**МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 4 · 1987**

УДК 532.546.2

ПРОДОЛЬНАЯ ДИСПЕРСИЯ ПРИ ДВИЖЕНИИ АДСОРБИРУЕМОЙ СМЕСИ В КОЛОНКЕ, ЗАПОЛНЕННОЙ ПОРИСТЫМИ ЗЕРНАМИ

ФИЛИППОВ Л. К., ФИЛИППОВА И. В.

В литературе (в частности, см. [1, 2]) для приближенного учета радиальной неоднородности распределения концентраций адсорбируемого вещества (адсорбата) в цилиндрической колонке (адсорбере), заполненной пористыми зернами адсорбента, используется (без должного обоснования) аналитическое выражение для продольной дисперсии, полученное Тейлором [3], которое в литературе [1] называют «тейлоровская диффузия». Аналитическое выражение для продольной дисперсии, найденное в [3, 4], получено из анализа движения жидкости в пустой (не заполненной пористыми зернами) цилиндрической колонке (адсорбере) при наличии параболического закона изменения линейной скорости потока по радиусу цилиндрической колонки (в центре линейная скорость потока наибольшая, а на внутренней поверхности колонки равна нулю).

Для описания межфазного массообмена в межзерновом пространстве пористой среды используют модель идеального вытеснения (простейшая модель) и диффузионную модель, которая учитывает продольный и радиальный массоперенос вещества в межзерновом пространстве с помощью эффективных значений коэффициентов диффузии без учета гидродинамической структуры потока в межзерновом пространстве пористой среды. Более детальными моделями переноса вещества потоком являются комбинированные (составные) модели, которые учитывают гидродинамическую структуру потока в межзерновом пространстве [5—8]. С теоретической точки зрения анализ комбинированных моделей переноса вещества, в особенности для различных предельных случаев, когда возможны аналитические решения, представляют большой интерес, так как позволяют оценить область использования диффузионных моделей и расшифровать («интерпретировать») выражения для эффективных коэффициентов продольного и радиального перемешивания, что, в частности для одного вещества, выполнено в [5].

Для математического описания процессов адсорбционного разделения смесей в цилиндрических адсорберах используют одномерную диффузионную модель с эффективным значением коэффициентов продольного перемешивания (продольной дисперсией) [1]. Однако вопрос о правомерности использования одномерной модели для описания адсорбционных процессов в цилиндрических адсорберах остается открытым. Важность этого вопроса возрастает в связи с тем, что исследование различных режимов адсорбционных процессов разделения смесей обычно проводится на лабораторных адсорберах с относительно небольшим диаметром, на котором укладывается до десяти пористых зерен.

При движении смеси газов (жидкостей) в лабораторном адсорбере с небольшим диаметром вследствие «пристеночных эффектов» линейная скорость потока будет неоднородной по сечению адсорбера (наибольшая линейная скорость потока будет вблизи стенок [1]), что приводит к радиальной неоднородности в распределении концентраций адсорбата по сечению адсорбера. Для математического описания массообменных процессов в цилиндрических адсорберах небольшого диаметра, строго говоря, необходимо использовать двумерную диффузионную модель, которая учитывает эффективное радиальное и продольное перемешивание. Для приближенного описания массообменных процессов часто используют одномерную диффузионную модель, в которой эффективное продольное перемешивание заменяется «продольной дисперсией», причем величина продольной дисперсии зависит от радиальной неоднородности линейной скорости потока по сечению адсорбера.

В настоящей работе для диффузионной модели будет оценено влияние радиальной неоднородности линейной скорости потока на величину радиальной неоднородности распределения концентраций адсорбата по сечению колонки, а также на величину продольной дисперсии и тем самым оценена правомерность (при относительно небольших радиусах адсорбера) использования одномерной диффузионной модели для описания межфазного массообмена в цилиндрических адсорберах.

1. Постановка задачи. При движении газа (жидкости) через колонку, заполненную пористыми зернами, линейную скорость потока (при относительно небольшом радиусе цилиндрической колонки R_0) можно приближенно описать параболическим законом [1]

$$v(x)=v_0+bx^2,\quad x=R/R_0,\quad b=v^\circ-v_0,\quad v(0)=v_0,\quad v(1)=v^\circ,\quad 0\leqslant x\leqslant 1 \tag{1.1}$$

