

КОЛЛОИДНО-УСИЛЕННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПРИМЕСИ В СТАТИСТИЧЕСКИ ОДНОРОДНЫХ ДВУПОРИСТЫХ СРЕДАХ

В. А. Куцепалов^b, Л. В. Матвеев^{a,b}*

^a *Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук
115191, Москва, Россия*

^b *Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 1 марта 2018 г.

Предложена модель выщелачивания примеси из статистически однородной двупористой среды. На умеренных временах область частичного выщелачивания растет по диффузионному закону. На больших временах возникает область, полностью очищенная от примеси, граница которой движется с постоянной скоростью. На фронте выщелачивания формируется переходная область. Ее размер растет пропорционально корню из времени. Продемонстрирована возможность существенного ускорения процесса выщелачивания путем введения в жидкость коллоидных частиц, способных сорбировать примесь.

DOI: 10.7868/S0044451018060196

1. ВВЕДЕНИЕ

Классическая постановка задачи переноса в сильно неоднородных средах состоит в том, что исследуются характеристики процесса при условии, когда ансамбль частиц примеси изначально локализован (как правило, в сильнопроницаемой среде). Не менее интересной, на наш взгляд, и практически важной является задача, когда в начальный момент времени примесь заполняет область с конечными размерами, и требуется описать характеристики процесса выщелачивания примеси внутри этой области при условии, что среда в ней является сильно неоднородной.

При исследовании переноса примеси в неоднородных, сильно контрастных средах обычно полагают, что в среде можно выделить две подсистемы: 1) связную систему хорошо проницаемых каналов, по которой происходит быстрый перенос, и 2) совокупность слабопроницаемых областей, перенос по которым происходит сравнительно медленно. Особенности пространственного распределения системы каналов, а также взаимодействие указанных подсистем может привести к возникновению неклассических режимов переноса, таких как суб- и супер-

диффузии, квазидиффузии [1–4]. В качестве примера можно привести так называемую статистически однородную двупористую среду [5], в которой перенос реализуется в режимах субдиффузии, квазидиффузии, либо диффузии-адвекции с модифицированными константами переноса [6].

В данной работе предлагается модель выщелачивания примесей из статистически однородной двупористой среды, обусловленного фильтрацией через среду жидкости. В силу сильного контраста свойств считается, что течение жидкости (и, следовательно, адвекция примеси) имеет место только по хорошо проницаемым каналам (как правило, соответствующим либо сетке трещин, либо совокупности крупных пор). В слабопроницаемых пористых блоках, заполняющих пространство между этими каналами, течения жидкости нет, адвекция примеси отсутствует, и миграция примеси обусловлена только ее молекулярной диффузией в растворе (среда полагается насыщенной влагой). В начальный момент примесь равномерно заполняет каналы и блоки, причем в силу большой емкости блоков в них содержится основное количество примеси. Поскольку диффузионный выход примеси из блоков происходит гораздо медленнее, чем адвективный вынос по каналам, то именно выход из блоков будет лимитировать скорость выщелачивания.

При описании переноса примеси в двупористых средах часто используются модели, в которых фрак-

* E-mail: matweev@ibrae.ac.ru

ции примеси, сосредоточенные в хорошо проницаемых каналах и в слабопроницаемых пористых блоках, локально описываются средними концентрациями, усредненными на масштабах больше характерных размеров блоков. При этом скорость обмена между подсистемами принимается пропорциональной разности этих средних концентраций [7, 8]. Это дает неплохое приближение для описания основной массы примеси на больших временах, когда градиентами концентрации на масштабах отдельных блоков можно пренебречь. Тем не менее в ряде случаев данные градиенты могут оказывать существенное влияние на динамику процесса [6] и должны учитываться в модели.

При исследовании переноса в дупористых средах было показано [9–11], что на данный процесс могут оказывать существенное влияние коллоидные частицы, способные адсорбировать примесь. Эффект обусловлен тем, что в силу больших размеров (по сравнению с размерами пор в пористых блоках) коллоидные частицы мигрируют исключительно по каналам с большой апертурой, тем самым не позволяя адсорбированной на них примеси уходить в блоки. В результате значительная часть примеси долгое время остается сосредоточенной в каналах, что приводит к эффективному ускорению переноса. Возникает вопрос, как наличие коллоидов будет влиять на динамику выщелачивания.

Целью работы является построение модели выщелачивания примеси в статистически однородной дупористой среде, анализ режимов выщелачивания, а также исследование влияния на данный процесс наличия в жидкости коллоидных частиц, способных адсорбировать примесь.

Далее в разд. 2 будет описана постановка задачи. Расчет режимов выщелачивания чистой водой будет проведен в разд. 3. Раздел 4 посвящен влиянию на процесс коллоидных частиц. В Заключение приведены основные результаты работы.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается статистически однородная дупористая среда, которая представляет собой совокупность двух подсистем: 1) связанная система хорошо проницаемых каналов; 2) совокупность слабопроницаемых пористых блоков с характерным размером b , заполняющих остальную часть пространства. Перенос по каналам обусловлен адвекцией в поле скоростей фильтрующейся жидкости и молекулярной диффузией, а в блоках — только молекулярной диффузией.

