

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ГАЗ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Попов В. В.

РФЯЦ – Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики
arkad@triton.vniief.ru

Широкое использование изотопов водорода в науке и технике в настоящее время и перспективы создания водородной и термоядерной энергетики делают актуальной задачу совершенствования существующих и создания новых способов эффективного разделения изотопов водорода. В настоящее время широко используемым методом разделения изотопов водорода в промышленных масштабах является метод низкотемпературной ректификации. При этом активно разрабатываются другие методы разделения изотопов водорода, в частности, перспективными считаются методы разделения изотопов водорода в системе газ-твердое тело. Использование математического моделирования позволяет лучше понять происходящие физико-химические процессы и определить их параметры.

Моделируемый объект

В качестве моделируемого объекта будем рассматривать установку для разделения изотопов водорода методом замещающей газовой хроматографии [1].

Основу установки составляет разделительная колонна, заполненная палладиевым сорбентом. Для математического моделирования интерес представляет только этап разделения изотопов. На этом этапе в разделительную колонну, предварительно заполненную гелием, подается смесь изотопов. После заполнения колонны разделяемой смесью на вход колонны подается чистый протий и начинается сбор газовых компонент в последовательно подключаемые газосборники. После эксперимента анализируется газовый состав смеси, собранной в газосборники.

Существующие классические теории и математические модели процессов

Примерно с середины 20 века в публикациях появляются работы различных авторов по экспериментальному разделению изотопов водорода методом замещающей газовой хроматографии в системе газ-твердое тело. Следующим этапом является появление и становление различных теорий, количественно и качественно описывающих протекающие процессы. К настоящему времени в литературе, в частности [2, 3], описываются следующие теории газовой хроматографии.

– Теория равновесной газовой хроматографии. Данная теория базируется на допущении мгновенности процесса адсорбции–десорбции в хроматографической колонне. Основная задача этой теории – установить зависимость между скоростью передвижения компонента по слою сорбента и его сорбируемостью.

– Теории неравновесной газовой хроматографии: теория теоретических тарелок; диффузионно-массообменная. Отличием теорий неравновесной газовой хроматографии от теории равновесной газовой хроматографии является учет процессов массообмена в разделительной колонне.

В диффузионно-массообменной теории для получения распределения концентрации в разделительной колонне используется уравнение диффузии при наличии сорбирующей среды:

$$\frac{D_{\text{эфф}}}{\Gamma_a} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1)$$

где $D_{\text{эфф}}$ – коэффициент эффективной диффузии в газе, $\text{см}^2/\text{с}$; Γ_a – коэффициент Генри, рассчитанный на единицу объема сорбента; c – концентрация газа, $\text{моль}/\text{см}^3$.

Аналитическое решение данного уравнения описывает распределение концентрации в слое сорбента в колонне:

$$c = c_{\text{max}} e^{-a(\Delta x_1/2)^2/4D_{\text{эфф}}L}. \quad (2)$$

Аналогичное уравнение получено и в теории теоретических тарелок. Анализ и сравнение уравнений для концентрации полученных в различных теориях позволяет выявить ряд закономерностей и написать некоторые выражения, в частности для высоты эквивалентной теоретической тарелки (уравнение Ван–Деемтера). Использование геометрических характеристик хроматограмм позволяет оценить параметры, входящие в уравнения. Теория теоретических тарелок Мартина и диффузионно-массообменная теория Ван–Деемтера приближенно учитывают влияние различных факторов на размывание хроматографических полос с помощью полуэмпирических и эмпирических коэффициентов.

Уравнения (1), (2) и аналогичные могут рассматриваться как простейшие математические модели процессов, происходящих в разделительных колоннах при разделении изотопов водорода методом замещающей газовой хроматографии. В настоящее время ввиду развития компьютерной техники и вычислительных методов математики появилась возможность более полно моделировать физико-химические процессы, происходящие в разделительной колонне.

Вариант диффузионно-массообменной модели

Для более полного описания физико-химических процессов, протекающих в разделительной колонне, воспользуемся подходом диффузионно-массообменной теории Ван–Деемтера.

При построении варианта диффузионно-массообменной модели будем учитывать:

- диффузию многокомпонентной газовой смеси в порах сорбента в разделительной колонне;
- процессы сорбции изотопов водорода на сорбенте и десорбции из сорбента.

При этом указанные физико-химические процессы должны моделировать реакцию изотопного обмена в сорбенте.

Для упрощения будем строить одномерную модель, где ось симметрии расположена вдоль разделительной колонны. Другим упрощением является отказ от моделирования всех элементов газовой схемы. В модели их наличие и работа заменяется граничными условиями, которые описывают условия на входе и выходе разделительной колонны.

