

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Введение

Интенсификация техногенеза привела к нарушению естественных гидродинамических и гидрогеохимических режимов, особенно в районах с развитой горнодобывающей промышленностью и энергетикой. Отличительной чертой загрязнения подземных вод в этих районах является многокомпонентность смесей, мигрирующих в фильтрационно-неоднородных массивах пород [1], что существенно осложняет математическое описание подземного массопереноса. В то же время имеющие практическую значимость алгоритмы численного моделирования разработаны главным образом для исследования миграции не взаимодействующих между собой веществ. Для изучения массопереноса многокомпонентных смесей в подземных водах может быть использована следующая система уравнений тепло-массопереноса, базирующаяся на понятиях механики сплошной среды.

Результаты исследований

Наиболее распространенное в реальных условиях ламинарное течение флюида в водонасыщенных пористых средах описывается уравнением неразрывности, законом Дарси, а также уравнением состояния [4;5]:

$$\operatorname{div}(\rho V) = -\frac{\partial(\rho n)}{\partial t}, v = -\frac{k_0}{\mu}(\operatorname{grad} p + \rho g \operatorname{grad} z) \quad (1)$$

$$\rho = \rho(T, p, C_\Sigma), \mu = \mu(T, p, C_\Sigma) \quad (2)$$

где: ρ , μ – плотность и динамическая вязкость флюида; n , k_0 – пористость и проницаемость породы; v – скорость фильтрации; p – давление; z – высота точки над плоскостью сравнения; T – температура жидкости; C_Σ – минерализация подземного раствора. Практически наиболее значимы зависимости от T , C_Σ и p , μ от T , n от p .

© Рядно А.А., Рудаков Д.В., 2006

Многокомпонентная смесь M мигрирующих веществ в геофильтрационном потоке рассматривается как совокупность взаимодействующих между собой химических соединений, причем скорости этого взаимодействия в жидкой и твердой фазах различны. Разные формы одного химического элемента (свободные ионы, комплексы), отличающиеся по сорбционным свойствам, с учетом экспериментальных данных, приведенных в [1], представлены в модели как разные вещества. Кроме того, каждый i -й компонент смеси в системе раствор – сорбент может находиться в трех состояниях: 1) в растворе, заполняющем поровое пространство; 2) в сорбенте в обменной форме (доступной быстрому обмену); 3) в сорбенте в необменной форме (относительно прочно фиксированной). Изменение содержания i -го вещества в разных формах может быть описано уравнениями [1;3;5]:

$$\operatorname{div}(D_i \operatorname{grad} C_i - vC_i) + P_i - (1 - n) \frac{\partial N_i}{\partial t} = n \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (3)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \varphi_i(C_1, \dots, C_m, N_1, \dots, N_m, N_1^*, \dots, N_m^*) + \bar{P}_i \quad (4)$$

$$\frac{\partial N_i^*}{\partial t} = \psi_i(N_1, \dots, N_m, N_1^*, \dots, N_m^*) + \bar{P}_i \quad (5)$$

где: C_i, N_i, N_i^* – концентрации i -го компонента соответственно в растворе, в сорбенте в обменной и необменной формах; D_i – коэффициент гидродисперсии; $P_i, \bar{P}_i, \bar{P}_i^*$ – интенсивности поступления (убыли) i -го вещества за счет химических реакций между компонентами смеси в жидкой и твердой фазах; функции φ_i, ψ_i выражают кинетику массообмена.

Выделение двух форм компонента в твердой фазе, экспериментально подтвержденное неэквивалентностью процессов сорбции-десорбции [1;2], основано на следующем. Переход вещества из раствора в обменную форму твердой фазы и обратно обычно происходит за короткий промежуток времени (не более нескольких часов, что пренебрежимо мало по сравнению с длительностью процессов переноса) с небольшой энергией активации.

Описание такого массообмена возможно изотермами равновесной сорбции вида: $N_i = f(C_1, \dots, C_i, \dots, C_m)$. Для малоцентрированных

растворов, в которых взаимодействием компонентов можно пренебречь, допустимо принять $N_i = K_{d,i} C_j$, где $K_{d,i}$ – коэффициент распределения. Это позволяет объединять уравнения (3) и (4).

Переход вещества из обменной формы в необменную (и наоборот) в твердой фазе, совершается в результате установления (разрыва) прочных химических связей между молекулами вещества и сорбента и происходит при большой энергии активации [1]. Массообмен такого типа протекает значительно медленнее, что требует учета его кинетики. Это может быть сделано с помощью уравнения обратимой реакции второго порядка:

$$\frac{\partial N_i^*}{\partial t} = \gamma_{i,1} N_1 (N_{i,0}^* - N_i^*) - \gamma_{i,2} N_i^* (N_{i,0} - N_i), \quad (6)$$

где: $N_{i,0}^*$, $N_{i,0}$ – емкости предельного насыщения сорбента i -м веществом в обменной и необменной формах; $\gamma_{i,1}$, $\gamma_{i,2}$ – скорости реакций.

Совокупность химических реакций в гетерогенной системе, отраженная в модели членами $P_i, \bar{P}_i, \bar{P}_i^*$ может быть записана с помощью уравнения формальной кинетики [2]. Для наиболее распространенных загрязнителей (радионуклиды, тяжелые металлы, органические вещества) практически значимы: 1) реакции распада; 2) цепные реакции распада, сопровождающиеся образованием “дочерних” веществ; реакции образования нового вещества при взаимодействии двух других. Экспериментально определяемые параметры массообмена (γ_i , α_i и т.д.) зависят от pH, Eh, C_Σ , T и др.[1;2;3].

При существенных температурных градиентах в фильтрационном потоке уравнения (1)-(6) решаются совместно с уравнением теплопереноса:

$$\text{div}(\lambda \text{ grad } T - c_b \rho_b v T) + B = c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (7)$$

где: λ – коэффициент теплопроводности пористой среды; c_b, ρ_b, c, ρ – теплоемкости и плотности флюида и среды; B – внутренний источник тепла.

При формулировке граничных условий для уравнений массопереноса принято соотношение $\frac{\partial N_i}{\partial s} \equiv \frac{\partial N_i^*}{\partial s} \equiv 0$ (s – вектор нормали к

границе области), справедливое в любой момент времени. С помощью начальных условий для N , N_i^* , задающих неравномерное распределение соответствующих форм i -го компонента, можно моделировать миграцию веществ из захоронений твердых отходов, находящихся в контакте с жидкостью.

Выводы

Решение системы (1)-(7) при соответствующих краевых условиях с учетом специфики исходных данных целесообразно проводить при следующих допущениях: 1) пространственная область тепломассопереноса заменяется системой взаимосвязанных слоев, в каждом из которых решается двумерная задача фильтрации и миграции M компонентов смеси; 2) уравнение фильтрации и теплопереноса решаются независимо от уравнений массопереноса, причем в большинстве случаев достаточно рассчитать стационарный режим фильтрации; 3) влияние теплопереноса на другие процессы отражается с помощью уравнений состояния (2); 4) массоперенос каждого компонента смеси описывается двумя уравнениями – (3) и (5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. М., 1986.
2. Голубев В.С., Гарибянц А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М., 1968.
3. Лялько В.И. Тепломассоперенос в литосфере. К., 1985
4. Фрид Ж. Загрязнение подземных вод. М., 1981.
5. Гидродинамические и физико-химические свойства горных пород / Н.Н. Веригин, С.В. Васильев, В.С. Саркисян и др. М., 1977.

Получено 16.01.2006 г.