

153-17-22

ISSN 2311-8164

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

МУКАЧІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

НАУКОВИЙ ВІСНИК
МУКАЧІВСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

ЖУРНАЛ НАУКОВИХ ПРАЦЬ

№ 22 (17)'2017

МУКАЧЕВО
2017

UDC 517.94:519.62

141 INVESTIGATION AND ANALYSIS OF THE MATHEMATICAL MODEL OF THE
145 KINETICS OF ADSORPTION OF SUBSTANCES BY POROUS ADSORBENTS
149 USING CONTINUED FRACTION

PELEKH R. YA.¹, MENTYNSKYI S. M.¹, IHNATYSHYN M.I.², PELEKH YA. M.¹

¹ Lviv Polytechnic National University

² Mukachevo State University

167 *One of the modern scientific methods for investigating phenomena and processes is mathematical modeling. In many cases it allows replacing the actual process and makes it possible to obtain both a qualitative and a quantitative picture of the simulated process.*

180 *Since the exact solutions of the mathematical models studied can only be obtained in individual cases, it is necessary to use approximate methods that were optimal in accuracy, economic, and well reflected the basic properties of the problem posed.*

In applied mathematics, fractional-rational approximations have become widely used, which, under appropriate conditions, give a high rate of convergence of algorithms, two-sided and monotonic approximations, and have a weak sensitivity to rounding errors.

185 *The paper proposes two-sided Runge-Kutta methods of the first, second and third-order accuracy. The pairs of formulas corresponding to two values of ω that differ only in sign form formulas of the two-sided method, since one of them gives the upper and the second the lower approximation to the exact solution. For an approximate solution we take the half-sum of the two-sided approximations. By means of this numerical methods it is possible to obtain on each step of integration not only upper and lower approximations to the exact solution, but also information concerning the magnitude of the leading term of the error without the need for additional calculations in right side of the differential equation.*

201 *If we set $\omega = 0$ in the proposed calculation formulas, then without additional calculations of the right-hand side of the differential equation, we obtain methods of the second, third, and fourth order of accuracy, respectively.*

211 *The modular character of the proposed methods makes it possible to obtain several approximations to an exact solution at each integration point.*

227 *The proposed two-sided methods were used to study the kinetics of adsorption of substances by porous adsorbents. Numerical results showed that with increasing the adsorption process passes much faster.*

237 *If $\alpha = 0$, then to the growth δ process is insensitive. But if $\alpha \neq 0$, then with an increase δ in the adsorption process slows down. This makes it possible to rationally establish the time during which it is advisable to contact the adsorbent particles with the medium from which the target component is absorbed.*

243 **Key words:** *mathematical model, adsorption kinetics, numerical methods, continuous fractions, two-sided approximations.*

259 Problems involved in the construction and investigation of mathematical models of physicochemical, biological and economic processes, problems of multidimensional optimization, electronic, kinetics, etc lead to the need to solve nonlinear differential equations and its systems.

274 In many applied problems, the problem arises of obtaining a result with guaranteed accuracy. In this paper we propose explicit two-sided formulas for finding an approximate solution of the Cauchy problem for ordinary differential equations. Two-sidedness and the necessary accuracy over the entire interval is provided by variation of the parameters ω and h (ω - the two-sidedness parameter, h - the integration step).

280 Methods involving continued fractions process weak sensitivity to rounding error, and correctly represent the fundamental properties of the solutions of the particular type of problems that are under investigation. The process of calculating continued fractions is easily programmed.

283 **Objects and methods of investigation.** A research object is initial value problem for ordinary differential equations. A problem of construction of numerical methods for the solution of Cauchy problem for ordinary differential equations, that are based on the continued fractions, is the actual problem of computing modeling.

The purpose of the study is to develop new computational methods for the numerical solution of the Cauchy problem for ordinary differential equations.

Formulation of the problem. A new technique for the construction of numerical methods based on continued fractions is proposed.

Using the proposed bilateral methods, a mathematical model of the kinetics of adsorption of substances by porous adsorbents was investigated.

