

ДИФФУЗИЯ И АДсорбЦИЯ РАДИОАКТИВНОГО ГАЗА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

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

(Москва)

Результаты решения одномерной задачи о движении импульса радиоактивного газа, переносимого через пористую среду потоком инертного носителя с постоянной скоростью, обобщаются на случай учета процессов диффузии. Для дельтообразного входного импульса получено решение системы уравнений, описывающих перенос импульса с учетом диффузионного размытия и неравновесной адсорбции. Показано, что в случае равновесной адсорбции время появления максимума концентрации на выходе адсорбера зависит от постоянной распада и коэффициента диффузии. Рассматриваются приближенные решения для сильно- и слабонеравновесной адсорбции и в случае слабой диффузии. Приводится оценка максимальной величины коэффициента диффузии, когда ее влиянием можно пренебречь.

В работе [1] рассмотрен перенос импульса радиоактивного газа через полубесконечную пористую среду потоком неактивного газа-носителя с постоянной скоростью с учетом динамики сорбции. В [2] рассматривалась задача для входной концентрации сорбируемой примеси в виде ступеньки без учета влияния радиоактивного распада. В случае малых времен релаксации, что соответствует «мгновенному» установлению адсорбированного равновесия в системе газ — сорбент, перенос активной примеси исследован в [3]. В определенном интервале изменения параметров радиоактивного газа и среды кроме процессов неравновесной адсорбции и радиоактивного распада на концентрацию радиоактивной примеси в потоке влияет диффузионное размытие входного импульса.

Система уравнений для движения импульса радиоактивного газа с учетом кинетики сорбции, диффузии и радиоактивного распада имеет вид

$$(1) \quad \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial x} + \lambda(u+a) = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

$$(2) \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \beta u - (\lambda + \beta\gamma) a$$

Здесь $u(x, t)$ — концентрация радиоактивного газа в потоке, $a(x, t)$ — количество адсорбированного газа в единице объема пористой среды, β — кинетический коэффициент адсорбции, который в данной работе предполагается постоянным [4], v — скорость газа-носителя, λ — постоянная радиоактивного распада, γ — величина, обратная коэффициенту Генри, D — коэффициент продольной диффузии, который предполагается в данной работе постоянным. В уравнении (2) принято, что изотермой адсорбции является изотерма Генри, что справедливо при небольшой концентрации радиоактивного газа в потоке. Как показано в работе [2], граничное условие необходимо задавать лишь для $u(x, t)$, для $a(x, t)$ достаточно задать начальное условие. В предположении, что в начальный момент радиоактивный газ в потоке и в порах сорбента отсутствует, соответствующие на-

чальные и краевые условия имеют вид

$$(3) \quad u(0, t) = \varphi(t), \quad u(x, 0) = 0, \quad a(x, 0)$$

Применяя к системе уравнений (1), (2) и к условиям (3) преобразование Лапласа по времени и вводя безразмерные переменные $t' = t\lambda$, $\beta' = \beta\lambda^{-1}$, $x' = x\lambda\nu^{-1}$, $D' = D\lambda\nu^{-2}$ (далее штрихи опущены), для функции

$$U(x, p) = \int_0^{\infty} u(x, t) \exp(-pt) dt \quad \text{получаем обыкновенное дифференциальное}$$

уравнение

$$(4) \quad D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\partial U}{\partial x} - U \{ (1+p) + \beta(1+p) [1+p+\beta\gamma]^{-1} \} = 0$$

с условиями

$$U(0, p) = \int_0^{\infty} \exp(-pt) \varphi(t) dt, \quad U(\infty, p) = 0$$

Для функции

$$A(x, p) = \int_0^{\infty} a(x, t) \exp(-pt) dt$$

уравнение запишется аналогично (4) с заменой $U(x, p)$ на $A(x, p)$. Решение уравнения (4) имеет вид

$$(5) \quad U(x, p) = \\ = U(0, p) \exp \{ x(2D)^{-1} [1 - \sqrt{1 + 4D(1+p+\beta) - 4D\gamma\beta^2(1+p+\beta\gamma)^{-1}}] \}$$

Используя формулы обращения для интегрального преобразования Лапласа, из (5), вообще говоря, можно определить решение для $u(x, t)$ при произвольном граничном условии $U(0, p)$.

