МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 4 • 1975

УДК 532.546

НЕРАВНОВЕСНАЯ АДСОРБЦИЯ РАДИОАКТИВНОГО ГАЗА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

А. Г. БОНДАРЕНКО, Е. В. КОЗОРЕЗОВ, В. М. КОЛОБАШКИН

(Москва)

Получено аналитическое решение системы уравнений, описывающей неравновесную адсорбцию радиоактивного газа, который движется с постоянной скоростью в полубесконечной сорбирующей среде для граничного условия, произвольно зависящего от времени. Исследован случай неравновесной адсорбции неподвижного газа. Выделено и исследовано решение для граничного условия в виде δ-функции. Показано, что в отличие от равновесной адсорбции в среде распространяется, вообще говоря, два максимума концентраций, первый из которых приходит в данную точку без задержки, а второй запаздывает. Получены приближенные решения для сильно размытого и δ-образного импульсов.

Распределение концентрации движущегося радиоактивного газа в сорбирующей среде зависит от скорости его распространения, адсорбции и радиоактивного распада. В [1] исследована равновесная адсорбция движущегося радиоактивного газа, подчиняющаяся закону Генри, что соответствует мгновенному установлению адсорбционного равновесия в системе газ — твердое тело. При конечных временах установления равновесия необходимо учитывать кинетику сорбции. Простейшее уравнение, описывающее этот процесс, имеет вид

$$\frac{\partial a}{\partial t}=\beta(u-u_*)-\lambda a,\qquad u_*=\gamma a \tag{1}$$

где $a(x, t)$ — количество газа, поглощенное единицей объема сорбента; $u(x, t)$ — количество газа, находящегося в порах сорбента, отнесенное к единице его объема; $u_*(x, t)$ — равновесное значение $u(x, t)$; β — кинетический коэффициент адсорбции; γ — величина, обратная коэффициенту Генри; λ — постоянная радиоактивного распада.

Предположим, что газ прокачивается с постоянной скоростью v через плоский сорбирующий слой. Уравнение сохранения сорбируемого вещества, граничное и начальное условия запишем в виде

$$\frac{\partial a}{\partial t}+\frac{\partial u}{\partial t}+v\frac{\partial u}{\partial x}\lambda a+\lambda u=0 \tag{2}$$

$$u(0, t)=\varphi(t),\qquad a(x, 0)=0$$

После замены переменных $\tau=t-xv^{-1}$, $\xi=x$ и несложных преобразований система уравнений (1), (2), граничное и начальное условия для функций $u(\xi, \tau)$ и $a(\xi, \tau)$ примут вид

$$u_{\tau\xi}+\frac{\lambda+\beta}{v}u_\tau+(\beta\gamma+\lambda)u_\xi+\frac{\lambda}{v}[\beta(\gamma+1)+\lambda]u=0 \tag{3}$$

$$a_{\tau\xi}+\frac{\lambda+\beta}{v}a_\tau+(\beta\gamma+\lambda)a_\xi+\frac{\lambda}{v}[\beta(\gamma+1)+\lambda]a=0 \tag{4}$$

$$u(0,\tau)=\varphi(\tau),\qquad u(\xi,0)=\varphi(0)\exp\{-(\lambda+\beta)\nu^{-1}\xi\}$$

$$a(0,\tau)=\psi(\tau)=\beta\int_0^\tau\varphi(\tau')\exp\{-(\beta\gamma+\lambda)(\tau-\tau')\}d\tau',\qquad a(\xi,0)=0$$

Функции $u(x,t)$ и $a(x,t)$ находятся методом решения общих линейных уравнений гиперболического типа [2]

$$u(x,t)=\varphi(0)\exp\{-(x_1-t_1)\}I_0\left(2\sqrt{x_1t_1\frac{\beta\gamma}{\beta\gamma+\lambda}}\right)- \tag{5}$$

$$-\exp(-x_1)\int_0^{x_1t_1}I_0\left(2\sqrt{\tau\frac{\beta\gamma}{\beta\gamma+\lambda}}\right)\left[\exp\left(-\frac{\tau}{x_1}\right)\varphi\left(t-\frac{\tau}{x_1(\beta\gamma+\lambda)}\right)\right]'_\tau d\tau,\quad t>\frac{x}{\nu}$$

$$u(x,t)=a(x\ t)=0,\qquad t\leqslant\frac{x}{\nu}$$

$$x_1=\beta\frac{x}{\nu},\qquad t_1=\beta\gamma\left(t-\frac{x}{\nu}\right)$$

Для $a(x,t)$ решение имеет тот же вид, но с заменой $\varphi(t)$ на $\psi(t)$.