Для двумерной модели в случае линейного закона Генри движение адсорбируемого газа через цилиндрическую колонку (адсорбер), заполненную пористыми зернами адсорбента, описывается системой уравнений [9]: уравнением непрерывности в цилиндрической колонке

$$\begin{gathered}\frac{\partial c}{\partial t}+v(x)\frac{\partial c}{\partial z}-R_0^{-2}x^{-s}\frac{\partial}{\partial x}\left(x^sD(v)\frac{\partial c}{\partial x}\right)+\delta_0\gamma(c-c^\circ|_{r=a})=D(v)\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\\ \delta_0=\frac{1-\sigma}{\sigma},\qquad \gamma=\beta_0\frac{(1+\nu)}{a},\qquad D(v)=D^\circ+\xi av\end{gathered} \tag{1.2}$$

уравнением непрерывности внутри пористого зерна адсорбента

$$(1+k)\frac{\partial c^\circ}{\partial t}=D_i\left(\frac{\partial^2 c^\circ}{\partial r^2}+\frac{\nu}{r}\frac{\partial c^\circ}{\partial r}\right)$$

с граничными условиями непрерывности потоков на внешней и внутренней границах пористого зерна, симметрии в центре пористого зерна

$$\beta_0(c-c^\circ|_{r=a})=D_i\frac{\partial c^\circ}{\partial r}\Big|_{r=a},\qquad \frac{\partial c^\circ}{\partial r}\Big|_{r=0}=0$$

симметрии в центре цилиндрической колонки и равенства нулю радиального потока на внутренней поверхности цилиндрической колонки

$$x^s\frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{x=0}=0,\qquad \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{x=1}=0$$

Для полуограниченной задачи на входе в колонку граничные

$$\left(c-\frac{D}{v}\frac{\partial c}{\partial z}\right)\Big|_{z=0}=c_0\delta(t)$$

и нулевые начальные условия

$$c|_{t=0}=c^\circ|_{t=0}=0 \tag{1.3}$$

Здесь $c(z, t)$ — концентрация адсорбированного вещества в потоке, $v(x)$ — линейная скорость потока, σ — доля свободного пространства недеформируемой пористой среды, β_0 — коэффициент массообмена на внешней границе пористого зерна, ν — параметр симметрии пористого зерна ($\nu=2$ для сферического пористого зерна с радиусом a, $\nu=1$ для цилиндрического пористого зерна радиусом a, $\nu=0$ для пористого зерна в виде пластинок толщиной $2a$), D_i — коэффициент диффузии внутри пористых зерен, s — параметр симметрии колонки (адсорбера) ($s=1$ цилиндрический адсорбер радиуса R_0, $s=0$ адсорбер в виде пластинок с расстоянием между ними $2R_0$), $c^\circ(z, r, t)$ — концентрация адсорбированного вещества (адсорбата) внутри пористых зерен, k — коэффициент адсорбции Генри, D° — коэффициент молекулярной диффузии в адсорбере с учетом извилистости каналов между зернами, R — текущий радиус в адсорбере, z — продольная координата, r — текущий радиус внутри пористого зерна.

Асимптотическое ($t\to\infty$) решение системы уравнений (1.1)—(1.3) будем искать с помощью интегрального преобразования Лапласа по времени. После преобразований для изображений по Лапласу $C(z, x, p)$ систему уравнений (1.1)—(1.3) запишем в виде

$$\varphi(p)C-R_0^{-2}x^{-s}\frac{\partial}{\partial x}\left(x^sD(v)\frac{\partial C}{\partial x}\right)+v(x)\frac{\partial C}{\partial z}=D(v)\frac{\partial^2 C}{\partial z^2},\qquad \lambda^2=(1+k)\frac{p}{D_i}$$

$$\varphi(p)=p+\delta_0 D_i(1+\nu)a^{-2}B[1+D_i(1+\nu)B(a^2\beta_0)^{-1}]^{-1} \quad (1.4)$$
$$B=\lambda a I_{(\nu-3)/2}(\lambda a)[I_{(\nu-1)/2}(\lambda a)]^{-1}+1-\nu$$

Здесь p — параметр преобразования Лапласа, I_m — модифицированная функция Бесселя.

Для простоты математических выкладок без умаления общности вначале подробно проанализируем при $s=0$ движение адсорбируемой смеси в адсорбере из двух параллельных пластинок, расстояние между которыми равно $2R_0$.

При малых числах Рейнольдса эффективный коэффициент диффузии в пористой среде не зависит от линейной скорости обтекания пористых зерен [1]

$$D(v)\simeq D^\circ=\text{const} \quad (1.5)$$

При больших числах Рейнольдса эффективный коэффициент диффузии в пористой среде из-за наличия турбулентности возрастает с увеличением линейной скорости обтекания пористых зерен [1]

$$D(v)\simeq D^\circ+\xi a v \quad (1.6)$$

Здесь ξ — некий численный коэффициент порядка единицы.

