

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АЛИШЕРА НАВОИ**

МЕХАНИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Каршиева Дилноза Уткиржоновна

**ТЕМА: ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ
АДСОРБЦИОННОГО ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА В
ПОРИСТЫХ СРЕДАХ**

5A480101 – Специальность «Вычислительная математика»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени магистра

Зав.кафедрой _____ доц. Абдирашидов

Научный руководитель _____ проф. Хужаеров Б.Х.,

Самарканд-2012

Annotasiya

Ushbu “G’ovak muhitlarda moddalarning adsorbsiyali ko’chishi masalalarini sonli yechish” dissertasiya ishim 4 ta paragraf, ilova, hulosasi va foydalanilgan adabiyotlardan iborat. Mazkur ishda g’ovak muhitlarda bir jinsli bo’lmagan suyuqliklar filtratsiyasining gidrodinamik masalalari diffuziya, gidrodinamik dispersiya, konveksiya, adsorbsiya, g’ovak muhitning to’ldirishiga qarab bir jinslimasligi, ichki diffuzion issiqlik almashinishlarini inobatga olgan holda masalalar yechilgan.

1-paragrafda g’ovak muhitlarda adsorbsiyali moddalar konveksion-diffuzion ko’chishi haqida to’liq ma’lumot berilgan.

2-paragrafda qo’zg’aluvchan va qo’zg’almas suyuqlik bilan to’yingan g’ovak muhitda moddaning ko’chishi masalasi matematik modeli tuzilgan.

3-paragrafda ishning asosiy qismi bo’lib, qo’zg’aluvchan va qo’zg’almas suyuqlik bilan to’yingan g’ovak muhitda moddaning ko’chishi masalasi yechilgan.

4-paragrafda g’ovak muhitlarda moddaning ko’chishi masalasi harakat frontida ho’llanish sirti bilan yechilgan.

Xulosa qilib aytganda adsorbsiya, ichki issiqlik almashinish va moddalar ko’chishi uchun o’tish jarayonlari o’zaro ta’sirlanish murakkab o’tish jarayonlariga olib kelishi ko’rib chiqilgan.

Оглавление

Введение.....	3
1. Адсорбция при конвективно-диффузионном переносе веществ в пористой среде.....	6
2. Перенос вещества в пористой среде, насыщенной неподвижной и подвижной жидкостью.....	10
3. Решение задачи переноса вещества в пористой среде, насыщенной подвижной и неподвижной жидкостью.....	13
3.1. Линейные кинетики адсорбции и внутреннего массообмена.....	13
3.2. Нелинейная кинетика адсорбции и линейная кинетика внутреннего массообмена	26
3.3. Линейная кинетика адсорбции и нелинейная кинетика внутреннего массообмена.....	31
3.4. Нелинейные кинетики адсорбции и внутреннего массообмена.....	36
4. Задача с условием на фронте смачивания	41
8. Основные результаты и выводы.....	47
Литература.....	48

Введение

Вопросы переноса веществ в пористых средах в последние годы приобретают большую актуальность в связи с потребностями практики. Нефтяные и газовые месторождения с неоднородными коллекторами составляет большую часть всех эксплуатируемых месторождений. При применении заводнения на таких месторождениях возможно образование застойных зон, где жидкость можно считать неподвижной. С целью улучшения вытесняющих, вымывающих свойств закачиваемой воды обычно в нее добавляются различные химические вещества, такие как ПАВ, полимеры, щелочи, кислоты и др. В процессе продвижения воды по пласту эти химические вещества выполняя свою роль одновременно могут осаждаться в поровом пространстве, адсорбироваться на поверхности породы, частично десорбироваться и т.д. При этом вещества могут также диффундировать в зоны с неподвижной жидкостью. Анализ литературных источников показывает, что задачи адсорбционного переноса веществ в неоднородных средах до сих пор не рассматривались. Малопроницаемые, плотные агрегаты в почвах, как правило, считаются непроницаемыми, содержащаяся в них жидкость неподвижна. В таких агрегированных средах задачи адсорбционного переноса веществ также до сих пор практически не исследовались.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырёх параграфов, основных результатов и выводов, списка использованной литературы. Общий объем работы включает 51 страниц текста, 26 рисунков, 32 наименований использованной литературы.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является решение гидродинамических задач фильтрации неоднородных жидкостей в пористых средах с учетом диффузии, гидродинамической дисперсии, конвекции, адсорбции, неоднородности порового объема по степени заполнения, внутреннего диффузионного массообмена и др. В соответствии с этой целью в работе ставятся следующие задачи:

– исследование переноса веществ в агрегированной пористой среде, содержащей транзитные поры и застойные зоны;

– решение задачи переноса веществ в агрегированной пористой среде с учетом линейно – нелинейно, равновесно – неравновесных адсорбции и внутреннего массообмена.