Будем считать, что область, подлежащая очистке, имеет вид прямоугольного параллелепипеда длиной (вдоль средней скорости флюида V) L_{\parallel} и поперечными размерами порядка L_{\perp} , причем имеет место сильное неравенство $L_{\perp, \parallel} \gg b$. Ось x направим вдоль средней скорости V . В начальный момент считаем, что и каналы, и матрица пористых блоков указанной области равномерно насыщены примесью. Чистая жидкость поступает в исследуемую область на левой границе, а насыщенная примесью выводится на правой границе.

Концентрация примеси в каналах \hat{c} , усредненная по объему, содержащему достаточно большое число блоков, удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \hat{c}}{\partial t} + \operatorname{div}(V\hat{c} - D\nabla\hat{c}) = \hat{Q}, \quad (1)$$

где \hat{Q} описывает обмен растворенной примесью между каналами и блоками. Коэффициент дисперсии D в общем случае содержит вклад как молекулярной диффузии, так и гидродинамической дисперсии, и в случае больших чисел Пекле, $Pe = Vb/d \gg 1$, приближенно равен $D \approx Vb \gg d$.

Нас будет интересовать процесс формирования очищенной от примеси области, а именно, движение фронта выщелачивания в направлении скорости фильтрации жидкости и степень выщелачивания за фронтом, поэтому нам будет удобно проинтегрировать уравнение (1) по поперечным координатам и перейти к рассмотрению величин

$$c = \int_{S_{\perp}} \hat{c} d^2r, \quad Q = \int_{S_{\perp}} \hat{Q} d^2r.$$

Кроме того, будем рассматривать случай достаточно больших чисел Пекле, так чтобы выполнялось условие

$$Vc \gg D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2)$$

Диапазон чисел Пекле, для которого справедливо (2), будет установлен ниже.

В итоге, уравнение (1) примет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = Q. \quad (3)$$

Слева в расчетную область поступает жидкость, свободная от примеси, что дает условие на левой границе:

$$c(t, x = 0) = 0. \quad (4)$$

Считаем, что в начальный момент примесь равномерно заполняет каналы:

$$c(t = 0, 0 < x < L_{\parallel}) = c_0. \tag{5}$$

Для решения задачи перейдем к представлению Лапласа по времени:

$$c_p(x) = \int_0^{\infty} c(t, x) e^{-pt} dt,$$

так что уравнение (3) примет вид

$$pc_p + V \frac{\partial c_p}{\partial x} = c_0 + Q_p. \tag{6}$$

Рассмотрим функцию Q , описывающую обмен примесью между каналами и блоками.

В общем случае, блоки имеют произвольную форму и их размеры могут меняться в широких пределах. Как показано в работе [5], решение диффузионной задачи для примеси в пределах больших и малых времен универсальны (не зависят от формы блоков). Кроме того, если разброс размеров блоков не очень большой, то можно характеризовать блоки некоторым средним размером. Поэтому при расчете \hat{Q} для наглядности рассмотрим блоки сферической формы радиусом b . Концентрация внутри блока описывается уравнением диффузии, которое в сферически-симметричном случае можно представить в виде

$$\frac{\partial \hat{n}}{\partial t} = d \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \hat{n}), \tag{7}$$

и удовлетворяет граничным условиям

$$\begin{aligned} \hat{n}(t, r = 0) &< \infty, \\ \hat{n}(t, r = b) &= \alpha \hat{c}. \end{aligned} \tag{8}$$

Здесь \hat{c} — средняя концентрация примеси в каналах, окружающих рассматриваемый блок, а константа α — отношение пористости в блоках ω_b к удельной доле объема, занятого каналами, ω_{fr} (при условии $\omega_{fr} \ll \omega_b$):

$$\alpha = \frac{\omega_b}{\omega_{fr}}. \tag{9}$$

Начальное распределение концентрации в блоках постоянно:

$$\hat{n}(t = 0, x) = \hat{n}_0. \tag{10}$$

Отметим, что по постановке задачи в начальный момент времени примесь в каналах и блоках находится в равновесии:

$$\hat{n}_0 = \alpha \hat{c}_0. \tag{11}$$

Решение данной задачи дает распределение концентрации по радиусу одного блока, которое в представлении Лапласа имеет вид

$$\hat{n}_p(r) = \left(\alpha \hat{c}_p(x) - \frac{\hat{n}_0}{p} \right) \frac{b}{r} \frac{\text{sh} \left(\sqrt{p/d} r \right)}{\text{sh} \left(\sqrt{p/d} b \right)} + \frac{\hat{n}_0}{p}. \tag{12}$$

Вычисляя поток на один блок,

$$I_p = - \oint (d\nabla \hat{n}) ds,$$

и деля его на объем блока, получаем выражение для плотности стоков \hat{Q}_p , и после интегрирования по поперечным координатам окончательно для функции Q_p получаем выражение

$$Q_p = \varphi_p c_p(x) + \psi_p, \tag{13}$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_p &= \frac{\alpha}{3t_b} \left(1 - 3\sqrt{pt_b} \text{cth} \left(3\sqrt{pt_b} \right) \right), \\ \psi_p &= \frac{n_0}{3pt_b} \left(3\sqrt{pt_b} \text{cth} \left(3\sqrt{pt_b} \right) - 1 \right), \end{aligned} \tag{14}$$

