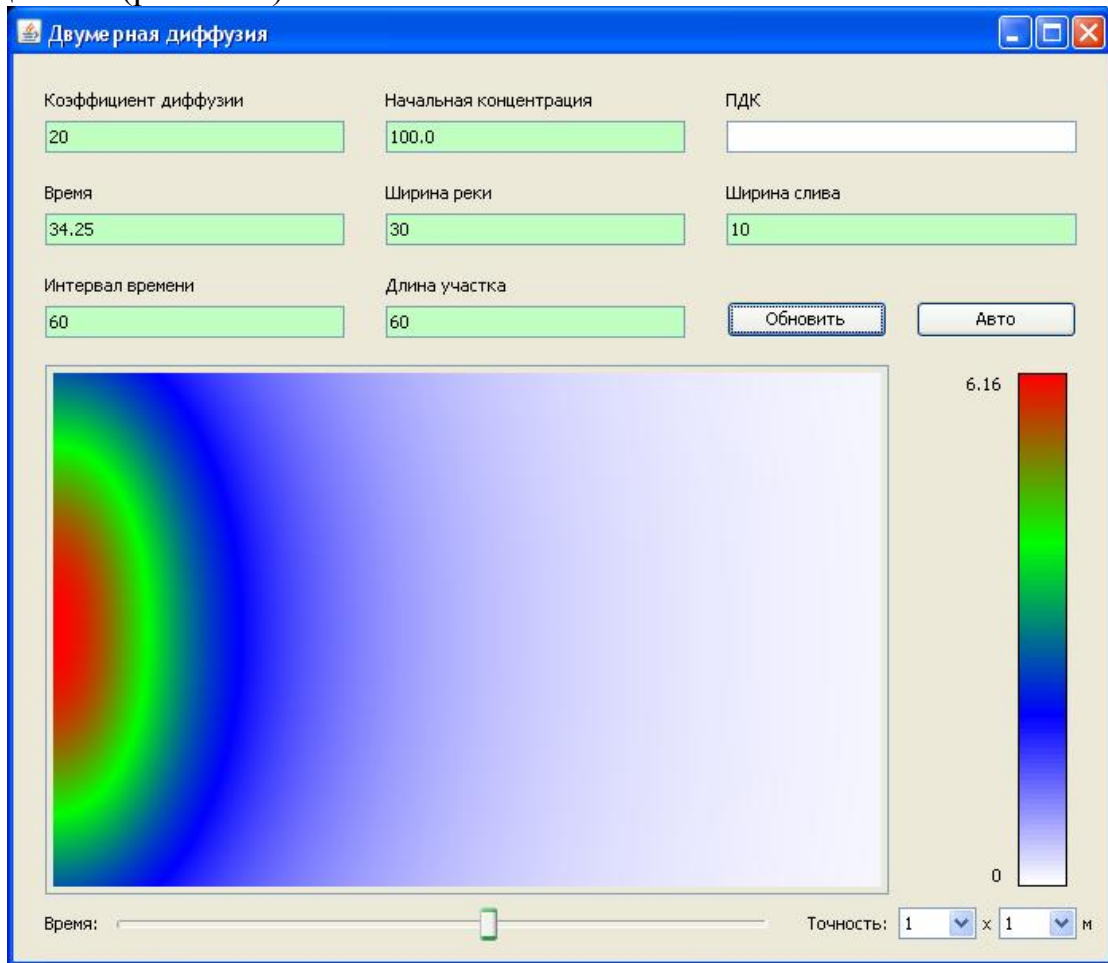


Рис. 4.19. Экранная форма для двумерной диффузии

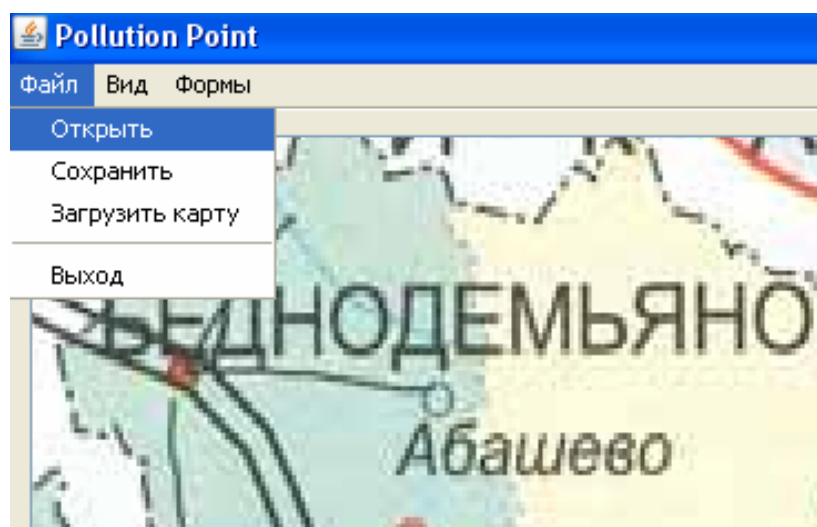


Рис. 4.20. Пользовательское меню «Файл»

Меню «Формы» предназначен для выбора формы ввода исходных данных для расчета концентрации ЗВ при возможных механизмах распространения (см. рис. 4.16).