– решение задачи переноса вещества в пористой среде с условием на фронте смачивания.

Научная новизна. В диссертации решены задачи фильтрации с учетом адсорбцией в неоднородных средах, установлены характерные особенности динамики фильтрационных характеристик.

Достоверность полученных результатов. Задачи фильтрации неоднородных жидкостей решены численно с применением метода конечных разностей. При проведении численных расчетов на ЭВМ проверена устойчивость метода решения. Тщательно проведен физический анализ на основе полученных результатов, оценено их соответствие реальным физическим процессам.

Практическая ценность работы. Работа посвящена теоретическому анализу задач переноса адсорбированного вещества фильтрации в неоднородных пористых средах. Однако полученные результаты могут быть использованы при анализе процессов добычи нефти и газа, гидрологии, гидротехники, орошения и различных процессов химической технологии.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующее:

- решения новых задач переноса вещества в пористых средах с учетом адсорбцией и внутреннего массообмена;
- решение задачи переноса вещества в пористой среде с условием на фронте смачивания.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость результатов работы. Кратко дано основное содержание диссертации.

В первом параграфе приведены сведения об адсорбции вещества в процессе конвективно–диффузионного переноса в пористых средах. Приведены более подробные сведения о моделях и методы решения переноса вещества в пористых средах.

Во втором параграфе приведены о переноса вещества в пористой среде, насыщенной неподвижной и подвижной жидкостью.

В параграфе 3 рассмотрена задача переноса вещества в пористой среде, насыщенной неподвижной и подвижной жидкостью для различных законов адсорбции и внутреннего массообмена (линейный, нелинейный, равновесный, неравновесный). Задача решена численно. Определены профили концентрации вещества в зоне с подвижной жидкостью, адсорбированного вещества и массообмена между зонами для различных значений исходных параметров.

В четвертом параграфе решена задача переноса вещества в пористой среде с условием на фронте смачивания. Определены различия данной постановки от постановки в полубесконечном пласте.

В выводах приведены основные полученные результаты.

1. Адсорбция при конвективно-диффузионном переносе веществ в пористой среде

Адсорбция вещества при переносе веществ в пористой среде значительно влияет на характеристики переноса. При переносе веществ в пористой среде обычно учитываются явления конвекции, конвективной диффузии и др. Однако явление адсорбции вещества в пористой среде при этом изучено слабо. Предложен ряд математических моделей для описания адсорбции химических веществ на стенках породы [8, 13, 17, 18, 19, 20]. Для равновесной адсорбции одно из первых решений задачи было представлено в работе [16]. Далее аналогичные задачи были решены в [9, 13, 15, 18]. Общее заключение отмеченных работ сводится к наличию так называемого ретардационного фактора, замедляющего процесс переноса вещества за счет адсорбционных явлений. Однако, предположение о равновесности адсорбции в ряде случаев может быть не совсем корректным. В [9, 15] показано, что теоретические результаты, основанные на равновесную адсорбцию [13], значительно могут отличаться от соответствующих экспериментальных, особенно при относительно больших скоростях переноса. Показано, что при больших скоростях переноса для описания адсорбционных явлений необходимо использовать неравновесную (кинетическую) адсорбцию. По сравнению с обратимой, необратимая адсорбция изучена слабо. В [24] изучен перенос атразина через различные образцы почв и получена неоднозначная зависимость «адсорбция - десорбция». Изотермы адсорбции и десорбции подчинялись закону Френдлиха, но с разными коэффициентами. В [26] для описания экспериментальных данных использован ряд моделей адсорбции, проведены теоретические расчеты для трех моделей адсорбции – из [17, 20] и равновесной адсорбции по изотерме Френдлиха. Теоретические результаты сравнены с экспериментальными, полученными при переносе пиклорама через насыщенные водой глинисты породы площади Норж.

Адсорбционный перенос веществ через пористые среды в одномерном случае обычно описывается следующим дифференциальным уравнением [3]

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.1)$$

где c - концентрация растворенного вещества, кг/м³, S - количество адсорбированного вещества в одном килограмме породы, кг/кг, D - коэффициент дисперсии, м²/с, v - осредненная поровая скорость движения раствора, м/с, ρ - общая плотность породы, кг/м³, θ - пористость (активная, насыщенная водой), x - расстояние (координата), м, t - время, с.