и

$$n_0 = \int_{S_{\perp}} \hat{n}_0 d^2r.$$

Здесь введено характерное время диффузии примеси на размерах блока

$$t_b = \left(\frac{V_b}{S_b} \right)^2 \frac{1}{d}, \tag{15}$$

где V_b — объем, а S_b — поверхность блока, и учтено, что для сферических блоков радиусом b

$$\left(\frac{V_b}{S_b} \right)^2 = \frac{b^2}{9}.$$

Решая уравнение (6) с учетом граничного условия (4) и выражения для Q_p (13), получаем для функции $c_p(x)$ выражение

$$c_p(x) = \frac{c_0 + \psi_p}{\varphi_p - p} \left(\exp \left((\varphi_p - p) \frac{x}{V} \right) - 1 \right). \tag{16}$$

Выполняя обратное преобразование Лапласа для $c_p(x)$,

$$c(t, x) = \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} c_p(x) \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}, \quad \text{Re } a > 0, \tag{17}$$

находим распределение концентрации в пространстве в зависимости от времени.

3. РЕЖИМЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРИМЕСИ

Процесс выщелачивания примеси описывается на основе предложенных формул для средних ее концентраций в каналах (17) и в блоках (во втором случае надо провести обратное преобразование Лапласа выражения для концентрации (12), проинтегрировать его по объему одного блока и поделить на объем блока). Поведение концентрации существенно зависит от интервала времени. В задаче имеются два характерных времени. Наряду со временем t_b , определенным выше в (15), введем характерное время t_a :

$$t_a = \frac{t_b}{\alpha^2}. \tag{18}$$

Данная величина определяет время, за которое количество примеси, вышедшей из блоков, становится сравнимым с количеством примеси в каналах и, следовательно, блоки начинают существенно влиять на динамику выщелачивания. Обычно для двупористых сред $\alpha \gg 1$, поэтому в дальнейшем будем полагать $t_a \ll t_b$.

Поскольку нашей конечной целью является описание выщелачивания примеси из блоков, ниже мы рассмотрим только два временных интервала: $t_a \ll t \ll t_b$ и $t \gg t_b$. Начнем с описания поведения примеси в каналах.

3.1. Поведение примеси в каналах

Интервал времени $t_a \ll t \ll t_b$

При расчете концентрации по формуле (17) мы будем пользоваться достаточно очевидным соображением, что основной вклад в интегралы при обратном преобразовании Лапласа будут давать значения переменной Лапласа, для которых $pt \sim 1$.

Тогда во всем интервале $t \ll t_b$ имеет место $pt_b \gg 1$ и для φ_p и ψ_p с учетом (18) следует

$$\begin{aligned} \varphi_p &\approx -\alpha \sqrt{\frac{p}{t_b}} = -\sqrt{\frac{p}{t_a}}, \\ \psi_p &\approx \frac{n_0}{\sqrt{pt_b}}. \end{aligned} \tag{19}$$

Из (16) и (19) с учетом (11) следует

$$c_p(x) \approx \frac{c_0}{p} \left(1 - \exp \left(\left(-\sqrt{\frac{p}{t_a}} - p \right) \frac{x}{V} \right) \right), \tag{20}$$

откуда на основании (17) получаем

$$\begin{aligned} c(t, x) &\approx \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{c_0}{p} \left(1 - \exp \left(\left(-\sqrt{\frac{p}{t_a}} - p \right) \frac{x}{V} \right) \right) \times \\ &\times \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}, \quad \text{Re } a > 0. \end{aligned} \tag{21}$$

С учетом того, что первое слагаемое в скобке под интегралом после интегрирования дает c_0 , преобразуем выражение (21) к виду

$$c(t, x) \approx c_0 \left[1 - \int \exp \left(s - \frac{x}{\sqrt{D_V t'}} \sqrt{s} \right) \frac{ds}{2\pi i s} \right], \tag{22}$$

где совершен переход к новой переменной $s = pt'$ и введены новое время $t' = t - x/V$ и эффективный коэффициент квазидиффузии [12]

$$D_V = V^2 t_a. \tag{23}$$

При малых значениях координаты, $x/\sqrt{D_V t'} \ll 1$, концентрация в каналах, как будет показано ниже, почти равна нулю. При $x/\sqrt{D_V t'} \gg 1$ (но $x \ll Vt$) значение интеграла в (22) определяется перевальной точкой и экспоненциально мало отличается от c_0 . Можно ввести положение «фронта» выщелачивания примеси x_{f1} , определив его из условия, что $x_{f1}/\sqrt{D_V t'} = 1$. Тогда, с учетом $t \gg t_a$, имеем

$$x_{f1} \approx \sqrt{D_V t}. \tag{24}$$

Подчеркнем, что здесь речь идет только о поведении примеси в каналах. Видно, что движение фронта сильно замедляется по сравнению с движением жидкости, так что этот фронт движется по корневому от времени закону.