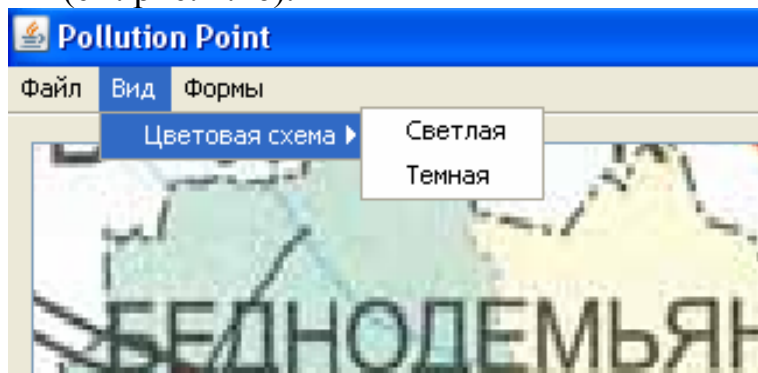


Рис. 4.20. Пользовательское меню «Вид»

При проведении численного эксперимента возможен выбор механизма распространения ЗВ по каждому участку – ребру ориентированного графа.

Разработанный комплекс программ позволяет решать следующие задачи:

- определение зависимости концентрации сбрасываемого ЗВ от расстояния и от времени в различных точках водной системы;
- определение наиболее загрязненных участков водных объектов, где имеется превышение предельно допустимой концентрации (ПДК) загрязняющего вещества;
- моделирование аварийных разливов и распространение ЗВ в водных объектах;
- определение времени достижения ПДК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие численных методов и компьютерных технологий открывает новые возможности по математическому моделированию реальных физических процессов.

Разумное управление природными ресурсами водоёмов должно осуществляться только на основе количественной оценки экологического состояния экосистемы, знания реакции водоёма на применяемые меры регулирования и на неконтролируемые внешние воздействия. Очевидно, что при принятии решений о том или ином способе эксплуатации водоёмов необходимо располагать достоверной исходной информацией и современными методами её анализа и интерпретации. С этой целью проводится мониторинг распространения возможных техногенных загрязнений водной среды.

Существующие виды мониторинга различают как по характеру загрязнения среды, так и по методам или целям наблюдения. Развитие теоретических основ математики и природопользования, а также создание мощных вычислительных средств способствовало внедрению в практику анализа и прогноза распространения загрязняющих веществ (ЗВ) в водной среде методов математического моделирования и расчета.

Моделирование сложных явлений и процессов, в том числе с привлечением анимационных и других мультимедийных средств, позволяет в наглядном виде познакомиться со многими деталями явления (процесса), которые не могут быть воспроизведены другими способами. Однако при этом сохраняется определяющая роль теории и лабораторного или натурального экспериментов при оценке адекватности моделирования.

Проведенный анализ современного состояния проблемы математического моделирования процессов переноса примесей в водных средах показывает, что значительный опыт по математическому моделированию процессов и явлений в экологических системах, отраженный в большом количестве монографий и научных статей отечественных и зарубежных ученых, позволяет развивать метод математического моделирования для решения практически важных прикладных задач, соответствующих реальным эколого-технологическим ситуациям.

Большинство источников посвящено разработке методов и методик математического моделирования, однако для решения практических проблем необходимы системная постановка технологических задач по возможным сценариям распространения загрязняющих веществ в случаях промышленных сбросов и техногенных авариях и построение их математических описаний в виде краевых задач для уравнений массопереноса, формулировка начальных и граничных условий.

Кроме того, в большинстве работ учитывается только конвективная составляющая массопереноса.

При математическом моделировании состояния водной системы необходимо учитывать диффузию, конвективную диффузию и конвекцию.

В монографии систематизированы задачи на основании рассмотрения возможных механизмов распространения ЗВ в водных средах, осуществлена физико-математическая постановка задач и представлено математическое моделирование следующих процессов:

- диффузии примесей в одномерных водоемах для трех случаев: когда источник загрязняющих веществ имеет постоянную концентрацию в течение длительного времени; концентрация ЗВ из точечного источника ограниченного массива убывает с течением времени; концентрация ЗВ из постоянно действующего источника возрастает с течением времени;

- диффузии примесей в двухмерных водоемах для двух случаев: когда имеется мгновенный источник загрязняющих веществ; когда источник ЗВ является постоянно действующим;

- диффузии примесей в трехмерных водоемах для двух случаев: когда имеется мгновенный источник загрязняющих веществ; когда источник ЗВ является постоянно действующим;

- конвективной диффузии для одномерной задачи; для двумерной задачи – с источником пассивной примеси и с постоянно действующим источником загрязнения;

- преимущественно конвективного массопереноса вещества для одномерной задачи.

Созданы вычислительные алгоритмы, приведены результаты вычислительных экспериментов, иллюстрирующие работоспособность разработанных алгоритмов. Оценена адекватность вычислительных алгоритмов.

Анализ математических методов моделирования диффузионных процессов в электролитах, выполненный авторами на основе литературных источников, показывает, что для исследования проблемы определения остаточной концентрации металлов при хроновольтамперометрическом анализе растворов, содержащих ионы металлов, применяются методы, основанные на принципах построения регрессионных моделей.

В монографии представлено сочетание методов планирования эксперимента и методов математического моделирования, которые являются взаимодополняющими при исследовании концентрации ионов тяжелых и цветных металлов в растворах электролитов.

