

УДК 532.72

**НЕРАВНОВЕСНАЯ АДсорбция ИЗОБАРНОЙ ЦЕПОЧКИ РАДИОНУКЛИДОВ**

А. Г. БОНДАРЕНКО, В. М. КОЛОБАШКИН, Н. А. КУДРЯШОВ

(Москва)

Рассматривается одномерная задача о переносе с постоянной скоростью изобарной цепочки радиоактивных элементов неактивным газом-носителем через полубесконечную пористую среду. Приведена система уравнений для изобарной цепочки из  $N$  элементов с учетом их неравновесной адсорбции. Получено аналитическое решение для цепочки из двух элементов при произвольной зависимости входной концентрации головного элемента от времени. Исследовано решение системы в случае, когда граничное условие для головного элемента цепочки задано в виде дельта-функции. Рассмотрен случай равновесной адсорбции.

Пусть через полубесконечный сорбирующий слой с постоянной скоростью переносится изобарная цепочка радиоактивных элементов неактивным газом-носителем. Постановка задачи о неравновесной адсорбции неактивного газа приведена в [1]. Изменение массы  $i$ -го элемента цепочки в единице объема пористой среды с учетом его неравновесной адсорбции и изменение массы  $i$ -го элемента на поверхности пор единичного объема пористой среды описываются уравнениями

$$(1) \quad \frac{\partial u_i}{\partial t} + v \frac{\partial u_i}{\partial x} + \lambda_i u_i - \lambda_{i-1} u_{i-1} + \frac{\partial a_i}{\partial t} + \lambda_i a_i - \lambda_{i-1} a_{i-1} = 0$$

$$(2) \quad \frac{\partial u_i}{\partial t} + \lambda_i a_i - \lambda_{i-1} a_{i-1} = \beta_i (u_i - \gamma_i a_i)$$

Здесь  $u_i(x, t)$  — количество  $i$ -го изобара в единице объема пористой среды,  $a_i(x, t)$  — количество  $i$ -го изобара на поверхности пор в единице объема,  $v$  — скорость движения неактивного газа-носителя.  $\beta_i$  — кинетический коэффициент  $i$ -го изобара,  $\gamma_i$  — величина, обратная коэффициенту Генри для  $i$ -го изобара,  $\lambda_i$  — постоянная радиоактивного распада  $i$ -го изобара,  $\lambda_0 = 0$ .

На вход в сорбирующий слой подается импульс концентрации головного элемента цепочки  $\varphi_1(t)$ , произвольно зависящей от времени, что соответствует граничным условиям

$$(3) \quad u_1(0, t) = \varphi_1(t), \quad u_2(0, t) = \varphi_2(t), \dots, u_N(0, t) = \varphi_N(t)$$

где концентрации  $\varphi_2(t), \varphi_3(t), \dots, \varphi_N(t)$  определяются из системы уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \lambda_i u_i - \lambda_{i-1} u_{i-1} = 0, \quad i=2, 3, \dots, N$$

С учетом того, что в начальный момент времени радиоактивный газ в среде отсутствовал, начальные условия запишутся в виде

$$(4) \quad u_i(x, 0) = 0, \quad a_i(x, 0) = 0, \quad i=1, 2, \dots, N$$

Таким образом система  $2N$  уравнений, описывающая перенос изобарной цепочки из  $N$  элементов через полубесконечную пористую среду имеет вид

$$(5) \quad \begin{aligned} \frac{\partial u_i}{\partial t'} + \frac{\partial u_i}{\partial x'} + \delta_i u_i + \beta_i' u_i &= \delta_{i-1} u_{i-1} + \alpha_i a_i \\ \frac{\partial a_i}{\partial t'} + \delta_i a_i + \alpha_i a_i &= \delta_{i-1} a_{i-1} + \beta_i' u_i, \quad i=1, 2, \dots, N \end{aligned}$$

с начальными и граничными условиями (3), (4). Здесь введены безразмерные переменные

$$t' = t\lambda_1, \quad x' = xv^{-1}\lambda_1, \quad \beta_i' = \beta\lambda_1^{-1}, \quad \alpha_i = \beta_i\gamma_i\lambda_1^{-1}, \quad \delta_i = \lambda_i\lambda_1^{-1}, \quad \delta_0 = 0$$

В дальнейшем штрихи опускаются.

