

УДК 622.232

МЕТОД МОМЕНТОВ И ДИНАМИКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ

*д-р техн. наук, проф. С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ,
канд. физ.-мат. наук О.В. ГОЛУБЕВА, С.А. ОЛЬШАННИКОВ
(Полоцкий государственный университет)*

В работе развит теоретико-вероятностный подход к моделированию динамической сорбционной активности в области Генри при малых временах. Определена экспоненциальная асимптотика дифференциальной функции распределения координаты элементарного акта сорбции, являющейся существенно случайной величиной. Развит формализм определения поправок к ней, основанный на вычислении начальных моментов этой случайной величины и сведении соответствующих уравнений математической физики (учитывающих баланс связываемой примеси и кинетику сорбции) к бесконечно мерной системе линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов рекуррентных полиномов. Получено точное решение этой системы уравнений.

Задача динамики сорбции лежит в основе многих химических и природоохранных технологий, связанных с очисткой вредных выбросов, в частности с регенерацией атмосферы в индивидуальных и коллективных средствах защиты дыхания. Обычно для моделирования этого процесса используют уравнения математической физики. Так, в области Генри после формирования квазистационарного распределения концентрации доля проскочивших молекул примеси ω может быть найдена как решение интегро-дифференциального уравнения

$$-\omega'_\xi = e^{-\tau} \left(e^{-\xi} + \int_0^\tau e^\tau d_\tau \omega \right), \quad (1)$$

где ξ и τ – соответственно обезразмеренные координата и время, связанные с обычными переменными соотношениями:

$$\xi = \frac{x\beta}{v}; \quad \tau = \beta\gamma t, \quad (2)$$

в которых x – глубина проникновения в слой поглотителя; t – время; v – скорость фильтрации, а β и γ – феноменологические постоянные, характеризующие скорость сорбции и ее ресурс [1].

Решив (1), можно предсказать величину ω в любой момент времени в любом месте фильтра. Вместе с тем совершенно очевидно, что координата элементарного акта сорбции – величина случайная, и возможен теоретико-вероятностный подход (см., например [2]) к описанию этого явления. А упомянутый детерминизм лишь следствие закона больших чисел, так как пропускание сплошной среды через слой поглотителя можно рассматривать как параллельное осуществление огромного (сравнимого с числом Авогадро) количества опытов.

В рамках развиваемого подхода $1 - \omega(\xi, \tau)$ – вероятность поглощения молекулы слоем сорбента толщиной ξ , а

$$f(\xi, \tau) = \frac{\partial(1 - \omega(\xi, \tau))}{\partial \xi} = -\omega'_\xi(\xi, \tau) \quad (3)$$

есть дифференциальная функция распределения координаты элементарного акта сорбции.

При $\tau = 0$ из (1), (3) следует

$$f(\xi, 0) = e^{-\xi} = \omega(\xi, 0), \quad (4)$$

что легко интерпретируется. Ибо в начальный момент, когда поглотительный ресурс всех слоев одинаков, убыль примеси в данном слое пропорциональна его толщине и количеству дошедших до него частиц.

С помощью (1), не решая самого уравнения, можно найти начальные моменты произвольных порядков

$$\nu_n(\tau) = \int_0^\infty \xi^n f(\xi, \tau) d\xi. \quad (5)$$

Для этого с учетом (2) выполним в (5) интегрирование по частям:

$$U = \xi^n, \quad V = \int f(\xi, \tau) d\xi = -\omega(\xi, \tau),$$

$$v_n(\tau) = \lim_{\xi \rightarrow \infty} (-\xi^n \cdot \omega(\xi, \tau)) + n \cdot J_{n-1}(\tau), \quad (6)$$

где

$$J_k(\tau) = \int_0^\infty \xi^k \cdot \omega(\xi, \tau) d\xi. \quad (7)$$

Для вычисления несобственного интеграла $J_k(\tau)$, кроме вытекающего из общезначимого смысла соотношения (2), потребуется еще одна (учитывающая специфику модели) связь между $f(\xi, \tau)$ и $\omega(\xi, \tau)$. Подставив (2) в (1) и выполнив дифференцирование по τ , получим

$$\omega'_\tau(\xi, \tau) = f(\xi, \tau) + f'_\tau(\xi, \tau). \quad (8)$$

С учетом (8) скорость изменения $J_k(\tau)$ представим в виде

$$J'_k(\tau) = \int_0^\infty \xi^k \omega'_\tau(\xi, \tau) d\xi = \int_0^\infty \xi^k [f(\xi, \tau) + f'_\tau(\xi, \tau)] d\xi = v_k(\tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} v_k(\tau). \quad (9)$$

