

УДК 532.529+532.583

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ С НЕЛИНЕЙНЫМИ СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Р. П. Федорин, М. Г. Храмченков  
(НИИММ им. Н. Г. Чеботарева, КГУ, г. Казань)

Рассматриваются некоторые особенности переноса примеси при фильтрации раствора через глинистые горные породы. Задача оказывается актуальной для проектирования хранилищ радиоактивных отходов.

Существенно новым моментом является учет эффекта дисперсии примеси в фильтрующемся потоке. Исследована более полная модель массопереноса в глинистых породах по схеме бипористой среды, учитывающая неоднородное по минералогическому составу строение слабопроницаемых глинистых блоков.

### Введение

В настоящей работе рассмотрено несколько задач по фильтрации растворов в глинистых породах. Фильтрующийся раствор может содержать загрязнения (отходы нефтяной промышленности, радиоактивные отходы и др.), и поэтому на данные задачи можно смотреть как на экологические, связанные с переносом загрязнений в подземных водах.

Особая роль глин в ходе такого переноса заключается в следующем. Глины и глинистые породы, обладая по сравнению с коллекторами значительно более низкой проницаемостью, являются естественными водоупорами, т. е. разделителями водоносных пластов. Таким образом, они препятствуют проникновению в незагрязненный пласт загрязнений из другого пласта. В этом смысле глины выполняют функцию естественного буфера для распространения загрязнения. Важную роль здесь играет время прохождения загрязнения через глинистый слой. На этот процесс влияют как его фильтрационные особенности, так и закономерности массообмена в системе *глинистые частицы — раствор пор*.

Дело в том, что процесс массообмена в глинах протекает при активном воздействии со стороны поверхностного заряда глинистых частиц. Появление заряда обусловлено минералогическими причинами (так называемый гетеровалентный изоморфизм [1]), причем этот заряд компенсируется сорбцией противоположно заряжен-

ных частиц (противоионов), в роли которых, как правило, выступают катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Эти катионы являются центрами гидратации при взаимодействии с молекулами воды, причем гидратация приводит к образованию пленок воды на поверхности глинистых частиц. Катионы, обрастая гидратной оболочкой, отсоединяются от поверхности частиц (диссоциируют) и образуют так называемый поровый раствор глины. Ясно, что при взаимодействии с другим раствором эти катионы не могут покинуть окружающие частицы, поскольку их удерживает ее электрическое поле. В определенных условиях эти катионы могут быть заменены на катионы другого типа (так называемые реакции ионного обмена), но при этом все равно соблюдается общая электронейтральность системы. Теория, описывающая протекание массообмена в таких системах, была предложена одним из авторов и опубликована в ряде работ [2, 3].

### Модель массопереноса в глинах без учета дисперсии

На рис. 1 приводится модель структуры элемента глинистой породы. Видно, что процесс переноса примеси фильтрационным потоком протекает по транспортным порам, причем имеет место обмен веществом между транспортными порами и порами между частицами глинистых минералов. Фильтрацией между частицами глинистых минералов будем пренебрегать.

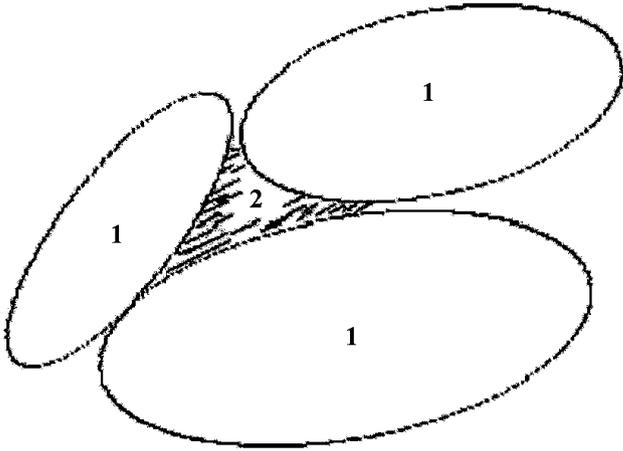


Рис. 1. Модель структуры элемента глинистой породы: 1 — частицы неглинистых минералов (кварца); 2 — частицы глинистых минералов; область между ними — транспортные поры

Описание процесса будем проводить в приближении локального доннановского равновесия без учета эффективной диффузии (гидродисперсии) при фильтрации со скоростью  $\vec{v}$ .

