

## ТЕОРИЯ ВЫМЫВАНИЯ СОЛЕЙ ИЗ ПОРИСТЫХ СРЕД С УЧЕТОМ ПРОДОЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ

Н. С. ГАЛИБИН

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Ранее на основе общей теории динамики сорбции и хроматографии [1] В. В. Рачинским и соавторами [2—5] была развита теория динамики вымывания солей из пористых сред, в частности из почвогрунтов.

Основная исходная система уравнений, описывающих динамический процесс вымывания соли из колонки пористой среды, имеет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = \beta (n_0 - n). \quad (2)$$

Здесь  $n$  — линейная концентрация соли в растворе,  $n_0$  — линейная концентрация насыщенного раствора,  $N$  — линейная концентрация соли в твердой фазе,  $u$  — скорость фильтрации раствора в порах,  $\beta$  — коэффициент скорости диффузии растворения твердой фазы,  $x$  — координата,  $t$  — время.

В работе [2] рассмотрен частный случай, когда в пористой среде соль находится в форме солевого раствора. Тогда (при  $N=0$ ) второе уравнение кинетики растворения отпадает и система (1)—(2) принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u \frac{\partial n}{\partial x} = D^* \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Для начальных и граничных условий

$$t=0, x \geq 0, n=n_0, N=0, \quad (4)$$

$$t > 0, x=0, n=0, N=0, \quad (5)$$

$$x=\infty, n=n_0, N=0 \quad (6)$$

решение (3) может быть представлено в следующей приближенной асимптотической форме:

$$\varphi = \frac{n}{n_0} = 0,5 \left[ 1 + \Phi \left( \frac{x-ut}{D^*t} \right) \right], \quad (7)$$

где

$$\Phi(\omega) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\omega e^{-\omega^2} d\omega - \quad (8)$$

— функция Крампа или интеграл ошибок. Анализ решения (7) показывает, что во фронте есть единственная точка — это точка половинной концентрации ( $\varphi=0,5$ ), которая движется со средней скоростью потока  $u$ . Размытие фронта происходит относительно нее. При этом фронт размывается пропорционально  $\sqrt{t}$ .

В работе [3] рассмотрен другой частный случай, когда соль находится в пористой среде в форме твердой фазы в равновесии с насыщенным раствором данной соли. Межфазное равновесие (изотерма распределения) в таком случае описывается следующим образом:

$$N > 0, n = n_0 = \text{const}. \quad (9)$$

Условие (9) эквивалентно в геометрическом изображении так называемой предельно вогнутой изотерме. Для решения

указанной задачи необходимо использовать полную систему уравнений (1) и (2).

Авторы теории [2, 3] пошли по линии ряда упрощений и рассмотрения дальнейших частных случаев.

Была рассмотрена равновесная динамика вымывания соли при  $D^* = 0$  (идеальная динамика вымывания соли). В этом случае имеем

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0, \quad (10)$$

$$N > 0, \quad n = n_0. \quad (11)$$

Условие (11) соответствует предположению о мгновенном растворении соли ( $\beta = \infty$ ).

Запишем начальные и граничные условия

$$t \geq 0, \quad x = 0, \quad n = 0, \quad N = 0, \quad (12)$$

$$x = \infty, \quad n = n_0, \quad N = N_0. \quad (13)$$

где  $N_0$  — начальная линейная концентрация соли в форме твердой фазы.

По закону Вильсона [1] мгновенно образуется обрывной фронт границы вымывания (в твердой и жидкой фазе), который будет перемещаться со скоростью

$$v = u \frac{h}{1+h}, \quad (14)$$

где  $h = n_0/N_0$  — распределительное отношение.

В другом частном случае предполагается [3], что размытие фронта вымывания соли происходит вследствие действия кинетики растворения твердой соли, а фактором продольной дисперсии можно пренебречь ( $D^* = 0$ ). Тогда будем иметь систему

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0, \quad (15)$$

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = \beta(n_0 - n). \quad (2)$$

На основании закона Вика [1] предсказывается образование стационарного фронта концентраций двух фаз на асимптотической стадии динамики вымывания соли вследствие действия на ее фронте фактора вогнутости изотермы межфазного распределения.

