

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ИСКУССТВЕННЫХ ОЧИСТНЫХ ФИЛЬТРОВ-ЭКРАНОВ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

Н. В. Арделян

д-р физ.-мат. наук, профессор, МГУ им. М. В. Ломоносова, фак-т ВМиК

В. И. Сергеев

д-р геол.-мин. наук, профессор, МГУ им. М. В. Ломоносова, геологический фак-т

Н. Ю. Степанова

к.т.н., н.с., ФГУ НИМЦ «Базис» Министерства образования и науки РФ

Разработан интерактивный компьютерный метод определения миграционных параметров потенциальных загрязнителей в искусственных экранах, используемых в качестве геохимических барьеров. Эффективность метода доказана хорошей сходимостью расчетных и экспериментальных значений. Моделирование процессов массообмена на основе разработанной методики позволяет определить предельное время эксплуатации геохимического барьера, при котором исключается выход загрязнителей за его пределы с концентрацией выше ПДК.

Ключевые слова: математическое моделирование, миграционные параметры, сорбция, десорбция, массообмен.

MATHEMATICAL MODELING FOR THE EVALUATION OF EFFICIENCY OF FUNCTION OF ARTIFICIAL FILTER SCREENS AS GEOCHEMICAL BARRIERS / N. V. ARDELYAN, V. I. SERGEEV, N. YU. STEPANOVA // An interactive computer method was developed to determine pollutant migration parameters in the artificial screens, devised as geochemical barriers. The close convergence between theoretical and experimental data proves the effectiveness of the method. This method of mathematical modeling of the pollutant migration process defines the time limits of geochemical barrier exploitation, which is the period when none of the pollutants will penetrate the screen with more than limit concentration.

Key words: mathematic modeling, migration parameters, absorbtion, desorbtion, pollutant migration.

1. Целесообразность математического моделирования

В настоящее время основным местом размещения жидких отходов промышленности является геологическая среда. Отходы, как правило, содержат целый ряд токсичных элементов, концентрация которых может в несколько раз превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК) для питьевой воды. Фильтруясь через основание участка размещения, жидкие отходы достигают верхнего уровня водоносного горизонта и загрязняют его. В то же время для целого ряда районов России подземные воды являются единственным источником питьевого водоснабжения населения.

Интенсивному загрязнению подземных вод в некоторых районах размещения отходов может препятствовать грунтовая толща, перекрывающая водоносный горизонт и поглощающая потенциальные загрязнители подземных вод, присутствующих в отходах. Выполненными исследованиями установлено, что поглощаемость (сорбция, осаждение, соосаждение) химических загрязнителей определяется не только минеральным составом и степенью дисперсности литологических разностей, перекрывающих водоносный горизонт, но и формой нахождения токсикантов в жидкой фазе отходов. В этой связи часто приходится сталкиваться с тем, что токсичные элементы в отходах беспрепятственно достигают водоносного гори-

зонта и загрязняют его. В этом случае решение проблемы защиты водных ресурсов от загрязнения в районах размещения предприятий, сбрасывающих отходы, может осуществляться двумя способами.

При больших объемах отходов, например, на предприятиях ТЭЦ, ГРЭС, золотоизвлекающей и горнообогатительной промышленности, участок размещения отходов, где отсутствует надежный геохимический барьер, должен быть перекрыт искусственным глинистым фильтрационным экраном, поглощающим весь комплекс загрязнений на протяжении всего периода эксплуатации хранилища.

При небольших объемах, например, радиоактивных отходов или отходов гальваноцехов, очистка может осуществляться на специальных фильтрах-экранах (геохимических барьерах), входящих в производственную систему очистки сточных вод, которая обеспечивает сброс чистой воды.

При использовании обоих способов для очистки жидких отходов от загрязнителей требуется прогноз их работы, а именно оценка предельно допустимого времени работы фильтров в качестве геохимических барьеров, т. е. времени, при котором исключается выход профильтровавшейся через фильтр жидкой фазы отходов с концентрацией загрязнителей выше ПДК.

Математическое моделирование может помочь в анализе необходимой мощности искусственного экрана, способа подачи отходов на сорбирующий экран, а также, естественно, в оценке эффективности работы во времени того или иного состава фильтра экрана как геохимического барьера. Так, например, при традиционном способе подачи на производстве жидких отходов к фильтру (сорбенту) – через узкий канал с относительно высокой скоростью – вполне ожидаема узкая локализация потока раствора в объеме фильтрующего элемента и, как следствие, неполная загрузка фильтра и его низкая эффективность. Поэтому актуально изучение способов повышения эффективности фильтра, которое может быть проведено на основе математического (численного) моделирования.

Можно отметить два параметра, которые целесообразно максимизировать для повышения эффективности работы фильтра в целом, анализ которых требует *полномасштабного математического моделирования*: равномерность по занимаемому объему сорбционной загрузки рабочего тела, сорбционная эффективность рабочего тела в условиях эксплуатации фильтра.

Сорбционная емкость фильтрующего элемента (количество загрязнителя, которое может быть поглощено) в *идеальных условиях*, когда фильтр равномерно по объему поглощает загрязнитель, может быть определена на основе параметра сорбционной емкости, получаемого в сорбционном эксперименте. В результате может быть дана простейшая оценка времени эксплуатации фильтра в предположении равномерного по объему поглощения всего загрязнителя из раствора до состояния максимального насыщения рабочего тела фильтра загрязнителем. В *реальных условиях* эксплуатации фильтрующего элемента, даже при равномерном поглощении, состояние максимального насыщения фильтра загрязнителем может достигаться на стадии массообменного процесса, когда некоторое количество загрязнителя проходит через фильтр, что недопустимо. Поэтому время эксплуатации фильтра не может быть определено на основе сорбционной емкости фильтра, определяемой на основе эксперимента.