Решение системы (3)–(5) получим методом преобразования Лапласа [2]. Для изображений функций  $u_i(x, t)$  и  $a_i(x, t)$  придем к системе обыкновенных дифференциальных уравнений и граничных условий

$$(6) \quad \begin{aligned} \frac{\partial U_i(x, p)}{\partial x} + U_i(x, p)(p + \delta_i + \beta_i) &= \delta_{i-1} U_{i-1}(x, p) + \alpha_i A_i(x, p) \\ (p + \delta_i + \alpha_i) A_i(x, p) &= \delta_{i-1} A_{i-1}(x, p) + \beta_i U_i(x, p) \end{aligned}$$

$$U_i(0, p) = \Phi_i(p), \quad \Phi_i(p) = \int_0^{\infty} dt e^{-pt} \varphi_i(t)$$

$$U_i(x, p) = \int_0^{\infty} dt e^{-pt} u_i(x, t), \quad A_i(x, p) = \int_0^{\infty} dt e^{-pt} a_i(x, t)$$

Рассмотрим далее изобарную цепочку из двух элементов. Для первого элемента из системы (6) при  $i=1$  получим:

$$(7) \quad \begin{aligned} U_1(x, p) &= \Phi_1(p) \exp \{-x[p+\delta_1+\beta_1-\alpha_1\beta_1(p+\delta_1+\alpha_1)^{-1}]\} \\ A_1(x, p) &= \beta_1 U_1(x, p) (p+\delta_1+\alpha_1)^{-1} \end{aligned}$$

Переходя от изображений (7) к оригиналам, найдем [3]

$$(8) \quad u_1(x, t) = \int_0^t d\tau \varphi(\tau) G_1(x, t-\tau), \quad a_1(x, t) = \int_0^t d\tau \varphi(\tau) F_1(x, t-\tau)$$

$$\begin{aligned} G_1(x, t) &= \exp [-(\beta_1+\lambda_1)(t-t_0)] \delta(t, t_0+x) \frac{\alpha_1 \sqrt{\beta_1 \alpha_1^{-1} x (t-t_0-x)^{-1}} \times \\ &\times \exp\{(\alpha_1-\beta_1)x + (\alpha_1+\delta_1)(t-t_0)\} I_1(2\sqrt{\alpha_1 \beta_1 x (t-t_0-x)}) \varepsilon(t, t_0+x) \\ F_1(x, t) &= \beta_1 \exp\{-(\alpha_1+\delta_1)(t-t_0) + (\alpha_1-\beta_1)x\} I_0(2\sqrt{\alpha_1 \beta_1 x (t-t_0-x)}) \varepsilon(t, t_0+x) \end{aligned}$$

Здесь  $\varepsilon(x)$  — единичная функция,  $I_k(x)$  — функция Бесселя мнимого аргумента. Решения (8) совпадают с приведенными в работе [4]. Для второго изобара цепочки ( $i=2$ ) решение системы (3)–(5) имеет вид

$$(9) \quad \begin{aligned} U_2(x, p) &= \Phi_1(p) [(p+\delta_2+\alpha_2)(\beta_2+\delta_2) - (p+\delta_1+\alpha_1)(\beta_1+\delta_1) - \beta_2\delta_2 - \beta_1\delta_1]^{-1} \times \\ &\times [p+\delta_2+\alpha_2)(p+\delta_1+\alpha_1) + \beta_1\alpha_2] \{\exp[\alpha_1\beta_1(p+\delta_1+\beta_1)^{-1} - p - \delta_1 - \beta_1] - \\ &- \exp[\alpha_2\beta_2(p+\delta_2+\alpha_2)^{-1} - p - \delta_2 - \beta_2]\} + \Phi_2(p) \exp[\alpha_2\beta_2(p+\delta_2+\alpha_2)^{-1} - p - \delta_2 - \beta_2] \\ A_2(x, p) &= [\beta_2 U_2(x, p) + A_1(x, p)] (p+\delta_2+\alpha_2)^{-1} \end{aligned}$$

