КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ / KINETICS AND CATALYSIS

DOI: https://doi.org/10.60797/CHEM.2024.2.1

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МИНЕРАЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРЫХ

Научная статья

Лебедев А.Л.[1,] *, Авилина И.В.[2]
[1] ORCID : 0000-0001-7339-5937;
[1, 2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (aleb.104a[at]yandex.ru)

Аннотация

Разработана методика обработки экспериментальных данных скорости растворения гипсоангидритов в воде. Использовались две расчетные схемы (модели): с одной и с двумя переменными (в виде ионов Ca^{2+}). Решались прямая и обратная задачи. Искомым параметром при решении обратной задачи являлось значение константы скорости реакции растворения ангидрита (k_2 = $1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/(см^2 с), 25°С), соответствующее минимуму функции качества, равной сумме квадратов разностей между модельным решением и экспериментальным значениям концентрации ионов Ca^{2+} по заданным моментам времени. Разница между значениями величины k_2 (по двум схемам) оказалось соизмеримой с точностью их определения. Подобная сопоставимость результатов (k_2) указывает на достоверность полученных результатов и эффективность методов оценки величины.

Ключевые слова: растворение гипсоангидритов, константа скорости, обратная задача, функция качества.

AN ALGORITHM FOR SOLVING INVERSE PROBLEMS WHEN STUDYING THE DISSOLUTION RATE OF MINERALS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Research article

Lebedev A.L.[1,] *, Avilina I.V.[2]
[1] ORCID : 0000-0001-7339-5937;
[1, 2] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

* Corresponding author (aleb.104a[at]yandex.ru)

Abstract

The method of processing experimental data on the dissolution rate of gypsoanhydrite in water was developed. Two calculation schemes (models) were used: with one and with two variables (in the form of Ca^{2+} ions). Direct and inverse problems were solved. The sought parameter in solving the inverse problem was the value of the anhydrite dissolution reaction rate constant (k_2 = 1-10^{-3} mmol/(cm^2 s), 25°C) corresponding to the minimum of the quality function equal to the sum of squares of differences between the model solution and experimental values of Ca^{2+} ions concentration at the given moments of time. The difference between the values of k_2 (for the two schemes) turned out to be commensurate with the accuracy of their determination. Such comparability of the results (k_2) indicates the reliability of the obtained results and the efficiency of the methods for estimating the value.

Keywords: gypsoanhydrite dissolution, rate constant, inverse problem, quality function.

Введение

Процесс скорости растворения горных пород и минералов в водных растворах характеризуется сложным реакционным механизмом. При определении параметров кинетики реакции растворения в подобных условиях возникает необходимость решения двух задач: прямой и обратной.

Для решения прямой задачи составляется система дифференциальных уравнений на основе известного механизма реакции и ее константы скорости. Для конкретных условий (температура, концентрация и т.д.) требуется описать кинетическое поведение одного или нескольких продуктов реакций. Дифференциальные уравнения решаются численно или аналитически.

По результатам решения обратной задачи проверяется предполагаемая схема протекания реакции, определяется ее порядок и константа скорости. Эта задача часто оказывается весьма сложной и не всегда удается получить ее однозначное решение.

Методика решения подобных задач (прямой и обратной) была опробована при изучении природных процессов: при обработке данных откачек из однородного пласта с покровом и в двухслойном потоке около реки [1], [2], при решении моделей контаминации патогенных микроорганизмов в подземных водах и миграции, учитывающий процесс сорбции потенциальных загрязнителей [3].

В данной работе представлены результаты обработки кинетических кривых, полученных при растворении гипсоангидритов в воде, на основе разработанного ранее алгоритма решения обратных задач на геологических объектах.

Теоретические предпоссылки

К построению алгоритма решения можно подойти со статистических позиций. Пусть $y_1, y_2, y_3 ... y_n$ – некоторая заданная последовательность чисел, например, экспериментальные данные по временной или пространственной координате. Если наблюдения y_i проводятся в точках пространства и (или) времени $x_i = (x_{i1},...,x_{ik})$, то каждое наблюдение можно представить как сумму регулярной детерминированной составляющей $\varphi((x_{i1},...,x_{ik,}\alpha)$ и случайной помехи:

$$y_i = \varphi\ ((x_{i1}, \ldots, x_{ik} a) + \varepsilon_i, i = 1, 2, \ldots, n \qquad (1)$$