Results and its discussion. Adsorption kinetics porous adsorbent materials associated with the diffusion of substances in two environments - space in the porous adsorbent and the adsorbed phase (diffusion in the pore walls).

The corresponding mathematical model described by differential equation [1]:

$$\frac{\partial(C_1 + C_2)}{\partial t} = \sum_{i=1}^2 D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad (1)$$

$$C_1|_R = const, \quad \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0,$$

where C_1 - the concentration of adsorbed substance in the porous adsorbent space; C_2 - the concentration of the same substance in the adsorbed phase; D_1 - diffusion coefficient adsorbed substance in space; D_2 - diffusion coefficient adsorbed on the pore walls of the substance; R - radius; r - creeping radius; t - time.

Communication between C_1 and C_2 describes the equilibrium equation

$$C_1 = \frac{C_n C_2}{C_\infty - C_2}, \quad (2)$$

where C_∞ - adsorbed capacity (adsorbed concentration values which would be at $C_1 \rightarrow \infty$), C_n - concentration of the substance in which in the adsorbed phase Capacity is reached $C_1 = \frac{1}{2} C_\infty$. After the introduction of dimensionless quantities

$$X = \frac{C_2}{C_\infty}, \quad Y = \frac{C_1}{C_2}, \quad \delta = \frac{C_n}{C_\infty},$$

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1}, \quad \tau = \frac{D_1 t}{R^2}, \quad \varphi = \frac{r}{R}, \quad (3)$$

equation (1) becomes:

$$\frac{\partial(X + Y)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} + \alpha \left(\frac{\partial^2 X}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial X}{\partial \varphi} \right). \quad (4)$$

From (3) we find that

$$Y = \frac{\delta X}{1 - X}. \quad (5)$$

Substituting the value of (5) in (4) we obtain the problem:

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{\delta + \alpha(1 - X)^2}{\delta + (1 - X)^2} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial X}{\partial \varphi} \right) + \frac{2\delta}{(1 + X)^3 + \delta(1 - X)} \left(\frac{\partial X}{\partial \varphi} \right)^2, \quad (6)$$

$$\frac{\partial X}{\partial \varphi} \Big|_{r=0} = 0, \quad X(0, \varphi) = 0, \quad X(\tau, 1) = \frac{const}{\delta + const}.$$

The parameters and change intervals:

$$0 < \alpha \leq 10^{-2}, \quad 10^{-2} \leq \delta \leq 10^{-4}.$$

As a result of solving the problem (6) established the distribution concentration in the bulk porous adsorbent particles. However, because of the smallness of the particle size (its diameter - 3 mm) can be set only experimentally Capacity adsorbed substance in the particle at a time. Therefore immediate interest is integral

$$W = 3 \int_0^1 X \varphi^2 d\varphi. \quad (7)$$

Task (6) is reduced to a system of ordinary differential equations and approximations obtained by using Simpson's formula is calculated integral (7).

Methods of solution. In this paper the bilateral numerical algorithms for solving the Cauchy problem for ordinary differential equations of the first order:

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0, \quad x \in [x_0, x_0 + L], \quad (8)$$

where $y(x)$ - valid m - component vector, f - real function of a vector of dependent and independent variables and assume that the function f has the necessary smoothness.

These formulas are constructed so that local errors this schemes in each point looked like:

$$R^{[k,l]} = y(x_{n+1}) - y_{n+1}^{[k,l]} = \omega h^p KF(f) + O(h^{p+1}) \quad (9)$$

where $y(x_{n+1})$ and y_{n+1} is the exact and approximate solution of the problem (8), h - the integration step, $F(f)$ - some differential operator computed at the point (x_n, y_n) , K - a constant, p - the order of accuracy, ω - a two-sided parameter.

Nested two-sided methods are deduced which make it possible to obtain at each step not only the upper and lower approximations to the exact solution, but also the error estimation of the obtained results without additional calls to the right side of the differential equation favorably differ from traditional two-sided methods [2-5].

The algorithm for component wise realization of the method for solving the initial problem for a system of ordinary differential equations (8) is as follows.