Уравнения стационарных фронтов для фазы раствора и фазы твердой соли должны в общем случае иметь вид

$$x = vt + z(n), \quad (16)$$

$$x = vt + z(N), \quad (17)$$

где  $z(n)$  и  $z(N)$  — некоторые функции неравновесных линейных концентраций соли в растворе и твердой фазе;  $v$  — скорость параллельного переноса концентрационных точек обоих фронтов. В системе (16)–(17) концентрации  $n$  и  $N$  во фронтах взаимно зависимы. Для системы уравнений (15) и (2) на асимптотической стадии ( $z \rightarrow \infty$ ) эта связь выражается соотношением Зельдовича [1]:

$$\frac{n}{N} = \frac{n_0}{N_0} = h. \quad (18)$$

Введем безразмерные концентрации  $\varphi =$

$= n/n_0$ ,  $\Phi = N/N_0$ . Тогда система (15) и (2) запишется

$$h \frac{\partial \varphi}{\partial t} + uh \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0, \quad (19)$$

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \beta h(1 - \varphi), \quad (20)$$

а соотношение Зельдовича (18) будет

$$\varphi = \Phi, \quad (21)$$

что дает эквивалентность уравнений стационарного фронта (16) и (17)

$$x = vt + z(\varphi). \quad (22)$$

Из системы уравнений (19), (20), (21), (22) и граничного условия

$$z = +\infty, \quad \varphi = 1, \quad \Phi = 1 \quad (23)$$

было получено следующее уравнение стационарного фронта:

$$z = -\frac{u}{\beta} \cdot \frac{1}{1+h} \ln(1 - \varphi) + C, \quad (24)$$

где  $C$  — константа интегрирования. Константа  $C$  должна быть найдена из условия сохранения массы веществ. Как показано в [1], когда во фронте  $\varphi = \Phi$ , константа  $C$  находится на основе уравнения сохранения массы вещества по уравнению

$$C = -\int_0^1 z^0(\varphi) d\varphi, \quad (25)$$

где  $z^0(\varphi)$  — первый, известный член в (24). Подстановка этого члена в (25) дает

$$C = -\frac{u}{\beta} \cdot \frac{1}{1+h}. \quad (26)$$

Получено, таким образом, следующее уравнение стационарного фронта:

$$x = vt - \frac{u}{\beta} \cdot \frac{1}{1+h} [\ln(1 - \varphi) + 1], \quad (27)$$

где координата  $x$  измеряется от края пористого материала, а время  $t$  — от момента начала фильтрации.

Экспериментально показано [2, 3], что развитая теория динамики вымывания солей удовлетворительно описывает экспериментальные кривые вымывания соли и в случае двухфазной системы образование стационарных фронтов происходит на самой начальной стадии фильтрации.

Заметим, что при  $\varphi = 0$  из (27) следует

$$x_0 = vt - \frac{u}{\beta} \cdot \frac{1}{1+h}. \quad (28)$$

То есть в данный момент  $t$  оба фронта  $\varphi$  и  $\Phi$  пересекают ось  $X$  в точке  $x_0$ . Это значит, что при  $x \leq x_0$ , согласно теории, должна существовать зона полного расслоения. С другой стороны, при  $\varphi = 1$  имеем  $x = +\infty$ , т. е. кривые фронтов асимптотически приближаются к  $\varphi = 1$ , не пересекая эту линию.

Для дальнейшего развития теории [2–5] важно найти уравнения стационарных фронтов двухфазной системы раствор —

твердая соль в пористой среде, когда, помимо действия фактора кинетики растворения соли, действует другой существенный фактор размытия фронта — продольная дисперсия ( $D^* \neq 0$ ).

