МЕХАНИКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 5 · 1989

УДК 532.546.2

ЖИБЕР А. В., ЦИРЕЛЬМАН Н. М.

ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ С НЕЛИНЕЙНОЙ ИЗОТЕРМОЙ СОРБЦИИ

Адсорбция и десорбция в пористых средах, через которые фильтруются жидкости и газы, содержащие ассоциированные с ними вещества, сопровождаются диффузией этих веществ и массообменом между жидкой (газовой) и твердой фазами. Описание равновесной и неравновесной динамики адсорбции-десорбции получено во многих работах для линейной и нелинейной зависимостей количества адсорбированного вещества от его концентрации в фильтрующемся потоке [1–7]. Учет нелинейности изотермы сорбции произведен в асимптотических (как правило, для малых или больших значений времени) и в приближенных решениях при целом ряде упрощающих предположений.

В данной работе получены аналитические решения задачи динамики адсорбции-десорбции с нелинейной изотермой сорбции для практически важных случаев выполнения на входе в пористую среду условия Данквертса и при задании концентрации адсорбата в подвижной фазе на поверхности пористой среды.

1. Рассмотрим задачу адсорбции-десорбции на временно́м промежутке произвольной длительности для нелинейного уравнения изотермы относительно концентрации адсорбата в неподвижной фазе c'' вида

$$c''=\frac{c'^2+c'(k_1-k)}{k-c'}$$

которое при $k_1=k$ справедливо для равновесных процессов бимолекулярной адсорбции и мономолекулярной десорбции [8]. Использование этого уравнения дает, в частности, следующую зависимость между концентрацией адсорбата в подвижной фазе $c'(x, t)$ и его суммарным значением в единице объема пористой среды $c(x, t)$:

$$c'=\frac{kc}{k_1+c}$$

При рассмотрении явления адсорбции-десорбции для слоев адсорбента конечной или полубесконечной толщины в направлении течения фильтрующейся среды вдоль оси x в общем случае следует задаваться граничными условиями третьего рода, т. е. принимать линейную связь между градиентом $\partial c'/\partial x$ и значением c' на входе в пористую среду (в точке $x=0$) при известных значениях коэффициента конвективной массоотдачи β к ограничивающей поверхности пористого тела и величины c' до входа в него (теоретически при $x\to-\infty$). Тогда соответствующая начально-краевая задача для исследуемого процесса такова

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2\varphi(c)}{\partial x^2}-v\frac{\partial\varphi(c)}{\partial x},\quad 0<x<\delta,\quad t>0 \tag{1.1}$$

$$c(x,0)=c_0(x),\ 0<x<\delta \tag{1.2}$$

$$D\frac{\partial\varphi(c)}{\partial x}-\beta\varphi(c)+f(t)=0,\quad x=0,\quad t>0 \tag{1.3}$$

$$\frac{\partial\varphi(c)}{\partial x}=\psi(t),\qquad x=\delta,\qquad t>0 \tag{1.4}$$

$$f(t)=\beta\varphi(c(-\infty,t)),\qquad \varphi(c)=\frac{kc}{k_1+c}$$

Здесь t — время; $c_0(x)$ — начальное распределение суммарной концентрации адсорбата в единице объема пористой среды; v — средняя скорость движения; D — коэффициент диффузии; δ — толщина плоского слоя ($\delta=a$ либо $\delta=+\infty$).

Отметим, что в большинстве работ на рассматриваемую тему принималось равномерное начальное распределение искомой функции ($c_0(x)=$ $=\mathrm{const}$), функция $\psi(t)$ полагалась равной нулю, а значение c' до входа в пористую среду полагалось постоянным во времени.

Построение решений задачи (1.1)—(1.4) основано на преобразовании

$$dy=\frac{(k_1+c)}{Dk}dx+\left[\frac{Dk}{(k_1+c)^2}\frac{\partial c}{\partial x}+\frac{vk}{(k_1+c)}\right]\frac{k_1}{Dk}dt$$

$$\frac{k}{k_1+c}=u(y,\tau)\exp\left(\frac{vx}{D}\right),\qquad \tau=\frac{k_1}{Dk}t \tag{1.5}$$

которое нелинейное уравнение (1.1) переводит в линейное уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial u}{\partial\tau}=\frac{\partial^2u}{\partial y^2}$$

Преобразования типа (1.5) использовались в [8] для получения точных решений уравнения (1.1), а также в ряде других работ [9—11].