Влияние турбулентности на эффективный коэффициент диффузии можно оценить с помощью следующего критерия:

$$S=av/D^\circ \quad (1.7)$$

При $S\ll 1$, согласно (1.5)—(1.7), эффективный коэффициент диффузии является величиной постоянной. Итак, рассмотрим случай (1.5). С учетом обозначения $g=R_0^2/D^\circ$ при $s=0$ перепишем уравнение (1.4) и соответствующие граничные условия в виде

$$\varphi(p)C-\frac{1}{g}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+v(x)\frac{\partial C}{\partial z}=D^\circ\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.8)$$
$$c_0=\left(C-\frac{D^\circ}{v}\frac{\partial C}{\partial z}\right)\Big|_{z=0}, \quad z^m C(\infty)=0, \quad z^m\frac{\partial C(\pm\infty)}{\partial z}=0$$
$$\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0}=\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=1}=0$$

Разлагая функцию $\varphi(p)$ в ряд по малому параметру p ($p\to 0$), запишем (см. (1.12))

$$\varphi(p)\simeq w_1 p-w_2 p^2+w_3 p^3, \quad w_1=1+\delta(1+k), \quad w_2=(1+k)\delta(\tau_i+\tau_e)$$

Асимптотическое (при $t\to\infty$ и соответственно $p\to 0$) решение уравнения (1.8) будем искать с помощью начальных моментов. Усредненные по z и по x концентрации обозначим следующим образом:

$$C^{(m)}(x,p)=\int_0^\infty z^m C(z,x,p)\,dz, \quad \langle C^{(m)}(p)\rangle=(1+s)\int_0^1 x^s C^{(m)}\,dx$$

Для нахождения нулевого ($m=0$) начального момента проинтегрируем уравнение (1.8) по z и с учетом граничных условий запишем уравнение

$$\lambda^2 C^{(0)}=d^2C^{(0)}/dx^2+gvc_0, \quad \lambda^2=g\varphi$$

общее решение которого следующее:

$$C^{(0)}(x,p)=(v+2b\lambda^{-2})c_0(\varphi)^{-1}-2bc_0 g\,\mathrm{ch}\,(\lambda x)(\lambda^3\,\mathrm{sh}\,\lambda)^{-1}$$

Проинтегрируем предыдущее уравнение по x и получим

$$\langle C^{(0)}\rangle = c_0 u(\varphi)^{-1} \simeq c_0 u(pw_1)^{-1}, \qquad u=\langle v\rangle = (1+s)\int_0^1 x^s\,dx$$

Отсюда, используя обратное преобразования Лапласа, найдем

$$\langle c^{(0)}\rangle = c_0 u/w_1 \tag{1.9}$$

Для нахождения первого ($m=1$) начального момента умножим уравнения (1.8) на z и после интегрирования получим уравнение

$$\lambda^2 C^{(1)} = d^2C^{(1)}/dx^2 + vgC^{(0)} + gc_0 D^\circ,$$

общее решение которого запишем в виде

$$C^{(1)} = -c_0 \operatorname{ch}(\lambda x)(\lambda \operatorname{sh}\lambda)^{-1}\{bv_0(\varphi)^{-1}\lambda \operatorname{cth}\lambda + b^2\varphi^{-2}(4+28\lambda^{-2}) +$$
$$+4v_0 b\varphi^{-2} + b^2\varphi^{-2}[{}^1/_2 + (4\lambda^2)^{-1} - (2\lambda)^{-1}\operatorname{cth}\lambda + (\lambda/3)\operatorname{cth}\lambda]\} + D^\circ c_0(\varphi)^{-1} +$$
$$+c_0\varphi^{-2}[v_0{}^2 + 2bv_0x^2 + 4bv_0\lambda^{-2} + b^2(x^4 + 12x^2\lambda^{-2} + 24\lambda^{-4})] + 2c_0v_0b\varphi^{-2}\lambda^{-2} +$$
$$+2c_0b^2\lambda^{-2}\varphi^{-2}(x^2+2\lambda^{-2}) - bv_0c_0 \operatorname{ch}(\lambda x)(\varphi^2\lambda \operatorname{sh}\lambda)^{-1} +$$
$$+bv_0x \operatorname{sh}(\lambda x)(\varphi^2 \operatorname{sh}\lambda)^{-1} - b^2c_0(\varphi^2 \operatorname{sh}\lambda)^{-1}[(4\lambda^3)^{-1}\operatorname{ch}\lambda - (x^3/3)\operatorname{sh}(\lambda x) -$$
$$-x(2\lambda^2)^{-1}\operatorname{sh}(\lambda x) + x^2(2\lambda)^{-1}\operatorname{ch}(\lambda x)].$$