Очевидно также, что уровень и динамика насыщения рабочего тела фильтра зависят от соотношения скорости прохождения раствора и скорости массопереноса в системе раствор – грунт-сорбент, которая также может зависеть от насыщенности как раствора, так и грунта.

Существенным фактором работы фильтра в реальных условиях является относительно малая концентрация раствора, не достигающая концентрации насыщенного раствора. В этих условиях важен учет, наряду с прямым процессом – сорбции, также и обратного процесса – десорбции.

Приведенные факторы указывают на необходимость математического моделирования процесса массопереноса в фильтре с *предварительным определением параметров массообмена (миграционных параметров)* в системе раствор – грунт-сорбент на основе результатов натуральных и вычислительных экспериментов.

В данной части работы описывается методика определения параметров массообмена с использованием обобщенного закона массообмена, учитывающего одновременно прямой (сорбция) и обратный процесс (десорбция). Методика сводится фактически к численному решению обратной задачи, при котором определяются параметры массообмена по результатам экспериментов. Эксперимент состоит в прокачивании раствора, содержащего загрязнитель, через заполненную грунтом-сорбентом цилиндрическую колонку подходящих размеров, обеспечивающих равномерность продольного потока растворителя. Результатом

эксперимента является выходная кривая, заданная экспериментальными точками, – зависимость от времени концентрации загрязнителя на выходе из колонки, а также сорбционная емкость сорбента (для сорбционного эксперимента) и невымываемая концентрация загрязнителя в сорбенте (для десорбционного эксперимента). При сорбционном эксперименте через чистый в начальный момент времени сорбент прокачивается раствор загрязнителя с максимальной концентрацией, при десорбционном – через наполненный загрязнителем в начальный момент времени сорбент прокачивается чистая вода.

2. Определение миграционных параметров по данным натуральных экспериментов на основе математического моделирования

Математическая модель. При моделировании процессов массообмена в экспериментальной фильтрационной колонке с целью определения параметров массопереноса мы используем нестационарное одномерное по пространству уравнение в частных производных, описывающее процесс миграции солей (загрязнителя) в комплексе раствор – пористая среда (грунт-сорбент) при фильтрации раствора через грунт [1]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + n_0 \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Здесь t – время, x – пространственная координата, означающая глубину в грунте, отсчитываемую от некоторого фиксированного уровня, $N = N(x, t)$ – объемная концентрация соли в грунте, $c = c(x, t)$ – объемная концентрация соли в растворе (фильтрате), n_0 – активная пористость грунта (отношение объема пор, задействованного в процессе фильтрации, к объему грунта), $v = n_0 u$ – приведенная скорость фильтрации, u – средняя направленная скорость раствора, D – коэффициент диффузии.

Уравнение (1) описывает массоперенос в насыщенных грунтах, когда объемная влажность равна активной пористости, скорость фильтрации v считается постоянной, что хорошо соответствует условиям эксперимента по определению миграционных параметров и условиям эксплуатации хранилищ жидких отходов.

Коэффициент диффузии D [1, 2] является суммой коэффициента молекулярной диффузии D_M

и коэффициента турбулентной диффузии или гидродисперсии D_d : $D = D_M + D_d$. Коэффициент гидродисперсии пропорционален скорости фильтрации: $D_d = D_0 |v|$, коэффициент D_0 определяется свойствами структуры грунта. В условиях эксперимента коэффициент турбулентной диффузии много больше коэффициента молекулярной диффузии.

Такие параметры, как скорость фильтрации v , активная пористость n_0 , коэффициент диффузии D , являются заданными. Скорость фильтрации определяется по данным эксперимента. Пористость и коэффициент диффузии определяются с достаточной точностью из известной литературы, посвященной описанию свойств грунтов. Пористость грунта также нетрудно определить экспериментально.

Солевой массообмен между раствором и грунтом описывается в общем случае кинетическим соотношением, представляющим собой обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial N}{\partial t} = f(c, N). \quad (2)$$

При прямом моделировании *функция массообмена* $f(c, N)$ задана. По физическому смыслу *функция массообмена* $f(c, N)$ является скоростью процесса сорбции-десорбции.

В проблеме определения миграционных параметров *функция массообмена* $f(c, N)$ должна быть найдена. Нашей целью в этом случае является получение конкретной формулы для *функции массообмена*, зависящей от вектора миграционных параметров \bar{p} :

$$f(c, N) = F(c, N, \bar{p}), \quad \bar{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_K\}. \quad (3)$$

Здесь K – число миграционных параметров, функция F определяет искомую формулу. В дальнейшем определяются значения миграционных параметров $\bar{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_K\}$ на основе решения обратной задачи для системы уравнений (1), (2).

Проблема получения параметрической формулы $F(c, N, \bar{p})$ для функции массообмена состоит в том, что для реальных грунтов не существует теоретически обоснованных законов массообмена, что обусловлено сложностью структуры грунта и большим количеством физико-химических процессов, задействованных в массообмене, таких, как диффузия на зернах грунта, адсорбция ионов

солей, образования тонких кристаллических пленок на поверхности пор и др. В этих условиях параметрическая формула должна как можно точнее отражать общую феноменологию массообменного процесса, что позволит адекватно описать миграционные процессы при возможно минимальном числе параметров.