Запишем в безразмерных концентрациях систему (1) и (2), в которой учитывается продольная дисперсия

$$h \frac{\partial \varphi}{\partial t} + uh \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = D^* h \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \quad (29)$$

$$-\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \beta h (1 - \varphi). \quad (30)$$

По закону Викке [1], на асимптотической стадии вымывания ( $t \rightarrow \infty$ ) должно произойти образование стационарных фронтов и для случая  $D^* \neq 0$ , поскольку продольная дисперсия действует как фактор размытия фронта, а вогнутость изотермы как фактор сжатия фронта. По отношению к координате  $z = x - vt$  стационарные профили концентраций  $\varphi$  и  $\vartheta$  будут неподвижными, поэтому в уравнениях (29) и (30) допустима следующая замена переменных:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{d\varphi}{dz} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} = -v \frac{d\varphi}{dz}, \quad (31)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{d\vartheta}{dz} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} = -v \frac{d\vartheta}{dz}, \quad (32)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{d\varphi}{dz} \cdot \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{d\varphi}{dz}. \quad (33)$$

Тогда уравнения (29) и (30) переписуются в виде

$$D^* h \frac{d^2 \varphi}{dz^2} - h(u-v) \frac{d\varphi}{dz} + v \frac{d\vartheta}{dz} = 0, \quad (34)$$

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta h}{v} (1 - \varphi). \quad (35)$$

Допустим, что координате  $z=0$  соответствуют концентрации  $\varphi_0$  и  $\vartheta_0$ . Тогда граничные условия для системы (34)–(35) будут следующими:

$$z=0, \quad \varphi = \varphi_0, \quad (36)$$

$$z=0, \quad \vartheta = \vartheta_0, \quad (37)$$

$$z = +\infty, \quad \frac{d\varphi}{dz} = 0, \quad \varphi = 1, \quad (38)$$

$$z = +\infty, \quad \frac{d\vartheta}{dz} = 0, \quad \vartheta = 1. \quad (39)$$

Подставляя (35) в (34), получим

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} - \frac{u-v}{D^*} \cdot \frac{d\varphi}{dz} - \frac{\beta}{D^*} \varphi = -\frac{\beta}{D^*}. \quad (40)$$

Общее решение уравнения (40) имеет вид

$$\varphi = k_1 e^{\lambda_1 z} + k_2 e^{\lambda_2 z} + 1, \quad (41)$$

где  $\lambda_1 = \frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + b},$

$$\lambda_2 = \frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} + b},$$

$$a = \frac{u-v}{D^*} = \frac{u}{D^*(1+h)}, \quad b = \frac{\beta}{D^*},$$

$\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — коэффициенты интегрирования. Так как  $a > 0$  и  $\beta > 0$ , то  $\lambda_1 > 0$  и  $\lambda_2 < 0$ . Из (41) имеем

$$\frac{d\varphi}{dz} = k_1 \lambda_1 e^{\lambda_1 z} + k_2 \lambda_2 e^{\lambda_2 z} = 0. \quad (42)$$

Для условий (38) из (42) получим  $\kappa_1 = 0$ , и уравнение (41) примет вид

$$\varphi = \kappa_2 e^{\lambda_2 z} + 1, \quad (43)$$

где  $\lambda = \lambda_2$ .

Из условия (36) находим  $\kappa_2 = \varphi_0 - 1$ . Тогда

$$\varphi = (\varphi_0 - 1) e^{\lambda z} + 1. \quad (44)$$

Далее находим решение для  $\vartheta$ , подставляя  $\varphi$  из (44) в (35)

$$\frac{d\vartheta}{dz} = -\frac{\beta h}{v} (\varphi_0 - 1) e^{\lambda z}, \quad (45)$$

$$\vartheta = \frac{\beta h}{v\lambda} (\varphi_0 - 1) e^{\lambda z} + k_3. \quad (46)$$

При  $z = +\infty$ ,  $\vartheta = 1$ , поэтому  $\kappa_3 = 1$ . Тогда

$$\vartheta = -\frac{\beta h}{v\lambda} (\varphi_0 - 1) e^{\lambda z} + 1. \quad (47)$$