2. Замена $T=k/(k_1+c)$, $t=k/k_1D\tau$, $x=D\xi$ приводит (1.1)—(1.4) к следующей краевой задаче с нелинейным уравнением процесса:

$$\frac{\partial T}{\partial\tau}=T^2\left(\frac{\partial^2T}{\partial\xi^2}-v\frac{\partial T}{\partial\xi}\right),\qquad 0<\xi<b,\qquad \tau>0 \tag{2.1}$$

$$T(\xi,\ 0)=T_0(\xi),\ 0<\xi<b \tag{2.2}$$

$$\frac{\partial T(0,\tau)}{\partial\xi}-\beta T(0,\tau)=F(\tau),\qquad \tau>0 \tag{2.3}$$

$$\frac{\partial T(b,\tau)}{\partial\xi}=\Phi(\tau),\qquad \tau>0 \tag{2.4}$$

$$b=\frac{\delta}{D},\qquad F(\tau)=f\left(D\frac{k\tau}{k_1}\right)-\beta\frac{k}{k_1}$$

$$\Phi(\tau)=-\frac{D}{k_1}\psi\left(D\frac{k\tau}{k_1}\right),\qquad T_0(\xi)=\frac{k}{k_1+c_0(D\xi)}$$

Рассмотрим вспомогательную по отношению к (2.1)—(2.4) задачу со свободными границами, имеющую вид

$$\frac{\partial u}{\partial\tau}=\frac{\partial^2u}{\partial y^2},\qquad y_1(\tau)<y<y_2(\tau),\qquad \tau>0 \tag{2.5}$$

$$u(y,\ 0)=u_0(y),\ y_1(0)<y<y_2(0) \tag{2.6}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y}+(v-\beta)u^2-F(\tau)u=0,\qquad y=y_1(\tau),\qquad \tau>0 \tag{2.7}$$

$$u\frac{dy_1(\tau)}{d\tau}+\frac{\partial u}{\partial y}=0,\qquad y=y_1(\tau),\qquad \tau>0,\qquad y_1(0)=0 \tag{2.8}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y}+\nu u^2\exp(\nu b)-\Phi(\tau)u=0, \qquad y=y_2(\tau), \qquad \tau>0 \tag{2.9}$$

$$u\frac{dy_2(\tau)}{d\tau}+\frac{\partial u}{\partial y}=0, \qquad y=y_2(\tau), \qquad \tau>0, \qquad y_2(0)=\int\limits_0^b T_0^{-1}(\xi)d\xi \tag{2.10}$$

$$u_0(y)=T_0(\xi(y))\exp(-\nu\xi(y)), \qquad y=\int\limits_0^{\xi}T_0^{-1}(\eta)d\eta$$

Здесь $\xi(y)$ — функция, обратная к y.

Пусть $u=u(y,\tau)$, $y_i=y_i(\tau)$, $i=1,2,$— решение задачи (2.5)—(2.10), причем $u(y,\tau)>0$ при $y_1(\tau)<y<y_2(\tau)$, $0<\tau<\tau_0$. Кроме того, предположим, что u и $\partial u/\partial y$ — непрерывные функции в замкнутой области $\Omega=\{(y,\tau)\,|\,y_1(\tau)\leqslant y\leqslant y_2(\tau),\ 0\leqslant\tau\leqslant\tau_0\}$. Тогда решение исходной задачи (2.1)—(2.4) имеет вид

$$T(\xi,\tau)=u(y,\tau)\exp(\nu\xi) \tag{2.11}$$

$$1-\exp(-\nu\xi(y,\tau))=\nu\int\limits_L u\,dy+\frac{\partial u}{\partial y}d\tau \tag{2.12}$$

Здесь L — кривая, лежащая в области Ω и соединяющая точки $O(0,0)$ и $M(y,\tau)$. Отметим, что интеграл в правой части (2.12) не зависит от пути интегрирования.