Диффузия газа в порах сорбента имеет сложный характер, включающий в себя молекулярную диффузию, обусловленную тепловым движением молекул, вихревую диффузию, вызываемую переменностью локальных продольных скоростей, а также диффузию (бародиффузию), обусловленную градиентом давления внутри колонны. Вместо рассмотрения всех этих процессов с соответствующими коэффициентами диффузии будем рассматривать результирующий процесс диффузии газа в порах, происходящий преимущественно за счет бародиффузии. Этот результирующий процесс диффузии газа в порах будет описываться некоторым коэффициентом эффективной диффузии.

Для описания диффузии многокомпонентной газовой смеси в порах сорбента будем использовать следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \eta \frac{\partial c_{(D)}(x, t)}{\partial t} &= D_{(D)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(D)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right) - H_{(D)}(x, t), \\ \eta \frac{\partial c_{(H)}(x, t)}{\partial t} &= D_{(H)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(H)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right) - H_{(H)}(x, t), \\ \eta \frac{\partial c_{(He)}(x, t)}{\partial t} &= D_{(He)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(He)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $D_{(D)\text{эфф}}$, $D_{(H)\text{эфф}}$, $D_{(He)\text{эфф}}$ – коэффициенты эффективной диффузии дейтерия, протия и гелия, см²/с; $c_{(D)}(x, t)$, $c_{(H)}(x, t)$, $c_{(He)}(x, t)$ – концентрации дейтерия, протия и гелия в газовой фазе, моль/см³; $c_{\text{сумм}}(x, t) = c_{(D)}(x, t) + c_{(H)}(x, t) + c_{(He)}(x, t)$ – общая концентрация всех компонентов газовой смеси, моль/см³; η – пористость – отношение свободного объема колонны к полному объему; $H_{(D)}(x, t)$, $H_{(H)}(x, t)$ – величины, описывающие поглощение из газовой фазы в твердую (выделение из твердой фазы в газообразную) дейтерия и протия за счет процессов сорбции и десорбции, моль/(см³ · с).

Пористость в левой части этих уравнений перед производной по времени появляется ввиду того, что концентрация изменяется только в объеме пор. В правой части этих уравнений множители вида $c_{(D)}(x, t)/c_{\text{сумм}}(x, t)$ вычлняют ту часть общего потока, который соответствует данному компоненту. В модели мы пренебрегаем рассмотрением смешанных молекул, состоящих из атомов дейтерия и протия, считая, что соответствующие объемы дейтерия и протия переносятся независимо. Величины $H_{(D)}(x, t)$, $H_{(H)}(x, t)$ в правой части могут быть представлены в виде:

$$H_{(D)}(x, t) = \frac{\partial F_{(D)}(x, t)}{\partial t} \frac{\omega_{(D)\max}}{\mu_{(D)}} (1 - \eta) \rho_{\text{сорб}} \delta, \quad (4)$$

$$H_{(H)}(x, t) = \frac{\partial F_{(H)}(x, t)}{\partial t} \frac{\omega_{(H)\max}}{\mu_{(H)}} (1 - \eta) \rho_{\text{сорб}} \delta.$$

где $\omega_{(H)\max}$, $\omega_{(D)\max}$ – максимальная массовая доля протия и дейтерия в гидриде; $\mu_{(H)}$, $\mu_{(D)}$ – молярные массы протия и дейтерия, г/моль; $\rho_{\text{сорб}}$ – плотность палладиевого сорбента, г/см³; δ – содержание палладия в сорбенте, доли; $F_{(D)}(x, t)$, $F_{(H)}(x, t)$ – степень насыщения дейтерия и протия. Изменения степеней насыщения сорбента в выражениях (4) могут быть выражены следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{(D)}(x, t)}{\partial t} = & (1 - F_{(D)}(x, t) - F_{(H)}(x, t)) B_{\text{сорб}(D)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{сорб}(D)}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_{(D)}(x, t)}{P_{\text{равн}(D)}}\right) - \\ & - F_{(D)}^2(x, t) B_{\text{десорб}(D)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{десорб}(D)}}{RT}\right) \left(\frac{P_{(D)}(x, t)}{P_{\text{равн}(D)}}\right)^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{(H)}(x, t)}{\partial t} = & (1 - F_{(D)}(x, t) - F_{(H)}(x, t)) B_{\text{сорб}(H)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{сорб}(H)}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_{(H)}(x, t)}{P_{\text{равн}(H)}}\right) - \\ & - F_{(H)}^2(x, t) B_{\text{десорб}(H)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{десорб}(H)}}{RT}\right) \left(\frac{P_{(H)}(x, t)}{P_{\text{равн}(H)}}\right)^{-1}, \end{aligned}$$