Рассмотрим случай, когда концентрация головного элемента цепочки подается на вход в виде дельта-функции. Тогда  $\Phi_1(p) = \exp(pt_0)$ ,  $\Phi_2(p) = 0$ . Разложим множители перед экспонентами на элементарные дроби и найдем оригиналы изображений (9), используя теорему о свертке и формулы (8). Получим

$$(10) \quad \begin{aligned} u_2(x, t) &= p_0^{-1} \left\{ (G_1 - G_2) + (p_1 - p_1^*) (p_1 - p_2^*) (p_1 - p_2)^{-1} \int_0^t d\tau \exp[p_1(t-\tau)] \times \right. \\ &\times [G_1(\tau) - G_2(\tau)] + (p_2 - p_1^*) (p_2 - p_2^*) (p_2 - p_1)^{-1} \int_0^t d\tau \exp[p_2(t-\tau)] [G_1(\tau) - G_2(\tau)] \left. \right\} \\ a_2(x, t) &= \delta_2 \beta_2 \delta_1^{-1} \beta_1^{-1} p_0^{-1} \left\{ F_1 + (p_1 + p_3^*) (p_1 - p_1^*) (p_1 - p_2^*) (p_1 - p_2)^{-1} \times \right. \\ &\times (p_1 + p_3)^{-1} \int_0^t d\tau F_1(\tau) \exp[p_1(t-\tau)] + (p_2 + p_3^*) (p_2 - p_2^*) (p_2 - p_1^*) (p_2 - p_1)^{-1} \times \\ &\times (p_2 + p_3)^{-1} \int_0^t d\tau F_1(\tau) \exp[p_2(t-\tau)] \left. \right\} - p_0^{-1} \left\{ F_2 + (p_1 - p_1^*) (p_1 - p_2^*) \times \right. \\ &\times (p_1 - p_2)^{-1} \int_0^t d\tau F_2(\tau) \exp[p_1(t-\tau)] + (p_2 - p_1^*) (p_2 - p_2^*) (p_2 - p_1)^{-1} \times \\ &\times \int_0^t d\tau F_2(\tau) \exp[p_2(t-\tau)] \left. \right\} + \int_0^t d\tau F_1(\tau) \exp[-p_3(t-\tau)] \end{aligned}$$

где

$$p_{1,2} = 2^{-1}(\delta_2 - \delta_1 + \beta_2 - \beta_1)^{-1} \{ (\alpha_2 \beta_2 - \alpha_1 \beta_1) - (\delta_2 + \beta_2 - \delta_1 - \beta_1) (\delta_2 + \alpha_2 - \delta_1 - \alpha_1) \pm \\ \pm \sqrt{ [ (\delta_2 + \beta_2 - \delta_1 - \beta_1) (\delta_2 + \alpha_2 - \delta_1 - \alpha_1) - (\beta_2 \alpha_2 - \beta_1 \alpha_1) ]^2 - 4 \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 } \}$$

$$p_{1,2}^* = 2^{-1} [ - (\delta_2 + \alpha_2 - \delta_1 - \alpha_1) \pm \sqrt{ (\delta_2 + \alpha_2 + \delta_1 + \alpha_1)^2 - 4 \beta_1 \alpha_2 } ]$$

$$p_3 = \delta_2 + \alpha_2, \quad p_3^* = \delta_1 + \alpha_1, \quad p_0 = \delta_2 + \beta_2 - \delta_1 - \beta_1$$

Здесь функции  $G_2$  и  $F_2$  соответствуют функциям  $G_1$  и  $F_1$  (см. (8)), в которых вместо величин с индексом 1 написаны такие же величины с индексом 2.