Из уравнения (44) и (47) получим связь между концентрациями  $\varphi$  и  $\vartheta$  в области их совместного существования

$$\frac{1-\varphi}{1-\vartheta} = -\frac{v\lambda}{\beta h}. \quad (48)$$

Можно показать, что в этой области при любом значении координаты  $z$  выполняется условие

$$\varphi > \vartheta. \quad (49)$$

Преобразуем уравнение (48), подставляя в него выражение для  $\lambda$

$$\frac{1-\varphi}{1-\vartheta} = \sqrt{\frac{(u-v)^2}{4D^{*2}\beta^2} + \frac{(u-v)^2}{D^*\beta}} - \frac{(u-v)^2}{2D^*\beta}. \quad (50)$$

Условие (49) эквивалентно неравенству

$$\frac{1-\varphi}{1-\vartheta} < 1. \quad (51)$$

Обозначив  $(u-v)^2/D^*\beta = \Gamma$  и решая неравенство

$$\sqrt{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + \Gamma} - \frac{\Gamma^2}{2} < 1, \quad (52)$$

получим  $1 > 0$ . Следовательно, условие (49) доказано.

Покажем теперь, что стационарный профиль твердой фазы пересекает координату  $z$  при  $\vartheta = 0$  в некоторой точке  $z^1 \neq -\infty$ . Приравнявая  $\vartheta$  в уравнении (47) к нулю и подставляя в это уравнение значение  $\varphi_0$  из соотношения (48), получим доказательство

$$z^1 = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{1}{1-\vartheta_0} \neq -\infty, \quad (53)$$

так как  $\vartheta_0 \neq 1$ .

Таким образом доказано, что профиль концентрации  $\vartheta$  ограничен и пересекает ось  $z$ . Тогда мы вправе выбрать в качестве начала координаты  $z=0$ , которой соответствует концентрационная точка  $\vartheta_0=0$ . Этот выбор является произвольным и предназначен для получения уравнений стационарных профилей фронтов в общем виде, поскольку форма профилей фронтов для  $\varphi$  и  $\vartheta$  не зависит от их положения относительно координаты  $x$  или  $z$ . При таком выборе начала координат уравнения стационарных фронтов значительно упрощаются.

Далее сделаем другой переход, чтобы связать профили  $\varphi$  и  $\vartheta$  с начальным условием:

$$t=0, x \geq 0, \varphi=1, \vartheta=1. \quad (54)$$

Таким образом, если  $\vartheta_0=0$ , то из (48) будем иметь

$$1 - \varphi_0 = - \frac{v\lambda}{\beta h}. \quad (55)$$

Подставляя (55) в (44) и (47), получим искомые уравнения в области  $z \geq 0$

$$\varphi = 1 + \frac{v\lambda}{\beta h} \cdot e^{\lambda z}, \quad (56)$$

$$v = 1 - e^{-\lambda z}. \quad (57)$$

Выше было показано, что при данном выборе начала координаты в области  $z \leq 0$  твердая фаза соли отсутствует и в уравнении (34)  $d\vartheta/dz=0$ . Тогда уравнение стационарного фронта для концентрации  $\varphi$  в области  $z \leq 0$  будет следующим:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} - \frac{u-v}{D^*} \cdot \frac{d\varphi}{dz} = 0. \quad (58)$$

Общее решение уравнения (58) имеет вид

$$\varphi = \kappa_4 + \kappa_5 e^{az}, \quad (59)$$

где  $a = (u-v)/D^*$ ,  $\kappa_4$  и  $\kappa_5$  — коэффициенты. В точке  $z=0$  должны выполняться условия сшивки решений (56) и (59), т. е. равенство функций и их производных в этой точке.

