

УДК 517.9

ВАРИАЦИОННЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

И. А. ЧЕРНОВ

В статье рассматривается возможность применения классических методов вариационного исчисления и оптимального управления для решения коэффициентной обратной задачи дегидрирования, представляющей собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений — следствие законов сохранения.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Металлогидридные аккумуляторы водорода являются одним из возможных решений проблемы хранения экологически чистого водородного топлива [1]. На первый план выходит кинетика: скорости поглощения и выделения водорода должны быть достаточно высоки. Поэтому актуальна математическая задача оценки констант скоростей элементарных процессов (коэффициентов) по измеряемым данным. Такие задачи относятся к классу обратных и представляют также чисто математический интерес.

Рассматриваем задачу Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) — простейшую модель распада гидрида. Из-за значительного уменьшения плотности (до 50%) при гидрировании материал представляет собой мелкий порошок. Поэтому рассматриваем одну из N частиц порошка. Количество N определяется в эксперименте с достаточно малой относительной погрешностью. Частица — шар радиуса L . В центре — гидридное ядро радиуса $\rho(t)$, покрытое коркой металла с растворенным водородом. Концентрации содержащегося в гидриде и растворенного в фазе металла водорода обозначены $Q > 1$ и $c(t) > 0$. Равновесную по отношению к гидриду

концентрацию принимаем за единицу. Уравнения выводятся из закона сохранения и имеют вид [2]:

$$\frac{L^3 - \rho^3}{3} \dot{c} = -b(t)c^2L^2 + k(t)(1-c)\rho^2, \quad c(0) = c_0 \in [0, 1], \quad (1)$$

$$(Q - c)\dot{\rho} = \begin{cases} -k(t)(1-c) & \text{при } \rho > 0, \\ \dot{\rho} = 0 & \text{при } \rho = 0, \end{cases} \quad (2)$$

$$\rho(0) = \rho_0 \in (0, L), \quad t^* = \min\{t : \rho(t) = 0\}. \quad (3)$$

Здесь $b(t)$, $k(t)$ — коэффициенты, описывающие элементарные процессы (десорбцию и распад гидрида); зависимость от времени связана с нагревом. Время t^* окончания распада гидрида также неизвестно. Десорбционный поток имеет вид $J(t) = 4\pi L^2 b(t)c^2(t)$. Требуется определить функции $b(t)$ и $k(t)$ по измерениям на $[0, T]$ десорбционного потока $J_{\text{ex}}(t)$ (отнесенного к $4\pi N$), что приводит к задаче минимизации функционала

$$F(b(\cdot), k(\cdot), t^*) = \int_0^T \left(b(t)c^2(t)L^2 - J_{\text{ex}}(t) \right)^2 dt. \quad (4)$$

Реальный порошок содержит частицы различных сложных форм и размеров. Опыт показывает, что форма частиц несущественно влияет на кинетику [3] даже в одночастичном приближении, однако распределение частиц по размерам желательно учесть. Поэтому рассмотрим порошок из N сферических частиц с дискретным распределением радиусов: пусть доля φ_i частиц имеет радиус L_i , где $i = \overline{1:n}$. Предполагаем, что все частицы в равных условиях. Процессы в отдельной частице описывает модель (1)–(3) (только величины c , L , ρ и t^* имеют индекс i). Десорбционный поток теперь складывается из десорбции с разных частиц:

$$J(t) = \sum_{i=1}^n 4\pi N b(t)c_i^2(t)L_i^2 \varphi_i.$$

Задача определения $b(t)$, $k(t)$ и t_i^* по измерениям на $[0, T]$ потока $J_{\text{ex}}(t)$ (отнесенного к $4\pi N$) приводит к минимизации функционала

$$F(b(\cdot), k(\cdot)) = \int_0^T \left(\sum_{i=1}^n b(t)c_i^2(t)L_i^2 \varphi_i - J_{\text{ex}}(t) \right)^2 dt. \quad (5)$$

Уточним допустимое множество. Один подход состоит в том, чтобы отказаться от любых ограничений на определяемые параметры $b(t)$ и $k(t)$ (помимо гладкости). Тогда имеем классические задачи вариационного исчисления [4]. Если полученный результат имеет физический смысл, это оправдывает снятие ограничений. Если полученные параметры недопустимы (отрицательны, нарушена монотонность или физически разумные границы), то, возможно, следует учесть неучтенные в модели экспериментальные факторы. В их числе неравномерный нагрев образца, негерметичность экспериментальной установки, неполный вакуум. В этом случае целесообразно уточнить модель.