An approximate solution of problem (1) is sought in the form of a continued fraction [6,7]:

$$y_{n+1}^{[k,l]} = \frac{P_n^{[k,l]}}{Q_n^{[k,l]}}, \quad (10)$$

where

$$P_n^{[k,l]} = y_n^{[k,l]},$$

$$Q_n^{[k,l]} = \sum_{i=0}^{k-1} q_{i,0} + \frac{q_{k,0}}{1 + \frac{q_{k,1}}{1 + \dots + \frac{q_{k,l-1}}{1 + q_{k,l}}}}.$$

Expressions for $q_{k,l}$ the case $k+l = \overline{1,4}$ ($k = \overline{1,4}$; $l = \overline{0,3}$) are as follows:

$$q_{0,0} = 1, \quad q_{i,0} = - \sum_{m=1}^i q_{i-m,0} \cdot \frac{\varphi_m}{y_n^{[k,l]}}, \quad i = \overline{1,4},$$

$$q_{\nu,1} = - \frac{q_{\nu+1,0}}{d_{\nu,0}}, \quad \nu = \overline{1,3}, \quad q_{\mu,2} = q_{\mu+1,1} - q_{\mu,1}, \quad \mu = \overline{1,2}.$$

$$q_{1,3} = q_{1,2} \frac{q_{2,2}}{q_{1,2}}, \varphi_m = h \sum_{i=1}^p a_{mi} k_i, p = k + l, \quad (11)$$

$$k_i = f(x_n + \alpha_i h, y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j), \alpha_i = \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij},$$

where h - the integration step ($h = x_{n+1} - x_n, n = 0, 1, 2, \dots$), $a_{ij}, \alpha_i, \beta_{ij}$ - parameters.

To construct two-sided computational formulas of the first order of accuracy, we consider formulas (10), (11) for

$k=2, l=0$:

$$y_{n+1}^{[2,0]} = \frac{y_n}{1 + q_{1,0} + q_{2,0}}, \quad (12)$$

and $k=1, l=1$:

$$y_{n+1}^{[1,1]} = \frac{y_n}{1 + \frac{q_{1,0}}{1 + q_{1,1}}}, \quad (13)$$

where $q_{1,0} = -h(a_{11}k_1 + a_{12}k_2)/y_n$,

$$q_{2,0} = \{h^2(a_{11}k_1 + a_{12}k_2)^2 - y_n(a_{21}k_1 + a_{22}k_2)h\}/y_n^2$$

$$q_{1,1} = \frac{h(a_{11}k_1 + a_{12}k_2)^2 - y_n(a_{21}k_1 + a_{22}k_2)}{y_n(a_{11}k_1 + a_{12}k_2)},$$

$$k_1 = f(x_n, y_n), \quad k_2 = f(x_n + \alpha_2 h, y_n + \beta_{21} h k_1).$$

Here are the parameters for bilateral computational formulas of the first order accuracy:

$$a_{21} = -a_{22}, \quad a_{22} = \frac{1-2\omega}{2\alpha_2}, \quad \beta_{21} = \alpha_2, \quad \alpha_2 \neq 0, \quad (14)$$

where local error in each nodal point is estimated as follows:

$$R^{[2]}(f) = \omega f \left(\frac{\partial f}{\partial x} + f \frac{\partial f}{\partial y} \right) h^2 \cong \omega h(k_2 - k_1)/\alpha_2.$$

Construct bilateral computational formula of the second order accuracy. For this we consider formulas (10) - (11) when $k+l=3$ ($k=\overline{1,3}; l=\overline{0,2}$), that is

$$y_{n+1}^{[k,l]} = \begin{cases} \frac{y_n}{q_{0,0} + q_{1,0} + q_{2,0} + q_{3,0}}, & \text{if } k=3, l=0 \\ \frac{y_n}{q_{0,0} + q_{1,0} + \frac{q_{2,0}}{1 + q_{2,1}}}, & \text{if } k=2, l=1 \\ \frac{y_n}{q_{0,0} + \frac{q_{1,0}}{1 + \frac{q_{1,1}}{1 + q_{1,2}}}}, & \text{if } k=1, l=2 \end{cases} \quad (15)$$