Исследование полученного в квадратурах решения (10) значительно упрощается в предельном случае

$$(11) \quad \beta_i \alpha_i x (t - t_0 - x) \gg 1$$

Условие (11) выделяет точки, далекие как от входа в сорбирующий слой, так и от фронта движущегося газа. Для них в системе газ – сорбент уже установилось адсорбционное равновесие. В граничных областях все новые и новые порции газа приходят в соприкосновение с поверхностью сорбента. Это приводит к тому, что в этих областях адсорбционное равновесие еще не достигнуто. Область сильнонеравновесной адсорбции определяется из условия  $\beta_i \alpha_i x (t - t_0 - x) \ll 1$ . При этом интегралы в (10) берутся и решение системы (3) – (5) можно легко проанализировать. Далее будем рассматривать только случай, когда выполняется условие (11). Интегралы в (10) при этом превращаются в несобственные и равны [5]

$$\int_0^{\infty} G_i(\tau) \exp[k(t - \tau)] d\tau = \exp[-(\delta_i + \beta_i)x + k(t - t_0 - x) + \alpha_i \beta_i x (k + \delta_i + \alpha_i)^{-1}]$$

$$\int_0^{\infty} F_i(\tau) \exp[k(t - \tau)] d\tau = \beta_i (k + \delta_i + \alpha_i)^{-1} \int_0^{\infty} G_i(\tau) \exp[k(t - \tau)] d\tau$$

В результате получим

$$(12) \quad G(x, t) = (\beta_2 - \beta_1 + \delta_2 - \delta_1)^{-1} [G_1(x, t) - G_2(x, t)]$$

$$F(x, t) = (\beta_2 - \beta_1 + \delta_2 - \delta_1)^{-1} [\delta_2 \beta_2 \delta_1^{-1} \beta_1^{-1} F_1(x, t) - F_2(x, t) - \\ - \beta_1 \exp\{ -(\delta_2 + \alpha_2)(t - t_0) + [\delta_2 + \alpha_2 - \beta_1 - \delta_1 - \alpha_1 \beta_1 (\delta_2 + \alpha_2 - \delta_1 - \alpha_1)^{-1}] x \}]$$

Решение системы (3) – (5) при произвольном граничном условии  $u_1(0, t) = \varphi(t)$  с учетом (11) имеет вид

$$u_2(x, t) = \int_0^t d\tau \varphi(\tau) G(x, t - \tau)$$

$$a_2(x, t) = \int_0^t d\tau \varphi(\tau) F(x, t - \tau)$$

Рассмотрим теперь случай равновесной адсорбции, что соответствует мгновенному установлению равновесия в системе газ – сорбент. Тогда для произвольного входного импульса  $u_1(0, t) = \varphi(t)$

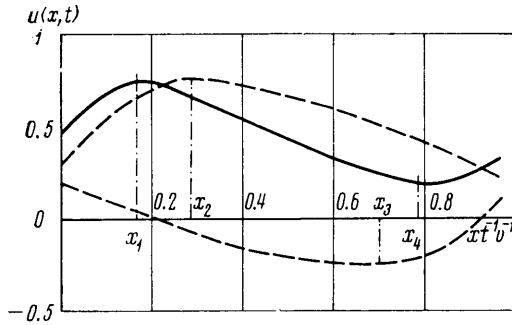
$$(13) \quad u_1(x, t) = \varphi[t - (1 + \gamma_1^{-1})x] \exp[-\delta_1(1 + \gamma_1^{-1})x] \varepsilon[t, x(1 + \gamma_1^{-1})]$$

$$u_2(x, t) = \int_0^{t - (1 + \gamma_2^{-1})x} d\tau \varphi(\tau) \exp[\delta_2(\tau - t)] \varepsilon[t, x(1 + \gamma_2^{-1})] + (1 + \gamma_1^{-1}) \exp[-\delta_2(1 + \gamma_2^{-1})x] \times$$

$$\times \int_0^x d\xi \varphi [t - x(1 + \gamma_2^{-1}) + \xi(\gamma_2^{-1} - \gamma_1^{-1})] \exp[(\delta_2 - \delta_1)\xi + (\delta_2\gamma_2^{-1} - \delta_1\gamma_1^{-1})\xi] \varepsilon [t, x(1 + \gamma_2^{-1})]$$

$$(14) \quad a_1(x, t) = \gamma_1^{-1} u_1(x, t), \quad a_2(x, t) = \gamma_2^{-1} u_2(x, t)$$

Первое слагаемое в (14) дает концентрацию второго изобара цепочки, полученного из распада первого в точке  $x$ , второе — образовавшегося на входе в сорбирующий слой и перенесенного потоком в точку  $x$ .