Другой подход: искать оптимальные параметры в некотором параметрическом классе (как правило, кинетические константы имеют аррениусову зависимость от температуры, закон нагрева считаем заданным). Тогда имеем частный случай задачи оптимального управления с оптимизацией по вектору управляющих параметров. В статье рассматриваются эти подходы и обратная задача сводится к решению систем дифференциальных или алгебраических уравнений.

2. ЗАДАЧА БЕЗ ОГРАНИЧЕНИЙ, ОДНА ЧАСТИЦА

Рассмотрим этап $[0, t^*]$. Выразим из (2) характеризующий распад гидроксида параметр $k(t) = -(Q - c)(1 - c)^{-1}\dot{\rho}$ и подставим в (1):

$$\dot{c} = -3 \frac{b(t)c^2L^2 + (Q - c)\dot{\rho}\rho^2}{L^3 - \rho^3}.$$

Отсюда выразим параметр b :

$$b(t) = -\frac{L^3 - \rho^3}{3c^2L^2}\dot{c} - \frac{Q - c}{c^2L^2}\dot{\rho}\rho^2. \quad (6)$$

Подставляя это выражение в функционал (4) на $[0, t^*]$, получаем экстремальную задачу для функционала

$$\int_0^{t^*} (J_{\text{ex}}(t) - \dot{M})^2 dt \rightarrow \min, \quad M = (Q - c) \frac{L^3 - \rho^3}{3}. \quad (7)$$

Решение задачи тривиально: $\dot{M} = J_{\text{ex}}(t)$ и

$$M(t) = (Q - c) \frac{L^3 - \rho^3}{3} = (Q - c_0) \frac{L^3 - \rho_0^3}{3} + \int_0^t J_{\text{ex}}(\xi) d\xi. \quad (8)$$

Необходимо выбрать дополнительное условие. Отсутствие ограничений на параметры привело к тому, что один из параметров определяется при произвольно заданном другом.

Предположим, что $k(t)$ известно; тогда из (2) получим

$$c(t) = \frac{Q\dot{\rho} + k}{k + \dot{\rho}}. \quad (9)$$

Пусть $\dot{A}(t) = J_{\text{ex}}(t)$, $A(0) = 0$; подставляем выражение (9) в (8):

$$\left(Q - \frac{Q\dot{\rho} + k}{k + \dot{\rho}}\right) \frac{L^3 - \rho^3}{3} = (Q - c_0) \frac{L^3 - \rho_0^3}{3} + A(t).$$

После несложных преобразований:

$$(Q - 1) \frac{k}{k + \dot{\rho}} (L^3 - \rho^3) = (Q - c_0)(L^3 - \rho_0^3) + 3A(t).$$

Разрешим относительно производной это уравнение первого порядка:

$$\dot{\rho} = k \frac{c_0(L^3 - \rho_0^3) - (L^3 - \rho^3) + Q(\rho_0^3 - \rho^3) - 3A(t)}{(Q - c_0)(L^3 - \rho_0^3) + 3A(t)}. \quad (10)$$

Начальные условия: $\rho(0) = \rho_0$. Момент окончания гидрирования t^* определяется из условия $\rho(t^*) = 0$. Решая эту задачу Коши, получаем функцию $\rho(t)$ и по формуле (9) $c(t)$. Окончательно $b(t) = J_{\text{ex}}c^{-2}$. Отметим, что измерения оказываются под знаком интеграла, что обеспечивает определенную устойчивость к погрешностям измерений.