Равенство производных функций (56) и (59) по координате  $z$  при  $z=0$  дает

$$k_5 = \frac{v\lambda^2}{\beta ha}. \quad (60)$$

Равенство самих функций при  $z=0$  дает

$$k_4 = \frac{v\lambda}{\beta h} - \frac{v\lambda^2}{\beta ha} + 1. \quad (61)$$

Подставляя в (61) выражения для  $\lambda$  и  $a$ , получим  $k_4=0$ . Таким образом, условия сшивки автоматически приводят к тому, что  $\varphi \rightarrow 0$  при  $z \rightarrow -\infty$ . Итак, для области  $z \leq 0$

$$\varphi = \frac{v\lambda^2}{\beta ha} e^{az}. \quad (62)$$

Для того чтобы в уравнения стационарных фронтов входило время  $t$ , измеряемое от начала фильтрации, и координата  $x$ , измеряемая от границы пористой среды,

необходимо воспользоваться законом сохранения массы вымываемого вещества в процессе фильтрации [1]. Если бы не было никаких факторов размытия, то, как было показано, образуется обрывной фронт вымывания, который с самого начала фильтрации движется с постоянной скоростью  $v$ , поэтому его координата  $x=vt$ . В процессе образования стационарных размытых

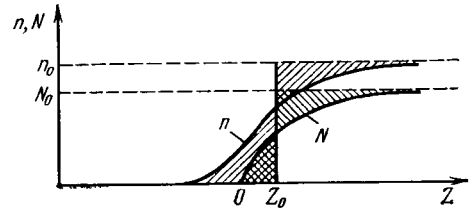


Рис. 1. Схема фронтов вымывания соли из колонки пористой среды. Масса соли левее координаты  $z_0$  равна убыли массы соли правее координаты  $z_0$ .

фронтов та масса вещества, которая под действием факторов размытия перешла «влево» от координаты  $vt$  обрывного фронта, равна убыли вещества «правее» этой координаты. Площади в системе координат  $n, x$  и  $N, x$  служат мерой массы соли. Поэтому перпендикуляр к координате  $x=vt$  или  $z=0$  должен пересекать концентрационные профили так, чтобы сумма площадей под кривыми  $n$  и  $N$  левее перпендикуляра была равна сумме площадей над этими кривыми правее перпендикуляра (рис. 1). Ввиду того, что мы в самом начале для удобства вычислений совместили координату  $z=0$  с концентрацией  $\vartheta=0$ , сделаем новый переход и найдем то расстояние, на которое нужно сдвинуть координату  $z$  вправо относительно профилей фронтов для  $\varphi$  и  $\vartheta$ , чтобы  $z=0$  соответствовало  $x=vt$ .

Итак, перпендикуляр проходит в новой системе координат через точку  $z_0$ , что эквивалентно  $z=0$  при  $x=vt$ . Составим уравнение сохранения массы вещества

$$\begin{aligned} n_0 \int_{-\infty}^0 \varphi^1 dz + n_0 \int_0^{z_0} \varphi dz + N_0 \int_0^{z_0} \vartheta dz = \\ = n_0 \int_{z_0}^{+\infty} (1 - \varphi) dz + N_0 \int_{z_0}^{+\infty} (1 - \vartheta) dz, \end{aligned} \quad (63)$$

где  $\varphi'$  находится из уравнения (62),  $\varphi$  и  $\vartheta$  — соответственно из уравнений (56) и (57).

Решая (63) относительно искомого сдвига  $z_0$ , получим

$$z_0 = \left( \frac{v}{\beta} - \frac{1}{\lambda} - \frac{v\lambda^2}{\beta a^2} \right) / (1 + h). \quad (64)$$

Так как координата  $x=vt$ , или  $z=0$ , должна соответствовать концентрации  $\varphi$  и  $\vartheta$ , которые при нашем выборе начала координаты  $z$  соответствуют координате

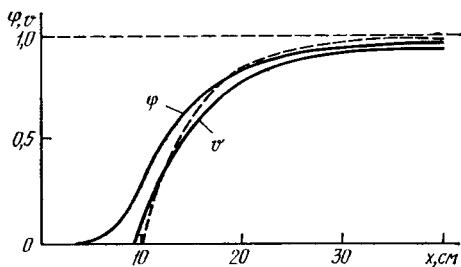


Рис. 2. Стационарные фронты концентраций  $\varphi$  и  $v$  через 30 мин после начала фильтрации при параметрах  $D^*=1$  см<sup>2</sup>/мин,  $\beta=0,1$  мин<sup>-1</sup>,  $u=1$  см/мин,  $h=1$ . Пунктирная линия рассчитана по формуле (27) при  $D^*=0$ .