Из (14) видно, что концентрация второго изобара в потоке при равновесной адсорбции имеет два фронта, распространяющихся вдоль характеристик  $t = x(1 + \gamma_1^{-1})$ ,  $t = x(1 + \gamma_2^{-1})$ .

Для  $u_1(0, t) = \delta(t, t_0)$ ,  $u_2(0, t) = 0$  имеем

$$(15) \quad (u_2(x, t) = (1 + \gamma_1^{-1}) \times \exp\{(\delta_2 - \delta_1)(1 + \gamma_2) \times (1 + \gamma_1)(\gamma_1 - \gamma_2)^{-1} - [\delta_2(1 + \gamma_2) - \delta_1(1 + \gamma_1)] \times (\gamma_1 - \gamma_2)^{-1} t\} \times \varepsilon [t, x(1 + \gamma_1^{-1})])$$

Из сравнения (15) и (10) видно, что при равновесной адсорбции в отличие от неравновесной концентрация второго изобара монотонно зависит от  $x$  и  $t$ , претерпевая разрыв на характеристиках.

Исследуем решение (12). При отсутствии адсорбции оно преобразуется к виду

$$(16) \quad G(x, t) = (\delta_2 - \delta_1)^{-1} [\exp(-\delta_1 x) - \exp(-\delta_2 x)] \delta(t, t_0 + x)$$

$$F(x, t) = 0$$

Из сравнения (12) и (16) видно, что неравновесная адсорбция приводит к появлению в (16) в выражении для  $G_1$  двух новых слагаемых, которые описывают появление второго изобара в потоке за счет «разгрузки» поверхности сорбента, а также к замене  $\lambda_i$  на  $\lambda_i + \beta_i$ . Исследуем выражение  $G(x, t)$  в (12) на экстремум.

Используя условие (11) для достаточно больших  $x$  ( $x \approx \max\{\gamma, 1\}$ ), получим уравнение для экстремума

$$(17) \quad -(\sqrt{\beta_1 x} - \sqrt{\alpha_1(t - t_0 - x)})^2 + \delta_1(t - t_0) = -(\sqrt{\beta_2 x} - \sqrt{\alpha_2(t - t_0 - x)})^2 + \delta_2(t - t_0)$$

Разрешая его относительно  $x$ , найдем

$$(18) \quad x_{1,2} = (t - t_0) \{1 - [(\beta_2 - \beta_1 - \alpha_2 + \alpha_1) + 4(\sqrt{\beta_2 \alpha_2} - \sqrt{\beta_1 \alpha_1})^2]^{-1} \times \\ \times [2(\sqrt{\beta_2 \alpha_2} - \sqrt{\beta_1 \alpha_1})^2 + (\beta_2 - \alpha_2 - \beta_1 + \alpha_1)(\beta_2 + \delta_2 - \beta_1 - \delta_1) \mp \\ \mp (\sqrt{\beta_2 \alpha_2} - \sqrt{\beta_1 \alpha_1}) \sqrt{(\sqrt{\beta_2 \alpha_2} - \sqrt{\beta_1 \alpha_1})^2 - (\alpha_2 + \delta_2 - \alpha_1 - \delta_1)(\beta_2 + \delta_2 - \beta_1 - \delta_1)}]\}$$

Заметим, что  $0 < x_{1,2} < t$ . Один из корней уравнений (17) определяет координату максимальной, другой — минимальной концентрации в потоке при фиксированном  $t$ .

Фигура иллюстрирует влияние неравновесной адсорбции на концентрацию второго изобара в потоке. Сплошная кривая является суперпозицией пунктирных в соответствии с формулой (12). Координаты экстремумов пунктирных кривых даются формулами  $x_2 = t(1 + \gamma_1)^{-1}$ ,  $x_3 = t(1 + \gamma_2)^{-1}$ . Координаты экстремумов сплошной кривой  $x_1$  и  $x_4$  определяются из соотношения (18).