Для этапа $t \in [t^*, T]$ имеем задачу дегазации, где $\rho \equiv 0$, а концентрация подчинена уравнению $L\dot{c} = -3b(t)c^2(t)$. Начальное условие $c(t^*)$ имеем с предыдущего этапа. Функционал примет вид

$$\int_{t^*}^T \left(\frac{L^3}{3} \dot{c} + J_{\text{ex}}(t) \right)^2 dt \rightarrow \min,$$

так что $\dot{c} = -3L^{-3}J_{\text{ex}}(t)$, откуда

$$c(t) = c(t^*) - 3A^*(t), \quad b(t) = -\frac{L\dot{c}}{3c^2} = \frac{L^{-2}J_{\text{ex}}(t)}{(c(t^*) - 3A^*(t))^2}, \quad A^* = \int_{t^*}^t J_{\text{ex}}(\xi) d\xi.$$

Необходимо уточнить, что эти формулы менее пригодны для практического использования. Во-первых, измерения фигурируют не под знаком интеграла; во-вторых, при больших временах концентрация

растворенного в частице водорода низка, а она фигурирует в знаменателе в квадрате.

Пусть теперь известен параметр $b(t)$, а $k(t)$ подлежит определению. Отсутствие в (4) параметра k позволяет выразить

$$c(t) = \sqrt{\frac{J_{\text{ex}}(t)}{b(t)L^2}}.$$

Исключим с помощью уравнения (2) (при $t < t^*$) параметр k в уравнении (1) и подставим $c(t)$:

$$\frac{\dot{J}_{\text{ex}}b - J_{\text{ex}}\dot{b}}{2b\sqrt{J_{\text{ex}}}} = 3 \frac{-J_{\text{ex}}L\sqrt{b} - (LQ\sqrt{b} - \sqrt{J_{\text{ex}}})\dot{\rho}\rho^2}{L^3 - \rho^3}.$$

Преобразуем это уравнение первого порядка для $\rho(t)$:

$$\dot{S} = -\frac{\dot{b}\sqrt{J_{\text{ex}}} \cdot S}{2b(LQ\sqrt{b} - \sqrt{J_{\text{ex}}})} + L\sqrt{b}J_{\text{ex}}, \quad S = \left((LQ\sqrt{b} - \sqrt{J_{\text{ex}}}) \frac{L^3 - \rho^3}{3} \right).$$

Получили линейное уравнение для $S(t)$ с начальным условием

$$S(0) = (LQ\sqrt{b(0)} - \sqrt{J_{\text{ex}}(0)}) (L^3 - \rho_0^3) / 3.$$

Решая эту задачу Коши, получаем $\rho(t)$ и время t^* из условия $\rho(t^*) = 0$, а по $\rho(t)$ и уже известной $c(t)$ вычисляем $k(t)$ по формуле

$$k(t) = -\frac{Q - c}{1 - c}\dot{\rho}, \quad t \in [0, t^*].$$

3. ЗАДАЧА БЕЗ ОГРАНИЧЕНИЙ, АНСАМБЛЬ ЧАСТИЦ

Десорбционный поток для порошка с различными частицами складывается из потоков с каждой частицы. Дегидрирование частиц каждого размера описывается системой (1)–(2). В моменты времени t_j^* (когда заканчивается гидрид в частицах очередного размера) правая часть системы терпит разрыв. Задача (5) имеет тривиальное решение

$$\sum_{i=1}^n b(t)c_i^2(t)L_i^2\varphi_i = J_{\text{ex}}(t).$$

В свете сказанного удобно изучать его на интервалах $[t_{j-1}^*, t_j^*]$, где $j = \overline{1 : n+1}$, $t_0^* = 0$, $t_{n+1}^* = T$.

Введем обозначение

$$E_i^j f_m = \sum_{m=i}^j f_m \varphi_m, \quad E f_m = E_1^n f_m.$$

Ясно, что $E f_m$ есть математическое ожидание по распределению φ_m .