$z_0$ , то в уравнениях (56), (57) и (62) необходимо сделать замену  $z$  при экспоненте на  $(z+z_0)$ . Введем обозначения

$$e^{\alpha z_0} = \delta, \quad (65)$$

$$e^{\lambda z_0} = \sigma, \quad (66)$$

тогда получим окончательно при  $x-vt \leq \leq -z_0$

$$\varphi = \frac{v\lambda^2\delta}{\beta h a} e^{a(x-vt)}, \quad (67)$$

при  $x-vt \geq -z_0$

$$\varphi = 1 - \frac{v\lambda\sigma}{\beta h} e^{\lambda(x-vt)}, \quad (68)$$

$$\varphi = 1 - \sigma e^{\lambda(x-vs)}$$

На рис. 2 теоретически рассчитаны про-

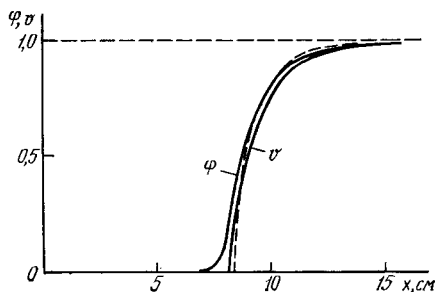


Рис. 3. При малом параметре продольной дисперсии  $D^*$  фронты концентраций  $\varphi$  и  $v$  приближенно описываются формулой (27) — пунктирная линия.

фили концентраций  $\varphi$  и  $v$  через 30 мин после начала фильтрации при следующих параметрах:  $D^*=1$  см<sup>2</sup>/мин,  $\beta=0,1$  мин<sup>-1</sup>,  $u=1$  см/мин,  $h=1$ . Для сравнения на том же рисунке показаны профили  $\varphi$  и  $v$  для случая  $D^*=0$  при неизменных прочих параметрах, рассчитанные по уравнению (27).

Рис. 3 объясняет результат эксперимента, изложенного в работе [3]. Здесь выходные кривые концентраций удовлетворительно описываются формулой (27), когда  $D^*=0$ . На самом деле коэффициент продольной дисперсии  $D^*$ , найденный в работе [2] для условий этого эксперимента, равен  $D^*=0,077$  см<sup>2</sup>/мин. Теоретические профили, рассчитанные с учетом этого коэффициента и других параметров:  $\beta=0,28$  мин<sup>-1</sup>,  $u=0,619$  см/мин,  $h=1$ , показывают, что из-за малости коэффициента  $D^*$  эти профили приблизительно совпадают с кривой (27) в пределах погрешности измерений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964. — 2. Рачинский В. В., Цзя Далин, Чистова Е. Д. Исследование динамики переноса солей в пористых средах. I. Движение солевых растворов в пористых средах. — Изв. ТСХА, 1962, вып. 2, с. 165—183. — 3. Рачинский В. В., Цзя Далин, Чистова Е. Д. Исследование динамики пе-

реноса солей в пористых средах. II. Динамика вымывания солей из пористых сред. — Изв. ТСХА, 1963, вып. 1, с. 176—192. — 4. Рачинский В. В. Практикум по применению изотопов и излучений в сельском хозяйстве. Вып. VIII. Применение метода меченых атомов в почвоведении и мелиорации. ТСХА, 1962. — 5. Рачинский В. В. Курс основ атомной техники в сельск. хоз-ве. М., Атомиздат, 1974.

Статья поступила 10 апреля 1979 г.