Для определения концентраций ионов электроактивных веществ проведен регрессионный анализ. Метод основан на статистической обработке экспериментальных данных: строится вольтамперная кривая, определяется значение пика этой кривой и записываются регрессионные зависимости, из которых вычисляются значения концентраций.

Задачи, возникающие при математическом моделировании вольтамперометрических процессов в растворе электролита для определения концентрации электроактивных веществ, рассматриваются

как обратные гранично-коэффициентные задачи математической физики. Приводится обоснование единственности решения таких задач.

При решении обратных задач часто проявляется математическая некорректность, чаще – неустойчивость решения, что не позволяет применять классические методы решения краевых задач для систем дифференциальных уравнений. Возникает необходимость в разработке численного метода решения задачи и создания устойчивого алгоритма определения концентраций электроактивных компонентов раствора. В монографии представлен численный метод математического моделирования вольтамперометрических процессов для определения концентрации электроактивных веществ, основанный на численном методе решения граничной обратной задачи диффузии при кусочно-линейной зависимости плотности тока от времени.

Для создания численного метода использовалось известное в электрохимии положение о том, что электрохимический процесс не зависит от диффузионных характеристик, а зависит только от токовых. Это позволяет раздельно учитывать диффузионную и токовую составляющие.

Разработанный метод математического моделирования позволил составить аналитические выражения остаточных концентраций электроактивных компонентов в электролитах, удобные для машинных расчетов.

Численный метод обобщен для моделирования процессов электрохимической диффузии электроактивных веществ в многокомпонентной системе путем разложения суммарной поляризационной кривой на парциальные составляющие.

Приведенные результаты расчетов свидетельствуют о работоспособности и достаточной точности представленного метода. В силу несложной алгоритмической структуры, данный метод расчета может быть применен при разработке приборов для контроля и коррекции электролитов металлизации. Дальнейшее развитие алгоритма позволит рассчитывать концентрации многокомпонентных электролитов, а также другие электрохимические параметры процессов электролиза по экспериментальным хроновольтамперометрическим зависимостям.

В монографии представлен комплекс программ, который содержит компоненты, соответствующие алгоритмам определения концентраций вещества по:

- диффузионному,
- диффузионно-конвективному,
- конвективному

механизмам распространения загрязняющего вещества. При этом каждому варианту распространения соответствуют программы, реализующие одномерные, двумерные и трехмерные модели.

Разработан комплекс программ для реализации численных методов и вычислительных алгоритмов решения задач диффузионного и

конвективного переноса, моделирующих распространение примесей в водной среде, содержащий расчетные блоки для определения концентраций загрязняющих веществ. Создан визуальный интерфейс для представления процессов переноса вещества в виде ориентированного взвешенного графа.

С использованием разработанных вычислительного алгоритма и комплекса программ проведены вычислительные эксперименты по определению концентрации ионов металлов в разбавленных растворах электролитов и сточных водах промышленных производств, а также по исследованию распространения загрязняющих веществ в водоемах Пензенской области.

Результаты проведенных исследований имеют практическое приложение: были использованы при выполнении проектных работ на строительство химического завода на территории Пензенской области, а также в учебном процессе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства».

Решение поставленных в монографии задач способствует поддержанию экологии водной среды региона в допустимом состоянии и позволит: проводить экспресс-анализ экологического состояния воды водоемов; осуществлять прогнозирование распространения ЗВ; оценивать экологические риски загрязнения водоемов; принимать оперативные решения по предотвращению экологических катастроф; а также профилактические меры для поддержания экологических норм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андерсон, Д. Вычислительная гидромеханика и теплообмен [Текст]: в 2 т. / Д. Андерсон, Дж. Таннехилл, Р.М. Плетчер; пер. с англ.– М.: Мир, 1990. – 728 с.
2. Балакирев, В.С. Обратные задачи математического моделирования технологических процессов [Текст] / В.С. Балакирев // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-24: сб. пленарных докладов и лекций XXIV Междунар. науч. конф. / под общ. ред. И.А. Соловьева. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2011; Киев: Национ. техн. ун-т Украины «КПИ», 2011; Пенза: Пенз. гос. технол. академия, 2011. – С. 16–22.
3. Бек, Р.Ю. Твердый электрод с обновляемой срезом поверхностью [Текст] / Р.Ю. Бек, Ю.Б. Клетеник, А.Г. Зелинский, А.П. Замятин // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1986. – № 17. – Вып. 6. – С. 8–14.
4. Боровикова, М.М. Моделирование диффузии вещества в плоской случайно-неоднородной среде [Текст] / М.М. Боровикова, В.Г. Задорожний // Вестник Воронежского государственного университета. Сер.: Системный анализ и информационные технологии. – 2006. – № 2. – С. 10–18.
5. Будаков, Б.М. Сборник задач по математической физике [Текст] / Б.М. Будаков, А.А. Самарский, А.Н. Тихонов. – 2-е изд., испр. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1972. – 688 с.
6. Васильев, О.Ф. Математическое моделирование гидравлических и гидрологических процессов в водоемах и водотоках (обзор работ, выполненных в Сибирском отделении РАН) [Текст] / О.Ф. Васильев // Водные ресурсы. – 1999. – Т. 26. – № 5. – С. 600–611.
7. Воеводин, А.Ф. Методы решения одномерных эволюционных систем: моногр. [Текст] / А.Ф. Воеводин, С.М. Шугрин; отв. ред. Э.А. Бондарев; СО РАН Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева. – Новосибирск: Наука. Сиб. издат. Фирма, 1993. – 364 с.
8. Габдуллин, В.М. Компьютерное моделирование процессов массопереноса в водах Ижевского пруда [Текст] / В.М. Габдуллин, В.Г. Лебедев, В.И. Стурман // Вестник Удмуртского университета. – 2005. – № 4. – С. 35–40.
9. Галанин, М.А. Численное решение уравнения переноса [Текст] / М.А. Галанин // Будущее прикладной математики: лекции для молодых исследователей. – М.: Едиториал УРСС, 2005. – 512 с.
10. Гитис, В.Г. Математическое моделирование поверхностного стока и переноса загрязнений [Текст] / В.Г. Гитис, Е.Н. Петрова, С.А. Пирогов, Е.Ф. Юрков // Информационные процессы. – 2007. – Т. 7. – № 2. – С. 168–182.
11. Горобец, А.И. Программное обеспечение для вольтамперометрического анализа [Текст] / А.И. Горобец, Н.Я. Петрова, Р.М-Ф. Салихджанова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – М.: Изд-во «ТЕСТ-ЗЛ», 1997. – № 9.