Here is one set of parameters bilateral method second order accuracy:

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= 1 + a_{13} \frac{(\alpha_3 - \alpha_2)}{\alpha_2}, & a_{12} &= -\frac{\alpha_3}{\alpha_2} a_{13}, \\
 a_{21} &= \frac{2a_{23}(\alpha_3 - \alpha_2) - \alpha_2(1 + \omega)}{2\alpha_2}, \\
 a_{22} &= \frac{\alpha_2(1 + \omega) - 2a_{23}\alpha_3}{2\alpha_2}, & a_{31} &= \frac{2a_{33}(\alpha_3 - \alpha_2) + \omega}{2\alpha_2}, \\
 a_{32} &= -\frac{2a_{33}\alpha_3 + \omega}{2\alpha_2}, & a_{33} &= \frac{(2 - 3\alpha_2)}{6\alpha_3(\alpha_3 - \alpha_2)} - a_{13} - a_{23}, \\
 \beta_{32} &= \frac{\alpha_3(\alpha_3 - \alpha_2)}{\alpha_2(2 - 3\alpha_2)}, & \beta_{21} &= \alpha_2, \beta_{31} = \alpha_3 - \beta_{32},
 \end{aligned} \tag{16}$$

where a_{13}, a_{23} are arbitrary numbers, α_2, α_3 - parameters, and

$$\alpha_2 \alpha_3 (\alpha_3 - \alpha_2) (2 - 3\alpha_2) (3\alpha_3 - 2) \neq 0.$$

Local error is estimated as follows:

$$R^{[3]}(f) = \omega h^2 y_n^2 k_1 (k_2 - k_1) / (\alpha_2 y_{n-1}) + O(h^4).$$

As an example, we give a specific set of coefficients for a two-sided method of the third order of accuracy (see. (10) - (11) at $k = 4, l = 0$):

$$\begin{aligned}
 \alpha_2 = \beta_{21} = \frac{1}{2}, & \alpha_3 = \beta_{32} = \frac{1}{2}, \beta_{31} = 0, \alpha_4 = \beta_{43} = 1, \beta_{41} = \beta_{42} = 0, a_{11} = a_{22} = 1, \\
 a_{12} = a_{13} = a_{14} = a_{23} = a_{33} = 0, & a_{21} = -1, a_{31} = \frac{1}{6} + 2\omega, a_{32} = -2\omega - \frac{2}{3}, a_{33} = \frac{1}{3} - 2\omega, \\
 a_{34} = \frac{1}{6} + 2\omega, & a_{41} = a_{44} = -2\omega, a_{42} = a_{43} = 2\omega.
 \end{aligned}$$

The main member of the local error has the form (see.(9)):

$$R^{[4]}(f) \approx 2h \sum_{i=1}^4 a_{4i} k_i + O(h^5).$$

Two sets of formulas corresponding to two different in sign values ω , constitute computational formulas of the two-sided method. We take the half-sum of two-sided approximations for an approximate solution at each node point of the segment, and the modulus of the half-difference gives an estimate of the error. With variations in parameters ω and h achieved the required accuracy bilateral algorithms on the interval I_L .

Numerical results. The problem (6) was reduced to a system of ordinary differential equations (the Cauchy problem) and, using the approximations obtained, using the Simpson formula, we calculated the integral (7).

Note that the attempt to solve the problem using the DIFSUB program did not give satisfactory results. For example, if $X(\tau, 1) = 0.99$, $\delta = 10^{-2}$, $\alpha > 5 \cdot 10^{-3}$ negative values of concentration appeared, which was not observed when using the proposed bilateral methods.

The numerical calculations showed that with increasing the adsorption process passes much faster. If $\alpha = 0$, then to the growth δ process is insensitive. But if $\alpha \neq 0$, then with an increase δ in the adsorption process slows down.

This makes it possible to optimally determine the time during which it is expedient to contact the adsorbent particles with the medium from which the target component is adsorbed (see. Fig.1).