где $B_{\text{сорб}(D)}$, $B_{\text{сорб}(H)}$ – предэкспоненциальные множители для сорбции, с⁻¹; $E_{a, \text{сорб}(D)}$, $E_{a, \text{сорб}(H)}$ – энергии активации сорбции для дейтерия и протия, Дж/моль; $P_{(D)}(x, t)$, $P_{(H)}(x, t)$, $P_{\text{равн}(D)}$, $P_{\text{равн}(H)}$ – парциальные и равновесные давления для D_2 , H_2 , бар; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура разделительной колонны, К; $B_{\text{десорб}(D)}$, $B_{\text{десорб}(H)}$ – предэкспоненциальные множители для десорбции, с⁻¹; $E_{a, \text{десорб}(D)}$, $E_{a, \text{десорб}(H)}$ – энергии активации десорбции для D_2 , H_2 , Дж/моль.

В каждом уравнении (5) первый член в правой части отвечает за процесс сорбции, а второй и третий за процесс десорбции. Аналогичные уравнения достаточно распространены, например [4].

Рассмотрим более детально первый член в правой части уравнения для дейтерия (5), отвечающий за сорбцию. Предэкспоненциальный множитель и экспонента определяют скорость поглощения газа на сорбенте, первый сомножитель позволяет учесть существующую степень насыщения сорбента, а последний сомножитель задает зависимость скорости от отношения давления над палладием к равновесному давлению для гидрида с участием соответствующего изотопа.

Теперь рассмотрим детально второй член в правой части уравнения для дейтерия (5), отвечающий за десорбцию. Предэкспоненциальный множитель и экспонента определяют скорость выделения газа из сорбента, первый сомножитель позволяет учесть существующую степень насыщения сорбента различными изотопами. Считается, что при небольших давлениях десорбционный поток пропорционален квадрату концентрации водорода в сорбенте, что соответствует процессу ассоциации атомов водорода в молекулы на поверхности сорбента. Поскольку концентрацию изотопов в сорбенте можно выразить через степени насыщения, то присутствует квадрат степени насыщения. Считается, что смешанные молекулы, состоящие из атомов дейтерия и протия, при десорбции почти не образуются [5]. Последний сомножитель задает зависимость скорости от отношения давления над палладием к равновесному давлению для гидрида. Отметим, что в общем случае последний сомножитель может быть некоторой функцией от отношения давлений, в нашем случае выбор был сделан эмпирически из соображения учесть то, что если давление над гидридом ниже равновесного, то он начинает распадаться и скорость распада тем выше, чем, ниже давление над гидридом. Последующая обработка экспериментальных данных подтвердила такой эмпирический выбор. Также следует отметить, что в общем случае при одинаковом содержании газа в сорбенте равновесные давления в процессах гидрирования и дегидрирования не совпадают. Ввиду того, что равновесные давления для гидрида палладия при рабочих температурах установки 20–50 °С крайне малы, равенство этих давлений в модели несущественно влияет на точность, поскольку используется отношение достаточно высокого парциального давления к равновесному.

Равновесное давление протия определим из уравнения Вант–Гоффа:

$$\ln(P_{\text{равн}(H)}) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

где ΔH – молярная энтальпия для протия, равная 41,03 кДж/моль [6]; ΔS – молярная энтропия для протия, равная 97,55 Дж/моль [6].

Равновесное давление для дейтерия можно определить из экспериментальных данных или, зная равновесное давление для протия и коэффициент разделения α для данной температуры, из выражения [6]

$$\alpha = \sqrt{P_{\text{равн}(D)}/P_{\text{равн}(H)}}.$$

Данные по коэффициенту разделения изотопов водорода на палладию, измеренные в области β -фазы, можно найти в [6]. Для температуры 20–50 °C значение коэффициента разделения изотопов равно $\alpha \approx 2,35$.

В условиях работы установки (давление газовой смеси до 3–5 бар, температура 20–50 °C) можно считать газы идеальными, тогда связь концентрации и давления в используемых единицах, можно выразить:

$$P_{(D)}(x, t) = 10c_{(D)}(x, t)RT, \quad P_{(H)}(x, t) = 10c_{(H)}(x, t)RT.$$

Таким образом, основу модели процесса разделения изотопов газохроматографическим методом, основанной на диффузионно-массообменной теории (далее диффузионно-массообменная модель), составляют уравнения (3)–(5) в области $x \in (0, L)$, $t \in (0, t^{\max}]$. (t^{\max} – время окончания эксперимента или этапа эксперимента).