Точные решения уравнения (1.1) возможно получить при некоторых предположениях, касающихся механизма адсорбции и дисперсии [13, 16, 18, 20]. В общем случае для решения (1.1) необходимо задать зависимость адсорбции от концентрации в виде

$$\frac{\partial S}{\partial t} = f(c, S), \quad (1.2)$$

где f - заданная, в общем случае нелинейная функция.

В [26] использованы следующие модели адсорбции.

Модель I. Интенсивность адсорбции, учитывающая как благоприятствующую, так и неблагоприятствующую кинетику, а также вероятность прилипания веществ на поверхность породы рассмотрена в [17]

$$\frac{\partial S}{\partial t} = [k_2 \exp(bS)] \left[\frac{k_1}{k_2} \exp(-2bS) \frac{\theta c}{\rho} - S \right], \quad (1.3)$$

где k_1 и k_2 - благоприятствующий и неблагоприятствующий коэффициенты кинетики, не зависящие от концентрации c , с⁻¹, b - коэффициент, аналогичный коэффициенту поверхностной активности кг/кг.

При равновесной адсорбции из (1.3) получаем

$$S = \frac{\theta k_1 c}{\rho k_2} \exp(-2bS). \quad (1.4)$$

Параметры b и $\frac{\theta k_1}{\rho k_2}$ в (1.4) могут быть определены из зависимости

$\ln(S/c) - S$ на основе углового коэффициента и отрезка, отсекаемого на оси $\ln(S/c)$ для различных равновесных концентраций c .

Коэффициенты k_1 , k_2 и b могут иметь разные значения в процессе адсорбции и десорбции, т.е. их значения не однозначны. В зависимости от знака $\frac{\partial S}{\partial t}$ можем иметь два значения коэффициента b

$$b = \begin{cases} b_{ads}, & \text{если } \frac{\partial S}{\partial t} > 0, \\ b_{des}, & \text{если } \frac{\partial S}{\partial t} < 0, \end{cases}$$

где b_{ads} и b_{des} представляют значения b в процессе адсорбции и десорбции, соответственно.

Модель II. Кинетика адсорбции в этом случае имеет вид

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_2' \left(\frac{k_1' \theta}{k_2' \rho} c^n - S \right), \quad (1.5)$$

где k_1' , k_2' - благоприятствующие и неблагоприятствующие адсорбции коэффициенты, n - показатель степени.

Уравнение (1.5) иногда называется уравнением кинетики первой степени. При равновесной адсорбции из (1.5) получаем

$$S = Kc^n, \quad K = \frac{k_1' \theta}{k_2' \rho}. \quad (1.6)$$

В (1.6) K называется коэффициентом распределения.

Модель III. Эта модель соответствует равновесному случаю (1.5), т.е. (1.6). В [15] показано, что изотерма Френдлиха (1.6) хорошо описывает перенос некоторых органических пестицидов. Дифференцируя (1.6) относительно t получим

$$\frac{\partial S}{\partial t} = Knc^{n-1} \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (1.7)$$

Подстановка (1.7) в (1.1) приводит к уравнению относительно одной неизвестной - c .

В [4] предложено комбинированное использование равновесной и кинетической адсорбции для описания общего процесса переноса веществ. При

использовании линейной изотермы Френдлиха и кинетического уравнения первой степени получено точное решение уравнения одномерного конвективно-дисперсионного переноса в пористой среде. Показано, что комбинированная модель адсорбции, в последующем получившая название двухместной адсорбции, может быть применена для описания переноса пестицидов, нутриентов и металлов в почвах.

Использованы два типа адсорбции:

- 1) Линейная изотерма Френдлиха (закон Генри)

$$S = k_3 \frac{\theta}{\beta} c; \quad (1.8)$$

- 2) Кинетическое уравнение обратимой адсорбции первой степени

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \frac{\theta}{\beta} c - k_2 S. \quad (1.9)$$

Когда член $k_2 S$ в (1.9) намного меньше чем $k_1 \frac{\theta}{\beta} c$ получаем необратимую кинетическую модель первой степени, где интенсивность изменения адсорбированной массы зависит только от константы k_1 и c , а не от количества адсорбированной массы.

Стенки порового пространства могут содержать из различные химические вещества, минералы. Например, поверхность породы может состоять из органических материалов, глин, алюминия, железа, кварца и др. в различных сочетаниях. Химическое вещество при движении в порах с различными компонентами среды может взаимодействовать различным образом, т.е. с различной интенсивностью. Вещество может быстро адсорбироваться органическими компонентами поверхности пор (мгновенная, равновесная адсорбция), а различными минеральными компонентами среды – медленно (кинетическая адсорбция), или наоборот.