При  $\delta_1(t - t_0) \ll 1$  и  $\delta_2(t - t_0) \ll 1$  выражение (15) упрощается

$$x_1 = (t - t_0) \{1 - [1 + (\sqrt{\alpha_2} - \sqrt{\alpha_1})^2 (\sqrt{\beta_2} - \sqrt{\beta_1})^{-2}]^{-1}\}$$

$$x_2 = (t - t_0) \{1 - [1 + (\sqrt{\alpha_2} - \sqrt{\alpha_1})^2 (\sqrt{\beta_2} + \sqrt{\beta_1})^{-2}]^{-1}\}$$

Таким образом, концентрация головного элемента цепочки в случае беззлого входного импульса, имеет два максимума в точках  $x = t$  и  $x = t(1 + \gamma_1)^{-1}$ . Первый соответствует входному импульсу, уменьшенному по амплитуде за счет распада и неравновесной адсорбции, второй — импульсу, возникшему из-за разгрузки поверхности сор-

бента. Концентрация второго изобара в потоке имеет, вообще говоря, два максимальных и одно минимальное значение. Один максимум движется по среде со скоростью  $v$ , второй максимум и минимум — со скоростями, определяемыми из (15).

В заключение авторы благодарят А. Н. Гудкова за обсуждение работы.

Поступила 30 VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. М., «Наука», 1966.
2. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. М., «Наука», 1965.
3. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М., «Наука», 1965.
4. Бондаренко А. Г., Козорезов Е. В., Колобашкин В. М. Неравновесная адсорбция радиоактивного газа в пористой среде. Изв. АН СССР, МЖГ, 1975, № 4.
5. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Физматгиз, 1963.

УДК 533.6.011.8

### О НОВОЙ МОДЕЛИ ВРАЩАЮЩИХСЯ МОЛЕКУЛ ГАЗА

Н. А. СЛЕЗКИН

(Москва)

Предполагается, что при ударе двух легко деформируемых вращающихся тел ударные импульсы распределены по малой площадке вблизи начальной точки соприкосновения и приводятся к главному вектору и к главному моменту. Поверхности шаров считаются абсолютно гибкими, если разности векторов скоростей точек касания и угловых скоростей вращения шаров после удара меняют только знаки. Для этого случая выполняются законы сохранения суммы кинетических энергий шаров при их ударе и сохранения элемента объема 12-мерного пространства скоростей, что и служит основанием для введения этой модели вращающихся молекул в кинетическую теорию газов наряду с моделью Бриана.

В кинетической теории газов преимущественно используется модель поступательно движущихся молекул. Наиболее простейшая — модель жестких сфер, парное столкновение которых рассматривается в рамках элементарной теории удара в механике. В других моделях (Максвелла, Сюзерленда, Леннарда — Джонса и др.) поступательно движущиеся молекулы рассматриваются как точечные центры отталкивания и притяжения. Ценность той или иной модели определяется соответствием результатов расчетов по теоретическим формулам результатам экспериментальных измерений, например зависимостью коэффициентов вязкости от температуры.

В 1894 г. Брианом была предложена модель вращающихся сферических молекул, при этом поверхности сфер считались абсолютно упругими и абсолютно шероховатыми. Парное столкновение таких молекул также рассматривалось в рамках элементарной теории удара в предположении, что разность скоростей точек соприкосновения сфер меняет свой знак после столкновения. Расчеты кинетических коэффициентов для этой модели представлены в [1] (гл. II). Из этих расчетов, в частности, для отношения теплоемкостей одноатомных газов получено значение  $\gamma = 4/3$  вместо  $5/3$ . На стр. 249 этой книги сказано: «Примерами газов, у которых значение  $\gamma$  близко к  $4/3$ , является хлор ( $\gamma = 1.355$ ), а также метан и аммиак ( $\gamma = 1.310$ )». Кроме того, в примечании Б (стр. 463) говорится, что для модели Бриана Колером получена формула для объемного коэффициента вязкости. Модель же поступательно движущихся молекул до сих пор не позволяла получить формулу для коэффициента объемной вязкости. По поводу влияния объемной вязкости в [1] (стр. 465) сказано: «Вследствие наличия объемной вязкости затухание звуковых волн в азоте составляет примерно  $5/4$  от того, что имело бы место в присутствии только обычной вязкости и теплопроводности; для аммиака относительное возрастание составляет  $5/3$ , для водорода наблюдается возрастание в 20 раз, а для таких газов, как  $\text{CO}_2$  — еще больше». Таким образом модель вращающихся молекул для некоторых вопросов кинетической теории газов представляет определенный интерес.