Систему уравнений необходимо дополнить начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} \eta \frac{\partial c_{(D)}(x, t)}{\partial t} \Big|_{x=0} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(D)ВХ}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(D)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(D)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right), \\ \eta \frac{\partial c_{(H)}(x, t)}{\partial t} \Big|_{x=0} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(H)ВХ}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(H)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(H)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right), \\ \eta \frac{\partial c_{(He)}(x, t)}{\partial t} \Big|_{x=0} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(He)ВХ}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(He)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(He)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right); \\ c_{(D)}(x, 0) &= c_{(D)}^{\text{нач}}(x), \quad c_{(H)}(x, 0) = c_{(H)}^{\text{нач}}(x), \quad c_{(He)}(x, 0) = c_{(He)}^{\text{нач}}(x), \end{aligned} \quad (6)$$

$$F_{(D)}(x, 0) = F_{(D)}^{\text{нач}}(x), \quad F_{(H)}(x, 0) = F_{(H)}^{\text{нач}}(x);$$

$$\begin{aligned} V_{\Gamma} c_{(D)}(L, t) &= V_{\Gamma} c_{(D)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(D)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(D)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} d\tau, \\ V_{\Gamma} c_{(H)}(L, t) &= V_{\Gamma} c_{(H)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(H)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(H)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} d\tau, \\ V_{\Gamma} c_{(He)}(L, t) &= V_{\Gamma} c_{(He)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(He)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(He)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} d\tau, \end{aligned} \quad (8)$$

где $c_{(D)}^{\text{нач}}(x)$, $c_{(H)}^{\text{нач}}(x)$, $c_{(He)}^{\text{нач}}(x)$ – начальные распределения молярной концентрации изотопов водорода и гелия в колонне, моль/см³; $F_{(D)}^{\text{нач}}(x)$, $F_{(H)}^{\text{нач}}(x)$ – начальные степени насыщения гидрида изотопами водорода; V_{Γ} – объем газосборника с коммуникациями, см³.

Уравнения (6) описывают граничные условия на входе разделительной колонны и написаны по типу диффузионных уравнений, с той лишь разницей, что в них учитываются потоки изотопов водорода и гелия из внешней емкости внутрь разделительной колонны. В этих уравнениях также может присутствовать член, отвечающий за сорбцию и десорбцию изотопов водорода на сорбенте.

Уравнения (7) являются начальными условиями, которые описывают начальные концентрации газов в колонне и начальные степени насыщения сорбента изотопами водорода.

Уравнения (8) описывают в интегральном виде накопление газов в присоединенном газосборнике и связь с концентрациями на выходе колонны. Здесь использовано допущение о незначительности газовых коммуникаций, ведущих от разделительной колонны к газосборнику, а также допущение о мгновенности перемешивания газов в газосборнике. В действительности газовые коммуникации имеют некоторую длину и малый диаметр, поэтому многокомпонентная смесь газов течет до газосборника слабо, перемешиваясь. Более адекватно было бы моделировать течение многокомпонентной газовой смеси по газовым коммуникациям до газосборника, используя для этого некоторую газодинамическую модель течения вязкого сжимаемого газа [7, 8]. В частности, учитывая длину и малый диаметр газовых коммуникаций, можно использовать односкоростную газодинамическую модель [8].

Численная реализация диффузионно-массообменной модели

Для решения системы уравнений (3)–(5) с граничными и начальными условиями (6)–(8) необходимо перейти к дискретной модели. Построим неявную разностную схему [9, 10]. Для начала произведем дискретизацию расчетной области. Разобьем длину колонны на N частей, а все время процесса на M частей (рис. 1). Таким образом, имеем некоторую сетку и далее будем искать значения искомым функций в узлах этой сетки, где $i = 1 \dots N$ индекс по пространству, а $j = 1 \dots M - 1$ индекс по времени. Для построения неявной разностной схемы воспользуемся четырехточечным шаблоном, который представлен на рис. 2. На $i + 1$ – шаге по длине и $j + 1$ – шаге по времени для функции $c(x, t)$ неизвестными будут величины c_i^{j+1} , c_{i+1}^{j+1} , c_{i+2}^{j+1} .

Производная по времени может быть аппроксимирована следующим образом: $\partial c / \partial t \approx c_{i+1}^{j+1} - c_{i+1}^j / \Delta t$, а производная по пространству:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{c_i^{j+1} - c_{i+1}^{j+1}}{\Delta x} - \frac{c_{i+1}^{j+1} - c_{i+2}^{j+1}}{\Delta x} \right] = \frac{c_i^{j+1} - 2c_{i+1}^{j+1} + c_{i+2}^{j+1}}{\Delta x^2},$$

где Δt – величина шага по времени, Δx – величина шага по длине колонны и $i = 1 \dots N-2, j = 1 \dots M-1$.