Рассмотрим интервал $[0, t_1^*]$. Записывая поток, получаем

$$\frac{d}{dt} E \left((L_i^3 - \rho_i^3(t)) (Q - c_i(t)) \right) = 3J_{\text{ex}}(t),$$

С учетом соотношения (9) для c_i получаем после упрощений:

$$E \left(\frac{L_i^3 - \rho_i^3(t)}{k + \dot{\rho}_i(t)} \right) = M_{01} + \frac{3A_1(t)}{k(Q-1)}, \quad A_1(t) = \int_0^t J_{\text{ex}}(\xi) d\xi, \quad M_{01} = \text{const.}$$

Кроме того, параметр b не зависит от размера частицы, поэтому для $i = \overline{2:n}$

$$\left(\frac{L_i^3 - \rho_i^3(t)}{k + \dot{\rho}_i(t)} \right)' \frac{(k + \dot{\rho}_i(t))^2}{(k + Q\dot{\rho}_i(t))^2} L_i^{-2} = \left(\frac{L_1^3 - \rho_1^3(t)}{k + \dot{\rho}_1(t)} \right)' \frac{(k + \dot{\rho}_1(t))^2}{(k + Q\dot{\rho}_1(t))^2} L_1^{-2}.$$

Совместно с предыдущим уравнением первого порядка получается замкнутая система для неизвестных $\rho_i(t)$ при $i = \overline{1:n}$. Она сводится к системе первого порядка из $2n - 1$ уравнений. Момент t_1^* определим из условия $\rho_1(t_1^*) = 0$.

На интервалах $[t_{j-1}^*, t_j^*]$ при $j = \overline{2:n}$ частицы больших ($L_i, i \geq j$) размеров содержат гидрид, а остальные лишь выделяют растворенный в металле водород. Запишем суммарный поток

$$E_j^n \left(\frac{L_i^3 - \rho_i^3(t)}{k + \dot{\rho}_i(t)} \right) - \frac{E_1^j (L_i^3 c_i)}{k(Q-1)} = M_{0j} + \frac{3A_j(t)}{k(Q-1)}.$$

Здесь $M_{0j} = \text{const}$, $\dot{A}_j(t) = J_{\text{ex}}(t)$, $A_j(t_{j-1}^*) = 0$. Независимость $b(t)$ от размера дает дополнительные уравнения: для $i = \overline{j+1:n}$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{L_i^3 - \rho_i^3(t)}{k + \dot{\rho}_i(t)} \right) \frac{(k + \dot{\rho}_i(t))^2}{(k + Q\dot{\rho}_i(t))^2} L_i^{-2} = -\frac{\dot{c}_i}{L_1^2 c_1^2}$$

и для $i = \overline{2:j}$

$$\frac{\dot{c}_i}{L_i^2 c_i^2} = \frac{\dot{c}_1}{L_1^2 c_1^2}.$$

Имеем n уравнений для неизвестных функций $c_i(t)$ при $i = \overline{1:j}$ и $\rho_i(t)$ при $i = \overline{j+1:n}$. (Порядок понижается: $2n - j$ уравнений первого порядка). Момент t_j^* окончания гидрида в частицах размера L_j определим из условия $\rho_j(t_j^*) = 0$.

Теперь рассмотрим последний интервал $[t_n^*, T]$. Уравнения (первого порядка) имеют вид ($M_{0n+1} = \text{const}$)

$$E \left(L_i^3 c_i \right) = M_{0n+1} - 3A_{n+1}(t), \quad \frac{\dot{c}_m}{L_m^2 c_m^2} = \frac{\dot{c}_1}{L_1^2 c_1^2}, \quad m = \overline{2:n},$$

неизвестными являются функции $c_i(t)$, $i = \overline{1:n}$.