В случае ненабухающих глин имеем [3]

$$\begin{aligned} m_p \frac{\partial C_1}{\partial t} + \vec{v} \nabla C_1 + m_c \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} &= 0; \\ m_p \frac{\partial C_2}{\partial t} + \vec{v} \nabla C_2 + m_c \frac{\partial \bar{C}_2}{\partial t} &= 0; \\ \bar{C}_1 &= e + \sqrt{e^2 + C^2}; \\ \bar{C}_2 &= -e + \sqrt{e^2 + C^2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $e = q/H$ ,  $q$  — заряд (в г-экв.) поверхности твердой фазы в объеме  $V_0 = \text{const}$ ,  $H = \Sigma/V_0$ ,  $\Sigma$  — внутренняя поверхность объема  $V_0$ ;  $m_p$ ,  $m_c$  — пористость транспортных пор и пор между глинистыми частицами соответственно;  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C$  — концентрация катионов, анионов и общая концентрация раствора в транспортных порах соответственно,  $C_1 = C_2 = C$ ;  $\nabla$  — оператор градиента; чертой отмечены соответствующие концентрации в поровом растворе глины (растворе между глинистыми частицами).

Из (1) следует

$$m_p \frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \nabla C + m_c \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{e^2 + C^2} \right) = 0. \quad (2)$$

По физическому смыслу полученное уравнение является уравнением нелинейной сорбции в процессе переноса примеси при фильтрации раствора.

Для набухающих глин система уравнений массопереноса при условиях

$$\begin{aligned} m &= m_p + m_c = \text{const}; \quad K = \alpha (m - m_c); \\ m_c &= \frac{m_0}{\sqrt{C}}, \quad H = \frac{1}{\sqrt{C}} \end{aligned}$$

примет следующий вид [3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (m_p C_1) + \text{div} (C_1 \vec{v}) + \frac{\partial}{\partial t} (m_c \bar{C}_1) &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial t} (m_p C_2) + \text{div} (C_2 \vec{v}) + \frac{\partial}{\partial t} (m_c \bar{C}_2) &= 0, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \bar{C}_1 &= \frac{q}{H} + \sqrt{\frac{q^2}{H^2} + C^2}; \quad \bar{C}_2 = -\frac{q}{H} + \sqrt{\frac{q^2}{H^2} + C^2}; \\ C_1 &= C_2 = C; \quad \vec{v} = -K \nabla p; \quad \text{div} \vec{v} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (3) следует

$$\left[ \left( m - \frac{m_0}{2\sqrt{C}} \right) + \frac{m}{2\sqrt{q^2 + C}} \right] \frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \nabla C = 0.$$

В одномерном случае для обоих типов глин приходим к задаче

$$\frac{\partial C}{\partial t} + F'(C) \frac{\partial C}{\partial x} = 0.$$

Эта задача хорошо изучена в подземной гидромеханике [4], ее решение имеет вид

$$x(C, t) = x(C, 0) + F'(C) t,$$

причем в рассматриваемом случае всегда  $F'' < 0$ , что соответствует распаду фронта [2].

Таким образом, при фильтрации растворов через глинистые породы примеси с более низкими концентрациями переносятся быстрее (так называемый распадающийся фронт). Это явление действительно наблюдается на практике.

Остановимся подробнее на сорбционном эффекте, вытекающем из (1) и (2).

Для (1), т. е. для ненабухающих глин, имеем сорбционную емкость

$$C_s = \frac{m_c}{2} (\bar{C}_1 + \bar{C}_2) = m_0 \sqrt{e^2 + C^2}. \quad (4)$$

Для набухающих глин из (3) следует

$$C_s = \frac{m_c}{2} (\bar{C}_1 + \bar{C}_2) = m_0 \sqrt{q^2 + C}. \quad (5)$$

Из (4) следует, что с ростом  $C$  в случае ненабухающих почво-грунтов сорбционная изотерма ведет себя, как изотерма Генри с коэффициентом  $m_0$ , т. е. аналогично случаю обычной слабопроницаемой пористой среды.

Иное ее поведение следует из (5). При больших  $C$  сорбционная емкость  $C_s \approx m_0 \sqrt{C}$ . Таким образом, наблюдается "схлопывание" сорбционной емкости набухающих глин с ростом концентрации.

Оба случая показаны на рис. 2.