Рассмотрим, как ведет себя концентрация перед фронтом и за ним. За фронтом, при достаточно большом удалении, $x \ll x_{f1}$, при вычислении интеграла в (22) экспоненту можно разложить по малому параметру x/x_{f1} . В итоге концентрация в каналах описывается выражением

$$c(t, x) \approx \frac{x}{x_{f1}} c_0. \tag{25}$$

Таким образом, видно, что выход из блоков приводит к тому, что во всей этой области в каналах сохраняется достаточно большое количество примеси.

Перед фронтом, на большом расстоянии, $x \gg x_f$ (но $x < Vt$), при вычислении (22) можно воспользоваться методом перевала, так что для концентрации получаем

$$c(t, x) \approx c_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{x_{f1}}{x} \exp \left(-\frac{x^2}{4x_{f1}^2} \right) \right). \tag{26}$$

Рассмотрим выполнение условия (2). Для этого учтем, что в данном временном интервале изменение концентрации на величину порядка самой концентрации происходит на масштабе порядка x_{f1} . Отсюда с учетом выражения $D \approx Vb$ получаем, что для выполнения (2) необходимо $x_{f1} \gg b$. Это, вообще говоря, является условием применимости всей теории, поскольку рассматриваемые в (1) концентрации есть концентрации, усредненные на масштабах больших b . Учитывая (24), (23), (18) и (15), получаем, что условие (2) выполняется во всем диапазоне $t_a \ll t \ll t_b$ при значениях числа Пекле $Pe \gg \alpha^2$.

Интервал времени $t \gg t_b$

В этом случае, с учетом неравенства $pt_b \ll 1$, для φ_p и ψ_p вместо (19) имеем

$$\begin{aligned} \varphi_p &\approx -\alpha p \left(1 - \frac{3}{5} pt_b\right), \\ \psi_p &\approx \alpha c_0 \left(1 - \frac{3}{5} pt_b\right). \end{aligned} \tag{27}$$

С учетом (27) выражение (17) можно представить в виде

$$c(t, x) \approx c_0 \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\exp(pt)}{p} \frac{dp}{2\pi i} - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\exp(p(t-x/V_1) + \gamma_1(x t_b/V_1)p^2)}{p} \frac{dp}{2\pi i} \right\}, \tag{28}$$

где введены константа

$$\gamma_1 = \frac{3}{5} \frac{\alpha}{\alpha + 1} \tag{29}$$

и перенормированная скорость

$$V_1 \approx \frac{V}{\alpha + 1}. \tag{30}$$

Нетрудно показать (см. Приложение), что (28) описывает режим, при котором фронт выщелачивания (на котором концентрация $c(t, x_{f2}) = 1/2$), движется со скоростью V_1 :

$$x_{f2} = V_1 t. \tag{31}$$

Размер области, в которой концентрация в каналах экспоненциально мала, определяется условием

$$x \ll V_1 \left(t - \sqrt{2\gamma_1 t_b t}\right). \tag{32}$$

Перед фронтом, при $x \gg V_1 \left(t + \sqrt{2\gamma_1 t_b t}\right)$, концентрация экспоненциально мало отличается от c_0 . Таким образом, существует переходная область

$$V_1 \left(t - \sqrt{2\gamma_1 t_b t}\right) < x < V_1 \left(t + \sqrt{2\gamma_1 t_b t}\right), \tag{33}$$

в которой происходит постепенное убывание концентрации примеси в каналах от c_0 до экспоненциально малых величин. В этом диапазоне поведение концентрации описывается следующей приближенной формулой:

$$c(t, x) \approx c_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{x - V_1 t}{\sqrt{4\pi\gamma_1 V_1^2 t_b t}}\right). \tag{34}$$

Из полученных выражений следует, что наиболее быстрое изменение концентрации (на величину порядка c_0) имеет место в области размером порядка $\sqrt{4\pi\gamma_1 V_1^2 t_b t}$, и чтобы условие (2) выполнялось в интервале $t \gg t_b$, достаточно выполнения условия $Pe \gg 1$.

Полученные формулы, естественно, имеют смысл, до тех пор пока

$$x_{f2} < L_{||}. \tag{35}$$

Выше представлены выражения для концентрации растворенной примеси в каналах. Однако основное количество примеси изначально содержится в блоках, поэтому для оценки эффективности выщелачивания необходимо оценить динамику концентрации примеси в блоках.

3.2. Поведение примеси в блоках

Из выражения (12) для концентрации примеси в блоках нетрудно получить

$$N(t, x) = n_0 + \frac{1}{3t_b} \int \left(\alpha c_p(x) - \frac{n_0}{p}\right) \times \left(3\sqrt{pt_b} \operatorname{cth}(3\sqrt{pt_b}) - 1\right) \exp(pt) \frac{dp}{p2\pi i}, \tag{36}$$

где зависимость от координаты блока содержится в $c_p(x)$, которая была вычислена раньше.