1. Перенос дельтообразного импульса. Практически важными являются случаи, когда концентрация импульса на входе имеет вид дельтообразной функции или ступеньки. Далее рассматривается перенос инертным носителем радиоактивной примеси, имеющей на входе вид дельта-функции. Поскольку $\varphi(t) = \delta(t, t_0)$, то $U(0, p) = \exp(-pt_0)$. Оригиналы изображений $\exp \{ -x(2D)^{-1} \sqrt{1 + 4Dp} \}$ и $\exp \{ -\tau [(1+p+\beta) - \gamma\beta^2(1+p+\beta\gamma)^{-1}] \}$ соответственно равны [5]

$$x(4\pi Dt^3)^{-1/2} \exp \{ -t(4D)^{-1} - x^2(4Dt)^{-1} \} \\ \delta(t, \tau) = \sqrt{\gamma\beta^2\tau(t-\tau)^{-1}} I_1 [2\beta\sqrt{\gamma\tau(t-\tau)}] \exp \{ -\beta\gamma(t-\tau) - t - \tau\beta \} \varepsilon(t, \tau)$$

Используя обобщенную теорему умножения Эффроса [5, 6], решение для дельта-функции можно написать в виде двух слагаемых

$$(1.1) \quad G(x, t) = G_1(x, t) + G_2(x, t) \\ G_1(x, t) = x(4\pi Dt^3)^{-1/2} \exp \{ -t(1+\beta) - (x-t)^2(4Dt)^{-1} \} \\ G_2(x, t) = x\beta\gamma^{1/2} (\pi D)^{-1/2} \exp \{ -t(1+\beta\gamma) \} \times \\ \times \int_0^t \tau^{-1} (t-\tau)^{-1/2} I_1 [2\beta\sqrt{\gamma\tau(t-\tau)}] \exp \{ -(x-\tau)^2(4D\tau)^{-1} - \beta(1-\gamma)\tau \} d\tau$$

Здесь $I_1(x)$ — функция Бесселя первого рода от мнимого аргумента, $\varepsilon(t, \tau)$ — единичная функция. В решении (1.1) принято, что $t_0 = 0$. Первое

слагаемое представляет собой функцию Грина для уравнения диффузии в движущейся среде, множитель в фигурной скобке учитывает уменьшение количества радиоактивного газа в импульсе из-за распада и сорбции. Второе слагаемое исчезает при $\beta=0$ и $\gamma=0$ и обусловлено появлением импульса отдачи из-за неравновесности процесса адсорбции.

Общее решение при произвольном граничном условии $\varphi(t)$ запишется в виде интеграла

$$(1.2) \quad u(x, t) = \int_0^t G(x, t-\tau) \varphi(\tau) d\tau$$

Решение для $a(x, t)$ определяется аналогично решению $u(x, t)$.

2. Равновесная адсорбция. Если характерное время установления равновесия между радиоактивной примесью в потоке и в адсорбенте достаточно мало (много меньше, чем характерное время процесса), то адсорбция происходит «мгновенно». Уравнение (2) при $\beta \rightarrow \infty$ переходит в уравнение $u = \gamma a$, а $G_1(x, t)$ стремится к нулю. Предельным переходом в решении (1.1) получаем

$$(2.1) \quad G(x, t) = G_2(x, t) = \\ = x(4\lambda Dt^3)^{-1/2} (1+\gamma)^{1/2} \gamma^{-1/2} \exp \left\{ -[x - \gamma^{1/2} (1+\gamma)^{-1/2} t]^2 (1+\gamma) (4D\gamma t)^{-1} - t \right\}$$

Из (2.1) следует, что в случае равновесной адсорбции координата максимума концентрации радиоактивной примеси в потоке определяется равенством

$$(2.2) \quad x = \gamma (1+\gamma)^{-1} t$$

Заметим, что при движении неактивной примеси время появления максимума концентрации на выходе адсорбера определяется как раз выражением (2.2). Радиоактивный распад приводит к уменьшению концентрации в процессе движения. Вследствие этого на выходе адсорбера максимума концентрации активной примеси фиксируется в момент времени

$$(2.3) \quad t = x\gamma^{-1} (1+\gamma) [1 + 4D\gamma^{-1} (1+\gamma)]^{-1/2}$$