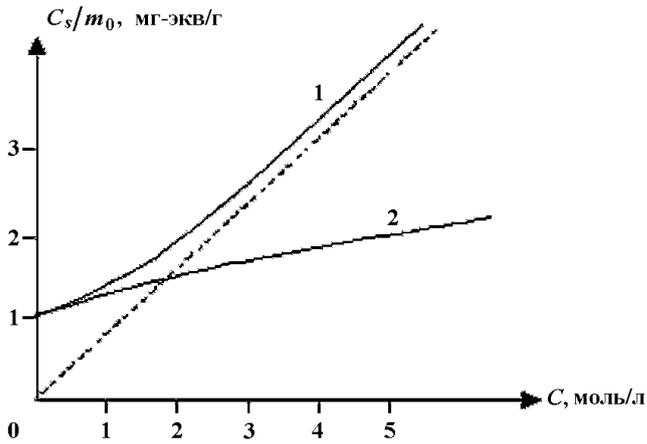


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости глин от концентрации раствора ( $q = 1$  мг-экв/г): 1 — ненабухающие глины; 2 — набухающие глины

### Модель массопереноса в глинах с учетом дисперсии

Обратимся теперь к описанию процесса массопереноса в глинах при фильтрации со скоростью  $v$  с учетом дисперсии для одномерного случая.

Сначала рассмотрим задачу массопереноса для ненабухающих глин. После всех преобразований конечное уравнение для концентрации примеси имеет вид

$$m_p \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} + m_c \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{e^2 + C^2} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Здесь  $D$  — коэффициент дисперсии.

Начальные и граничные условия:

$$C(x, 0) = 1, \quad x \geq 0; \quad C(0, t) = 0, \quad t > 0; \\ C(\infty, t) = \text{const} = 1.$$

Таким образом, рассматривается промывка загрязненной среды.

Эта задача решалась численно с использованием метода конечных разностей.

На рис. 3 показана зависимость концентрации примеси от глубины по прошествии  $\sim 25,6$  суток после начала промывки ( $v = 1$  м/сут;  $D = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с). Видно, что загрязнение вымывается полностью.

На рис. 4 построена зависимость размера зоны смешения от времени. Можно показать, что при увеличении коэффициента диффузии размер зоны смешения растет, но при изменении скорости фильтрации график не меняется.

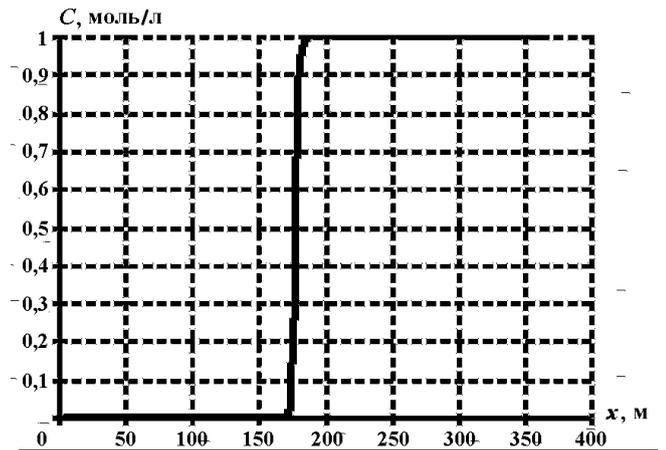


Рис. 3. Зависимость концентрации примеси от глубины для ненабухающих глин

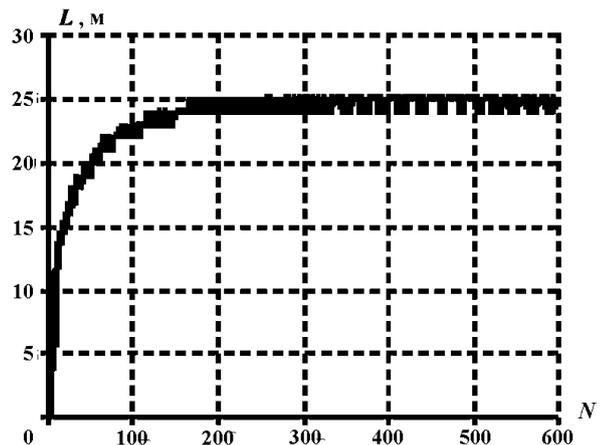


Рис. 4. Зависимость размера зоны смешения  $L$  от времени для ненабухающих глин ( $N$  — количество шагов по времени  $\tau = 0,085$  сут)

Для набухающих глин имеем

$$\left(m - \frac{m_0}{2\sqrt{C}} + \frac{m_0}{2\sqrt{a^2 + C}}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2};$$

$$m = m_p + m_c = \text{const}; \quad m_c = \frac{m_0}{\sqrt{C}}.$$

Здесь  $m_0$  — относительное содержание глинистых частиц в породе. Начальные и граничные условия имеют тот же вид, что и в предыдущем случае.