Для нахождения первого ($m=1$) начального момента проинтегрируем по x предыдущее решение и после преобразований получим

$$\langle C^{(1)}\rangle = D^\circ c_0\varphi^{-1} + c_0(\langle v^2\rangle)\varphi^{-2} + 2bc_0u(\varphi^2\lambda^2)^{-1} - 2bc_0(\varphi\lambda)^2[v_0 +$$
$$+b(1-2\lambda^{-1}\operatorname{cth}\lambda + 2\lambda^{-2})], \qquad \langle v^2\rangle = (1+s)\int_0^1 x^s v^2(x)\,dx, \qquad s=0$$

Разлагая в ряд по малому параметру λ^2 предыдущее выражение и ограничиваясь членами порядка λ^2, запишем

$$\langle C^{(1)}\rangle = D^\circ c_0\varphi^{-1} + c_0(\langle v^2\rangle)\varphi^{-2} - \frac{4}{45}c_0b^2\varphi^{-2} + \frac{8}{945}b^2\lambda^2\varphi^{-2}$$

Используя обратное преобразование Лапласа, найдем величину $\langle c^{(1)}\rangle$

$$\langle c^{(1)}\rangle = \left[(\langle v^2\rangle) - \frac{4}{45}b^2\right]\left(\frac{t}{w_1} + 2\frac{w_2}{w_1}\right) + D^\circ c_0 w_1 + \frac{8}{945}gb^2c_0(w_1)^{-1}$$

Согласно определению [10], начальные моменты α_m равны

$$\alpha_m = \langle c^{(m)}\rangle / \langle c^{(0)}\rangle.$$

После преобразований с учетом (1.9) найдем первый начальный момент

$$\alpha_1 = u\frac{t}{w_1} + 2u\frac{w_2}{w_1} + D^\circ u + \frac{8}{945}gb^2u^{-1}$$

асимптотическое ($t\to\infty$) значение которого равно

$$\alpha_1 = ut/w_1 \tag{1.10}$$

Для нахождения второго ($m=2$) начального момента умножим уравнение (1.8) на z^2 и после интегрирования запишем уравнение

$$\lambda^2C^{(2)} = d^2C^{(2)}/dx^2 + 2gvC^{(1)} + 2D^\circ gC^{(0)}$$

решение которого равно

$$C^{(2)} = 2c_0\langle v^3\rangle\varphi^{-3} + 4D^\circ c_0u\varphi^{-2} + 4c_0bu^2(\varphi^3\lambda^2)^{-1} + 2c_0u(\varphi^3\lambda^2)^{-1}(4bv_0 + 28b^2\lambda^{-2}) -$$
$$-2c_0b(\varphi^3\lambda^2)^{-1}[v_0 + b(1-2\lambda^{-1}\operatorname{cth}\lambda + 2\lambda^{-2})]\{v_0\lambda\operatorname{cth}\lambda + 4v_0 + b[{}^9/_2 + 113(4\lambda^2)^{-1} -$$

$$-(2\lambda)^{-1}\operatorname{cth}\lambda+(\lambda/3)\operatorname{cth}\lambda]\}-2bv_0^2c_0(\varphi^3\lambda^2)^{-1}(2-\lambda\operatorname{cth}\lambda)-$$
$$-2v_0b^2c_0(\varphi^3\lambda^2)^{-1}[31(4\lambda^2)^{-1}+{}^3/_2-23(2\lambda)^{-1}\operatorname{cth}\lambda-{}^4/_3\lambda\operatorname{cth}\lambda]-$$
$$-2b^3c_0(\varphi^3\lambda^2)^{-1}[41/40+111(4\lambda^2)^{-1}-111(2\lambda^3)^{-1}\operatorname{cth}\lambda+111(2\lambda^4)^{-1}-$$
$$-(\lambda/3)\operatorname{cth}\lambda-55(6\lambda)^{-1}\operatorname{cth}\lambda]$$

Следует отметить, что с помощью найденных ранее решений $C^{(0)}$, $C^{(1)}$, $C^{(2)}$ можно оценить влияние радиальной неоднородности линейной скорости потока на величину радиальной неоднородности распределения концентраций адсорбата по сечению адсорбера.