Интервал времени $t_a \ll t \ll t_b$

Учитывая, что в этом интервале $pt_b \gg 1$ и, следовательно, справедливы соотношения (19), а $c_p(x)$ определяется выражением (20), приходим к следующему выражению для $N(t, x)$:

$$N(t, x) \approx n_0 \left(1 - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\exp \left[p(t - x/V) - \sqrt{p/t_a} x/V \right]}{p^{3/2} t_b^{1/2}} \times \right. \\ \left. \times \frac{dp}{2\pi i} \right), \quad \text{Re } a > 0. \quad (37)$$

Интегрирование этого выражения в главном порядке дает

$$N(t, x) \approx n_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi t_b}} \sqrt{t - \frac{x}{V}} \right), \\ x \ll \sqrt{D_V t}, \\ N(t, x) \approx n_0 \left(1 - \frac{8}{9} \sqrt{\frac{t}{t_b}} \left(\frac{x_{f2}}{x} \right)^3 \times \right. \\ \left. \times \exp \left(-\frac{9x^2}{4x_{f2}^2} \right) \right), \quad \sqrt{D_V t} \ll x \ll Vt. \quad (38)$$

Таким образом, и в этом случае в силу $t \ll t_b$ за фронтом из пористых блоков вымывается лишь незначительная часть примеси.

Интервал времени $t \gg t_b$

Из формулы (36) с учетом того, что в этом случае справедливы выражения (27), для концентрации примеси в блоках получаем

$$N(t, x) \approx \alpha \int c_p(x) \exp(pt) \frac{dp}{2\pi i}, \quad (39)$$

т. е. поведение примеси в блоках с точностью до множителя α совпадает с поведением примеси в каналах, которое описывается формулой (28).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что на временах $t \gg t_b$ появляется область, определяемая условием (32), в которой имеет место практически полная очистка среды (как каналов, так и пористых блоков) от примеси — ее концентрация в этой области экспоненциально мала. В области (33) происходит постепенное убывание концентрации примеси от исходных до экспоненциально малых значений. Данная область движется с постоянной скоростью V_1 , и ее размер растет пропорционально корню из времени.

4. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Известно, что наличие в жидкости коллоидных частиц, которые способны адсорбировать растворенную примесь, может существенно ускорить перенос примеси в двупористых средах [13–15]. Эффект

обусловлен тем, что в силу сравнительно больших размеров коллоидные частицы мигрируют исключительно по каналам, тем самым не позволяя адсорбированной на них примеси уходить в блоки. В итоге действие ловушек Q (см. (3)) частично подавляется.

Проанализируем влияние коллоидных частиц на процесс выщелачивания примеси в двупористой среде. Возможны два варианта постановки задачи. 1) В жидкости, текущей по каналам, исходно присутствуют коллоидные частицы и адсорбированная на коллоидах примесь находится в равновесии с примесью в растворе (а следовательно, и в блоках). Чистая жидкость на входе подается вместе с коллоидными частицами, обладающими теми же характеристиками, что и исходные. 2) Изначально в жидкой фазе в каналах коллоидные частицы отсутствуют и начинают поступать в среду вместе с чистой жидкостью.

Начнем со случая 1). При учете коллоидов для концентрации примеси, по-прежнему усредненной по объему, содержащему большое число блоков, вместо (3) справедливо уравнение (см. [13])

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = Q - q, \quad (40)$$

где слагаемое q в правой части описывает обмен примеси между раствором и коллоидными частицами. Для объемной концентрации примеси, адсорбированной на коллоидных частицах, m (также усредненной по объему, содержащему большое число блоков) справедливо уравнение переноса

$$\frac{\partial m}{\partial t} + V \frac{\partial m}{\partial x} = q. \quad (41)$$

Все свойства функции Q остаются прежними. Для q с хорошей точностью справедливо выражение (см., например, [13])

$$q = \beta(c - \sigma m), \quad (42)$$

где β имеет смысл обратного времени установления равновесия между раствором и коллоидными частицами, а σ — константа распределения, связывающая равновесные значения концентраций в растворе и на коллоидных частицах. Данное приближение справедливо, когда поверхностная концентрация примеси, адсорбированной на коллоидных частицах, существенно меньше концентрации насыщения. В общем случае константы β и σ зависят от концентрации, размера коллоидных частиц, сорбционных свойств их поверхности. Например, если коллоидные частицы можно охарактеризовать средним

размером R и концентрацией N , данные константы можно оценить как (см., например, [13]) $\beta \approx 4\pi dRN$, $\sigma \approx \xi/4\pi R^2N$, где ξ — термодинамический параметр, связывающий концентрацию примеси в растворе с ее поверхностной концентрацией на коллоидной частице.

Наиболее сильно влияние коллоидных частиц проявляется в случае «сильной» сорбции [14], когда выполняется условие

$$\sigma \ll 1. \tag{43}$$

Именно этот случай мы и будем рассматривать. Также мы ограничимся случаем «быстрой» сорбции, когда время установления равновесия между адсорбированной примесью и примесью в растворе $\tau = \beta^{-1}$ мало:

$$\tau \ll t_a. \tag{44}$$

Как и раньше, ищем решение в области $x > 0$ с начальными условиями, даваемыми формулой (5) и

$$m(t = 0, x > 0) = m_0 = \sigma^{-1}c_0, \tag{45}$$

и граничными условиями (4) и

$$m(t, x = 0) = 0. \tag{46}$$

Для решения системы уравнений (40), (41), (42) с условиями (5), (45) и (4), (46) перейдем к представлению Лапласа для функций c и m , а также к новой пространственной переменной $y = x/V$. В итоге, с учетом выражения (13) для Q , система уравнений приобретает вид

$$\begin{cases} \frac{\partial c_p}{\partial y} = (\varphi_p - \beta - p)c_p + \beta\sigma m_p + c_0 + \psi_p, \\ \frac{\partial m_p}{\partial y} = \beta c_p - (\beta\sigma + p)m_p + m_0. \end{cases} \tag{47}$$