Неподвижный радиоактивный газ. При $\nu=0$, $u(0)=u_0$, $a(0)=0$ (адсорбция) решение принимает вид

$$u(t)=u_0(\gamma+1)^{-1}\exp(-\lambda t)[\gamma+\exp\{-\beta(\gamma+1)t\}] \tag{6}$$

$$a(t)=u_0(\gamma+1)^{-1}\exp(-\lambda t)[1-\exp\{-\beta(\gamma+1)t\}] \tag{7}$$

Аналогично при $u(0)=0$, $a(0)=a_0$ (десорбция) имеем

$$u(t)=a_0(\gamma+1)^{-1}\exp(-\lambda t)(1-\exp\{-\beta(\gamma+1)t\}] \tag{8}$$

$$a(t)=a_0(\gamma+1)^{-1}\exp(-\lambda t)[\gamma+\exp\{-\beta(\gamma+1)t\}] \tag{9}$$

Из решения видно, что скорости адсорбции и десорбции $\partial a/\partial t$, вообще говоря, различны. Если $\lambda=0$, то все функции монотонны, тогда как при $\lambda\neq0$ решения (7) и (8) имеют максимум при $t=\beta^{-1}(\gamma+1)^{-1}\ln[1+\beta\lambda^{-1}(\gamma+1)]$. Отношение концентраций в потоке и на поверхности среды в этот момент равно величине $(\beta\gamma+\lambda)\beta^{-1}$.

Движущийся радиоактивный газ. Пусть в качестве граничного условия задана δ-функция $u(t,0)=\delta(t,t_0)$. Тогда $a(t,0)=\beta\exp\{-(\beta\gamma+\lambda)(t-t_0)\}\varepsilon(t,t_0)$, где $\varepsilon(t,t_0)$ — единичная функция. Для $u(x,t)$ и $a(x,t)$ получаем

$$\begin{aligned}G(x,t-t_0)=G_1+G_2={}&\exp\{-(\beta+\lambda)(t-t_0)\}\delta(t,t_0+x\nu^{-1})+\\&+\beta\gamma\exp\{(\gamma-1)x_1-t_1\}\sqrt{x_1(t_1-\gamma x_1)^{-1}}I_1(2\sqrt{x_1(t_1-\gamma x_1)})\times\\&\times\exp\{-\lambda(t-t_0)\}\varepsilon(t,t_0+x\nu^{-1})\end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}a(x,t-t_0)={}&\beta\exp\{(\gamma-1)x_1-t_1\}I_0(2\sqrt{x_1(t_1-\gamma x_1)})\times\\&\times\exp\{-\lambda(t-t_0)\}\varepsilon(t,t_0+x\nu^{-1})\end{aligned} \tag{11}$$

$$t_1=\beta\gamma(t-t_0),\qquad x_1=\beta x\nu^{-1}$$

Решение уравнений (3), (4) при произвольном граничном условии выражается через (10)

$$u(x,t)=\int_0^{t-x\nu^{-1}}G(x,t-t_0)\varphi(t_0)dt_0 \tag{12}$$

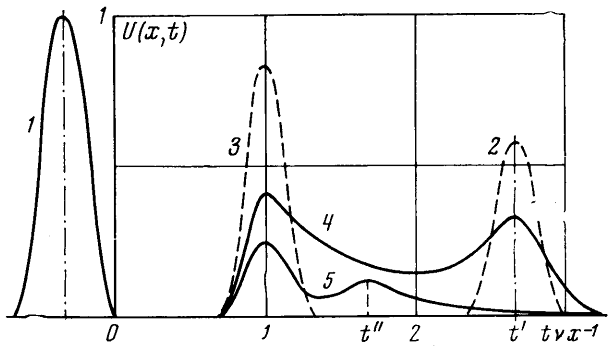
$$a(x,t)=\int_0^{t-xv^{-1}} G(x,t-t_0)\psi(t_0)\,dt_0 \tag{13}$$

При $\beta\to\infty$ из (12), (13) нетрудно получить решение для движущегося радиоактивного газа в случае равновесной адсорбции по закону Генри

$$u(x,t)=\varphi[t-xv^{-1}(1+\gamma^{-1})]\exp\{-\lambda xv^{-1}(1+\gamma^{-1})\}\varepsilon[t,xv^{-1}(1+\gamma^{-1})] \tag{14}$$

$$a(x,t)=\gamma^{-1}u(x,t)$$

Из решения (14) видно, что входной импульс концентрации движется по сорбирующей среде с задержкой $t_з=x\gamma^{-1}v^{-1}$, уменьшаясь по амплитуде, но не меняя своей формы.



Фигура иллюстрирует влияние радиоактивного рапада и неравновесной адсорбции на форму движущегося импульса $u(x,t)$. На входе в сорбирующий слой при $x=0$ подается колоколообразный импульс *1*. При $x>0$ кривая *2* изображает временную форму импульса в точке x при равновесной адсорбции ($\beta\to\infty$, $\lambda\neq0$), кривая *3* — при отсутствии адсорбции ($\beta=0$, $\lambda\neq0$), кривая *4* — при отсутствии распада ($\lambda=0$, $\beta\neq0$), кривая *5* иллюстрирует совместное действие распада и адсорбции $t'=1+\gamma^{-1}$, $t''=1+\gamma^{-1}(1+\lambda\beta^{-1}\gamma^{-1})^{-2}$. Из фигуры видно, что радиоактивный распад и неравновесная адсорбция приводят не только к ослаблению, но и к искажению первоначальной формы входного импульса, а также к расщеплению его на два. Второй импульс возникает из-за «разгрузки» поверхности после прохождения первого. Если $\beta\approx\lambda$, то при $\gamma\gg1$ амплитуда второго импульса концентрации $u(x,t)$ определяется неравновесной адсорбцией, а при $\gamma\ll1$ — радиоактивным распадом.