В математической литературе по обратным задачам химической сорбции (см., например, [3, 4]) параметрическая формула содержит фиксированную линейную зависимость от концентрации N в грунте и представляет собой усеченный полиномиальный ряд по концентрации c в растворе, коэффициенты которого являются искомыми миграционными параметрами. В такой постановке доказаны теоремы о единственности решения обратной задачи.

В этих работах не учитывается процесс десорбции, некоторую трудность может представлять эффективная интерполяция неизвестного закона небольшим числом соответствующих полиномов при приемлемой точности определения функции массообмена, не учитывается возможная нелинейная зависимость функции массообмена от концентрации N в грунте.

Система уравнений (1), (2) записывается на отрезке $x \in [0, L]$ при $t \in [0, t_M]$. При моделировании процесса массообмена в экспериментальной фильтрационной колонке L – длина колонки, t_M – время проведения эксперимента.

В начальный момент времени $t = 0$ задаются начальные значения концентраций соли в растворе и грунте:

$$c(x, t) = c_0(x), \quad N(x, t) = N_0(x), \quad t = 0, \quad x \in [0, L]. \quad (4)$$

Система уравнений (1), (2) также дополняется краевыми условиями на концах отрезка $[0, L]$ для концентрации соли в грунте:

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \mu_0(t), \quad x = 0, \quad t \in [0, t_M], \\ \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) &= 0, \quad x = L, \quad t \in [0, t_M]. \end{aligned} \quad (5)$$

Второе из приведенных краевых условий (условие в точке $x = L$) используется на выходе из фильтрационной колонки при моделировании эксперимента. Конкретные значения начальных и граничных функций c_0 , N_0 , μ_0 определяются условиями экспериментов.

Определение миграционных параметров проводится с использованием экспериментальной

«выходной кривой». Проводится два вида эксперимента: сорбционный и десорбционный.

В сорбционном эксперименте через колонку с незагрязненным в начальный момент времени грунтом фильтруется раствор соли-загрязнителя из отобранной пробы до исчерпания поглощающей способности грунта, при этом на выходе из фильтрационной колонки концентрация соли равна концентрации в пробе.

В десорбционном эксперименте через колонку с загрязненным грунтом, полученным в сорбционном эксперименте, фильтруется чистая вода до прекращения вымывания соли-загрязнителя из грунта, при этом на выходе из колонки концентрация соли в растворе близка к нулю.

Математическая модель сорбционного эксперимента. Учитывая приведенную выше общую математическую модель (1)–(5), выпишем начально-краевую задачу, описывающую процесс массообмена в фильтрационной колонке при сорбционном эксперименте:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial t} + n_0 \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \in [0, L], \quad t \in [0, t_M], \\ \frac{\partial N}{\partial t} &= f(c, N), \quad x \in [0, L], \quad t \in [0, t_M], \\ c(x, t) = 0, \quad N(x, t) = 0, \quad t = 0, \quad x \in [0, L], \\ c(x, t) &= C_p, \quad x = 0, \quad t \geq 0, \\ \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) &= 0, \quad x = L, \quad t \geq 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Начальные условия (третье уравнение из (6)) означают, что в начальный момент времени $t = 0$ грунт в фильтрационной колонке насыщен чистой водой, концентрация соли-загрязнителя в которой равна нулю, концентрация соли в грунте также нулевая. Краевое условие при $x = 0$ (на входе в колонку, четвертое уравнение из (6)) – концентрация соли в растворе равна заданной величине C_p , соответствующей концентрации соли в пробе, приготовленной для эксперимента. При $x = L$ (на выходе из колонки) задан нулевой диффузионный поток, что с достаточной точностью соответствует условиям эксперимента.

Математическая модель десорбционного эксперимента. Начально-краевая задача, описывающая процесс массообмена в фильтрационной колонке при десорбционном эксперименте, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + n_0 \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \in [0, L], \quad t \in [0, t_M],$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = f(c, N), \quad x \in [0, L], \quad t \in [0, t_M],$$

$$c(x, t) = 0, \quad N(x, t) = N_g, \quad t = 0, \quad x \in [0, L], \quad (7)$$

$$c(x, t) = 0, \quad x = 0, \quad t \geq 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0, \quad x = L, \quad t \geq 0.$$

В начальный момент времени концентрация соли в грунте принимает максимально возможное значение N_g (третье уравнение из (7)), определяемое по данным сорбционного эксперимента. При $x = 0$ (на входе в фильтрационную колонку) задана нулевая концентрация соли-загрязнителя в растворе (четвертое уравнение из (7)), что соответствует фильтрации воды через загрязненный грунт.

На основе данных эксперимента определяют входные параметры математической модели (6) или (7) сорбционного или десорбционного эксперимента соответственно. Такими параметрами являются:

- пористость n_0 и коэффициенты диффузии D_0, D_M ;
- средняя приведенная скорость фильтрации v (вычисляется по экспериментальным данным). Важно, чтобы в ходе эксперимента скорость фильтрации изменялась незначительно;
- время проведения эксперимента t_M ;
- длина L отрезка при моделировании (равна представленной в экспериментальных данных длине фильтрационной колонки, $L = l_f$);
- максимальная концентрация N_g соли-загрязнителя в грунте (вычисляется по экспериментальным данным). Используется в формуле для функции массообмена;
- средняя концентрация N_d соли-загрязнителя в грунте, при которой прекращается вымывание соли из грунта при десорбционном эксперименте. Используется в формуле для функции массообмена. Естественно предполагать, что концентрация соли-загрязнителя во всем грунте после прекращения процесса десорбции равна средней концентрации N_d .