12. Горский, В.Г. Новое в математическом моделировании аварийного загрязнения элементов окружающей природной среды [Текст] / В.Г. Горский // Химическая и биологическая безопасность. – 2004. – № 5. – С. 41–60.

13. Дружинин, Н.Н. Математическое моделирование и прогнозирование загрязнения поверхностных вод суши [Текст] / Н.Н. Дружинин, А.И. Шишкин. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 329 с.

14. Егоров, А.И. Математические методы оптимизации процессов теплопроводности и диффузии [Текст] / А.И. Егоров, Р.Р. Рафатов. – АН КиргССР, Ин-т математики. – Фрунзе: Илим, 1990. – 336 с.

15. Епихов, Г.П. Об одной математической модели речного бассейна [Текст] / Г.П. Епихов // Водные ресурсы. – 1978. – № 5. – С. 68–78.

16. Ермолаев, И.А. Решение двумерной нестационарной задачи тепло- и массопереноса методом конечных элементов [Текст] / И.А. Ермолаев, А.И. Жбанов, В.С. Кошелев // Вопросы прикладной физики: межвуз. науч. сб. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2002. – Вып. 8. – С. 60.

17. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов [Текст] / А.Ю. Закгейм. – М.: Химия, 1973. – 223 с.

18. Замятин, А.П. Компьютерная диагностика свойств и комплексный анализ состава технологических растворов при оптимизации процессов гальванических производств [Текст] / А.П. Замятин, Р.Ю. Бек // Химия в интересах устойчивого развития. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. – Т. 5.

19. Игнатов, А.В. Информационное моделирование в гидрологии (на примере разработки моделей формирования и рационального использования водных ресурсов Ангара-Байкальского бассейна) [Текст]: автореф. дис. ... д-ра геогр. наук : 25.00.27 / А.В. Игнатов. – Иркутск, 2006. – 42 с.

20. Исаева, А.М. Особенности работы канализационных очистных сооружений г. Пензы [Текст] / А.М. Исаева, Л.А. Грунюшкина, В.В. Ерин, С.В. Васёкин, И.В. Лосякова // Актуальные проблемы современного строительства: тезисы докладов междунар. науч.-техн. конф. Ч. 2. – Пенза: ПГУАС, 2005 – С.29–30.

21. Калпуш, Т.В. Алгебраический многосеточный метод для решения сеточной задачи конвекции – диффузии с преобладанием конвекции [Текст] / Т.В. Калпуш, В.В. Шайдунов // Симметрия и дифференциальные уравнения: тр. III Междунар. конф. – Красноярск: ИВМ СО РАН, 2002. – С.114–119.

22. Карташов, Э.М. Аналитические методы в теплопроводности твердых тел [Текст]: учеб. пособие для вузов / Э.М. Карташов. – М: Высш. школа, 1979. – 415 с.

23. Кафаров, В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии [Текст] / В.В. Кафаров. – 4-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1985. – 468 с.

24. Кичигин, В.И. Моделирование процессов очистки воды [Текст]: учебное пособие / В.И. Кичигин. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 230 с.

25. Клетеник, Ю.Б. Датчик с обновляемым твердым электродом для автоматического вольтамперометрического анализа производственных растворов [Текст] / Ю.Б. Клетеник, Р.Ю. Бек, В.Н. Кирюшов, А.П. Замятин, И.И. Буренков // Журнал аналитической химии. – М.: Изд-во АН СССР, 1982. – № 3.1. Т. 37. – С. 534–538.

26. Ковеня, В.М. Некоторые тенденции развития математического моделирования [Текст] / В.М. Ковеня // Вычислительные технологии. – 2002. – Т. 7. № 2. – С. 59–73.

27. Компьютеры, модели, вычислительный эксперимент. Введение в информатику с позиций математического моделирования [Текст] / авт. пред. А.А. Самарский. – М.: Наука, 1988. – 176 с.

28. Корень, В.И. Математические модели в прогнозах речного стока [Текст] / В.И. Корень. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 220 с.

29. Костин, В.И. Математическая модель расчета переноса пассивной примеси в ограниченном пространстве [Текст] / В.И. Костин, А.Н. Кошев // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1986. – № 9. – С. 88–91.