где α – неизвестный многомерный параметр,ε_i – случайные ошибки, о которых можно предположить, что они имеют нулевое математическое ожидание, постоянную дисперсию и не коррелируют друг с другом. Тогда φ можно рассматривать как функцию регрессии. Если она линейна относительно неизвестного параметра α, то уравнение (1) называют моделью линейной регрессии; если же φ нелинейно относительно неизвестного параметра α, то – (1) является моделью нелинейной регрессии. Задача состоит в оценивании неизвестного параметра α. В качестве метода оценивания, как правило, применяется метод наименьших квадратов. При этом значение α, при котором достигается минимум функции качества $F(\alpha) = \sum(y_i - \varphi(x_i,\alpha))^2$, называется оценкой метода наименьших квадратов (МНК). Если φ – линейная функция, то полученная оценка параметра α является несмещенной и имеющей наименьшую дисперсию. Если же известно, что случайная ошибка ε распределена нормально, то оценка МНК совпадает с оценкой неизвестного параметра α по методу наибольшего правдоподобия и для нелинейной функции φ.

Нелинейная задача о наименьших квадратах требует особых методов решения, Этот класс задач относится к области математики – обратные задачи. Под прямой задачей понимается аналитическое, численно-аналитическое, конечно-разностное (или в конечных элементах) решение задачи, например, гидродинамики подземных вод, сорбции, т.е. для заданного параметра α в точках наблюдений вычисляется функция $\varphi(x_i,\alpha)$. Под обратной задачей понимаем поиск такого параметра α, при котором достигается минимум функции качества $F(\alpha)$.

Поиск минимума функции качества осуществляется специальными методами. Любой метод минимизации является итерационным и на каждом шаге требует решения прямой задачи, чтобы найти текущее значение функции качества и выбрать направление поиска параметра, задав его значение для новой итерации по определенному алгоритму.

Примером метода минимизации является метод Гаусса – Ньютона (или его модификация – метод Левенберга–Марквардта) [4], [5]. Суть метода состоит в том, что на каждой заданной точке α функция $\varphi(x_i,\alpha)$ аппроксимируется линейной по искомому параметру функцией. Метод относится к градиентным, требует вычисления значений производных от функции качества, обладает хорошей скоростью сходимости. Однако из-за достаточно сложного алгоритма самого метода может часто прекращать расчет в разных местах. Когда производные от функции качества вычислить затруднительно, а также, когда градиентные методы отказывают, из-за таких особенностей многомерной области параметра α, как «хребты», «ущелья», «плоскогорья» и т.п., для поиска минимума используются методы без вычисления производных, где направления поиска полностью определяются на основании последовательных вычислений функции $F(\alpha)$. Это – методы покоординатного спуска и Розенброка [4], [5]. Недостаток всех методов заключается в том, что для их сходимости требуется хорошее начальное приближение для искомого многомерного параметра α.

Методика экспериментальных исследований скорости растворения гипсоангидритов в воде и обработка кинетических кривых, на основе решения обратных задач, представлены в следующем разделе. Отметим, что помимо функции качества, основным критерием достоверности результатов являлось соответствие получаемых значений параметров фактическим данным процесса растворения.

Материалы и методы

Использована термостатированная ячейка (V = 89 мл, 25°C), на дне которой размещали образец породы (S = 9.62 см^2). Раствор перемешивали мешалкой. Для регистрации кинетических кривых применяли метод кондуктометрии. Образцы для опытов: P_1ir, плотная порода бледно-голубого цвета с гетерогенно-блоковой текстурой, содержание гипса и ангидрита G = 7-78 и A = до 95 масс.% соответственно. Более подробно установка и методика проведения опытов описаны в работе [6].

Скорость процесса растворения опытных образцов (R) рассчитывалась по выходу в раствор ионов Ca^{2+} (C), как с одной, так и двумя переменными соответственно, модель 1 и – 2. Первая модель составлена на основе балансового уравнения кинетики одновременного растворения гипса и ангидрита ($R = k_1(C_{m1} - C) + k_2(C_{m2} - C)^2$, где k – константа скорости растворения, C_m – концентрация насыщения, индексы 1–2 характеризуют величины C_m, k, при растворении гипса и ангидрита, соответственно). При определенных заменах переменных и подстановках, получено общее уравнение Риккати с известными аналитическими решениями [7], [8].

Вторая модель – система двух дифференциальных уравнений, описывающих раздельное растворение гипса ($R_1 = k_1(C_{m1} - C_1)$) и ангидрита ($R_2 = k_2(C_{m2} - C_2)^2$). В этих уравнениях переменные связаны функциональными зависимостями (например, $C_{m1}(C_2)$), а содержание ионов Ca^{2+} в растворе (C, $C = C_1 + C_2$) характеризует собой суммарное количество массы растворенных минералов [9]. Поэтому протекание процессов растворения гипса и ангидрита по модели 2, также считалось взаимосвязанным и одновременным.