Экспериментальную «выходную кривую» представляет сеточная функция $\bar{C} = \{C_i, i = 1, \dots, I\}$, где C_i – средняя концентрация соли в растворе i -й экспериментальной пробы, определенная на сетке по времени

$$\bar{t}_i = \left\{ \bar{t}_i = \sum_{k=1}^{i-1} \Delta t_k + \frac{\Delta t_i}{2}, \quad i = 1, \dots, I \right\},$$

построенной по вектору экспериментальных временных промежутков $\bar{\Delta t} = \{\Delta t_i, i = 1, I\}$. Здесь и далее I – количество экспериментальных промежутков времени, на которых измеряется средняя концентрация соли в пробе раствора на выходе из экспериментальной колонки. Подчеркнем, что сеточная экспериментальная «выходная кривая» $\bar{C} = \{C_i, i = 1, \dots, I\}$ определена в центрах

$$\bar{t}_i = \sum_{k=1}^{i-1} \Delta t_k + \frac{\Delta t_i}{2}, \quad i = 1, \dots, I$$

экспериментальных временных промежутков Δt_i , что соответствует измерению средней концентрации C_i соли-загрязнителя в пробе раствора, прокачанного через фильтрационную колонку за промежуток времени Δt_i . При ином способе построения сеточной «выходной кривой» существенно понижается точность интерпретации экспериментальных данных при относительно больших промежутках времени Δt_i .

В десорбционных экспериментах экспериментальную «выходную кривую» представляет сеточная функция $\bar{N}_{cp} = \{N_i, i = 1, \dots, I\}$, определенная на сетке по времени $\Omega_i = \{t_i, i = 1, \dots, I\}$, вычисляемая по измеренным средним концентрациям C_i соли в пробах раствора, по объемам проб и экспериментальной колонки. Здесь N_i – средняя концентрация соли в грунте экспериментальной колонки в момент времени t_i взятия i -й экспериментальной пробы раствора.

Описание данных калибровочного эксперимента. В качестве грунта используется глина и раствор в воде соли стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. В сорбционном эксперименте максимальная размерная концентрация соли в растворе $C_p = 116,3$ мг/л, в десорбционном – $C_p = 112$ мг/л.

Всегда при моделировании мы проводим нормировку концентраций на значение максимальной концентрации в растворе и используем безразмерные значения концентраций. Поэтому всегда безразмерная величина C_p максимальной концентрации в растворе равна 1: $C_p = 1$.

Входные данные математических моделей сорбционного и десорбционного экспериментов для используемого грунта принимают следующие значения:

- приведенная скорость фильтрации для сорбционного эксперимента $v = 27$ см/сут.;
- приведенная скорость фильтрации для десорбционного эксперимента $v = 23,7774$ см/сут.;
- пористость грунта $n_0 = 0,5$;
- длина колонки $L = l_f = 4$ см;
- время t_M проведения сорбционного эксперимента $t_M = 47$ суток;
- время t_M проведения десорбционного эксперимента $t_M = 120$ суток;
- максимальная безразмерная концентрация в грунте, достигаемая при сорбции: для модели сорбционного эксперимента $N_g = 69$, для модели десорбционного эксперимента $N_g = 67,567$;
- безразмерная концентрация соли-загрязнителя в грунте, при которой прекращается вымывание соли из грунта: для модели сорбционного эксперимента $N_d = 62,1$, для модели десорбционного эксперимента $N_d = 60,81$.

Различие безразмерных параметров N_g, N_d для моделей сорбционного и десорбционного экспериментов обусловлено различием максимальных размерных концентраций C_p в этих экспериментах.

График экспериментальной «выходной кривой» для сорбционного эксперимента приведен на рис. 1. Время на графике измеряется в сутках, концентрация дана в безразмерных единицах (нормирована на максимальную концентрацию в растворе). Из графика видно, что на начальной

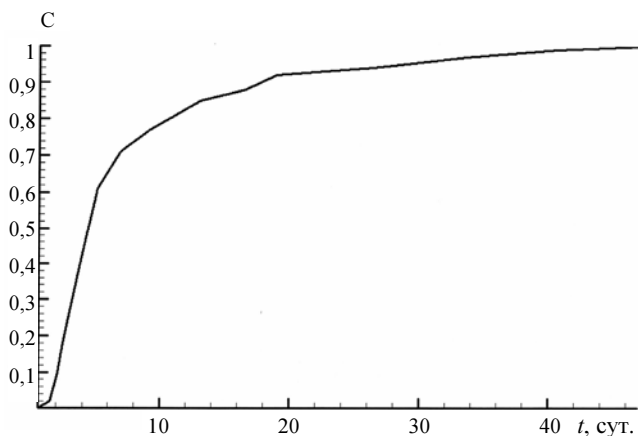


Рис. 1. Экспериментальная «выходная кривая» для сорбционного эксперимента

стадии процесса сорбции в фильтрационной колонке (до 10 суток) концентрация загрязнителя на выходе достаточно быстро поглощается грунтом (глиной), после чего процесс сорбции существенно замедляется, выходная концентрация в течение длительного времени (около 40 суток) выходит на максимальное значение, что соответствует прекращению процесса сорбции. Такое поведение сорбционной «выходной кривой» позволяет предполагать достаточно сложный характер процесса массопереноса.