Подставив (4) в (7) и выполнив n -кратное интегрирование по частям, найдем начальное условие для уравнения (9):

$$J_k(0) = k!. \quad (10)$$

С помощью (9), (10) вычислим

$$J_k(\tau) = \int_0^\tau v_k(\tau) d\tau + v_k(\tau) - v_k(0) + k!, \quad (11)$$

т.е. несобственный интеграл в (7) сходится. Это значит, что $\omega(\xi, \tau)$ при больших ξ убывает быстрее, чем ξ^{-n} , и предел в (6) равен нулю. Таким образом, (см. (6), (11)) имеет место рекуррентное соотношение

$$\frac{1}{n} \cdot v_n(\tau) = \int_0^\tau v_{n-1}(\tau) d\tau + v_{n-1}(\tau) - v_{n-1}(0) + (n-1)!. \quad (12)$$

При $\tau = 0$ из него следует $v_n(0) = n!$, т.е. последние два слагаемых в (12) взаимно уничтожаются:

$$v_n(\tau) = n \cdot \left[v_{n-1}(\tau) + \int_0^\tau v_{n-1}(\tau) d\tau \right]. \quad (13)$$

Вместе с условием нормировки

$$v_0(\tau) = \int_0^\infty f(\xi, \tau) d\xi = 1 \quad (14)$$

соотношение (13) позволяет последовательно определить все $v_n(\tau)$ до любого номера:

$$v_1(\tau) = \tau + 1, \quad v_2(\tau) = \tau^2 + 4\tau + 2, \dots \quad (15)$$

Чтобы выявить общую закономерность, воспользуемся полученным в [3] семейством полиномов:

$$Q_n(\tau) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k C_n^l (-1)^{n-l}, \quad (n=1, 2, 3, \dots), \quad (16)$$

удовлетворяющих рекуррентному соотношению

$$Q_{n+1}(\tau) = -Q_n(\tau) + \int_0^\tau Q_n(\tau) d\tau, \quad (17)$$

где C_n^l – числа сочетаний.

Соотношения (13), (17) имеют сходную структуру, что позволяет установить связь полиномов (16) с начальными моментами:

$$Q_{n+1}(\tau) = \frac{1}{n!} v_n(-\tau)(-1)^{n+1}. \quad (18)$$

Подставив (16) в (18), получим зависимость от времени начальных моментов координаты элементарного акта сорбции:

$$v_n(\tau) = n! \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l; \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (19)$$

Из теории вероятностей известно, что знание всех моментов эквивалентно знанию закона распределения случайной величины. Опираясь на это обстоятельство, в [2] получено, что при $\tau \geq 18$ случайная величина ξ распределена по закону, близкому к нормальному. Установлена зависимость от времени его параметров и найдены поправки к $f(\xi, \tau)$, обусловленные асимметрией и эксцессом распределения.

Выполним аналогичное исследование при малых временах.

Согласно (15)

$$m(\tau) = v_1(\tau) = 1 + \tau, \quad \sigma^2(\tau) = v_2(\tau) - v_1^2(\tau) = 1 + 2\tau, \quad (20)$$

то есть при $\tau = 0$ математическое ожидание $m(\tau)$ и среднее квадратическое отклонение $\sigma(\tau)$, как это и должно быть, совпадают $m(0) = \sigma(0) = 1$. Именно таким свойством обладает экспоненциальное распределение (4).

Имея в виду асимптотику (4), плотность вероятности $f(\xi, \tau)$ при отличных от нуля временах будем искать в виде

$$f(\xi, \tau) = e^{-\xi} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} R_n(\xi) \right), \quad (21)$$

где $R_n(\xi)$ – неизвестные функции, подлежащие дальнейшему определению. Для этого воспользуемся (19) и определением начальных моментов (5). Подставив (21) и (19) в (5), получим

$$n! \sum_{k=0}^n (-1)^k \tau^k \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l = \int_0^{\infty} \xi^n e^{-\xi} \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} R_k(\xi) \right) d\xi. \quad (22)$$

Приняв во внимание, что

$$\int_0^{\infty} \xi^n e^{-\xi} d\xi = n!, \quad (23)$$

упростим (22)

$$n! \sum_{k=1}^n (-1)^k \tau^k \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \int_0^{\infty} \xi^n e^{-\xi} R_k(\xi) d\xi. \quad (24)$$

Пусть

$$R_k(\xi) = \sum_{l=0}^k R_{kl} \xi^l, \quad (25)$$

где R_{kl} – искомые коэффициенты.