На рис. 5 показана зависимость концентрации примеси от глубины по истечении  $\sim 10,8$  суток после начала промывки ( $v = 1$  м/сут;  $D = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с;  $C(0, t) = 0,041$ ). На рис. 6 постро-

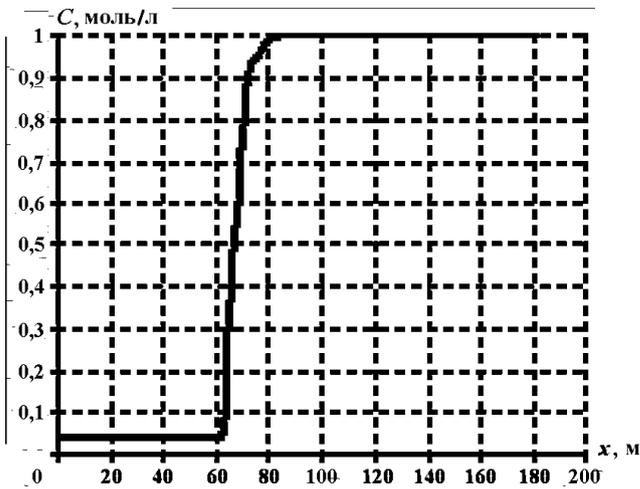


Рис. 5. Зависимость концентрации примеси от глубины для набухающих глин

ена зависимость размера зоны смешения от времени при тех же параметрах.

Заметим, что для ненабухающих глин размер зоны смешения "выходит" на некоторую константу, тогда как для глинистых пород с эффектом набухания та же функция постоянно возрастает и зона смешения больше.

### Модель массообмена в трещиновато-пористой среде

Теперь рассмотрим модель трещиновато-пористой среды, т. е. представим, что глинистая порода состоит из трещин и блоков, причем фильтрация будет осуществляться по трещинам. Для такой модели имеем следующую систему уравнений:

$$m_f \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} + \beta (C - \bar{C}) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2};$$

$$\beta (C - \bar{C}) = \left(m_b - \frac{m_0}{2\sqrt{C}} + \frac{m_0}{2\sqrt{a^2 + C}}\right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial t}.$$

Здесь  $C(x, t)$  — концентрация примеси в трещинах;  $\bar{C}(x, t)$  — концентрация примеси в блоках;  $m_f$  — пористость трещин, или транспортная пористость;  $m_b = m_p + m_c$  — пористость блоков;  $m_0$  — относительное содержание глинистых частиц в породе;  $\beta$  — коэффициент массообмена.

Начальные и граничные условия:

$$C(x, 0) = 1; \quad \bar{C}(x, 0) = 1; \quad x \geq 0;$$

$$C(0, t) = 0, \quad t > 0;$$

$$C(\infty, t) = \bar{C}(\infty, t) = \text{const} = 1.$$

На рис. 7, 8 изображены зависимости концентрации примеси от глубины в трещинах и блоках ( $v = 1$  м/сут;  $D = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с;  $\beta = 1,15 \cdot 10^{-5}$  1/с), причем видно, что они качественно отличаются от графиков для переноса примеси без разделения механизмов переноса в трещинах и блоках. Заметим, что здесь загрязнение вымывается не полностью (остается примерно 0,2–0,3%). Разница содержания загрязнения в блоках и трещинах составляет около 2%.