График экспериментальной «выходной кривой» для десорбционного эксперимента, представленной вектором $\bar{N}_{cp} = \{N_i, i=1, \dots, I\}$, приведен на рис. 2.

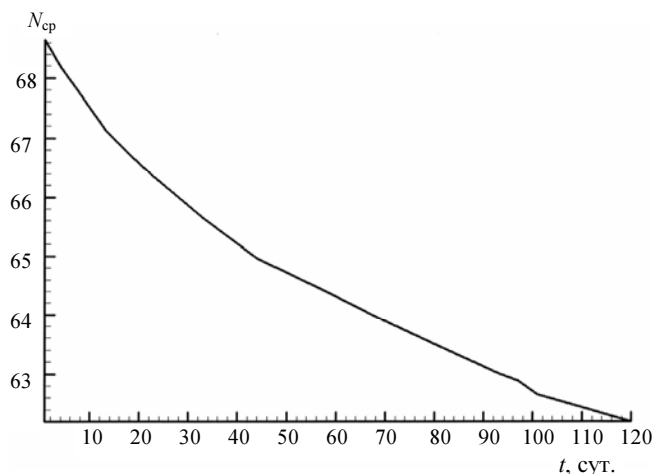


Рис. 2. Экспериментальная «выходная кривая» для десорбционного эксперимента

Из графика видно, что концентрация соли-загрязнителя в грунте медленно изменяется от максимальной величины N_g до минимальной величины N_d . Скорость процесса десорбции, так же, как и скорость процесса сорбции, замедляется в течение эксперимента. Однако средняя скорость вымывания загрязнителя из грунта (процесса десорбции) существенно ниже скорости поглощения загрязнителя грунтом (процесса сорбции): 10 % общего количества соли-загрязнителя, поглощенной грунтом, вымывается за 120 суток — время, в 3 раза большее времени поглощения. Такое поведение десорбционной «выходной кривой» позволяет предполагать сложный характер процесса массообмена, при котором необходимо комбинировать различные по количественным характеристикам сорбционный и десорбционный законы.

Построение функции массообмена. Как отмечалось выше, основной проблемой, требующей разрешения при построении метода определения

миграционных параметров, является выбор адекватной параметрической формулы, зависящей от вектора миграционных параметров \bar{p} , для функции массообмена $f(c, N)$ (см. (3)):

$$f(c, N) = F(c, N, \bar{p}).$$

Линейный закон сорбции. Простейшим известным вариантом параметрической формулы является

$$\bar{p} = \alpha, \quad F(c, N, \alpha) = \alpha(c - \beta N), \quad \beta = \frac{C_p}{N_g}. \quad (8)$$

Это так называемый *линейный закон сорбции* с одним миграционным параметром α [1]. По физическому смыслу α есть коэффициент скорости сорбции, β называют параметром сорбционной емкости грунта.

При большой скорости сорбции $\alpha > 1$ из кинетического уравнения (2) и линейного закона (8) следует, что $N \approx \frac{c}{\beta}$, тогда уравнение (1) принимает вид

$$n_1 \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad n_1 = n_0 + \frac{1}{\beta}. \quad (9)$$

Величину n_1 в этой модели называют эффективной пористостью. Данное уравнение с обобщенными параметрами n_1, D использовалось ранее в методике определения миграционных параметров. В модели (9) решение дает фильтрационную волну, «размазанную» за счет диффузии [1].

В [1] отмечается, что в строгом физическом смысле приближение большой скорости сорбции (равновесности массообменного процесса между грунтом и раствором) справедливо лишь при незначительных концентрациях, в то время как в наших задачах используются насыщенные растворы и грунты.

В [1, 2] отмечается, что этот же закон (8) может быть использован и при изучении десорбционных процессов, но при других параметрах α, β . Однако при проведении полномасштабного моделирования процессов в фильтре требуется единый закон сорбции-десорбции, описывающий оба массообменных процесса (сорбции и десорбции) единой формулой. Из общих соображений следует, что в каждой фиксированной порции грунта одновременно идут оба физико-химических процесса (сорбции и десорбции), аналогично химическим обменным процессам с прямыми и обратными реакциями, и в разных условиях один из процессов может преобладать.

Другим соображением, по которому линейный закон сорбции трудно применим в наших условиях, является следующее. Анализируя выше данные калибровочных экспериментов, мы отметили, что весьма вероятно изменение скорости процессов массообмена в зависимости от насыщенности грунта. В линейном законе (8) с постоянным параметром α не учитывается возможное изменение скорости процесса. На рис. 3 приведены выходные кривые для первого эксперимента и выходные кривые, полученные путем численного расчета по модели сорбционного эксперимента (6) с линейным законом сорбции (8) с физическими параметрами n_0, v, D, L, N_g из калибровочного эксперимента.