4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ

Теперь рассмотрим другой подход. Зависимость параметров от температуры $\tau(t)$ считаем аррениусовской:

$$b(t) = b_0 \exp \left(-\frac{E_b}{R\tau(t)} \right), \quad k(t) = k_0 \exp \left(-\frac{E_k}{R\tau(t)} \right),$$

где b_0 , k_0 , E_b и E_k — подлежащие определению константы (кинетические параметры), $R \approx 8.31$ Дж/(моль К) — газовая постоянная. Рассматриваем одну частицу порошка. Вводя новую фазовую переменную $a(t)$, получаем задачу

$$a(T) \rightarrow \min, \quad (11)$$

$$\dot{a} = \left(b(t)c^2(t)L^2 - J_{\text{ex}}(t) \right)^2, \quad (12)$$

$$\dot{c} = 3 \frac{-b(t)c^2L^2 + k(t)(1-c)\rho^2}{L^3 - \rho^3}, \quad (13)$$

$$\dot{\rho} = \begin{cases} -k(t)(1-c)(Q-c)^{-1} & \text{при } \rho > 0, \\ 0 & \text{при } \rho = 0, \end{cases} \quad (14)$$

$$c(0) = c_0 \in [0, 1], \quad \rho(0) = \rho_0 \in (0, L), \quad a(0) = 0. \quad (15)$$

Это задача оптимального управления, где компоненты вектора управления $\zeta = (b_0, k_0, E_b, E_k)$ — константы. Такие задачи рассматриваются в классической теории оптимального управления [5] — оптимизация по вектору управляющих параметров. В нашем случае задача проще: отсутствует управление как функция времени. Задачу (13)–(15) назовем исходной системой.

Переформулируем задачу. Введем фазовый вектор $x(t) = (a(t), c(t), \rho(t))$, а вектор-функцию правых частей обозначим $f(t, x, \zeta)$. Теперь

задача имеет вид $B(x(T), \zeta) = x_1(T) \rightarrow \min$ при ограничениях $\dot{x} = f(t, x, \zeta)$, $x(0) = x_0$.

Введем вектор импульсов $\psi(t)$, который удовлетворяет сопряженной системе $\dot{\psi} = -\partial_x f \cdot \psi$ с краевым условием $\psi(T) = \partial_x B(x(T), \zeta)$. Заметим, что $\psi_2(T) = \psi_3(T) = 0$, а $\psi_1(t) \equiv 1$, так что реально система имеет размерность два и нулевое граничное условие. Требуется еще четыре уравнения для определения параметров, они в общем случае имеют вид

$$\partial_\zeta B(x(T), \zeta) + \int_0^T \partial_\zeta f(t, x(t), \zeta) \cdot \psi(t) dt = 0. \quad (16)$$

В нашем случае, разумеется, первое слагаемое равно нулю. Отсутствие управления в виде функции времени позволяет рассматривать исходную и сопряженную систему независимо (исходная система импульсов не содержит), так что вместо краевой задачи имеем две задачи Коши. Поэтому, по существу, имеем систему четырех алгебраических уравнений (16), которую решаем численно (стандартными средствами). На каждой итерации решаем исходную систему, пользуясь текущими значениями параметров, а затем сопряженную систему (при текущих значениях параметров и найденном фазовом векторе).

Отметим, что в случае распределения частиц по размерам имеем совершенно аналогичный алгоритм. Вместо исходной системы размерности 2 будет n таких систем; аналогично с сопряженной системой (так как исходные системы для частиц разных размеров независимы). Получается система четырех алгебраических уравнений, решаемая численно; на каждой итерации решается n исходных систем при текущих приближениях и затем n сопряженных систем.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Алгоритмы, изложенные в параграфах 2 и 4, были реализованы в системе SciLab и применены к экспериментальным данным, предоставленным профессором И.Е. Габисом (НИИ физики им. В.А. Фока при СПбГУ). Для решения систем ОДУ и алгебраических уравнений применялись стандартные средства SciLab.