30. Кошев, А.Н. Гидродинамические и поляризационные закономерности работы электролизеров для скоростной металлизации печатных плат с конвективным перемешиванием электролита [Текст] / А.Н. Кошев, И.Ф. Сухов, Д.И. Лившиц, А.А. Давыденко // Журнал прикладной химии. – М.: Наука, РАН, 1990. – Вып. 4. – С. 772–776.

31. Кошев, А.Н. Математическая обработка вольтамперной кривой как метод расчета электрохимических параметров в поликомпонентном растворе [Текст] / А.Н. Кошев, В.В. Кузина // Информационные системы и модели в научных исследованиях, промышленности, образовании и экологии: доклады X Всерос. науч.-техн. конф. – Тула: Изд-во «Инновационные технологии», 2012. – С. 17–23.

32. Кошев, А.Н. Математические модели вольтамперометрии как обратные задачи математической физики [Текст] / А.Н. Кошев, В.В. Кузина, Н.В. Кошева // Математические методы в технике и технологиях: сб. тр. XV Междунар. науч. конф.: в 10 т. Т. 1. Секция 1 / под общ. ред. В.С. Балакирева. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – С. 129–133.

33. Кошев, А.Н. Метод расчета устойчивого распределения тока на поверхности электродов ячеек сравнения в случае нестационарного электролиза [Текст] / А.Н. Кошев, Н.П. Поддубный // Изв. СО РАН СССР, сер. хим. наук, 1980. – № 16. – Вып. 6. – С. 902–906.

34. Кошев, А.Н. Моделирование и расчет концентрации электроактивного компонента в процессе электролиза [Текст] / А.Н. Кошев, В.В. Кузина // Управление большими системами. – 2011. – Вып. 33. – С. 233–253.

35. Кошев, А.Н. О некоторых элементах управления процессами нанесения гальванопокрытий [Текст] / А.Н. Кошев, Н.В. Газеева, А.А. Давыденко // Электрохимия. – М.: Наука, РАН, 1995. – Т. 31. – № 7. – С. 734–735.

36. Кошев, А.Н. Разработка и исследование математических моделей нестационарных процессов в электрохимических реакторах с проточными трехмерными электродами [Текст]: моногр. / А.Н. Кошев, В.В. Кузина. – Пенза: ПГУАС. – 2011. – 114 с.

37. Криксин, Ю.А. Балансовая модель распространения примеси в плановом фильтрационном потоке [Текст] / Ю.А. Криксин, Е.А. Самарская, В.Ф. Тишкин // Математическое моделирование. – 1993. – Т. 5. – № 6. – С.69–84.

38. Крукиер, Л.А. Трехмерная модель гидродинамики Азовского моря и ее численная реализация [Текст] / Л.А. Крукиер, А.Л. Чикин, И.Н. Шабас; отв ред. Г.Г. Матишов // Среда, биота и моделирование экологических процессов в Азовском море. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2001. – С.282–297.

39. Кузина, В.В. Графическое представление алгоритмов мониторинга экологического состояния водной системы области [Текст] / В.В. Кузина, О.С. Волкова, А.Н. Кошев // Информационно-вычислительные технологии и их приложения: сб. ст. VI Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: ПГСХА, 2007. – С. 55–58.

40. Кузина, В.В. Имитационное моделирование при оценке возможного загрязнения водной системы региона [Текст] / В.В. Кузина, И.Ф. Сухов, А.Н. Кошев // Вестник Хмельницкого национального университета (Вестник технологического университета Подолья). – 2005. – Том 1. Технические науки. – № 6. – С. 140–142.

41. Кузина, В.В. Математические модели в задачах вольтамперометрического анализа [Текст] / В.В. Кузина, А.П. Замятин, А.Н. Кошев // Экологические системы и приборы. – 2006. – № 8. – С. 37–41.

42. Кузина, В.В. Математические модели как элемент информационной системы мониторинга водной среды региона [Текст] / В.В. Кузина, А.Н. Кошев // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ 25: сб. тр. XXV Междунар. науч. конф.: в 10 т. Т. 2. / под общ. ред. А.А. Большакова. – Волгоград: Волгогр. гос. техн. ун-т; Харьков: Национ. техн. ун-т «ХПИ», 2012. – С. 116–118.

43. Кузина, В.В. Математические модели мониторинга техногенных загрязнений водной среды региона [Текст] / В.В. Кузина, А.Н. Кошев, И.Ф. Сухов // Наука и технологии. Т. 2. Труды XXVIII Российской школы. – М.: РАН. – 2008. – С. 251–258.

44. Кузина, В.В. Математическое моделирование и построение информационной системы для мониторинга распространения возможных техногенных загрязнений водной среды региона [Текст] / В.В. Кузина, А.Н. Кошев, И.Ф. Сухов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 8. – С. 70–75.

45. Кузина, В.В. Математическое моделирование процессов переноса примесей в водных экосистемах региона [Текст] / В.В. Кузина, А.Н. Кошев // Математические методы в технике и технологиях: сб. тр. XXIII

Международ. науч. конф.: в 12 т. Т. 4. Секция 4 / Под общ. ред. В.С. Балакирева. – Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2010. – С. 88–91.

46. Кузина, В.В. Разработка автоматизированной системы управления и контроля над состоянием водной среды региона [Текст] / В.В. Кузина, А.Н. Кошев // Автоматизация и современные технологии. – 2013. – №4. – С. 44–48.