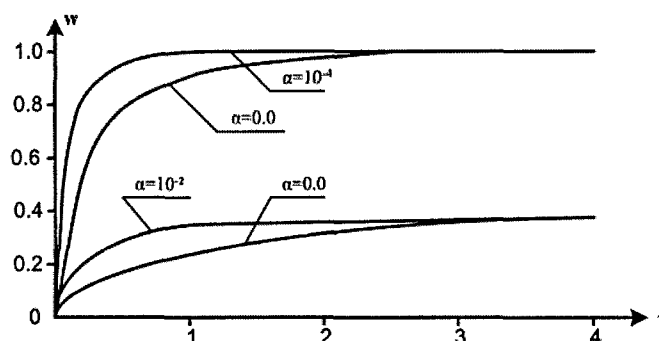


Fig.1. The dependence of W on τ and α .

Conclusions. The new bilateral numeral methods first, second and third order of accuracy for the solution of Cauchy problem for ordinary differential equations and its systems are constructed. These formulas make it possible to receive in each node not only the upper and lower approximations to the exact solution, but also information concerning the magnitude of the leading term of the error without the need for additional calculations of the right-hand side of the differential equations.

Using the proposed bilateral methods, a mathematical model of the kinetics of adsorption of substances by porous adsorbents was investigated.

REFERENCES:

1. Akselrud G.A. Introduction to capillary-chemical technology [in Russian] / G. A. Akselrud, M. A. Altshuler. – Moscow: Chemistry, 1983. – 263 p.
2. Gorbunov A. D. On the approximate solutions of the Cauchy problem for ordinary differential equations with preassigned number of valid signs. I. [in Russian] / A.D. Gorbunov, Yu. A. Shakhov // Zh. Vychisl. Mat. Fiz. – 1963. – 3, N 2. – pp. 239–253.
3. Shakhov Yu. A. Solution of the Cauchy problem with a preassigned number of correct signs for an ordinary differential equation [in Russian] / Yu. A. Shakhov // Questions in computational mathematics. Proceedings of the Computer Center of the Academy of Sciences of the Georgian SSR. – Tbilisi, 1973. – Vol. 12, N1, pp. 105-117.
4. Lyashko I.I. Methods of calculating [in Russian] / I.I. Lyashko, V.L. Makarov, A.A. Skorobogatko . – Kiev: Vyshcha school, 1977. – 408 p.
5. Butcher J.C. Numerical methods for ordinary differential equations / J.C. Butcher. London: Wiley & Sons. 2008. – 463 p.
6. Skorobogat'ko V. Ya. Theory of Branching Continued Fractions and Applications to Computational Mathematics [in Russian] / V. Ya. Skorobogat'ko. – Moscow: Nauka, 1983. – 312 p.
7. Pelekh Ya. M. Nonlinear numerical methods for the solution of initial value problem for ordinary differential equations / Ya. M. Pelekh, S. M. Mentynskiy, R. Ya. Pelekh // Scientific Bulletin of Mukachevo State University. Journal of Scientific Articles. Issue 20(15)'2016, pp. 65-75.

АНОТАЦІЯ

ДОСЛІДЖЕННЯ І АНАЛІЗ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ РЕЧОВИН ПОРИСТИМИ АДСОРБЕНТАМИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЛАНЦЮГОВИХ ДРОБІВ

Одним із сучасних наукових методів дослідження явищ та процесів є математичне моделювання. Воно в багатьох випадках дозволяє замінити реальний процес і дає можливість отримувати як якісну так і кількісну картину модельованого процесу.

Оскільки точні розв'язки досліджуваних математичних моделей вдається отримати лише в окремих випадках, то необхідно використовувати наближені методи, які б були оптимальні по точності, економічними та добре відображали основні властивості поставленої задачі.

В прикладній математиці широкого застосування набули дробово-раціональні наближення, які при відповідних умовах дають високу швидкість збіжності алгоритмів, двосторонні і монотонні наближення та мають слабку чутливість до похибок заокруглення.