Решение системы уравнений (47) ищем в виде суммы общего решения однородной системы и частного решения неоднородной системы уравнений:

$$\begin{pmatrix} c_p(y) \\ m_p(y) \end{pmatrix} = A(\hat{1})e^{\lambda_1 y} + B(\hat{2})e^{\lambda_2 y} + \begin{pmatrix} c_{p0}(y) \\ m_{p0}(y) \end{pmatrix}, \tag{48}$$

где $\lambda_{1,2}$ — корни характеристического уравнения, $(\hat{1}), (\hat{2})$ — собственные векторы, соответствующие этим корням, A, B — константы. Учитывая неравенство (44) и явный вид асимптотик φ_p и ψ_p , нетрудно

получить, что во всем диапазоне $t \gg t_a$ справедливо $\varphi_p/\beta \ll 1$. С учетом этого получаем приближенные выражения для корней $\lambda_{1,2}$:

$$\lambda_1 \approx -p + \frac{\sigma}{1 + \sigma} \varphi_p + \frac{\varphi_p^2}{2\beta(1 + \sigma)}, \tag{49}$$

$$\lambda_2 \approx -p - \beta(1 + \sigma) + \frac{\varphi_p}{1 + \sigma}, \tag{50}$$

и соответствующих им собственных векторов:

$$\begin{aligned} (\hat{1}) &= \begin{pmatrix} \sigma \\ 1 - \frac{\varphi_p}{\beta(1 + \sigma)} \end{pmatrix}, \\ (\hat{2}) &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 - \frac{\varphi_p}{\beta(1 + \sigma)} \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{51}$$

Частное решение неоднородного уравнения имеет вид

$$\begin{pmatrix} c_{p0}(y) \\ m_{p0}(y) \end{pmatrix} = \frac{c_0}{p} \begin{pmatrix} 1 \\ \sigma^{-1} \end{pmatrix}. \tag{52}$$

Подставляя полученные решения в граничные условия, находим с точностью до первого порядка по $\varphi_p/\beta \ll 1$ коэффициенты A и B

$$A \approx -\frac{c_0}{\sigma p} \left(1 + \frac{\varphi_p}{\beta(1 + \sigma)^2} \right), \quad B \approx \frac{c_0}{p} \frac{\varphi_p}{\beta(1 + \sigma)^2}. \tag{53}$$

В итоге, возвращаясь обратно к переменной x , получаем выражения для концентраций примеси в растворе $c_p(x)$ и на коллоидах $m_p(x)$

$$\begin{aligned} c_p(x) &\approx \frac{c_0}{p} \left[1 - \left(1 + \frac{\varphi_p}{\beta(1 + \sigma)^2} \right) \times \right. \\ &\times \exp\left(\lambda_1 \frac{x}{V}\right) + \left. \left(\frac{\varphi_p}{\beta(1 + \sigma)^2} \right) \exp\left(\lambda_2 \frac{x}{V}\right) \right], \\ m_p(x) &\approx \frac{c_0}{\sigma p} \left[1 - \left(1 - \frac{\sigma\varphi_p}{\beta(1 + \sigma)^2} \right) \times \right. \\ &\times \exp\left(\lambda_1 \frac{x}{V}\right) - \left. \left(\frac{\varphi_p}{\beta(1 + \sigma)^2} \right) \exp\left(\lambda_2 \frac{x}{V}\right) \right]. \end{aligned} \tag{54}$$

Из выражения (50) следует, что члены, пропорциональные $\exp(\lambda_2 x/V)$ в (54) убывают в пространстве на масштабах порядка $V\tau$, и при описании поведения на больших расстояниях ими можно пренебречь.

Рассмотрим интервал $t \gg t_b$, поскольку, как показано в предыдущем разделе, только на этих временах появляются области, в которых концентрация

примеси (и в каналах и в блоках) экспоненциально мала. Из (54) следует, что в главном порядке по малому параметру $\varphi_p/\beta \ll 1$ примесь в растворе и адсорбированная на коллоидах находятся в равновесии:

$$m \approx \sigma^{-1}c. \tag{55}$$

Принимая во внимание выражения (27) и (49), для $c(t, x)$ получаем:

$$c(t, x) \approx c_0 \left\{ 1 - \int \exp \left(p \left(t - \frac{x}{V_2} \right) + \frac{\gamma_2 t_b x}{V_2} p^2 \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{dp}{2\pi i p} \right\}, \tag{56}$$

где учтено, что $\sigma \ll 1$, и введены следующие величины:

$$V_2 = \frac{V}{\alpha\sigma + 1}, \tag{57}$$

$$\gamma_2 \approx \frac{3}{5} \frac{\alpha\sigma}{\alpha\sigma + 1}, \quad \sigma t_b > \alpha\tau, \\ \gamma_2 \approx \frac{\alpha^2\tau}{2(\alpha\sigma + 1)t_b}, \quad \sigma t_b < \alpha\tau. \tag{58}$$

Как следует из сравнения формул (28) и (56), различие между ними состоит лишь в замене V_1 на V_2 и γ_1 на γ_2 .