Разлагая в ряд по малому параметру λ^2 предыдущее решение и ограничиваясь членами λ^2, запишем

$$C^{(2)}=2c_0\varphi^{-3}\langle v^3\rangle+4D^\circ c_0u\varphi^{-2}+2c_0v_0b^2\varphi^{-3}\left(-\frac{4}{15}+\frac{16}{945}\lambda^2\right)+$$
$$+c_0\varphi^{-3}\frac{b^3}{945}(-100+10{,}67\lambda^2)$$

Используя обратное преобразование Лапласа по времени, из предыдущего уравнения получим

$$\langle c^{(2)}\rangle=c_0(t^2w_1^{-3}+6w_2w_1^{-4}t)\left(\langle v^3\rangle-\frac{4}{15}v_0b^2-\frac{100}{945}b^3\right)+$$
$$+4D^\circ c_0uw_1^{-2}t+\frac{32}{945}c_0v_0b^2gw_1^{-2}t+\frac{10{,}67}{945}b^3gt(uw_1)^{-1}$$

С учетом (1.9) из предыдущего решения найдем выражение для второго начального момента

$$\alpha_2=u^2(t^2w_1^{-2}+6w_2tw_1^{-3})+4D^\circ tw_1^{-1}+$$
$$+\frac{32}{945}v_0b^2gt(uw_1)^{-1}+\frac{10{,}67}{945}b^3gt(uw_1)^{-1} \qquad (1.11)$$

Согласно определению [9], второй центральный момент равен

$$\mu_2=\alpha_2-\alpha_1^2$$

С учетом (1.10) и (1.11) находим

$$\mu_2=2\alpha_1uw_1^{-1}(w_1^{-1}w_2+D^*w_1u^{-2})=2\alpha_1(\tau_i+\tau_e+\tau_l^*)uw_1^{-1} \qquad (1.12)$$
$$D^*=D^\circ+gu^{-1}b^2\frac{1}{945}(16v_0-8u+5{,}33b)$$
$$\tau_i=(1+k)a^2[D_i(1+\nu)(3+\nu)]^{-1},\quad \tau_e=(1+k)a[(1+\nu)\beta_0]^{-1}$$
$$\tau_l=[1+(1+k)\delta]D^\circ u^{-2},\qquad \tau_l^*=[1+(1+k)\delta]D^*u^{-2}$$

Здесь D^* — коэффициент продольной дисперсии τ_i — время релаксации из-за конечной скорости массообмена внутри пористых зерен, τ_e — время релаксации из-за конечной скорости массообмена на внешней поверхности пористых зерен, τ_l^*, τ_l — время релаксации из-за наличия продольного перемешивания, характеризуемого соответственно коэффициентами D^*, D.

С помощью аналитического выражения для второго центрального момента (1.12) проанализируем различные, представляющие интерес для приложений случаи. При движении смеси в пустой колонке (не заполненной пористыми зернами), согласно (1.1), линейная скорость равна

$$v(x)=\frac{3}{2}u(1-x^2),\qquad v^\circ=0,\qquad v_0=-b,\qquad \langle v\rangle=u=\frac{2}{3}v_0 \qquad (1.13)$$

С учетом (1.12) и (1.13) найдем

$$D^*=D^\circ[1+0{,}019(uR_0/D^\circ)^2]$$

Значение величины продольной дисперсии в предыдущем выражении совпадает с ранее полученным Тейлором значением [3]. При движении смеси в колонке, заполненной пористыми зернами, влияние пристеночных эффектов на радиальную неоднородность линейной скорости потока проявляется на расстояниях трех — пяти диаметров пористых зерен ($R_0/a \approx 6-10$) и отношение v°/v_0 при малых числах Рейнольдса равняется 1,3—1,7, а при больших числах Рейнольдса $\sim 1,2$ [1]. При значениях параметров

$$R_0=10a, \quad v^\circ/v_0=1,7, \quad b=0,7v_0, \quad v(x)=v_0(1+0,7x^2)$$

влияние радиальной неоднородности линейной скорости потока будет наибольшим, а значение продольной дисперсии равным

$$D^*=D^\circ[1+0,276(au/D^\circ)^2] \tag{1.14}$$

Предыдущее выражение справедливо при малых значениях критерия S. В частности, полагая $S\sim 0,3$, находим предельное значение коэффициента продольной дисперсии $D^* \simeq 1,025 D^\circ$ (увеличение незначительное и составляет лишь 2,5%). На первый взгляд может показаться, что для больших значений критерия S, согласно (1.7), (1.14), увеличение продольной дисперсии при учете влияния радиальной неоднородности линейной скорости потока может быть более значительным, чем указано выше, поэтому в разд. 2 подробно рассмотрим случай больших значений критерия S ($S \gg 1$).