47. Кузина, В.В. Система мониторинга распространения возможных техногенных загрязнений водной среды региона на основе математических моделей и методов [Текст] / В.В. Кузина, А.Н. Кошев // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 7. – С. 106–112.

48. Кузнецов, Г.В. Разностные методы решения задачи теплопроводности [Текст] / Г.В. Кузнецов, М.А. Шеремет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.

49. Кучмент, Л.С. Формирование речного стока: физико-математические модели [Текст] / Л.С. Кучмент, В.Н. Демидов, Ю.Г. Мотовилов. – М.: Наука, 1983. – 216 с.

50. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия. – 1984. – 447 с.

51. Лыков, А.В. Методы решения нелинейных уравнений нестационарной теплопроводности [Текст] // Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт. – 1970. – № 5. – С. 109–150.

52. Марчук, Г.И. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды [Текст] / Г.И. Марчук. – М.: Наука, 1982. – 320 с.

53. Математическое моделирование [Текст] / под ред. А.Н. Тихонова [и др.]. – М.: Изд-во МГУ. – 1993. – 284 с.

54. Математическое моделирование: Проблемы и результаты [Текст] / под ред. И.М. Макарова [и др.]. – М.: Наука, 2003. – 478 с.

55. Миграция веществ антропогенного происхождения в речных бассейнах и моделирование качества воды [Текст] / под ред. д-ра хим. наук Ф.Я. Ровинского. – М.: Гидрометеиздат, 1979. – Вып. 31.

56. Моисеев, Н.Н. Математика ставит эксперимент [Текст] / Н.Н. Моисеев. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1979. – 224 с.

57. Муратова, Г.В. Математическое моделирование процессов конвективно-диффузионного переноса в движущихся средах [Текст]: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 05.13.18 / Г.В. Муратова. – М.: ИММ РАН. – 2006.

58. Мышкис, А.Д. Элементы теории математических моделей [Текст] / А.Д. Мышкис. – 2-е изд., испр. – М.: Едиториал УРСС. – 2004. – 192 с.

59. Новиков, Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов [Текст] / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.

60. Павловский, В.А. Моделирование процесса распространения загрязнений водной среды [Текст] / В.А. Павловский // Вестник Самарского ГТУ. Серия: Физико-математические науки. – 2005. – № 34. – С. 178–181.
61. Пасконов, В.М. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена [Текст] / В.М. Пасконов, В.И. Полежаев, Л.А. Чудов. – М.: Наука, 1984. – 248 с.
62. Патанкар, С.В. Численное решение задач теплопроводности и конвективного теплообмена при течении в каналах [Текст] / С.В. Патанкар. – М.: Изд-во МЭИ. – 2003. – 312 с.
63. Попов, Ю.П. Вычислительный эксперимент [Текст] / Ю.П. Попов, А.А. Самарский. – М.: Знание, 1983. – 64 с.
64. Поршнева, С.В. Компьютерное моделирование физических процессов с использованием пакета MathCAD [Текст]: учеб. пособие / С.В. Поршнева – М.: Горячая линия – Телеком, 2002. – 252 с.
65. Рахуба, А.В. Моделирование динамики примеси в нижнем бьефе водохранилища при экстремальных попусках ГЭС [Текст] / А.В. Рахуба // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2010. – №4. – С.28-40.
66. Рогунович, В.П. Автоматизация математического моделирования движения воды и примесей в системах водотоков [Текст] / В.П. Рогунович. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 264 с.
67. Родзиллер, И.Д. Прогноз качества воды водоемов – приемников сточных вод [Текст] / И.Д. Родзиллер. – М.: Стройиздат, 1984. – 264 с.
68. Роева, Н.Н. Моделирование в экологии [Текст]: моногр. / Н.Н. Роева, А.Н. Баранов, В.А. Щепетова, Н.Н. Гребенкин. – Рязань: РИД, 2011. – 188 с.
69. Самарский, А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры [Текст]: моногр. / А.А. Самарский, А.П. Михайлов. – 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 320 с.
70. Самарский, А.А. Численные методы решения задач конвекции-диффузии [Текст] / А.А. Самарский, П.Н. Вабищевич. – М.: Эдиториал УРСС. – 1999. – 248 с.
71. Сауди, М. Исследование нестационарного сброса сточных вод в водотоки на базе математической модели [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / М. Сауди. – СПб.: СПбГАСУ, 1998.
72. Сидиропуло, С.Г. Математическое моделирование переноса загрязнения в Цимлянском водохранилище [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.03.18 / С.Г. Сидиропуло. – Ростов н/Д: Южный Федеральный ун-т, 2007.
73. Скатецкий, В.Г. Математическое моделирование физико-химических процессов [Текст] / В.Г. Скатецкий. – Мн.: Выш. Школа, 1981. – 144 с.
74. Советов, Б.Я. Моделирование систем [Текст] / Б.Я. Советов, С.А. Яковлев. – М.: Высшая школа. – 2001. – 343 с.