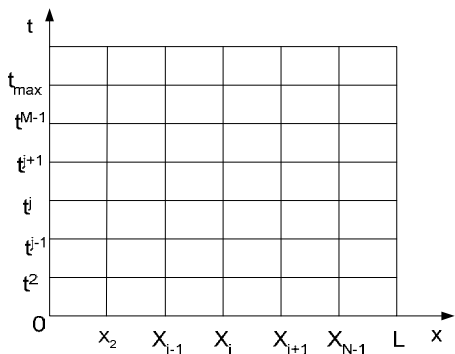


Рис. 1. Дискретизация расчетной области

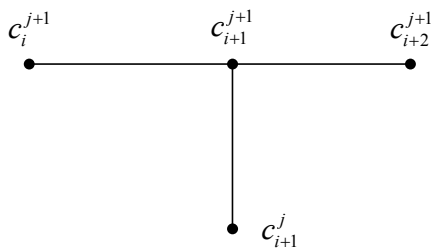


Рис. 2. Четырехточечный шаблон для разностной схемы

Выпишем дискретные аналоги для уравнений диффузии (3) на $j+1$ шаге по времени и $i+1$ шаге по длине колонны:

$$\begin{aligned} \eta \frac{c_{(D)i+1}^{j+1} - c_{(D)i+1}^j}{\Delta t} &= \frac{c_{(D)i}^j}{c_{(D)i}^j + c_{(H)i}^j + c_{(He)i}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)i}^{j+1} + c_{(H)i}^{j+1} + c_{(He)i}^{j+1} - c_{(D)i+1}^{j+1} - c_{(H)i+1}^{j+1} - c_{(He)i+1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \\ &- \frac{c_{(D)i+1}^j}{c_{(D)i+1}^j + c_{(H)i+1}^j + c_{(He)i+1}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)i+1}^{j+1} + c_{(H)i+1}^{j+1} + c_{(He)i+1}^{j+1} - c_{(D)i+2}^{j+1} - c_{(H)i+2}^{j+1} - c_{(He)i+2}^{j+1}}{\Delta x^2} + H_{(D)i}^{j+1}; \\ \eta \frac{c_{(H)i+1}^{j+1} - c_{(H)i+1}^j}{\Delta t} &= \frac{c_{(H)i}^j}{c_{(D)i}^j + c_{(H)i}^j + c_{(He)i}^j} D_{(H)} \frac{c_{(D)i}^{j+1} + c_{(H)i}^{j+1} + c_{(He)i}^{j+1} - c_{(D)i+1}^{j+1} - c_{(H)i+1}^{j+1} - c_{(He)i+1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \\ &- \frac{c_{(H)i+1}^j}{c_{(D)i+1}^j + c_{(H)i+1}^j + c_{(He)i+1}^j} D_{(H)} \frac{c_{(D)i+1}^{j+1} + c_{(H)i+1}^{j+1} + c_{(He)i+1}^{j+1} - c_{(D)i+2}^{j+1} - c_{(H)i+2}^{j+1} - c_{(He)i+2}^{j+1}}{\Delta x^2} + H_{(H)i}^{j+1}; \\ \eta \frac{c_{(He)i+1}^{j+1} - c_{(He)i+1}^j}{\Delta t} &= \frac{c_{(He)i}^j}{c_{(D)i}^j + c_{(H)i}^j + c_{(He)i}^j} D_{(He)} \frac{c_{(D)i}^{j+1} + c_{(H)i}^{j+1} + c_{(He)i}^{j+1} - c_{(D)i+1}^{j+1} - c_{(H)i+1}^{j+1} - c_{(He)i+1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \\ &- \frac{c_{(He)i+1}^j}{c_{(D)i+1}^j + c_{(H)i+1}^j + c_{(He)i+1}^j} D_{(He)} \frac{c_{(D)i+1}^{j+1} + c_{(H)i+1}^{j+1} + c_{(He)i+1}^{j+1} - c_{(D)i+2}^{j+1} - c_{(H)i+2}^{j+1} - c_{(He)i+2}^{j+1}}{\Delta x^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Запишем дискретные аналоги для граничных условий (6), (8) для всех компонент газовой смеси:

$$\eta \frac{c_{(D)1}^{j+1} - c_{(D)1}^j}{\Delta t} = \frac{a_{(D)ex}}{\eta SV_A \Delta x} - \frac{c_{(D)1}^j}{c_{(D)1}^j + c_{(H)1}^j + c_{(He)1}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)1}^{j+1} + c_{(H)1}^{j+1} + c_{(He)1}^{j+1} - c_{(D)2}^{j+1} - c_{(H)2}^{j+1} - c_{(He)2}^{j+1}}{\Delta x^2};$$

$$\eta \frac{c_{(H)1}^{j+1} - c_{(H)1}^j}{\Delta t} = \frac{a_{(H)ex}}{\eta SV_A \Delta x} - \frac{c_{(H)1}^j}{c_{(D)1}^j + c_{(H)1}^j + c_{(He)1}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)1}^{j+1} + c_{(H)1}^{j+1} + c_{(He)1}^{j+1} - c_{(D)2}^{j+1} - c_{(H)2}^{j+1} - c_{(He)2}^{j+1}}{\Delta x^2};$$