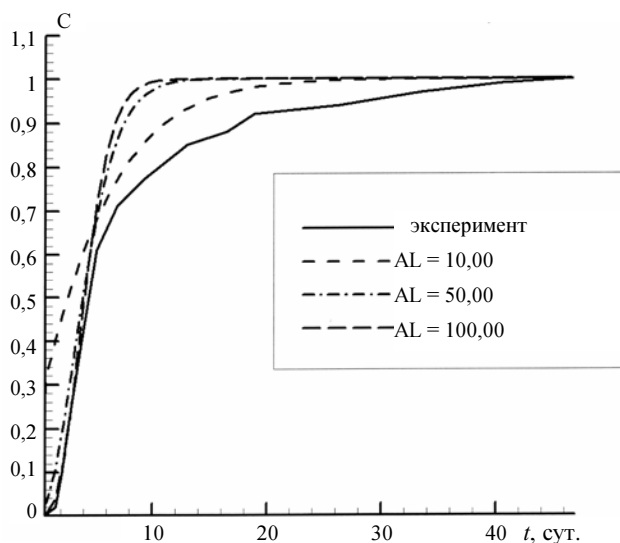


Рис. 3. «Выходные кривые» для эксперимента и для линейного закона сорбции при различных значениях скорости сорбции α (AL на графике)

Из графика видно, что на начальной стадии (время $t < 5$ суток) экспериментальная «выходная кривая» хорошо моделируется при высоких скоростях сорбции $\alpha = 50, 100$, а при временах более 5 суток лучшее приближение дает моделирование с относительно малой скоростью сорбции $\alpha = 10$. Кроме того, рис. 3 иллюстрирует известный факт [1], что линейный закон сорбции дает симметричную относительно некоторой точки «выходную кривую». Это свойство линейного закона сорбции не согласуется с экспериментальной «выходной кривой».

В итоге можно сделать вывод, что линейный закон сорбции (8) недостаточно точно моделирует процессы массообмена в грунте защитного экрана при использовании математической модели (6)

с физически реальными параметрами активной пористости n_0 и диффузии D .

Нелинейный закон сорбции-десорбции с постоянными коэффициентами скоростей массообмена. В монографии [5], посвященной рассмотрению массообменных процессов в приложении к инженерным задачам химической технологии, для описания нелинейных процессов сорбции-десорбции рассматривается следующая эмпирическая двухпараметрическая формула для функции массообмена:

$$F(c, N, \bar{p}) = \alpha_s \frac{c}{C_p} \left(1 - \frac{N}{N_g} \right) + \alpha_d \frac{N}{N_g} \left(\frac{c}{C_p} - 1 \right),$$

$$\bar{p} = \{ \alpha_s, \alpha_d \}. \quad (10)$$

Здесь α_s, α_d – числовые коэффициенты, характеризующие скорость процессов сорбции, десорбции соответственно. Такой закон массообмена предложен в [6] и обосновывается возможностью аналогии между массообменом в процессе фильтрации и ионообменными химическими реакциями, кинетика которых описывается нелинейными уравнениями.

Первое слагаемое в формуле (10) описывает процесс поглощения соли грунтом, происходящий при $N < N_g$, второе слагаемое описывает процесс вымывания соли из грунта при $c < C_p$. При равенстве коэффициентов α_s, α_d скоростей сорбции, десорбции соответственно, закон массопереноса (10) совпадает с линейным законом сорбции (8).

Учитывая проведенный выше анализ данных экспериментов, рассмотрим возможность применения нелинейного закона массообмена (10) с постоянными скоростными коэффициентами. Проведено численное моделирование в условиях первого сорбционного эксперимента с коэффициентом скорости десорбции $\alpha_d = 1$ и большими значениями коэффициента скорости сорбции α_s . Результаты представлены на рис. 4.

Из графика видно, что «выходные кривые» изменили свое поведение (стали «круче») по сравнению со случаем линейного закона сорбции (см. рис. 3) за счет существенного уменьшения десорбционного слагаемого в законе (10) по сравнению с линейным законом, совпадающим с (10) при $\alpha_s = \alpha_d$. Как и прогнозировалось при анализе экспериментальных данных, нелинейный закон сорбции-десорбции с постоянными скоростными коэффициентами не позволяет адекватно моделировать массообменные процессы в типичных

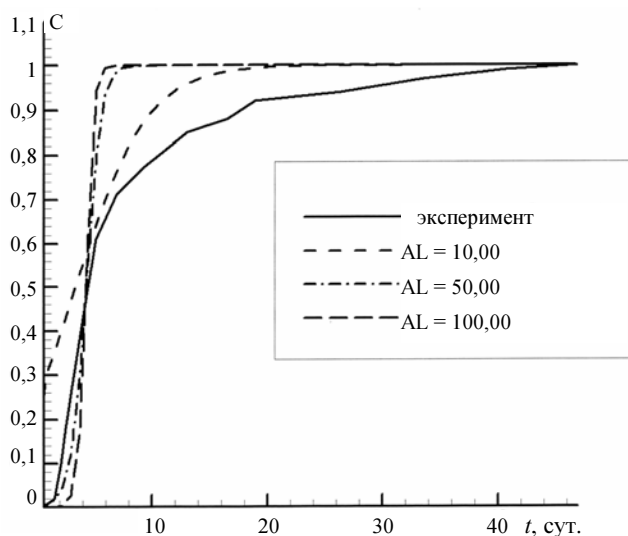


Рис. 4. «Выходные кривые» для эксперимента и для нелинейного закона сорбции при различных значениях скорости сорбции α (AL на графике)

грунтах, используемых в качестве защитных экранов.