75. Современные проблемы вычислительной математики и математического моделирования [Текст]. – М.: Наука, 2005. – Т. 1. – 344 с. – Т. 2. – 408 с.
76. Справочник химика [Текст]. – 2-е изд. перераб. и доп. Т. 3. – Л.: Изд-во «Химия», Ленинград. отд-ние, 1964. – 1008 с.
77. Сухинов, А.А. Математическое моделирование процессов переноса примесей в жидкостях и пористых средах [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.13.18 / А.А. Сухинов. – М.: ИММ РАН, 2009.
78. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики. [Текст] / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Наука, 1966. – 724 с.
79. Тихонов, А.Н. Методы решения некорректных задач [Текст] / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
80. Федоров, Ф.М. Граничный метод решения прикладных задач математической физики и его приложения в геомеханике [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.03.18 / Ф.М. Федоров. – Новосибирск: ИВМиМГ СО РАН, 2002.
81. Флетчер, К. Вычислительные методы в динамике жидкостей: в 2 т. [Текст] / Клайв Флетчер.; пер. с англ. – М.: Мир. – 1991. – Т.1: Основные положения и общие методы – 502 с.; Т.2: Методы расчета различных течений. – 552 с.
82. Чикин, А.Л. Разработка и реализация двухслойной математической модели гидрофизических процессов в водоемах с обширными районами мелководья на высокопроизводительных вычислительных системах [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.13.18 / А.Л. Чикин. – М.: ИММ РАН, 2009.
83. Шабас, И.Н. Трехмерная задача распределения солености и распространения примеси в водоеме [Текст] / И.Н. Шабас, А.Л. Чикин // Математическое моделирование и проблемы экологической безопасности: тр. Всерос. конф. – Ростов н/Д, 2000. – С. 238–244.
84. Шишкин, А.И. Математическое моделирование переноса примесей и прогнозирование состава окружающей среды [Текст] / А.И. Шишкин. – Л.: Ленинградская лесотехническая академия, 1981. – 232 с.
85. Яненко, Н.Н. Введение в разностные методы математической физики: лекции для студентов НГУ [Текст] / Н.Н. Яненко: в 2 ч. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 1968. – 385 с.
86. Avula, X.J.R. Mathematical Modeling / X.J.R. Avula // Encyclopedia of Physical Science. – 1987. – V. 7. – P. 719–728.
87. Bear, J. and Vervny, A., Modelling Groundwater Flow and Pollution, Boston: Reidel, 1987.
88. Beilina L., Klivanov M. V. Approximate global convergence and adaptivity for coefficient inverse problems. – New York: Springer, 2012. – 407 p.
89. Bender, E.A. An Introduction to Mathematical Modeling / E.A. Bender. – N.Y.: Wiley, 1978.

90. Courant R., Hilbert D. *Methods of mathematical physics* // New York, Interscience, 1953.
91. Cross, M. *Learning the Art of Mathematical Modeling* / M. Cross, A.O. Moscardini. – N.Y.: Wiley, 1985. – 154 p.
92. Dym, C.L. *Principles of Mathematical Modeling* / C.L. Dym, E.S. Ivey. – N.Y.: Academic Press, 1980. – 256 p.
93. Furlani C., Morpurgo G. *J. Electroanal. Chem.*, 1960. – 1, 351.
94. Herman H. B., Bard A. J., *Anal. Chem*, 35, 112 (1963).
95. Heyrovsky J., *Chem histy*, 16, 256 (1922).
96. Ilcovič D., *Coll. Crechoslov. Chem Communs*, 6, 498 (1934).
97. Jacoby, S.L.S. *Mathematical Modeling with Computers* / S.L.S. Jacoby, J.S. Kowalik. – Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, Inc., 1980. – 292 p.
98. Kabanikhin, S.I. *Inverse and Ill-Posed Problems. Theory and Applications*. De Gruyter, Germany, 2011. – 459 p.
99. Kahn. *Mathematical methods for scientists and engineers: linear and nonlinear systems.* / Kahn, B. Peter. – N.Y.: Wiley, 1990.
100. Karlis Birgelis, Uldis Raitums. *Convergence of the Finite Volume Method for a Conductive-Radiative Heat Transfer Problem* // *Mathematical Modelling and Analysis*, Volume 18, Issue 2, 2013. – Pp. 274-288.
101. Kemula W., Kublik Z. *Anal Chim. Acta*, 18, 104 (1958).
102. Kemula W., Kublik Z. *Roczniki Chem*, 32, 941 (1958).
103. Kivva, S.L. and Zheleznyak, M.I. *Numerical Modeling of the Two-dimensional Open Flow*, *Tr. RDAMM*, 2001, vol. 6, no. 2. – P. 343-350.
104. Klibanov, M.V. *Theoretical and Numerical Issues for Some Inverse Problems* // *Информационные технологии и обратные задачи рационального природопользования: материалы конф.* / Югорский научно-исслед. институт информационных технологий. – Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2005. – С. 44-48.
105. Klibanov, M.V. *Algorithms with the approximate global converse property for coefficient inverse problems with both syntetic and experimental* / M. V. Klibanov // *Inverse and Ill-Posed Problems of Mathematical Physics: Abstracts.* – Novosibirsk, Russia, 5–12 August 2012. – P. 41.
106. Kučera B., *Ann. Physik*, 11, 529, 698 (1903).
107. Morton K.W. *Numerical solution of convection diffusion problems*. Chapman&Hall, 1996.
108. Randles J. E. B., *Trans. Faraday Soc.*, 44, 327 (1948).
109. Roos H.G., Stynes M., Tobiska L. *Numerical methods for singular perturbed differential equations* // *Convection-diffusion flow problems*, Berlin, Springer-Verlag, 1995.
110. Ross J. W. и др. *Anal. Chem.*, 12, 1968 (1956).
111. Saaty, T.L. *Thinking with Models: Mathematical Models in the Physical, Biological and Social Sciences* / T.L. Saaty, J.M. Alexander. – N.Y.: Pergamon Press, 1981.