Действительно, учитывая преобразование (1.5), нетрудно проверить, что функция $T(\xi,\tau)$, определенная формулами (2.11), (2.12), является решением уравнения (2.1).

Далее, преобразование (2.12) кривую $y=y_1(\tau)$, $\tau>0$, плоскости y, τ отображает в прямую $\xi=0$ плоскости ξ, τ, а кривую $y=y_2(\tau)$ — в прямую $\xi=b$, так как из (2.12) получаем

$$1-\exp(-\nu\xi(y_1(\tau),\tau))=\nu\int\limits_0^{y_1(\tau)}\left[u(y_1(\eta),\eta)\frac{dy_1(\eta)}{d\eta}+\frac{\partial u(y_1(\eta),\eta)}{\partial y}\right]d\eta$$

Используя условие (2.8), из последнего соотношения имеем $\xi(y_1(\tau),\tau)=0$.

Положим $\xi(y,0)=\xi(y)$, тогда из (2.12) следует:

$$1-\exp(-\nu\xi(y))=\nu\int\limits_0^y u(y,0)dy$$

откуда, учитывая (2.11), имеем $d\xi/dy=T_0(\xi)$ и, следовательно,

$$y=\int\limits_0^{\xi}T_0^{-1}(\eta)d\eta \tag{2.13}$$

Из формулы (2.13) получим

$$y_2(0)=\int\limits_0^b T_0^{-1}(\eta)d\eta$$

Кроме того, полагая в (2.12) $y=y_2(\tau)$, будем иметь

$$1-\exp(-\nu\xi(y_2(\tau),\tau))=\nu\int\limits_0^{y_2(0)}u(\eta,0)d\eta+$$

$$+v\int_0^\tau \left[u(y_2(\eta),\eta)\,\frac{dy_2(\eta)}{d\eta}+\frac{\partial u(y_2(\eta),\eta)}{\partial y}\right] d\eta$$

откуда, учитывая условие (2.10), следует $\xi(y_2(\tau),\tau)=b$.

Начальное условие (2.2) при этом также выполняется, так как

$$u_0(y)=T_0(\xi(y))\exp(-v\xi(y))$$

и, наконец, используя (2.8), (2.9), убеждаемся в том, что выполняются и граничные условия (2.3), (2.4).

Можно показать, основываясь на результатах [13, 14], что решение вспомогательной задачи (2.5)–(2.10), как и однофазной задачи Стефана, сводится к исследованию интегральных уравнений типа Вольтерра второго рода. Такой переход упрощается введением потенциала $u=\partial w/\partial y$.

3. Задача (2.1)–(2.3) рассматривается при $b=+\infty$ с ограничением

$$\int_0^{+\infty} T_0^{-1}(\xi)\,d\xi=+\infty$$

которому не противоречат встречающиеся на практике начальные распределения (2.2).

Тогда нетрудно показать, что формулы (2.11), (2.12) определяют решение исходной задачи, где функции $u=u(y,\tau)$, $y=y(\tau)$ – решение краевой задачи со свободной границей

$$\frac{\partial u}{\partial \tau}=\frac{\partial^2 u}{\partial y^2},\qquad y>y(\tau),\qquad \tau>0 \tag{3.1}$$

$$u(y,0)=u_0(y),\quad 0<y<+\infty \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y}+(v-\beta)u^2-F(\tau)u=0,\qquad y=y(\tau),\qquad \tau>0 \tag{3.3}$$

$$u\frac{dy(\tau)}{d\tau}+\frac{\partial u}{\partial y}=0,\qquad y=y(\tau),\qquad \tau>0,\qquad y(0)=0 \tag{3.4}$$