Обработка результатов опытов. При решении прямой задачи величины C, C_1 и C_2 определялись при заданных значениях параметров – k_1, k_2, C_{m1}, C_{m2}. При решении обратной задачи – в качестве результата принято значение k_2, соответствующее минимуму функции качества $F(\alpha)$. Величина $F(\alpha)$ определялась, как сумма квадратов разности между модельными и измеренными концентрациями по всем расчетным моментам времени. Значения величины $F(\alpha)$ находились путем многократных решений прямой задачи при изменении начальных величин искомых параметров.

Для расчетов C, C_1, C_2 и k_2 использовались авторские алгоритм и программа [3], разработанные с использованием программ библиотеки НИВЦ МГУ минимизация методом Розенброка и численное решение задачи Коши методом Рунге-Кутта 4 порядка [10].

Результаты и выводы

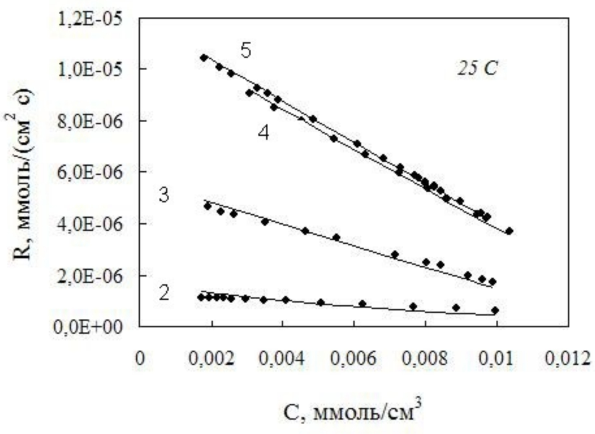

Рисунок 1 - Зависимость величины R от C и минерального состава образцов (2–5)
DOI: https://doi.org/10.60797/CHEM.2024.2.1.1

Примечание: линии и маркера - значения, рассчитанные по моделям 1 и 2, соответственно: 2 = G – 7 и A – 90, 3 = 31 и 69, 4 = 74 и 26, 5 = 78 и 22 масс.%

– Обработка опытных данных в виде зависимостей $C(t)$ показала, что использование моделей 1 и 2 для расчета кинетики растворения гипсоангидритов в воде вполне оправданно (25 °С; C <0.01 ммоль/см^3, (рис. 1).

– Рассчитанные значения величины C наиболее близки экспериментальным данным с учетом значений: k_1 == 9.64 · 10^{-4} см/с; C_{m1} = 0.0151 – 0.1598 · C_2, ммоль/см^3; C_{m2} = 0.0194 ммоль/см^3; r_1 = 1; r_2 = 2. При 25 °С k_2 = 0.00095 см^4/(ммоль · с) (рис. 1).

– Средние значения величины k_2, рассчитанные по этим двум моделям различаются не более, чем на 40 %. Точность определения параметров подобных k_2 ≈ ± (10-30%), поэтому можно считать, что обе предложенные модели применимы для интерпретации процессов совместного растворения гипса и ангидрита.

– Сходимость результатов, полученных при использовании двух расчетных схем, указывает, что представление величины константы скорости реакции растворения ангидрита в воде, как функции качества при решении обратной задачи, вполне оправданно.

Заключение

Модель процесса скорости растворения минералов в водных растворах представляет в общем виде уравнение, описывающее поведение объекта, и параметров, которыми являются все или часть коэффициентов этого уравнения. Коэффициенты уравнения модели отождествляются с точностью введенных предпосылок с характеристиками реального объекта (например, скорость растворения ангидрита – искомый параметр). Параметры находятся в процессе сравнения скорости растворения и реакции модели, описывающей данный эксперимент. Проблема определения даже одного параметра некорректна по постановке, что вызвано, с одной стороны, наличием случайных ошибок в измеренных величинах, а с другой – наличием случайных и систематических ошибок при выборе модели.

Алгоритм состоит в нахождении реакции модели, минимизации разницы между измеренной и вычисленной реакцией на эксперимент, сглаживанием экспериментальной информации. Особую роль играет интерпретация априорных и экспериментальных данных (полученная из опыта изучения природных процессов), на основе которых проводится выбор модели и способов нахождения минимума и сглаживания.