112. Sand H. J. S., *Phil Mag.*, 1, 45 (1901).
113. Ševčík A., *Coll. Czechoslov. Chem. Communs*, 13, 349 (1948).
114. Shih Y.-T., Elman H.C. Iterative methods for stabilized discrete convection-diffusion problems. Technical report, Department of Computer Science, University of Maryland, College Park, 1998.
115. Testa A. C., Reinmuth W. H., *Anal. Chem.*, 33, 1324 (1961).
116. Van Herwaarden O.A., Grasman J. Dispersive Groundwater Flow and Pollution. *Math. Models & Methods in Appl. Sciences*, 1991, vol. 1, 1. – P.61-68.
117. Weinberg, A.M. (Vainberg, A.M.). Computer-aided simulation of transfer processes. Solving of a nonlinear boundary-value problems / A.M. Weinberg. – Moscow-Jerusalem, 2009. – 209 p. (Вайнберг, А.М. Математическое моделирование процессов переноса. Решение нелинейных краевых задач: Монограф. [Текст] / А.М. Вайнберг. – Москва – Иерусалим, 2009. – 209 с.).
118. Zhang, W. and Cundy, T.W. Modelling of Two-dimensional Overland Flow, *Water Resources Research*, 1989, vol. 25, no. 9. – P. 2019-2035.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Диффузия в водных растворах [76, с. 923-925]

Диффундирующее вещество	Концентрация, моль/л	t , °C	D , см ² /сутки
1	2	3	4
Неорганические вещества			
CaCl ₂	0,29	9	0,684
	0,37	9	0,94
	1,5	9	0,72
Cl ₂	0,1	12	1,22
	0,1	16,3	1,10
CuCl ₂	1,5	10	0,43
CuSO ₄	0,1	17	0,39
	0,5	17	0,29
	1,95	17	0,23
KCl $\sim 0,66 \cdot 10^{-5}$ м ² /час	0,00125	25	1,694
	0,00194	25	1,688
	0,00325	25	1,679
	0,00585	25	1,668
	0,00704	25	1,662
	0,00980	25	1,657
	0,02	25	1,685
	0,1	25	1,631
	0,5	25	1,573
	0	18,5	1,464
	0,05	18,5	1,348
	0,10	18,5	1,326
	0,20	18,5	1,315
	0,50	18,5	1,331
1,00	18,5	1,386	
1,50	18,5	1,439	
2,00	18,5	1,489	
	0,05	18,5	1,08
	0,40	18,5	1,03
	1,00	18,5	1,07
	2,0	18,5	1,11
	3,0	18,5	1,17
	4,0	18,5	1,23
	5,0	18,5	1,28
Ni(NO ₃) ₂	0,0088	18	0,577
	0,0226	18	0,711
	0,068	18	0,802
Pb(NO ₃) ₂	0,22	12	0,71
	0,82	12	0,66

Окончание приложения
Окончание табл. 1

ZnSO ₄	0,025	19,5	0,50
	0,050	19,5	0,47
	0,55	19,5	0,36
	2,95	19,5	0,33
Zn(CH ₃ COO) ₂	2,0	0	0,120
	2,0	18	0,210
Органические вещества ¹			
Фенол	0,25**	18	0,69
Сахароза			$5,23 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$
Глицерин			$1,022 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} =$ $0,72 \text{ см}^2/\text{сут}$
Белки			
		<i>t</i> , °С	$D \cdot 10^{11}$, м ² /с
Инсулин		20	15
Лактальбумин		20	10,6
Яичный альбумин		20	7,8
Сывороточный альбумин		20	6,15
Сывороточный глобулин		20	4,0
Уреаза		20	3,4
Вирус табачной мозаики		20	0,53

Для ионов меди $D=2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; серебра – $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; золота – $7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ (для ионов металлов $\sim 10^{-4} - 10 \text{ см}^2/\text{с}$; $\sim 864 \text{ см}^2/\text{сут}$).

Примечание:

** Концентрация выражена в вес. %.

Коэффициенты диффузии, соответствующие нулевым концентрациям, получены экстраполяцией.

Пересчет единиц измерения:

$$\frac{\text{см}^2}{\text{сут}} = \frac{\text{см}^2}{24 \cdot \text{ч}} = \frac{10^{-4} \cdot \text{м}^2}{24 \cdot \text{ч}} = \frac{10^{-4}}{24} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{ч}};$$

$$\frac{\text{см}^2}{\text{с}} = 3600 \cdot \frac{\text{см}^2}{\text{ч}} = 3600 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{ч}} = 0,36 \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{ч}}; \quad \frac{\text{м}^2}{\text{с}} = 3600 \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{ч}}$$

¹ Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия: пер. с англ.; под ред. К.В. Топчиевой. М., Мир, 1978. 648 с. (с. 615).

Научное издание

Кузина Валентина Владимировна
Кошев Александр Николаевич

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
В ЗАДАЧАХ МОНИТОРИНГА ВОДНОЙ СРЕДЫ

Монография

Редактор М.А. Сухова
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 24.04.14. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 8,4. Уч.-изд.л. 9,0. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 116.

Издательство ПГУАС.
440028, г.Пенза, ул. Германа Титова, 28.