При $D(1+\gamma)\gamma^{-1} \ll 1$ выражение (2.3) можно записать в виде

$$t = x(1+\gamma)\gamma^{-1} [1 - 2D(1+\gamma)\gamma^{-1}]$$

Таким образом, при пренебрежимо малом коэффициенте диффузии радиоактивный распад не приводит к изменению времени появления максимума концентрации на выходе адсорбера. Это связано со спецификой формы рассматриваемого нами импульса: дельта-импульс в случае равновесной адсорбции в результате процесса десорбции при отсутствии диффузии остается дельта-импульсом. Для размытых форм входных импульсов даже в случае отсутствия диффузии наблюдается несовпадение времен появления максимумов концентраций активной и неактивной примеси на выходе адсорбера. Роль диффузии в рассматриваемом случае как раз и заключается в том, что она приводит к размытию формы входного импульса при его движении по среде. С помощью формул (2.2) и (2.3) по измеренному времени появления максимумов концентрации активной примеси на выходе адсорбера и известной скорости потока можно определить один из параметров λ , γ , D при известных значениях двух остальных.

Величина гауссовского уширения при равновесной адсорбции определяется выражением

$$(2.4) \quad \sigma = \sqrt{2D\gamma(1+\gamma)^{-1}t}$$

Она зависит от коэффициента Генри, что позволяет по известным значениям t , σ , D определять в эксперименте его величину.

3. Сильнонеравновесная адсорбция. Точное вычисление интеграла $G_2(x, t)$ в выражении (1.4) не представляется возможным. Используя асимптотическое разложение функции Бесселя при малых значениях аргумента, интеграл $G_2(x, t)$ можно вычислить приближенно [7] при $\beta\gamma^{1/2}t \ll 1$ и $\beta D(1-\gamma) < 0.25$. Решение имеет вид

$$(3.1) \quad G_2(x, t) \approx x\beta^2\gamma t^{1/2} [1 + 4D\beta(1-\gamma)]^{-1/2} \times \\ \times \exp \{-t(1+\beta\gamma) + x(2D)^{-1} [1 - (1+4D\beta(1-\gamma))^{1/2}]\}$$

Из вида $G_2(x, t)$ определяется координата максимума второго слагаемого концентрации радиоактивной примеси, который возник в результате процесса десорбции

$$(3.2) \quad x = 2D [(1+4D\beta(1-\gamma))^{1/2} - 1]^{-1}$$

При более сильном неравенстве, т. е. при $\beta D(1-\gamma) \ll 1$, решение (3.1) переходит в следующее:

$$(3.3) \quad G_2(x, t) \approx x\beta^2\gamma t^{1/2} \exp \{-t(1+\beta\gamma) + x\beta(1-\gamma) + x\beta^2 D(1-\gamma)^2\}$$

При этом выражение (3.2) имеет вид

$$(3.4) \quad x \approx \beta^{-1}(1-\gamma)^{-1} [1 + D\beta(1-\gamma)]$$

Из (3.2) и (3.4) следует, что координата максимума при $\beta\gamma^{1/2}t \ll 1$ не зависит от времени.

Оценим величину коэффициента диффузии, при котором концентрация десорбированной активной примеси в потоке не превышает заданного относительного отклонения. Из точного решения, приведенного в работе [1], при малых аргументах функции Бесселя получается решение без учета влияния продольного диффузионного размытия

$$(3.5) \quad G_2(x, t) \approx x\beta^2\gamma t^{1/2} \exp \{-t(1+\beta\gamma) + x\beta(1-\gamma)\}$$

Пусть l — характерная длина адсорбента, на которой рассматривается влияние диффузии, η — допускаемое относительное отклонение величины концентрации при учете диффузии от ее значения при отсутствии диффузии. Из (3.3) и (3.5) находится максимальная величина коэффициента диффузии, когда ее влиянием можно пренебречь, чтобы допускаемое относительное отклонение активной примеси в потоке не превышало значения η

$$(3.6) \quad Dl \approx \beta^{-2}(1-\gamma)^2 \ln(1+\eta) \approx \beta^{-2}(1-\gamma)^2 \eta$$

Из (3.6) следует, что коэффициент диффузии D и характерная длина l входят в неравенство в виде произведения, и поэтому чем больше характерная длина l , тем меньше должна быть величина коэффициента D , начиная с которой диффузией можно пренебречь. Из неравенства (3.6), если известны параметры β , γ , D , l , η , аналогично можно определить и длину адсорбера, при которой можно пренебречь влиянием диффузионного размытия входного импульса.