Подставив (25) в (24), получим с учетом (23)

$$n! \sum_{k=1}^n (-1)^k \tau^k \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k R_{kl} (n+l)! \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (26)$$

Система (26) позволяет вычислить все R_{kl} для какого угодно k . Для этого нужно выписать любые $k+1$ уравнений, содержащих τ^k , и приравнять в них коэффициенты при τ^k . В результате получим определенную систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов k -го полинома. Решив ее, завершим определение $R_k(\xi)$.

Проиллюстрируем предлагаемый алгоритм примерами.

Пусть $k=1$, т.е. нам потребуется два уравнения (26), содержащие τ в первой степени, так как у $R_1(\xi)$ согласно (25) два неизвестных коэффициента.

Положим в (26) $n=1$ и $n=2$ и приравняем в полученных уравнениях коэффициенты при τ :

$$-\sum_{l=0}^1 C_2^l (-1)^l = 1 = \sum_{l=0}^1 R_{1l} (1+l)! = R_{10} + 2R_{11};$$

$$-2 \sum_{l=0}^1 C_3^l (-1)^l = 4 = \sum_{l=0}^1 R_{1l} (2+l)! = 2R_{10} + 6R_{11}.$$

Полученная система имеет единственное решение $R_{10} = -1$, $R_{11} = 1$.

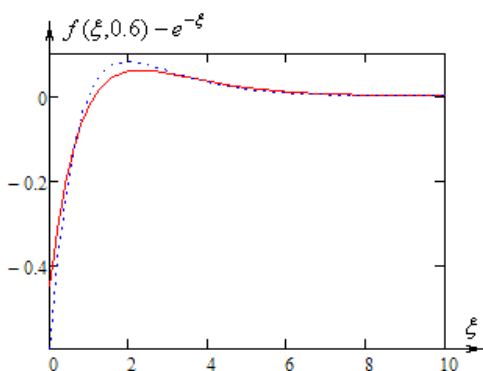
Рисунок 1 показывает, как при $\tau = 0,6$ поправка первого порядка аппроксимирует отличие между плотностью вероятности $f(\xi, \tau)$ и ее пределом (4). Остальные уравнения относительно коэффициентов $R_1(\xi)$,

получаемые из (26) при других n , являются линейно зависимыми, т.е. удовлетворяются тем же набором чисел. В частности, для $n=3$ из (26) следует

$$-6 \sum_{l=0}^3 C_4^l (-1)^l = 18 = \sum_{l=0}^3 R_{1l} (3+l)! = 6R_{10} + 24R_{11}$$

и легко видеть, что иллюстрируемое утверждение имеет место. Это значит, что k – старшая степень ξ в $R_k(\xi)$. Попытки формально добавить к правой части (25) слагаемые более высоких степеней приведут к тому, что коэффициенты при добавленных слагаемых окажутся равными нулю. Например, полагая, что

$$R_1(\xi) = \sum_{l=0}^2 R_{1l} \xi^l,$$



Отклонение плотности вероятности от экспоненциального закона (сплошная кривая) и вклад в него поправки первого порядка по τ (пунктир)

для определения коэффициентов R_{1l} вместо приведенной выше получим систему, дополненную третьим уравнением, отвечающим $n=3$:

$$1 = R_{10} + 2R_{11} + 6R_{12};$$

$$4 = 2R_{10} + 6R_{11} + 24R_{12};$$

$$18 = 6R_{10} + 24R_{11} + 120R_{12}.$$

Необходимый для вычисления R_{12} вспомогательный определитель имеет вид

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 6 & 4 \\ 6 & 24 & 18 \end{vmatrix}.$$