Нелинейный закон сорбции-десорбции с переменными коэффициентами скоростей массообмена. Модифицируем нелинейный закон сорбции-десорбции с тем, чтобы эффективные скоростные коэффициенты могли изменяться в зависимости от величины концентрации соли-загрязнителя в грунте

$$F(c, N, \bar{p}) = \alpha_s f_s(N) \frac{c}{C_p} \left(1 - \frac{N}{N_g} \right) + \alpha_d f_d(N) \frac{N}{N_g} \left(\frac{c}{C_p} - 1 \right). \quad (11)$$

Параметрами данной формулы для функции массообмена являются величины α_s, α_d и другие параметры, от которых зависят функции f_s, f_d . Введенные функции f_s, f_d должны изменять значение эффективных скоростных коэффициентов $\alpha_s f_s, \alpha_d f_d$ в зависимости от концентрации соли в грунте N . Из проведенного выше предварительного анализа экспериментальных данных следует, что сорбционная скоростная функция f_s должна быть равна единице при нулевой концентрации в грунте и должна уменьшаться при приближении концентрации соли в грунте к предельному значению N_g . Десорбционная скоростная функция f_d должна быть равна единице при $N = N_g$ и уменьшаться при приближении концен-

трации соли в грунте к нижнему предельному значению N_d , при котором прекращается вымывание соли из грунта. Согласно экспериментальным данным, нижняя предельная величина $N_d > 0$ может достигать 90 % от верхней предельной величины, N_g .

Функцию $f_s(N)$ зададим формулами:

$$\begin{aligned} P_s(N) &= 0,5 \left(1 + \tanh \left[(N - N_s) / \Delta_s \right] \right), \\ f_s(N) &= f_{s,\min} P_s(N) + (1 - P_s(N)), \quad (12) \\ N_s &= \xi_s N_g, \quad \Delta_s = \zeta_s N_g, \quad 0 < \xi_s, \zeta_s < 1. \end{aligned}$$

Графики функции $f_s(N)$ при различных значениях параметров $f_{s,\min}$, ξ_s , ζ_s представлены на рис. 5. Значение N_s концентрации соли в грунте является точкой перехода функции f_s от единицы к минимальному значению $f_{s,\min}$, величина Δ_s задает ширину переходной зоны. Дополнительными сорбционными параметрами нелинейного закона (11) являются величины $f_{s,\min}$, ξ_s , ζ_s . Как отмечено выше, функция f_s обеспечивает уменьшение эффективного коэффициента $\alpha_s f_s$ скорости сорбции при приближении концентрации в грунте к предельному значению N_g .

Функцию $f_d(N)$ зададим формулами:

$$\begin{aligned} P_d(N) &= 0,5 \left(1 + \tanh \left[(N - \bar{N}_d) / \Delta_d \right] \right), \\ f_d(N) &= P_d(N) + (1 - P_d(N)) f_{d,\min}, \\ \bar{N}_d &= N_d + \xi_d (N_g - N_d), \quad \Delta_d = \zeta_d (N_g - N_d), \quad (13) \\ 0 &< \xi_d, \zeta_d < 1. \end{aligned}$$

Значение $N_d \leq \bar{N}_d \leq N_g$ концентрации соли в грунте является точкой перехода от минимального значения $f_{d,\min}$ функции f_d к единице, величина Δ_d задает ширину переходной зоны. Дополнительными десорбционными параметрами нелинейного закона (11) являются величины $f_{d,\min}$, ξ_d , ζ_d . Графики функции $f_d(N)$ при различных значениях $f_{d,\min}$, ξ_d , ζ_d представлены на рис. 6.

Как отмечено выше, функция f_d обеспечивает увеличение эффективного коэффициента $\alpha_d f_d$ скорости десорбции при изменении концентрации в грунте от нижнего предельного значения N_d к верхнему предельному значению N_g .

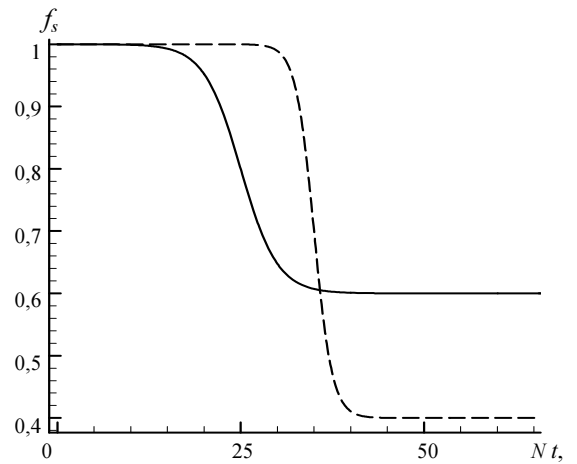


Рис. 5. Графики функции $f_s(N)$ при различных значениях параметров $f_{s,\min}$, ξ_s , ζ_s . $N_g = 60$. Сплошная линия: $f_{s,\min} = 0,6$, $\xi_s = 0,4$, $\zeta_s = 0,3$. Пунктирная линия: $f_{s,\min} = 0,4$, $\xi_s = 0,6$, $\zeta_s = 0,15$

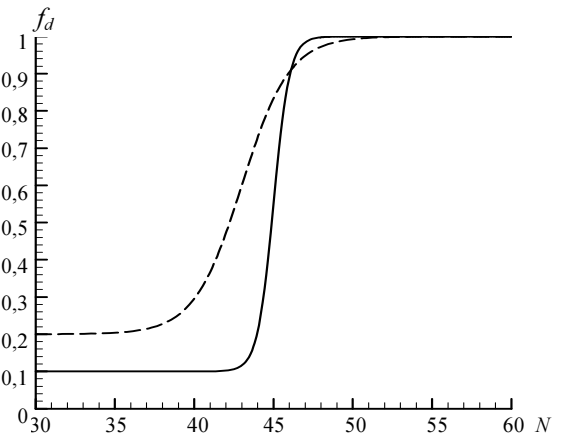


Рис. 6. Графики функции $f_d(N)$ при различных значениях $f_{d,\min}$, ξ_d , ζ_d . $N_g = 60$, $N_d = 30$. Сплошная линия: $f_{d,\min} = 0,1$, $\xi_d = 0,4$, $\zeta_d = 0,6$. Пунктирная линия: $f_{d,\min} = 0,2$, $\xi_d = 0,5$, $\zeta_d = 0,2$