$$\eta \frac{c_{(He)1}^{j+1} - c_{(He)1}^j}{\Delta t} = \frac{a_{(He)ex}}{\eta SV_A \Delta x} - \frac{c_{(He)1}^j}{c_{(D)1}^j + c_{(H)1}^j + c_{(He)1}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)1}^{j+1} + c_{(H)1}^{j+1} + c_{(He)1}^{j+1} - c_{(D)2}^{j+1} - c_{(H)2}^{j+1} - c_{(He)2}^{j+1}}{\Delta x^2};$$

$$V_{\Gamma} c_{(D)N}^{j+1} = V_{\Gamma} c_{(D)N}^0 + I_{(D)}^j + \frac{S\eta D_{(D)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(D)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$V_{\Gamma} c_{(H)N}^{j+1} = V_{\Gamma} c_{(H)N}^0 + I_{(H)}^j + \frac{S\eta D_{(H)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(H)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$V_{\Gamma} c_{(He)N}^{j+1} = V_{\Gamma} c_{(He)N}^0 + I_{(He)}^j + \frac{S\eta D_{(He)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(He)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right); \tag{10}$$

$$I_{(D)}^{j+1} = I_{(D)}^j + \frac{S\eta D_{(D)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(D)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$I_{(H)}^{j+1} = I_{(H)}^j + \frac{S\eta D_{(H)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(H)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$I_{(He)}^{j+1} = I_{(He)}^j + \frac{S\eta D_{(He)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(He)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$I_{(H)}^1 = 0; \quad I_{(D)}^1 = 0; \quad I_{(He)}^1 = 0.$$

Интегралы в граничных условиях на выходе колонны вычисляются рекурсивно по методу трапеций [10].

Таким образом, уравнения вида (9), (10), выписанные для всех узлов на выбранном слое по времени, образуют систему из $3N$ уравнений с $3N$ неизвестными $c_{(D)i+1}^{j+1}$, $c_{(H)i+1}^{j+1}$, $c_{(He)i+1}^{j+1}$, $i=1\dots N-1$. В этих уравнениях, собрав все члены с неизвестными величинами $c_{(D)i+1}^{j+1}$, $c_{(H)i+1}^{j+1}$, $c_{(He)i+1}^{j+1}$, $i=1\dots N-1$ в левую часть и перенеся все известные величины в правую часть, можно получить систему линейных алгебраических уравнений. Решение этой системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) позволяет найти значения искоемых функций концентраций газов во всех узлах на текущем слое по времени. Отметим, что в уравнениях (9) и (10) множители вида $c_{(D)i}^j / (c_{(D)i}^j + c_{(H)i}^j + c_{(He)i}^j)$ используют концентрации на предыдущем слое, хотя правильнее было бы использовать искоемые концентрации на текущем слое, но в этом случае система уравнений для отыскания неизвестных $c_{(D)i+1}^{j+1}$, $c_{(H)i+1}^{j+1}$, $c_{(He)i+1}^{j+1}$, $i=1\dots N-1$ окажется нелинейной и ее решение будет затруднительно. Такая линейаризация допустима при небольших шагах по времени. Формально для таких систем можно использовать метод Ньютона [7]. Также отметим, что в полученной СЛАУ имеются пока неопределенные величины, описывающие массообмен с сорбентом. Для их определения составим систему уравнений, описывающую массообмен между газовой фазой и сорбентом.

Перепишем выражения (4), (5) и УРС в дискретной форме на $i+1$ шаге по длине колонны и $j+1$ шаге по времени:

$$H_{(D)i+1}^{j+1} = \frac{(F_{(D)i+1}^{j+1} - F_{(D)i+1}^j) \omega_{\max}}{\Delta t \mu} (1-\eta) \rho_{Pd} \delta,$$

$$H_{(H)i+1}^{j+1} = \frac{(F_{(H)i+1}^{j+1} - F_{(H)i+1}^j) \omega_{\max}}{\Delta t \mu} (1-\eta) \rho_{Pd} \delta,$$

$$\begin{aligned} \frac{(F_{(H)i+1}^{j+1} - F_{(H)i+1}^j)}{\Delta t} &= (1 - F_{(D)i+1}^j - F_{(H)i+1}^j) B_{\text{сорб}(H)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{сорб}(H)}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_{(H)i+1}^j}{P_{\text{равн}(H)}}\right) - \\ &- F_{(H)i+1}^j (F_{(D)i+1}^j + F_{(H)i+1}^j) B_{\text{десорб}(H)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{десорб}(H)}}{RT}\right) \left(\frac{P_{(H)i+1}^j}{P_{\text{равн}(H)}}\right)^{-1}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{(F_{(D)i+1}^{j+1} - F_{(D)i+1}^j)}{\Delta t} &= (1 - F_{(D)i+1}^j - F_{(H)i+1}^j) B_{\text{сорб}(D)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{сорб}(D)}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_{(D)i+1}^j}{P_{\text{равн}(D)}}\right) - \\ &- F_{(D)i+1}^j (F_{(D)i+1}^j + F_{(H)i+1}^j) B_{\text{десорб}(D)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{десорб}(D)}}{RT}\right) \left(\frac{P_{(D)i+1}^j}{P_{\text{равн}(D)}}\right)^{-1}, \end{aligned}$$