Представляет интерес асимптотическое поведение решения (10) при $x_1(t_1-\gamma x_1)\gg1$, что соответствует достаточно большим x и t. В этом случае (10), (11) преобразуются к виду [3]

$$G_1(x,t-t_0)\simeq\exp\{(\beta+\lambda)v^{-1}x\}\delta(t,t_0+xv^{-1}) \tag{15}$$

$$G_2(x,t-t_0)\simeq\frac{\beta\gamma x_1}{2\sqrt{\pi}}[x_1(t_1-\gamma x_1)]^{-3/4}\times \exp\{-\lambda(t-t_0)-(\sqrt{x_1}-\sqrt{t_1-\gamma x_1})^2\}\varepsilon(t,t_0+xv^{-1}) \tag{16}$$

$$a(x,t-t_0)=\gamma^{-1}\sqrt{(t_1-\gamma x_1)x_1^{-1}}G_2(x,t-t_0)$$

Второй максимум (16) приходит в данную точку среды x с задержкой $xv^{-1}\gamma^{-1}$ по сравнению с временем xv^{-1} прихода первого, а его величина зависит от времени, характеристик адсорбции и распада по формуле

$$G_2^m(t-t_0)\simeq\sqrt{\frac{\beta\gamma(1+\gamma)}{4\pi(t-t_0)}}\exp\{-\lambda(t-t_0)\}$$

Концентрация сорбированного на поверхности среды радиоактивного газа $a(x, t)$ в некоторый момент времени t имеет только один максимум, скорость движения которого равна $xt^{-1}=\nu(1+\gamma)$, а величина определяется выражением

$$a^m(t-t_0)\simeq\sqrt{\frac{\beta(\gamma+1)}{4\pi\gamma(t-t_0)}}\exp\{-\lambda(t-t_0)\}$$

При $x_1(t_1-\gamma x_1)\ll1$ задержка отсутствует (импульсы совмещены). На практике при исследовании адсорбции газа по величине задержки определяют значение коэффициента Генри. В случае неравновесной адсорбции по величине второго максимума, коэффициенту Генри и постоянной распада можно определить значение кинетического коэффициента β.

Резкие и размытые импульсы. Для резких входных импульсов $\varphi(t)$, когда эффективная ширина импульса по времени τ_u (время, в течение которого значение концентрации на входе отличается от максимального менее чем в e раз) удовлетворяет условию $(\beta\gamma+\lambda)\tau_u\ll1$, решение для $u(x, t)$ запишется в виде

$$u(x, t)\simeq\varphi(t_m)G(x, t-t_m)\tau_u$$

где t_m — время появления максимального значения $\varphi(t)$ на входе в слой.

Для размытых импульсов, когда $(\beta\gamma+\lambda)\tau_u\gg1$, методом перевала получим

$$u(x, t)\simeq\varphi(t-x\nu^{-1})\exp\{-(\beta+\lambda)\nu^{-1}x\}(1+\sqrt{\pi\beta\gamma x_1(\lambda+\beta\gamma)^{-1}})$$

В случае резких входных импульсов концентрация сорбированного на поверхности газа $a(x, t)$ имеет один максимум, тогда как концентрация в потоке — два.

Таким образом, совместное действие радиоактивного распада и неравновесной адсорбции приводит к ослаблению, искажению и расщеплению входного импульса на два, причем максимум второго импульса движется по среде с задержкой, зависящей от γ, а его величина определяется γ, β, λ.

В заключение отметим, что влияние радиоактивного распада приводит к тому, что для резких входных импульсов максимальные значения концентрации фиксируются в данной точке среды x (при $\beta^2\gamma x(t-x)\gg1$) в моменты времени $t_1=x\nu^{-1}$, $t_2=x\nu^{-1}[1+(1+\lambda\beta^{-1}\gamma^{-1})^{-2}]$, тогда как скорости движения максимумов концентрации по среде равны ν и $\nu(1+\gamma^{-1})^{-1}$. Для неактивного газа $t_1=x\nu^{-1}$, $t_2=x\nu^{-1}(1+\gamma^{-1})$. Следовательно, существует принципиальная возможность по времени появления второго максимума концентрации радиоактивного газа на выходе из адсорбера определять кинетический коэффициент адсорбции по формуле $\beta=\lambda\gamma^{-1/2}(t_2-x\nu^{-1})^{1/2}(\sqrt{x}-\sqrt{(t_2-x\nu^{-1})\gamma})^{-1}$, $t>x\nu^{-1}$.

Поступила 20 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *Madey R.* A physical theory of adsorption of a radioactive gas. Trans. Amer. Nuclear, Soc., 1961, vol. 4, No. 2.
2. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. М., «Наука», 1972.
3. *Градштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Физматгиз, 1963.