Миграционные параметры для грунта из каллибровочного эксперимента определены с использованием нелинейного закона сорбции-десорбции (11) с переменными коэффициентами скоростей массообмена. Эти задачи решались в интерактивном режиме путем получения на персональном компьютере численного решения математических моделей сорбционного (6) и десорбционного (7) экспериментов, сравнения полученных теоретических «выходных кривых» с экспериментальными выходными кривыми, подбором миграционных параметров нелинейного закона сорбции-десорбции (11), обеспечивающим совпадение с требуемой

точностью теоретических и экспериментальных «выходных кривых». Для проведения численных расчетов создана программа численного решения общей математической модели (1)–(5) с нелинейным законом сорбции-десорбции (10) с переменными скоростными коэффициентами массообмена.

Для калибровочного эксперимента (глина из Сарова) хорошее совпадение экспериментальных и расчетных «выходных кривых» для сорбции и десорбции достигается при следующих значениях параметров кинетического закона:

$$\begin{aligned} \alpha_s = 50; \xi_s = 0,4; \zeta_s = 0,1; f_{s,\min} = 0,15, \\ \alpha_d = 1,4; \xi_d = 0,5; \zeta_d = 0,4; f_{d,\min} = 0,15. \end{aligned} \quad (14)$$

На рис. 7 приведены экспериментальные и полученные при указанных параметрах теоретические «выходные кривые» для калибровочного сорбционного и десорбционного экспериментов.

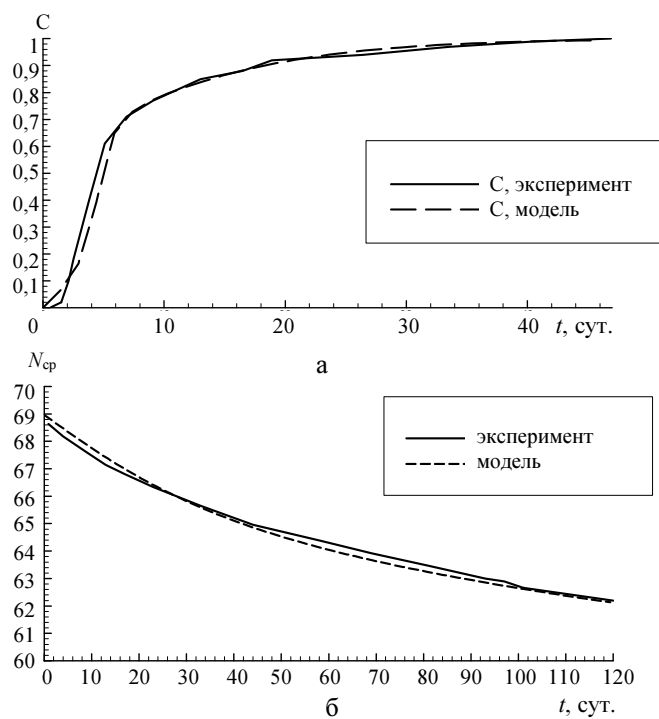


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и модельных «выходных кривых»: а – сорбционное моделирование, б – десорбционное моделирование

Проведенное моделирование в условиях калибровочных экспериментов позволило разработать интерактивный компьютерный метод определения миграционных параметров грунтовых экранов. Эффективность метода доказана хорошей точностью получения нужных «выходных кривых» при найденных значениях миграционных параметров.

Данный метод опирается на обобщенный закон массообмена, учитывающий одновременно прямой (сорбция) и обратный процесс (десорбция) [5], скорректированный с целью учета изменения скорости сорбции-десорбции в зависимости от концентрации загрязнителя в грунте (11). Учет прямого и обратного процессов массообмена (сорбции и десорбции) в модели массообмена позволяет проводить анализ процессов, в которых может работать как сорбция, так и десорбция. К таким процессам относятся процессы в грунтовых фильтрах и экранах в условиях различных режимов эксплуатации. Их моделирование на основе разработанной методики позволяет определять основной эксплуатационный параметр – предельное время эксплуатации, при котором исключается выход через фильтр или грунтовой экран раствора с концентрацией загрязнителя, превышающей предельно допустимую.

Список литературы

1. Шестаков В. М. Основы теории миграции подземных вод. – М: Недра, 1969.
2. Ляшко И. И., Демченко Л. И., Мистецкий Г. Е. Численное решение задач тепло- и массопереноса в пористых средах. – Киев: Наукова думка, 1991.
3. Туйкина С. Р. Об одной обратной задаче динамики сорбции при нелинейной скорости потока // Методы математического моделирования. – М.: Изд-во факультета ВмиК МГУ, 1998, с. 142–159.
4. Muraviev D. N., Chanov A. V., Denisov A. M., Omarova F., Tuikina S. R. A Numerical Method for Calculating Isotherms of Ion Exchange on Impregnated Sulfonate Ion-Exchangers Based on the Data of Dynamic Experiments // Reactive polymers, 17(1992)29-38.
5. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. – Москва: Химия, 1982.
6. Thomas H. J. Amer // Chem. Soc. 66, 1664 (1944).

Контактная информация –

Степанова Нонна Юрьевна
тел.: (495)971-71-06, e-mail: snonnay@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30.06.2011.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Физика ядерных реакторов, 2011, вып. 3, с. 85–94.