$$P_{(D)i+1}^j = 10c_{(D)i}^j RT, \quad P_{(H)i+1}^j = 10c_{(H)i}^j RT.$$

Система исходных уравнений (5) является жесткой системой (малое изменение аргументов в правой части может давать большое значение для производной в левой части), поэтому для решения дискретного аналога в виде системы уравнений (11) требуется использовать специальные методы. Решение этой системы реализуем методом, приведенным в [11].

Суть метода заключается в следующем: имеется система уравнений вида (здесь рассматриваются векторные величины)

$$\frac{dq}{dt} = U(t)q + g(t), \quad (12)$$

с начальными условиями $q(t_0) = q_0$. Для дискретного аналога системы справедливо: $U_n = \text{const}$ для $t_n \leq t \leq t_n + \Delta t$, $\|U(t) - U_n\| \leq \varepsilon_n$ (n – текущий шаг по t); $g(t)$ хорошо аппроксимируется степенным полиномом на участке $[t_n, t_n + \Delta t]$

$$g(t_n + \tau) = \sum_{i=0}^v M_i(t_n, \Delta t) \frac{\tau^i}{i!} + r_v(g(t_n), \tau, \Delta t).$$

Тогда решение системы уравнений (12) можно искать из следующего матричного уравнения:

$$(E - \alpha U_n \Delta t)^2 q_{n+1} = (E - (2\alpha - 1)\Delta t U_n) q_n + \Delta t (E - \alpha^2 U_n \Delta t) M_n(t_n, \Delta t),$$

где E – единичная матрица, а $\alpha \sim 1/3$ и определяется из условия:

$$\max_{t \in [0, \infty]} \left| \exp\{-t\} - \frac{1 + (2\alpha - 1)t}{1 + 2\alpha t + \alpha^2 t^2} \right| \rightarrow \min_{\alpha}.$$

Приведение системы уравнений (11) к виду (12) тривиально. В итоге имеем систему вида ($j = 1 \dots M$):

$$\frac{F^{j+1} - F^j}{\Delta t} = U^j (F^j) F^j + G^{j+1}.$$

Алгоритм вычислений модели, состоящей из уравнений (9)–(11), сводится к расчету в цикле по временным слоям следующих величин на каждом шаге:

- парциальных давлений (11);
- степеней насыщения (11);
- величин сорбции (11);
- концентраций изотопов и гелия в газовой фазе с использованием СЛАУ из уравнений вида (9), (10).

Отметим, что исследование построенной разностной схемы на сходимость, устойчивость, порядок аппроксимации сложен, в частности из-за нелинейности, возникающей ввиду использования множителей вида $c_{(D)}(x,t)/c_{\text{сумм}}(x,t)$ в уравнениях диффузии (9), поэтому в данной лекции не приводится. Достоверность полученного решения при расчетах контролировалась посредством сохранения массы вещества в системе, сходимости к некоторому устойчивому решению при уменьшении величины шагов по времени и пространству и соответствия физическому смыслу.

Некоторые результаты расчетов

Диффузионно-массообменная модель реализована в среде Delphi 7.0. Программа позволяет рассчитать концентрационные профили компонентов газовой смеси вдоль разделительной колонны по времени, профили степеней насыщения сорбента изотопами водорода вдоль разделительной колонны по времени, а также значения по времени потоков каждого газа на выходе из разделительной колонны.

При расчете варьировались некоторые коэффициенты модели с целью получения совпадения расчетных данных и экспериментальных данных по объемам газов в газосборниках. При удовлетворительном совпадении результатов можно считать, что модель и использованные параметры качественно и количественно описывают процессы в разделительной колонне. Концентрационные профили и профили степеней насыщения в различные моменты времени позволяют глубже понять происходящие процессы и в дальнейшем оптимизировать режимы работы экспериментального стенда.

Значения коэффициентов эффективной диффузии были определены оценочно из экспериментальных данных. Предэкспоненциальные множители, входящие в уравнения (5), были подобраны в процессе вычислений при сравнении результатов с экспериментальными данными. Остальные величины были найдены в литературе [6, 12, 13].