### Заключение

Главный итог работы состоит в следующем. Удалось показать, что особенность решения задачи о массопереносе примеси фильтрующимся

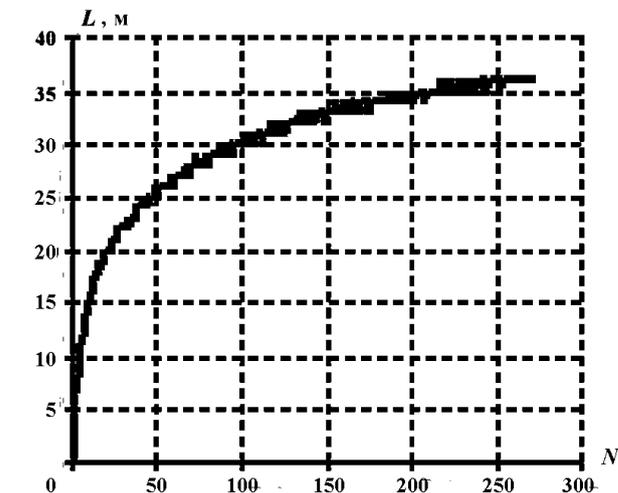


Рис. 6. Зависимость размера зоны смешения  $L$  от времени для набухающих глин ( $N$  — количество шагов по времени  $\tau = 0,0018$  сут)

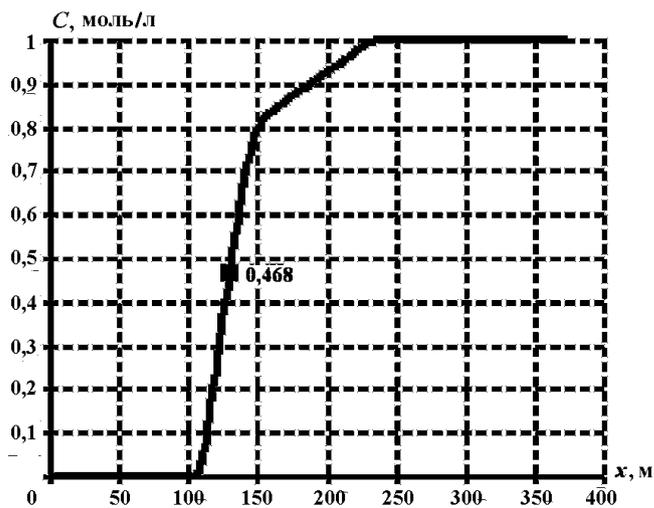


Рис. 7. Зависимость концентрации примеси в трещинах от глубины

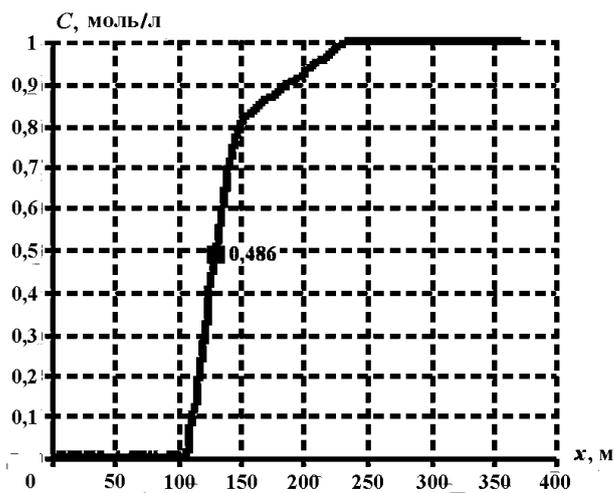


Рис. 8. Зависимость концентрации примеси в блоках от глубины

раствором, выявленная на основе модели массопереноса без учета дисперсии, которая заключается в формировании распадающегося фронта концентрации примеси, сохраняется и в случае, когда учитывается влияние дисперсии на про-

цесс переноса примеси, причем как для набухающих, так и для ненабухающих глин.

Таким образом, на основании результатов работы можно говорить о тенденции миграции загрязняющих веществ в глинистых породах, когда примеси с более низкими концентрациями переносятся с большими скоростями, чем с более высокими. Это приводит к формированию специфической области загрязнения глинистой породы.

Кроме того, предложена новая модель переноса загрязняющей примеси в трещиновато-пористой среде, причем пористые слабопроницаемые блоки лишь частично представлены глинистыми породами. Такая модель пористой среды более адекватна реальной структуре слабопроницаемых водоупорных пород.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (коды проектов 2364, 3193).

### Список литературы

1. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1963.
2. Храмченков М. Г. Математическое моделирование фильтрационных и емкостных свойств глинистых пород // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2000. № 4. С. 401–405.
3. Храмченков М. Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред. Казань: Изд-во Казанского матем. общества, 2003.
4. Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1984.

Статья поступила в редакцию 20.03.06.