Таким образом, композиционное соединение геологического подхода с формально-математическими методами анализа, при исследованиях взаимодействия гипсоангидритов с водой, позволило создать эффективную методику с учетом решения обратных задач для определения параметров кинетики растворения минералов в водных растворах.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Шестаков В.М. Методы расчетов опытных откачек в водоносных пластах с перетеканием / В.М. Шестаков, И.К. Невечеря, И.В. Авилина — Москва: Научный мир, 2011. — 144 с.
2. Шестаков В.М. Методика оценки ресурсов подземных вод на участках береговых водозаборов / В.М. Шестаков, И.К. Невечеря, И.В. Авилина — Москва: Книжный дом МГУ, 2009. — 192 с.
3. Шестаков В.М. Моделирование контаминации патогенных микроорганизмов в подземных водах / В.М. Шестаков, И.К. Невечеря, И.В. Авилина — Москва: Академкнига, 2007. — 95 с.
4. Деннис Дж Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений / Дж Деннис, Р Шнабель — Москва: Мир, 1988. — 440 с.
5. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау — Москва: Мир, 1975. — 525 с.
6. Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде / А.Л. Лебедев // Геохимия. — 2015. — 9. — с. 828-841.
7. Лебедев А.Л. Экспериментальные исследования кинетики растворения гипсоангидритов в воде / А.Л. Лебедев, И.В. Авилина // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. — 2019. — 3. — с. 93-96.
8. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн — Москва: Наука, 1978. — 270 с.
9. Лебедев А.Л. Исследование кинетики реакций растворения гипсоангидритов в воде на начальных стадиях / А.Л. Лебедев, И.В. Авилина // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. — 2022. — 6. — с. 179-181.
10. Арушанян О.Б. Конструирование библиотек / О.Б. Арушанян, Н.А. Богомолов, Н.Б. Бондаренко — Москва: МГУ, 1988. — 106 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Shestakov V.M. Metody raschetov opytnyh otkachek v vodonosnyh plastah s peretekaniem [Methods for calculating experimental pumping in aquifers with overflow] / V.M. Shestakov, I.K. Nevecherja, I.V. Avilina — Moskva: Nauchnyj mir, 2011. — 144 p. [in Russian]
2. Shestakov V.M. Metodika otsenki resursov podzemnyh vod na uchastkah beregovyh vodozaborov [Methodology for assessing groundwater resources in areas of coastal water intakes] / V.M. Shestakov, I.K. Nevecherja, I.V. Avilina — Moskva: Knizhnyj dom MGU, 2009. — 192 p. [in Russian]
3. Shestakov V.M. Modelirovanie kontaminatsii patogennyh mikroorganizmov v podzemnyh vodah [Modeling of contamination of pathogenic microorganisms in groundwater] / V.M. Shestakov, I.K. Nevecherja, I.V. Avilina — Moskva: Akademkniga, 2007. — 95 p. [in Russian]
4. Dennis Dzh Chislennye metody bezuslovnoj optimizatsii i reshenija nelinejnyh uravnenij [Numerical methods for unconditional optimization and solving nonlinear equations] / Dzh Dennis, R Shnabel' — Moskva: Mir, 1988. — 440 p. [in Russian]
5. Himmel'blau D. Prikladnoe nelinejnoe programmirovanie [Applied nonlinear programming] / D. Himmel'blau — Moskva: Mir, 1975. — 525 p. [in Russian]
6. Lebedev A.L. Kinetika rastvorenija gipsa v vode [Kinetics of gypsum dissolution in water] / A.L. Lebedev // Geochemistry. — 2015. — 9. — p. 828-841. [in Russian]
7. Lebedev A.L. Eksperimental'nye issledovanija kinetiki rastvorenija gipsoangidritov v vode [Experimental studies of the kinetics of dissolution of gypsum anhydrite in water] / A.L. Lebedev, I.V. Avilina // Bulletin of Moscow University. Series 4: Geology. — 2019. — 3. — p. 93-96. [in Russian]
8. Korn G. Spravochnik po matematike dlja nauchnyh rabotnikov i inzhenerov [Handbook of mathematics for scientists and engineers] / G. Korn, T. Korn — Moskva: Nauka, 1978. — 270 p. [in Russian]
9. Lebedev A.L. Issledovanie kinetiki reaktsij rastvorenija gipsoangidritov v vode na nachal'nyh stadijah [Study of the kinetics of reactions of dissolution of gypsum anhydrite in water at the initial stages] / A.L. Lebedev, I.V. Avilina // Bulletin of Moscow University. Series 4: Geology. — 2022. — 6. — p. 179-181. [in Russian]
10. Arushanjan O.B. Konstruirovanie bibliotek [Designing Libraries] / O.B. Arushanjan, N.A. Bogomolov, N.B. Bondarenko — Moskva: MGU, 1988. — 106 p. [in Russian]