При вычислении средней концентрации примеси в блоках выражение (36), очевидно, не меняется, так как примесь, сосредоточенная в блоках, с примесью, адсорбированной на коллоидах, непосредственно не взаимодействует. Поэтому для описания поведения примеси можно воспользоваться выводами разд. 3.

По результатам разд. 3, из выражений (56) и (57) следует, что скорость фронта выщелачивания возрастает в σ^{-1} раз, по сравнению со скоростью фронта в отсутствие коллоидов.

Размер переходной области определяется выражением

$$V_2 \left(t - \sqrt{2\gamma_2 t_b t} \right) < x < V_2 \left(t + \sqrt{2\gamma_2 t_b t} \right), \tag{59}$$

где значение γ_2 зависит от параметра $\sigma t_b/\alpha\tau$. Когда $\sigma t_b/\alpha\tau > 1$, размер переходной области практически совпадает со случаем, когда коллоиды отсутствуют, поскольку $\gamma_2 \approx \gamma_1$. При $\sigma t_b/\alpha\tau < 1$ рост размера переходной области определяется, по-прежнему, корневой зависимостью от времени, но величина скорости распыливания переходной области увеличивается.

За пределами левой границы переходного диапазона (59) следует область практически полного

выщелачивания, в которой концентрация примеси как в каналах, так и в блоках, экспоненциально мала. Таким образом, результирующая скорость роста очищенной области возрастает в σ^{-1} раз, по сравнению со случаем, когда коллоидные частицы отсутствуют. Оценим величину эффекта. Возможные значения σ были проанализированы в работе [14], где было показано, что σ может меняться в достаточно широких пределах, и вполне может достигать значений порядка 10^{-1} . Для оценки α учтем, что обычно объемная пористость составляет примерно 10^{-1} , а доля объема, занятая областями с высокой проницаемостью (трещиноватостью), около 10^{-3} , так что в итоге получаем оценку $\alpha \sim 10^2$. Поэтому, если в случае выщелачивания чистой жидкостью скорость роста очищенной области согласно (30) будет составлять $V_1 \approx 10^{-2}V$, то при наличии коллоидных частиц можно увеличить скорость на порядок: $V_2 \approx 10^{-1}V$.

Рассмотрим случай 2), когда изначально в среде коллоидные частицы отсутствуют. Здесь задача усложняется тем, что по мере поступления коллоидных частиц вместе с чистой жидкостью в каждый момент времени ими заполнена лишь некоторая область, граница которой движется в направлении течения со скоростью V . Однако, если интересоваться временами $t \gg t_b$, то можно воспользоваться тем, что область, в которой концентрация примеси и в каналах, и в блоках меняется значительно (переходная область вблизи положения фронта), движется со скоростью $V_2 \ll V$. Учитывая также, что локальное равновесие между примесью в растворе и на коллоидных частицах устанавливается очень быстро (см. условие (44)), в качестве начальных условий можно считать, что вся область, где происходит процесс выщелачивания, заполнена коллоидными частицами, и концентрация адсорбированной на них примеси находится в равновесии с ее концентрацией в растворе, т. е. справедлива постановка, которая была рассмотрена в случае 1).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс выщелачивания примеси из статистически однородной двупористой среды протекающей через среду жидкостью. Рассмотрены два случая, когда среда промывается чистой жидкостью и когда в жидкости содержатся коллоидные частицы, способные адсорбировать примесь. Показано, что важными параметрами, определяющим динамику процесса, являются два харак-

терных времени: t_a — время, определяющее, когда выход примеси из блоков в каналы становится существенным, и t_b , имеющее смысл характерного времени диффузионного выхода примеси из пористых блоков.

Если длительность процесса отчистки не превышает t_b , то формируется лишь частично очищенная область. Размер этой области растет по «диффузионному» закону (пропорционально корню из времени), так что эффективный коэффициент диффузии равен коэффициенту квазидиффузии для статистически однородных двупористых сред. Внутри области концентрация примеси убывает по мере удаления от передней границы области приблизительно по линейному закону.

На временах больших t_b образуется область полностью очищенная от примеси, размер которой растет по линейному закону со временем. Скорость роста есть произведение скорости потока жидкости по каналам на корень из отношения t_a к t_b . Сама область состоит из двух подобластей: подобласти, внутри которой содержание примеси практически равно нулю (экспоненциально мало), и переходной подобласти, внутри которой концентрация падает от первоначальной величины до экспоненциально малых значений. Размер этой области растет пропорционально корню из времени.

Наличие коллоидных частиц приводит к увеличению скорости роста очищенной области. Данное увеличение может быть весьма существенным. Структура области остается прежней. При этом рост размера переходной области также описывается корневой зависимостью от времени. Коэффициент, входящий в закономерность роста, может отличаться от случая отсутствия коллоидных частиц. Таким образом, можно утверждать, что наличие коллоидных частиц в прокачиваемой жидкости может существенно ускорить процесс выщелачивания.