В роботі пропонуються двосторонні методи типу Рунге-Кутта першого, другого та третього порядку точності. Пари формул, що відповідають двом значенням ω , які відрізняються лише

знаком, складають формули двостороннього методу, оскільки одна з них дає верхнє, а друга – нижнє наближення до точного розв'язку. За наближений розв'язок приймаємо півсуму двосторонніх наближень. За допомогою цих числових методів на кожному кроці інтегрування можна обчислювати не тільки верхнє і нижнє наближення до точного розв'язку, а й отримувати інформацію про величину головного члена похибки без додаткових звертань до правої частини диференціального рівняння.

Якщо у запропонованих розрахункових формулах покласти $\omega = 0$, то без додаткових обчислень правої частини диференціального рівняння, отримуємо відповідно методи другого, третього та четвертого порядку точності.

Модульний характер запропонованих методів дає можливість в кожній точці інтегрування отримати кілька наближень до точного розв'язку.

Запропоновані двосторонні методи були використані при дослідженні кінетики адсорбції речовин пористими адсорбентами. Числові результати показали, що із збільшенням α процес адсорбції проходить суттєво швидше. Якщо $\alpha = 0$, то до росту δ процес малочутливий. Але якщо $\alpha \neq 0$, то із збільшенням δ процес адсорбції сповільнюється. Це дає можливість раціонально встановити той час, протягом якого доцільно контактувати частинки адсорбента з середовищем, з якого адсорбується цільовий компонент.

Ключові слова: математична модель, кінетика адсорбції, чисельні методи, неперервні дроби, двосторонні наближення.

АННОТАЦИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АДсорбЦИИ ВЕЩЕСТВ ПОРИСТЫМИ АДсорбЕНТАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕПНЫХ ДРОБЕЙ

Одним из современных научных методов исследования является математическое моделирование. Оно во многих случаях позволяет заменить реальный процесс и дает возможность получать как качественную, так и количественную картину моделируемого процесса.

Поскольку точные решения исследуемых математических моделей удастся получить лишь в отдельных случаях, то необходимо использовать приближенные методы, которые были оптимальные по точности, экономическими и хорошо отражали основные свойства поставленной задачи.

В прикладной математике широкое применение получили дробно-рациональные приближения, которые при соответствующих условиях дают высокую скорость сходимости алгоритмов, двусторонние и монотонные приближения и имеют слабую чувствительность к погрешностям округления.

В работе предлагаются двусторонние методы типа Рунге-Кутты первого, второго и третьего порядка точности. Пары формул, соответствующих двум значениям ω , которые отличаются только знаком, составляют формулы двустороннего метода, поскольку одна из них дает верхнее, а вторая - нижнее приближение к точному решению. За приближенное решение принимаем полусумму двусторонних приближений. С помощью этих численных методов на каждом шаге интегрирования можно вычислять не только верхнее и нижнее приближения к точному решению, но и получать информацию о величине главного члена погрешности без дополнительных вычислений правой части дифференциального уравнения.

Если в предложенных расчетных формулах положить $\omega = 0$, то без дополнительных вычислений правой части дифференциального уравнения, получим соответственно методы второго, третьего и четвертого порядка точности.

Модульный характер предложенных методов дает возможность в каждой точке интегрирования получить несколько приближений к точному решению.

Предложенные двусторонние методы были использованы при исследовании кинетики адсорбции веществ пористыми адсорбентами. Числовые результаты показали, что с увеличением α процесс адсорбции проходит существенно быстрее. Если $\alpha = 0$, то к росту δ процесс малочувствительной. Но если $\alpha \neq 0$, то с увеличением δ процесс адсорбции замедляется. Это дает возможность рационально установить то время, в течение которого целесообразно контактировать частицы адсорбента со средой, из которой абсорбируется целевой компонент.

Ключевые слова: математическая модель, кинетика адсорбции, численные методы, неперывные дроби, двусторонние приближения.



МУКАЧІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

89600, м. Мукачево, вул. Ужгородська, 26

тел./факс +380-3131-21109

Веб-сайт університету: www.msu.edu.ua

E-mail: info@msu.edu.ua, pr@mail.msu.edu.ua

Веб-сайт Інституційного репозитарію Наукової бібліотеки МДУ: <http://dspace.msu.edu.ua:8080>

Веб-сайт Наукової бібліотеки МДУ: <http://msu.edu.ua/library/>