На рис. 3 для одного из экспериментов изображены распределения дейтерия (в процентах от общего объема) по соответствующим газосборникам, полученные в расчетах по диффузионно-массообменной модели и из эксперимента. Распределение, полученное с помощью модели (сплошная линия), хорошо согласуется с экспериментальными данными. Совпадение результатов наблюдается не только при выходе основного пика (газосборники № 1–3), но и при выходе остатка целевого изотопа в газосборники № 4–7. На рис. 4. те же данные приведены в интегральном виде, как количества соответствующих газов вышедших из разделительной колонны к моментам окончания сбора в газосборники.

В работе использованы экспериментальные данные, полученные А. Н. Голубковым и А. В. Бучириным, а также результаты численных исследований, выполненных Ю. А. Микишой.

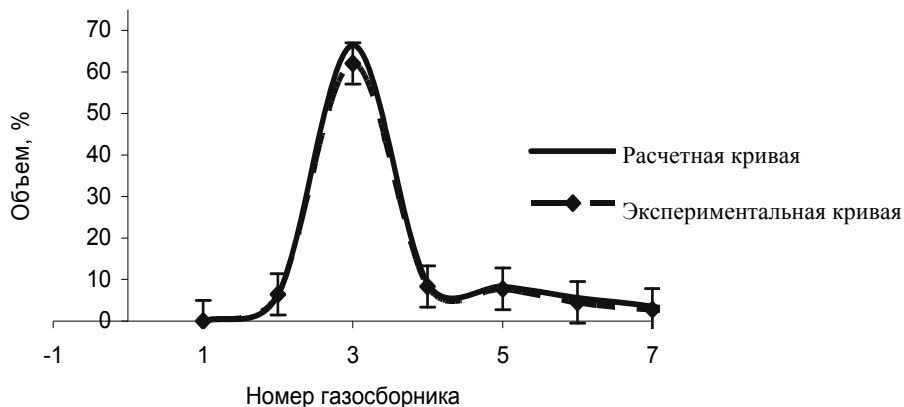


Рис. 3. Распределения дейтерия по газосборникам, полученные из расчетов (сплошная линия) и экспериментальных данных (штриховая линия)

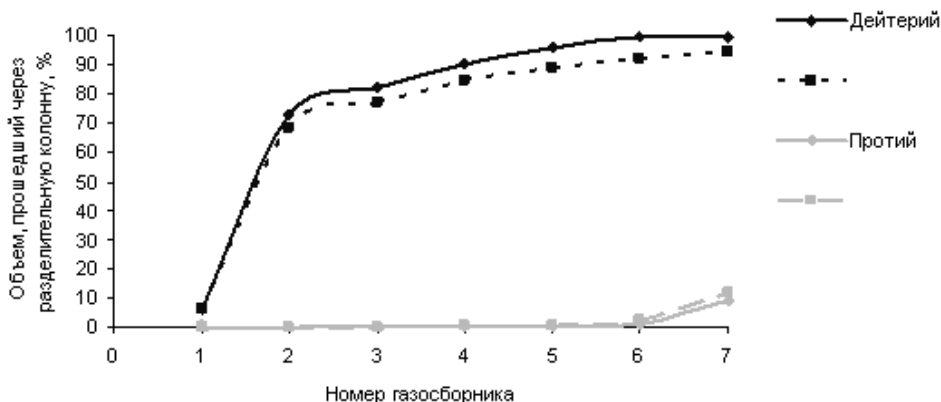


Рис. 4. Распределения газов, вышедших из разделительной колонны к моментам окончания сбора в газосборники, полученные в расчетах (сплошная линия) и экспериментально (штриховая линия)

Список литературы

1. Lässer R., Jones G., Hemmerich J. L., Stagg R., Yorkshades J. The Preparative Gas Chromatographic System for the JET Active Gas Handling System-Inactive Commissioning. *Fusion Technology*, 28. 1995. P. 681–686.
2. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1987.
3. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. – М.: Наука, 1976.
4. Smith, K. C., Zheng Y., Fisher, T. S., Mudawar I., Pourpoint T. L., Simulation of High-Pressure Metal Hydride Systems, 19th National & 8th ISHMT-ASME Heat and Mass Transfer Conference, January 3–5, 2008. – JNTU Hyderabad, India, Paper No: US-53. 2008.

5. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. – М.: ИзДАТ, 2003.
6. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. – М.: Мир, 1981. Т. 2.
7. Самарский А. А., Попов Ю. П. Разностные схемы газовой динамики. – М.: Наука, 1975.
8. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. – М.: Наука, 1987.
9. Самарский А. А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1983.
10. Самарский А. А., Михайлов А. П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. – М.: Физматлит, 2005.
11. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Черноруцкий И. Г. Численные методы жестких систем. – М.: Наука, 1979.
12. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984.
13. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975.