Приведенный ранее анализ решений системы уравнений (1.1)—(1.3), основанный на использовании усредненных по сечению цилиндрического адсорбера значений концентраций, показал: 1) справедливость аддитивности времен релаксации τ_i, τ_e, τ_l^* (см. (1.12)) из-за различных механизмов массообмена в колонке, заполненной пористыми зернами; 2) независимость коэффициента продольной дисперсии от параметров, характеризующих скорость массообмена внутри пористых зерен (D_i) и на внешней поверхности пористых зерен (β_0). Последний результат весьма важен, так как позволяет найти величину продольной дисперсии для произвольного вида зависимостей $v(x)$ и $D(v)$ из приближенного уравнения, которое будет приведено ниже.

Используя первое приближение для асимптотического разложения $\varphi(p) \simeq w_1 p$ и обратное преобразование Лапласа, из уравнения (1.4) получим следующее приближенное уравнение:

$$w_1 \frac{\partial c}{\partial t} - R_0^{-2} x^{-s} \frac{\partial}{\partial x}\left(x^s D(v) \frac{\partial c}{\partial x}\right) + v(x) \frac{\partial c}{\partial z} = D(v) \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \tag{1.15}$$

с помощью которого найдем аналитическое выражение второго центрального момента для различного вида законов распределения линейной скорости потока по сечению адсорбера.

2. Величину продольной дисперсии при движении адсорбируемой смеси в цилиндрическом адсорбере ($s=1$) для произвольного вида функций $v(x)$, $D(v)$ найдем из анализа решений уравнений (1.15), которое с учетом замены независимых переменных

$$y=z-wt, \quad w=u/w_1$$

запишем в виде

$$w_1 \frac{\partial c}{\partial t} - R_0^{-2} x^{-1} \frac{\partial}{\partial x}\left(xD(v) \frac{\partial c}{\partial x}\right) + [v(x)-u] \frac{\partial c}{\partial y} = D(v) \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad -\infty < y < \infty \tag{2.1}$$

Решение уравнения (2.1) будем находить для следующих граничных условий:

$$c|_{t=0}=\delta(y)$$

Для изображений с помощью интегрального преобразования Лапласа по времени запишем уравнение (2.1) в виде

$$pw_1C-R_0^{-2}x^{-1}\frac{\partial}{\partial x}\left(xD(v)\frac{\partial C}{\partial x}\right)+[v(x)-u]\frac{\partial C}{\partial y}=w_1\delta(y)+D(v)\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \tag{2.2}$$

Определим следующим образом центральные и начальные моменты:

$$m_k(p)=\int_{-\infty}^{\infty}y^kC\,dy,\qquad m_k=\int_{-\infty}^{\infty}y^kc\,dy,\qquad \mu_k(p)=2\int_0^1 m_k(p)\,x\,dx,$$

$$\mu_k=2\int_0^1 m_kx\,dx$$

Нулевой ($m=0$) центральный момент $\mu_0=1$, а первый ($m=1$) центральный момент, согласно (2.2), $\mu_1=0$.

Для нахождения второго центрального момента умножим уравнение (2.2) на $2y^2x$ и проинтегрируем по y и по x. Получим

$$w_1p\mu_2(p)=4\int_0^1 xC^{(0)}D(v)\,dx+4\int_0^1 x[v(x)-u]C^{(1)}\,dx$$

После преобразований из (2.2) получим

$$C^{(0)}=1/p,\qquad R_0^{-2}x^{-1}\frac{\partial}{\partial x}\left(xD(v)\frac{\partial C^{(1)}}{\partial x}\right)=-p^{-1}[v(x)-u]$$

Решение предыдущего уравнения имеет вид

$$C^{(1)}=R_0^2p^{-1}[G^\circ-G(x)],\qquad G^\circ=2\int_0^1 xG(x)\,dx$$

$$G(x)=\int G_0(x)\,[xD(v)]^{-1}\,dx,\qquad G_0(x)=\int x[v(x)-u]dx$$

Выражение для второго центрального момента с учетом предыдущих решений найдем в виде

$$\mu_2=2tw_1^{-1}D^*,\qquad D^*=2\int_0^1 xD(v)\,dx-2\varkappa^2u^2\int_0^1 xs(x)F(x)\,dx,$$

$$F(x)=\int F_0(x)\,[xD(v)]^{-1}\,dx \tag{2.3}$$

$$F_0(x)=\int xs(x)\,dx,\qquad v(x)=u[1+\varkappa s(x)]$$

$$\langle s\rangle=2\int_0^1 xs(x)\,dx$$

В частности, для параболического закона изменения линейной скорости потока по сечению колонки

$$s(x)=1-2x^2,\qquad \varkappa=(v_0-v^\circ)/(v_0+v^\circ) \tag{2.4}$$

величина продольной дисперсии с учетом (2.3) в случае $D\simeq D^\circ$ (при малых значениях критерия S) равна

$$D^*\simeq D^\circ(1+\chi^\circ),\qquad \chi^\circ=\frac{\varkappa^2}{48}\left(\frac{uR_0}{D^\circ}\right)^2 \tag{2.5}$$