Умножив первый столбец на найденное выше значение $R_{10} = -1$ и прибавив результат ко второму, умноженному на $R_{11} = 1$, получим третий столбец, так как каждая из трех строк образована коэффициентами и свободными членами решенных выше уравнений. Таким образом, исходя из теоремы Крамера и свойств определителей $R_{12} = \Delta_2 / \Delta = 0$. Получим теперь $R_2(\xi)$. Так как у этого полинома три коэффициента, потребуются три уравнения (26), содержащие τ^2 . Поэтому положим последовательно $n=2$, $n=3$ и $n=4$ и приравняем в полученных уравнениях коэффициенты при τ^2 :

$$2 \sum_{l=0}^2 C_3^l (-1)^l = 2 = \sum_{l=0}^2 R_{2l} (2+l)! = 2R_{20} + 6R_{21} + 24R_{22};$$

$$6 \sum_{l=0}^2 C_4^l (-1)^l = 18 = \sum_{l=0}^2 R_{2l} (3+l)! = 6R_{20} + 24R_{21} + 120R_{22};$$

$$24 \sum_{l=0}^2 C_5^l (-1)^l = 144 = \sum_{l=0}^2 R_{2l} (4+l)! = 24R_{20} + 120R_{21} + 720R_{22}.$$

Решив полученную систему, найдем $R_{20} = 1$, $R_{21} = -2$, $R_{22} = 1/2$.

Аналогично (выписав уравнения с $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$ и $n = 6$, приравняв в них коэффициенты при τ^3 и решив полученную систему линейных алгебраических уравнений) найдем $R_{30} = -1$, $R_{31} = 3$, $R_{32} = -3/2$, $R_{33} = 1/6$.

Получим общую закономерность, частными проявлениями которой являются найденные коэффициенты. Для этого воспользуемся найденным в [1] выражением для приведенной концентрации

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\xi} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} P_n(\xi) \right), \quad (27)$$

в котором

$$P_n(\xi) = \sum_{l=0}^n P_{nl} \xi^l \quad (28)$$

есть полиномы, коэффициенты которых выражаются через числа сочетаний [4]

$$P_{nk} = \frac{1}{k!} \sum_{l=k}^n (-1)^{n-l} C_n^l. \quad (29)$$

Подставив (27) в (18), получим

$$f(\xi, \tau) = -\omega'_\xi(\xi, \tau) = e^{-\xi} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} P_n(\xi) \right) - e^{-\xi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} P'_n(\xi) = e^{-\xi} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} (P_n(\xi) - P'_n(\xi)) \right). \quad (30)$$

То есть согласно (21), (30)

$$R_n(\xi) = P_n(\xi) - P'_n(\xi), \quad (31)$$

что позволяет с помощью (25), (28), (29) найти R_{nk} . Для этого вначале вычислим $P'_n(\xi)$ и выделим в нем $P_n(\xi)$:

$$P'_n(\xi) = \sum_{k=1}^n \frac{\xi^{k-1}}{(k-1)!} \sum_{l=k}^n (-1)^{n-l} C_n^l = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\xi^k}{k!} \sum_{l=k+1}^n (-1)^{n-l} C_n^l = \sum_{l=1}^n (-1)^{n-l} C_n^l + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi^k}{k!} \sum_{l=k+1}^n (-1)^{n-l} C_n^l. \quad (32)$$

Преобразуем фигурирующие в (32) суммы

$$\sum_{l=k+1}^n (-1)^{n-l} C_n^l = \sum_{l=k}^n (-1)^{n-l} C_n^l - (-1)^{n-k} C_n^k, \quad (33)$$

$$\sum_{l=1}^n (-1)^{n-l} C_n^l = \sum_{l=0}^n (-1)^{n-l} C_n^l - (-1)^n C_n^0 = -(-1)^n, \quad (34)$$

где использовано известное свойство чисел сочетаний:

$$\sum_{l=0}^n (-1)^{n-l} C_n^l = \sum_{l=0}^n 1^l (-1)^{n-l} C_n^l = (1-1)^n = 0.$$

Подставим (33), (34) в (32)

$$P'_n(\xi) = -(-1)^n + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi^k}{k!} \sum_{l=k}^n (-1)^{n-l} C_n^l - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi^k}{k!} (-1)^{n-k} C_n^k \quad (35)$$

и с учетом (28), (29) преобразуем вторую сумму в (35)

$$\sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi^k}{k!} \sum_{l=k}^n (-1)^{n-l} C_n^l = \sum_{k=1}^n \frac{\xi^k}{k!} \sum_{l=k}^n (-1)^{n-l} C_n^l - \frac{\xi^n}{n!} \sum_{l=n}^n (-1)^{n-l} C_n^l = P_n(\xi) - \frac{\xi^n}{n!}. \quad (36)$$