В случае, когда коэффициент массоотдачи β совпадает со скоростью движения v подвижной фазы [12], решение задачи (3.1)–(3.4) строится с помощью метода тепловых потенциалов в виде [15]

$$u(y,\tau)=\frac{1}{2(\pi\tau)^{1/2}}\int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{(y-\xi)^2}{4\tau}\right)-\exp\left(-\frac{(y+\xi)^2}{4\tau}\right)\right]u_0(\xi)\,d\xi+$$

$$+\frac{1}{2\pi^{1/2}}\int_0^\tau (\tau-\eta)^{-1/2}\exp\left(-\frac{(y-y(\eta))^2}{4(\tau-\eta)}\right)\chi(\eta)\,d\eta$$

$$y(\tau)=-\int_0^\tau F(\eta)\,d\eta \tag{3.5}$$

Функция $u=u(y,\tau)$, определенная формулой (3.5), удовлетворяет уравнению (3.1) и начальному условию (3.2). Подставляя (3.5) в (3.3), получим, что функция $\chi(\tau)$ является решением интегрального уравнения Вольтерра второго рода

$$\frac{\partial h(y(\tau),\tau)}{\partial y}+\frac{1}{2}\chi(\tau)+\frac{1}{4\pi^{1/2}}\int_0^\tau \frac{y(\tau)-y(\eta)}{(\tau-\eta)^{3/2}}\times$$

$$\times\exp\left(-\frac{(y(\tau)-y(\eta))^2}{4(\tau-\eta)}\right)\chi(\eta)\,d\eta=F(\tau)\left[h(y(\tau),\tau)+\frac{1}{2\pi^{1/2}}\int_0^\tau(\tau-\eta)^{-1/2}\times\right.$$

$$\left.\times\exp\left(-\frac{(y(\tau)-y(\eta))^2}{4(\tau-\eta)}\right)\chi(\eta)\,d\eta\right] \qquad (3.6)$$

$$h(y,\tau)=\frac{1}{2(\pi\tau)^{1/2}}\int_0^\infty\left[\exp\left(-\frac{(y-\xi)^2}{4\tau}\right)-\exp\left(-\frac{(y+\xi)^2}{4\tau}\right)\right]u_0(\xi)\,d\xi$$

Решение уравнения (3.6) существует в силу общей теории, если кривая $y=y(\tau)$ определяется дифференцируемой функцией. Последнее выполняется при условии, что $F(\tau)$ – непрерывная функция.

Используя принцип максимума, можно показать, что если $u_0(y)>0$, $F(\tau)\leqslant 0$, то решение $u(y,\tau)>0$.

Итак, при перечисленных условиях решение исходной задачи (2.1)–(2.3) определяется формулами (2.11), (2.12), (3.5), (3.6).

Отметим, что уравнение (3.6) существенно упрощается, если концентрация адсорбата в подвижной фазе до входа в пористую среду неизменна во времени и равна $kk_1^{-1}(f(t)=\beta kk_1^{-1})$, так что граница рассматриваемой области оказывается неподвижной: $y(\tau)=0$. В этом случае имеем $F(\tau)=0$, $\chi(\tau)=-2\partial\eta(0,\tau)/\partial y$

$$u(y,\tau)=h(y,\tau)-\frac{1}{\pi^{1/2}}\int_0^\tau(\tau-\eta)^{-1/2}\exp\left(-\frac{y^2}{4(\tau-\eta)}\right)\frac{\partial h(0,\eta)}{\partial y}\,d\eta$$

4. Задачи адсорбции-десорбции чаще всего решают при известной концентрации адсорбата в подвижной фазе на поверхности пористой среды ($\beta=+\infty$). Этому соответствует задача (2.1)–(2.4), в которой граничное условие на входе таково

$$T(0,\tau)=kk_1^{-1},\quad \tau>0$$

Нетрудно показать, что при этом для $b=+\infty$ вспомогательная задача (3.1)–(3.4) переходит в следующую:

$$\frac{\partial u}{\partial\tau}=\frac{\partial^2 u}{\partial y^2},\quad y>y(\tau),\quad \tau>0 \qquad (4.1)$$

$$u(y,0)=u_0(y),\quad y>y(0) \qquad (4.2)$$

$$u(y(\tau),\tau=kk_1^{-1},\ \tau>0 \qquad (4.3)$$

$$\frac{dy(\tau)}{d\tau}+k_1k^{-1}\frac{\partial u}{\partial y}=0,\quad y=y(\tau),\quad \tau>0,\quad y(0)=0 \qquad (4.4)$$

Задача (4.1)–(4.4) является частным случаем классической проблемы Стефана (см., например, [13, 14]).