а в случае $D\sim au$ (при больших значениях критерия S)

$$D^*\simeq D^\circ(1+\chi),\qquad \chi=\frac{1}{2}\left(\frac{R_0}{4\varkappa a}\right)^2[H(1+\varkappa)-H(1-\varkappa)] \tag{2.6}$$

$$H(y)=\frac{1}{3}y^3-\frac{1}{2}y^2+(\varkappa-1)\left[\frac{y^2}{2}\ln y-\frac{y^2}{4}-y\ln y+y\right]$$

Из полученных выше результатов следуют выводы. При малых значениях критерия S, когда $D(v)\simeq D^0$, выражение для продольной дисперсии (2.5) содержит слагаемое (величина χ^0), пропорциональное квадрату линейной скорости потока, называемое в литературе [1] «тейлоровская диффузия». При больших значениях критерия S, когда $D(v)\simeq au$, выражение для продольной дисперсии (2.6) не содержит слагаемого, пропорционального квадрату линейной скорости потока. Таким образом, для больших значений критерия «тейлоровская диффузия» при движении смеси в колонке, заполненной пористыми зернами, не имеет места.

Аналитические выражения (2.5), (2.6) позволяют вычислить величину продольной дисперсии для различных случаев (малых и больших значений критерия S) и различных значений параметра $\varkappa$, характеризующего неоднородность распределения линейной скорости потока по сечению цилиндрической колонки (адсорбера). Рассмотрим некоторые частные случаи. При движении смеси в пустой (не заполненной пористыми зернами) колонке, когда $v^0=0$, $\varkappa=1$, величина χ^0 (см. (2.5)) совпадает с величиной, полученной Тейлором [3]. В случае $D\sim au$ (большие значения критерия S) для параболического профиля скоростей (2.4) из (2.6) при $v^0=0$, $\varkappa=1$, $R_0=10a$ находим $\chi=2$. В этом случае радиальная неоднородность линейной скорости потока приводит к увеличению продольной дисперсии в 3 раза. При движении смеси в цилиндрической колонке, заполненной пористыми зернами, для малых значений чисел Рейнольдса $v^\circ=1{,}7\,v_0$ [1] согласно (2.4) имеем $\varkappa=0{,}26$. В этом случае при $R_0=10a$ из (2.5) найдем наибольшее (предельное) значение величины $\chi^0=0{,}14S^2$. Это выражение справедливо для малых значений критерия S. В частности, при $S\sim0{,}3$ имеем $\chi^0=0{,}013$, т. е. радиальная неоднородность распределения линейной скорости потока приводит к незначительному увеличению продольной дисперсии, которым можно пренебречь. Для больших чисел Рейнольдса $v^\circ\simeq1{,}2v_0$ [1] из (2.4) находим $\varkappa=-0{,}091$. В этом случае при $R_0=10a$ из (2.6) найдем предельное значение величины $\chi=0{,}017$, т. е. радиальная неоднородность распределения линейной скорости потока для больших значений критерия S приводит к незначительному (не более $\sim1{,}7\%$) увеличению величины продольной дисперсии.

Таким образом, из предыдущего анализа следует: 1) влияние радиальной неоднородности распределения линейной скорости потока на величину продольной дисперсии при движении адсорбируемой смеси в пористой цилиндрической колонке (с диаметром колонки от шести до десяти диаметров пористых зерен) незначительно (увеличение продольной дисперсии не превышает 1,7%); 2) при увеличении диаметра цилиндрической колонки (более десяти диаметров пористых зерен) влияние радиальной неоднородности линейной скорости потока быстро уменьшается и практически не проявляется; 3) для математического описания массообмена в цилиндрических колонках (адсорберах) можно использовать одномерную модель с эффективным значением коэффициента продольного перемешивания (продольной дисперсии).