Развитая в работе модель может быть использована для оценки эффективности и оптимизации процесса очистки загрязненных территорий.

Авторы приносят благодарность П. С. Кондратенко за обсуждение работы и полезные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-19-00533).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вводя обозначение $t' = t - x/V_1$, перепишем (28) в виде

$$c(t, x) \approx c_0 \left\{ 1 - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\exp(pt' + Ap^2)}{p} \frac{dp}{2\pi i} \right\}, \quad (60)$$

$$A = \gamma_1 \frac{xt_b}{V_1}, \quad \text{Re } a > 0.$$

Данное выражение оценим в двух предельных случаях $|t'| \ll \sqrt{A}$ и $|t'| \gg \sqrt{A}$.

Случай $|t'| \ll \sqrt{A}$. В этом случае ввиду быстрой сходимости интеграла, обусловленной членом Ap^2 в показателе экспоненты, разложим оставшуюся часть экспоненты с точностью до первого члена. Сдвигая контур интегрирования на мнимую ось, и учитывая значения интегралов

$$\int_{i\infty}^{i\infty} e^{Ap^2} \frac{dp}{2\pi i p} = \frac{1}{2}, \quad \int_{i\infty}^{i\infty} e^{Ap^2} \frac{dp}{2\pi i} = \frac{1}{\sqrt{4\pi A}}, \quad (61)$$

получаем

$$c(t, x) \approx c_0 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{x - V_1 t}{\sqrt{4\pi\gamma_1 V_1^2 t_b t}} \right\}. \quad (62)$$

Случай $|t'| \gg \sqrt{A}$. Переходя к новой переменной $\xi = p + t'/4A$, запишем оставшийся интеграл в виде

$$I = \exp\left(-\frac{t'^2}{4A}\right) \int_{a'-i\infty}^{a'+i\infty} \exp(A\xi^2) \frac{d\xi}{2\pi i (\xi - t'/2A)}, \quad (63)$$

$$\text{Re } a' > \frac{t'}{2A}.$$

Рассмотрим случай $t' > 0$. Сдвигая контур интегрирования на мнимую ось, получаем

$$I = e^{t'^2/4A} \left\{ \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{A\xi^2} \frac{d\xi}{2\pi i (\xi - t'/2A)} + e^{t'^2/4A} \right\} =$$

$$= 1 - e^{t'^2/4A} \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{-A\eta^2} \frac{d\eta}{2\pi (t'/2A - i\eta)}, \quad (64)$$

где слагаемое $e^{A\xi^2}$ в фигурной скобке обусловлено полюсом в точке $\xi = t'/2A$, и во втором равенстве сделана замена $\xi \rightarrow \eta = i\xi$.

С учетом $|t'| \gg \sqrt{A}$ при вычислении оставшегося интеграла можно в знаменателе пренебречь $i\eta$. В итоге для концентрации получаем

$$c(t, x) \approx c_0 \sqrt{\frac{\gamma_1 X t_b}{\pi}} \exp\left(-\frac{(V_1 t - x)^2}{4\gamma_1 V_1 t_b t}\right), \quad (65)$$

а условие $|t'| \gg \sqrt{A}$ принимает вид

$$x \ll V_1 t - \sqrt{2\gamma_1 t_b t}. \quad (66)$$

При $t' < 0$ (соответствует области справа от фронта) и $x \gg V_1 t - \sqrt{2\gamma_1 t_b t}$ величина (65) определяет отличие концентрации от c_0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. J.-P. Bouchaud and A. Georges, Phys. Rep. **195**, 127 (1990).
2. M. B. Isichenko, Rev. Mod. Phys. **29**, 961 (1992).
3. O. A. Dvoretzskaya and P. S. Kondratenko, Phys. Rev. E **79**, 041128 (2009).
4. Л. В. Матвеев, ЖЭТФ **145**, 754 (2014).
5. Г. И. Баренблатт, Ю. П. Желтов, И. Н. Кочина, Прикладная математика и механика **24**, 852 (1960).
6. Л. В. Матвеев, ЖЭТФ **142**, 943 (2012).
7. H. H. Gerke and M. Th. van Genuchten, Water Resour. Res. **29**, 305 (1993).
8. В. Г. Румынин, Геомиграционные модели в гидрогеологии, Наука, СПб (2011).
9. P. A. Smith and C. Deguedre, J. Contam. Hydrol. **13**, 143 (1993).
10. Y. Corapcioglu and S. Jiang, Water Resources Res. **29**, 2215 (1993).
11. J. E. Saiers and G. M. Hornberger, Water Resources Res. **32**, 33 (1996).
12. К. Б. Чукбар, ЖЭТФ **109**, 1335 (1996).
13. Л. В. Матвеев, ЖЭТФ **135**, 1200 (2009).
14. L. A. Bolshov, P. S. Kondratenko, and L. V. Matveev, Phys. Rev. E **84**, 041140 (2011).
15. V. A. Kutselapov and L. V. Matveev, Chaos, Solutions & Fractals **81**, 480 (2015).