Подставив (36) в (35), а результат в (31), получим

$$R_n(\xi) = (-1)^n + \frac{\xi^n}{n!} + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi^k}{k!} (-1)^{n-k} C_n^k = \sum_{k=0}^n \frac{\xi^k}{k!} (-1)^{n-k} C_n^k. \quad (37)$$

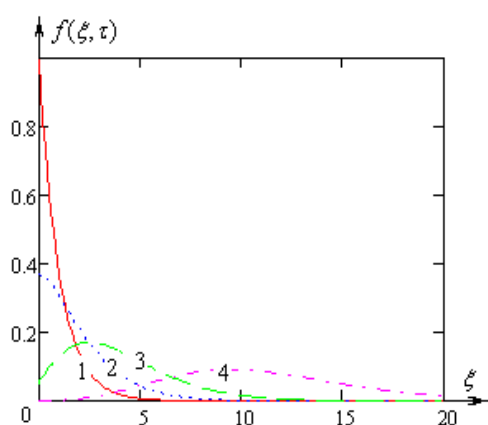


Рис. 2. Эволюция плотности вероятности координаты элементарного акта сорбции: 1 – $\tau = 0$; 2 – $\tau = 1$; 3 – $\tau = 3$; 4 – $\tau = 10$

Сравнив (37) с (25), запишем искомую общую закономерность

$$R_{kl} = (-1)^{k-l} C_k^l / l!, (l = 0, 1, \dots, k). \quad (38)$$

Можно убедиться непосредственно, что найденные ранее коэффициенты являются ее частными проявлениями.

Заметим, что в (38) укладывается и случай $k = 0$. Для него $R_{00} = 1$, что позволяет включить фигурирующую в (21) и отвечающую нулевому приближению единицу под знак суммы, поменяв в ней нижний предел суммирования на ноль.

$$f(\xi, \tau) = e^{-\xi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k \xi^l (-1)^{k-l} C_k^l / l! = e^{-\xi} \sum_{k=0}^{\infty} \tau^k \sum_{l=0}^k \frac{(-1)^{k-l} \xi^l}{(k-l)!(l!)^2}. \quad (39)$$

Двойной ряд (39) быстро сходится к $f(\xi, \tau)$ не только при малых временах, что позволяет проследить формирование гауссовой кривой (рис. 2) по мере исчерпания ресурса лобовых слоев сорбента.

Закключение. Теоретико-вероятностный подход к моделированию динамической сорбционной активности обобщен на случай малых времен. То, что в качестве асимптотического выражения для дифференциальной функции распределения координаты элементарного акта сорбции возник экспоненциальный закон, допускает следующую интерпретацию.

Экспоненциальный закон обеспечивает максимум энтропии на полубесконечном промежутке. В системе координат, связанной с работающим слоем сорбента, именно таковым и является фильтр в начале своей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пак, В.В. Об использовании ресурса шахтных респираторов с химически связанным кислородом / В.В. Пак, С.Г. Ехилевский // Изв. вузов. Горный журнал. – 1996. – № 1. – С. 66 – 71.
2. Ехилевский, С.Г. Вклад высших моментов случайной величины в асимптотику функции распределения / С.Г. Ехилевский, Д.В. Пяткин // Вестн. Полоц. гос. ун-та. – 2009. – № 3. – С. 100 – 108.
3. Ехилевский, С.Г. Рекуррентные полиномы в моделировании динамической сорбционной активности / С.Г. Ехилевский, В.В. Альховко // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия С. Фундаментальные науки. – 2005. – № 4. – С. 110 – 116.
4. Ехилевский, С.Г. Численный расчет концентрации CO_2 в регенеративном патроне шахтного респиратора. Ч. 2. Улучшение сходимости / С.Г. Ехилевский // Изв. Донецкого горного ин-та. – 1997. – № 1. – С. 81 – 87.

Поступила 05.02.2013

METHOD OF MOMENTS AND DYNAMICS OF SORPTION CAPACITY AT SHORT TIMES

S. EKHILEVSKIY, O. GOLUBEVA, S. OLSHANNIKOV

In the paper a probability-theoretic approach to modelling the dynamic sorption capacity of Henry for short times is developed. Exponential asymptotics of differential distribution function of coordinates of the elementary adsorption, which is essentially random is defined. The formalism of determination of corrections to it based on the calculation of the initial moments of the random variable and the reduction of the corresponding equations of mathematical physics (taking into account the balance of the linked impurities and sorption kinetics) to the infinite-dimensional system of linear algebraic equations for the recurrence coefficients of polynomials is developed. The accurate solution of this system is obtained.