3. Для приложений представляет интерес разработать метод решения обратной задачи — определение из экспериментальных выходных динамических кривых величин, характеризующих массообмен в адсорбере ($D(u)$, D_i, $\beta_0(u)$).

Динамические кривые, представляющие зависимость во времени усредненной по сечению колонки концентрации $\langle c(L,\ t)\rangle$, экспериментально измеряются на выходе адсорбера длиной L при подаче на вход ступенчатого или дельтообразного возмущения адсорбируемого вещества в потоке инертного носителя, двигающегося по адсорберу со скоростью u. Используя численные значения начального и центральных моментов μ_m ($m\geqslant2$), найденных из экспериментальных выходных динамических кривых, в принципе можно найти величины $D(u)$, D_i, $\beta_0(u)$.

Однако, ввиду того что точность расчета высших моментов μ_m ($m\geqslant3$) из экспериментальных выходных кривых быстро уменьшается с увеличением числа m, рационально из экспериментальных выходных динамических кривых находить только первый начальный и второй центральный моменты

$$\alpha_1^\circ=(\alpha_0^\circ)^{-1}\int\limits_0^\infty t\langle c(L,t)\rangle dt,\qquad \alpha_0^\circ=\int\limits_0^\infty \langle c(L,t)\rangle dt \tag{3.1}$$

$$\mu_2^\circ=(\alpha_0^\circ)^{-1}\int\limits_0^\infty (t-\alpha_1^\circ)^2\langle c(L,t)\rangle dt$$

Здесь $\langle c(L,\ t)\rangle$ — распределение концентраций на выходе из адсорбера длиной L.

Используя численные значения моментов α_1°, μ_2°, найденные из экспериментальных выходных динамических кривых, и аналитические выражения (1.10), (1.12), (3.1), можно определить величину D_i и зависимости $D(u)$, $\beta_0(u)$.

Рассмотрим последовательность определения величин D_i, $D(u)$, $\beta_0(u)$. В большинстве случаев при адсорбции из газовой фазы $k\gg1$. С учетом этого из (1.10), (1.12) запишем

$$\Phi(u)=w_1\mu_2^\circ(2\alpha_1^\circ)^{-1}=w_1D(u)/u+u(\tau_i+\tau_e) \tag{3.2}$$

Для больших значений линейной скорости потока $\tau_i\gg\tau_e$ [9], поэтому $D(u)/u\simeq\xi a=\mathrm{const}$. Используя серию экспериментов при больших значениях линейной скорости потока, можно найти линейную зависимость $\Phi(u)\simeq\xi aw_1+\tau_i u$, из которой определить величину τ_i, так как $d\Phi/du=\tau_i$. Экстраполируя экспериментальную линейную зависимость $\Phi(u)$, полученную для больших значений линейной скорости потока, на условную область малых значений линейной скорости потока, получим значение $\Phi(0)=\xi aw_1$, из которого определим численное значение коэффициента ξ. Используя серию экспериментов при малых значениях линейной скорости потока, согласно (3.2), с учетом предварительно найденных значений τ_i, ξ можно определить величину D° и зависимость $\tau_e(u)$, из которой с учетом (1.12) находится зависимость $\beta_0(u)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аэров М. Э., Тодес О. М.* Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л.: Химия, 1968. 510 с.
2. Кинетика и динамика физической адсорбции / Под ред. М. М. Дубинина. М.: Наука, 1973. 287 с.
3. *Taylor G.* Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly througth a tube // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1953. V. 219. № 1137. P. 186—203.
4. *Aris R.* On the despersion of a solute in a fluid flowing througth a tube // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1956. V. 235. № 1200. P. 67—77.
5. *Голубев В. С.* Гидродинамическая дисперсия и динамика сорбции в пористой среде с застойными зонами // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 5. С. 1161—1164.
6. *Turner G. A.* The flow-structure in packed beds // Chem. End. Sci. 1958. V. 7. № 3. P. 156—165.
7. *Кассаманян М. А., Кириллов В. А., Матрос Ю. Ш.* Перенос вещества в свободном объеме неподвижного зернистого слоя // Инж.-физ. журн. 1973. Т. 25. № 1. С. 36—41.
8. *Костанян А. Е., Пебалк В. Л.* Анализ моделей продольного перемешивания для аппаратов с застойными зонами // Теорет. основы хим. технологии. 1974. Т. 8. № 1. С. 127—131.
9. *Розен И. В., Филиппов К. К.* Определение коэффициента продольного перемешивания в недеформируемой пористой среде при наличии сорбции // Изв. АН СССР. МЖГ. 1972. № 4 С. 155—161.

Москва

Поступила в редакцию 12.II.1985