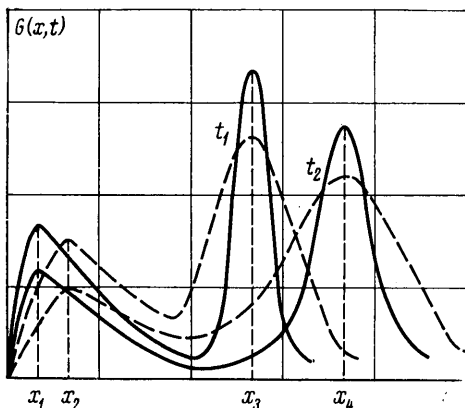
Фигура 1 иллюстрирует влияние диффузионного размытия на концентрацию радиоактивной примеси в потоке. Сплошные кривые соответствуют концентрации примеси без учета диффузии при различных временах ($t_1 < t_2$) для дельтообразного импульса на входе. Штриховые кривые иллюстрируют влияние диффузии на концентрацию. Координаты x_1 и x_2 определяются из уравнения (3.4) при коэффициенте диффузии, равном и от-

лично от нуля соответственно, x_3 и x_4 соответствуют значениям t_1 и t_2 .

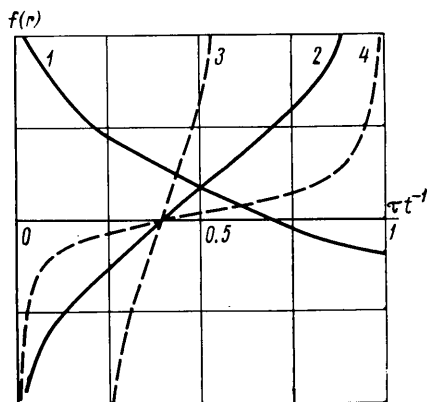
4. Слабонеравновесная адсорбция ($\beta \gg 1$). Используя асимптотическое разложение функции Бесселя при больших аргументах, получим, что координата максимума подынтегральной функции $G_2(x, t)$ в выражении (1.1) определяется уравнением

$$(4.1) \quad x^2 \tau^{-2} - 1 = 4\beta \gamma^{1/2} D [\gamma^{-1/2} (1 - \gamma) + (t\tau^{-1} - 1)^{-1/2} - (t\tau^{-1} - 1)^{1/2}]$$

На фиг. 2 приведены графики функций $f_1(\tau)$ и $f_2(\tau)$, которые представляют собой соответственно левую и правую части уравнения (4.1). Кри-



Фиг. 1



Фиг. 2

вая 1 иллюстрирует поведение $f_1(\tau)$, кривая 2 — $f_2(\tau)$, кривая 3 соответствует $f_2(\tau)$ при $\beta \gg 1$ (слабонеравновесная адсорбция), кривая 4 — $f_2(\tau)$ при $\beta D \ll 1$.

Рассмотрим случай $\beta \gg 1$. Уравнение (4.1) не может быть решено аналитически, но при условии $\beta \gg 1$ оно может быть решено с любой степенью точности методом последовательных приближений. Нулевое приближение здесь удобно взять в виде $\tau_0 = (1 + \gamma) \gamma^{-1} t$. Подставляя τ_0 в $f_1(\tau)$, определим τ_1 и т. д. Корень уравнения в i -м приближении запишется в виде

$$(4.2) \quad \tau_i = \gamma (1 + \gamma)^{-1} t [1 + (2\beta D)^{-1} k_{i-1}] \quad (k_{i-1} = (1 + \gamma)^{-2} (x^2 \tau_{i-1}^{-2} - 1))$$

Интеграл $G_2(x, t)$ при $\beta \gg 1$ вычисляется приближенно методом перевала

$$(4.3) \quad G_2(x, t) \approx x (\beta \gamma)^{1/2} (4Dm)^{-1/2} \tau_i^{-1/4} (t - \tau_i)^{-3/4} \times \\ \times \exp \{ -t - (4D\tau_i)^{-1} (x - \tau_i)^2 - \beta [\tau_i^{1/2} - \gamma^{1/2} (t - \tau_i)^{1/2}]^2 \} \\ m = x^2 (D\tau_i^3)^{-1} + \beta \gamma^{1/2} t^2 [\tau_i (t - \tau_i)]^{-3/2}$$

При $\beta \rightarrow \infty$ решение (4.3) переходит в решение для случая равновесной адсорбции. Дифференцируя решение (4.3) по x , получаем приближенно координату максимума десорбированного импульса при условии $\beta \gg 1$.