При $u_0(y)=u_0$ (u_0 – постоянная) задача (4.1)–(4.4) является автомодельной и ее решение имеет вид [15]

$$u(y,\tau)=u_0-\gamma kk_1^{-1}\left[\int_0^{\alpha(y,\tau)}\exp(-\xi^2)\,d\xi-\frac{1}{2}\pi^{1/2}\right]\exp\left(\frac{\gamma^2}{4}\right)$$

$$y(\tau)=\gamma\tau^{1/2},\quad \alpha(y,\tau)=\frac{y}{2\tau^{1/2}} \qquad (4.5)$$

Постоянная γ в (4.5) определяется из уравнения

$$\gamma\left[\int_0^{\gamma/2}\exp(-\xi^2)\,d\xi-\frac{1}{2}\pi^{1/2}\right]\exp\left(\frac{\gamma^2}{4}\right)=k_1k^{-1}u_0-1$$

всегда имеющего единственное решение.

Используя формулы (2.11), (2.12), (4.5), нетрудно показать, что решение исходной задачи для рассматриваемого случая таково

$$T(\xi,\tau)=\left[u_0+\gamma k k_1^{-1}\exp\left(\frac{\gamma^2}{4}\right)\int\limits_{\lambda(\xi,\tau)}^{\infty}\exp(-\xi^2)\,d\xi\right]\exp(v\xi),\qquad \lambda(\xi,\tau)=\frac{y(\xi,\tau)}{2\tau^{1/2}}$$

где функция $y(\xi,\tau)$ задается неявным образом уравнением

$$1-\exp(-v\xi)=vy\left[u_0+\frac{1}{2}\pi^{1/2}kk_1^{-1}\gamma\exp\left(\frac{\gamma^2}{4}\right)\right]-kk_1^{-1}\gamma v\left[\tau^{1/2}\exp(-\alpha^2(y,\tau))+\right.$$

$$\left.+y\int\limits_0^{\alpha(y,\tau)}\exp(-\xi^2)\,d\xi\right]\exp\left(\frac{\gamma^2}{4}\right)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Развитие исследований по теории фильтрации в СССР (1917–1967). М. Наука, 1969. 545 с.
2. *Рачинский В. В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 135 с.
3. Кинетика и динамика физической адсорбции // Тр. 3-й Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции/Под ред. М. М. Дубинина, Л. В. Радушкевича. М.: Наука, 1973. 286 с.
4. *Филиппов Л. К., Филиппова И. В.* Продольная дисперсия при движении адсорбируемой смеси в колонке, заполненной пористыми зернами // Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 4. С. 93–101.
5. *Золотарев П. П., Радушкевич Л. В.* Кинетика физической адсорбции газа или пара в изотермических и неизотермических условиях // Тр. 3-й Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 14–25.
6. *Радушкевич Л. В.* Связь теории динамики адсорбции с термодинамикой неравновесных процессов // Тр. 3-й Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 73–82.
7. *Золотарев И. П.* Динамика адсорбции и десорбции газа или пара в неподвижном слое зерен адсорбента для случаев нелинейных изотерм // Тр. 3-й Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 83–91.
8. *Rosen G.* Method for the exact solution of a nonlinear diffusion-convection equation // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 25. P. 1844–1847.
9. *Rosen G.* Nonlinear head conduction in solid H_2 // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 14. P. 2398–2399.
10. *Bluman G., Kumei S.* On the remarkable nonlinear diffusion equation // J. Math. Phys. 1980. V. 2. № 5. P. 1019–1023.
11. *Жибер А. В., Цирельман Н. М.* Точное решение задачи стефановского типа для твердого водорода // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 54. № 1. С. 144–145.
12. *Danckwerts P. V.* Continous flow systems. Distribution of residence-times // Chem. Eng. Sci. 1953. V. 2. № 1. P. 1–13.
13. *Фридман А.* Уравнения с частными производными параболического типа: Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 427 с.
14. *Рубинштейн Л. И.* Проблема Стефана. Рига: Звайгзне, 1967. 457 с.
15. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1966. 724 с.

Уфа

Поступила в редакцию
21.III.1988