На рис. 1 приведена кривая $b(t)$, полученная по алгоритму §2 (одна частица). Монотонность отсутствует, кроме того, имеется «уход в бесконечность», связанный с малой величиной $c(t)$ в знаменателе. Однако

начальный участок кривой надежен (то есть погрешности не приводят к катастрофическим последствиям). Вторая кривая на рис. 1 — аррениусова кривая, приближающая $b(t)$ среднеквадратично на данном участке. На рис. 2 приведена соответствующая плотность потока и экспериментальная кривая. Совпадение весьма грубое. Однако значительная простота алгоритма позволяет использовать его для получения начальных приближений, а также для выявления «проблемных» участков экспериментальной кривой. Главное условие выполняется: параметры модельной кривой восстанавливаются.

Можно распорядиться произволом в выборе $k(t)$ для обеспечения близости $b(t)$ к некоторому параметрическому семейству кривых; такая задача может быть поставлена и решена, то есть сведена к системе алгебраических уравнений. Однако они содержат производные измерений, что приводит к высокой чувствительности к погрешностям измерений и затрудняет практическое применение метода.

На рис. 3 приведены кривые плотностей потоков: полученная по алгоритму §4 для ансамбля частиц (распределение $L_i = 10^{-3} \cdot (3 \ 5 \ 6)$, $\varphi_i = (0.3 \ 0.4 \ 0.3)$) и экспериментальная. Совпадение лучше, чем на рис. 2 (для одной частицы радиуса $5 \cdot 10^{-3}$ совпадение такое же). На рис. 4 приведены нормированные фазовые переменные $c(t)$ и $\rho(t)$ (одна частица). Вычислительные эксперименты показали, что алгоритм решения (§4) сходится локально: при «плохих» начальных приближениях алгоритм не сходится.

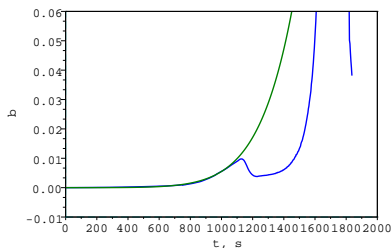


Рис. 1. Коэффициент $b(t)$.

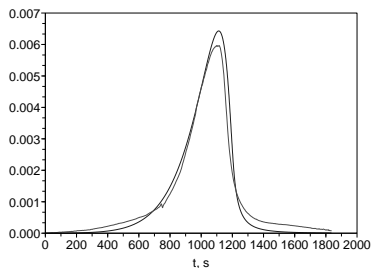


Рис. 2. Плотности потоков J , J_{ex} .

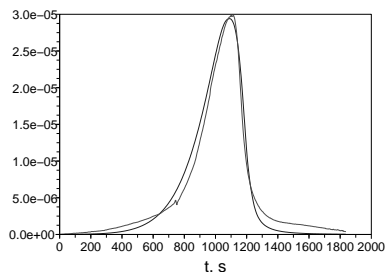


Рис. 3. Плотности потоков J , J_{ex} .

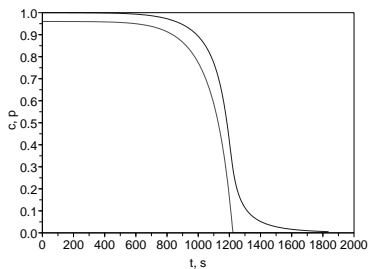


Рис. 4. Функции $c(t)$, $\rho(t)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вербецкий В.Н. Митрохин С.В. Гидриды интерметаллических соединений — синтез, свойства и применение для аккумуляирования водорода // Альтернативная энергетика и экология, № 10(30), 2005, 41–61.
2. Заика Ю.В., Родченкова Н.И. Моделирование высокотемпературного пика ТДС-спектра дегидрирования // Математическое моделирование, т. 18, № 4, 2006, 100–112.
3. Войт А.П. Моделирование термодесорбционных спектров, полученных при разложении порошковых гидридов металлов // Вестник СПбГУ, серия 4, вып. 3, № 20, 2004, 85–87.
4. Эльсгольц Л.Э. Вариационное исчисление. М.: КомКнига, 2006.
5. Евтушенко Ю.Г. Методы решения экстремальных задач и их применение в системах оптимизации. М.: Наука, 1982.