$$(4.4) \quad x \approx \gamma t (1 + \gamma)^{-1} [1 - (2\beta D)^{-1} (1 + \gamma)^{-2}]$$

Сравнивая с формулой (2.2) для случая равновесной адсорбции, получим, что при слабонеравновесной адсорбции скорость движения максимума второго импульса уменьшается. При слабонеравновесной адсорбции время появления максимума концентрации радиоактивной примеси на выходе адсорбера определяется приближенно по следующей формуле:

$$(4.5) \quad t \approx x (1 + \gamma) \gamma^{-1} [1 + 4D (1 + \gamma) \gamma^{-1} - (6\beta D)^{-1} (1 + \gamma)^{-2}]^{-1/2}$$

которая при $\beta \rightarrow \infty$ переходит в формулу (2.3), соответствующую случаю равновесной адсорбции.

5. Случай слабой диффузии. Рассмотрим случай $\beta D \ll 1$. При этом координата максимума подынтегральной функции в выражении (1.1) будет близкой к точке x (см. фиг. 2). Для определения корня уравнения (4.1) при условии $\beta D \ll 1$ также воспользуемся методом последовательных приближений. В качестве нулевого приближения здесь удобно взять $\tau_0 = x$. Подставляя τ_0 в $f_2(\tau)$, определим τ_1 и т. д. Выражение для вычисления τ_1 будет иметь вид

$$(5.1) \quad \tau_1 = 1 - 2\beta D \gamma^{1/2} k_{i-1} \quad (k_{i-1} = (1-\gamma)\gamma^{-1/2} + (t\tau_{i-1}^{-1} - 1)^{-1/2} - (t\tau_{i-1}^{-1} - 1)^{1/2})$$

Подставляя τ_1 в решение (4.3) и удерживая члены первого порядка малости, получаем решение при малом коэффициенте диффузии

$$(5.2) \quad G_2(x, t) \approx 0.5\beta^{1/2} (x\gamma)^{1/2} t^{-1/2} \times \\ \times \exp \{-t - \beta(\sqrt{\gamma(t-x)} - \sqrt{x})^2 - \beta^2 D \gamma k_0^2 x\} \varepsilon(t, x)$$

При $D=0$ решение (5.2) переходит в асимптотическое, полученное и исследованное в работе [1].

Как и в случае сильнонеравновесной адсорбции, оценим из решения (5.2) максимальную величину D , при которой еще можно пренебречь диффузией при переносе радиоактивной примеси через пористую среду. Если относительное отклонение концентрации η , характерное время процесса T , длина адсорбера l , то

$$(5.3) \quad Dl \approx \beta^2 (\gamma k_0)^{-1} \ln(1+\eta) \approx \beta^2 \eta (\gamma k_0)^{-1} \\ k_0(l, T) = (1-\gamma)\gamma^{-1/2} + (Tl^{-1} - 1)^{-1/2} - (Tl^{-1} - 1)^{1/2}$$

Аналогично решению $u(x, t)$ находится и решение для $a(x, t)$ для сильной, слабонеравновесной адсорбции и при слабой диффузии.

В заключение заметим, что результаты, полученные в работе, не только позволяют определить концентрацию радиоактивной примеси в потоке в указанных приближениях, но и дают возможность оценить максимальную величину коэффициента диффузии, чтобы относительное отклонение концентрации радиоактивной примеси с учетом диффузии не превышало заданной величины.

Авторы благодарят А. Н. Гудкова за обсуждение работы.

Поступила 24 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко А. Г., Козорезов Е. В., Колобашкин В. М. Неравновесная адсорбция радиоактивного газа в пористой среде. Изв. АН СССР. МЖГ, 1975, № 4.
2. Николаевский В. Н., Бондарев Э. А., Миркин М. И., Степанова Г. С., Терзи В. П. Движение углеводородных смесей в пористой среде. М., «Недра», 1968.
3. Madey R. A physical theory of adsorption of a radioactive gas. Trans. Amer. Nuclear Soc., 1961, vol. 4, No. 2.
4. Низкие температуры и редкие газы. Тр. ВЭИ, 1958, вып. 61.
5. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М., «Наука», 1971.
6. Лаврентьев М. А., Шабар Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. М., «Наука», 1965.
7. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и производений. М., Физматгиз, 1963.