2. Перенос вещества в пористой среде, насыщенной неподвижной и подвижной жидкостью

В последнее время вопросы утилизации различных загрязняющих веществ (примесей) путем закачки их в подземные резервуары (проницаемые пласты) вместе с водой приобретают все большее значение. Техническая реализация метода тесно связана с разработкой методов оценки и расчёта показателей процесса, что в свою очередь, позволяет оценить риск в смысле экологической безопасности. Изучение переноса вещества в пористой среде важно и с точки зрения анализа и проектирования вторичных и третичных методов добычи нефти, определения характеристик подземных водоносных пластов путем закачки различных трайсеров, подземном выщелачивании пластов и др. [5, 10, 14, 23, 31]. Для качественной и количественной оценки характеристик переноса веществ в пористых средах важное значение имеет адекватное математическое моделирование, учитывающее основные характерные особенности процесса. Вопросам математического моделирования переноса веществ в пористых средах посвящен ряд работ [2, 3, 6, 28].

Как показывает практика эксплуатации нефтяных месторождений с неоднородными коллекторами, отбор воды из неоднородных пластов, в определенных зонах с плохими фильтрационно-емкостными свойствами, флюиды могут оставаться неподвижными или малоподвижными даже при значительных градиентах давления. Такие зоны обычно считаются застойными, а поры в таких зонах считаются «мертвыми». Математическое моделирование процессов переноса вещества в таких средах впервые осуществлено в [7, 25]. Массообмен между зонами с подвижной и неподвижной жидкостью в этих моделях описывается с помощью кинетического уравнения первого порядка. Дальнейший анализ с помощью альтернативных подходов, использующих определенную геометрию зон с неподвижной жидкостью и диффузионное уравнение в них [21, 22], а также экспериментальные работы [11, 12] показали, что в ряде случаев модельный подход [7, 25] дает хорошие результаты. Применительно к задачам

миграции солей при промывке почв данный подход применен в [27, 29]. В этих работах в зоне с подвижной жидкостью поры считаются транзитными, а зона с неподвижной жидкостью трактуется как зона, насыщенная неподвижной, связанной водой. В данной работе рассмотрим задачи переноса вещества в двухзонном пласте с учетом адсорбции вещества в зоне с подвижной жидкостью. Адсорбцию считаем неравновесной, описываемой кинетическим уравнением первого порядка [8, 19, 32].

Рассмотрим пористую среду, состоящую из двух зон: 1) зона с пористостью m_1 , где поры являются транзитными для жидкости – зона с подвижной жидкостью; 2) зона с неподвижной жидкостью (с неподвижной, связанной водой), пористостью m_2 (Рис.2.1.)

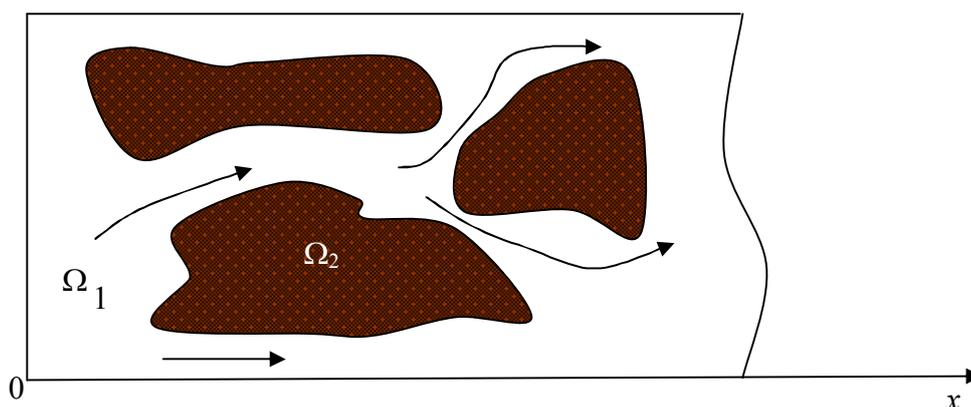


Рис.2.1. Пористая среда с двумя зонами: с транзитными порами (Ω_1) и связанной, неподвижной жидкостью (Ω_2).

Пористую среду считаем полубесконечной, одномерной, зону Ω_2 равномерно распределенной в Ω_1 . Последнее предположение позволяет не делать никаких допущений относительно геометрической формы агрегатов зоны Ω_2 . Элементы зоны Ω_2 с определенной геометрической формой и вопросы переноса веществ, как указывалось выше, исследовались в [21, 22]. Считаем также, что адсорбция вещества происходит только в зоне Ω_1 , хотя в более общем случае необходимо учитывать адсорбционные явления в обеих зонах, где

кинетика адсорбции может значительно отличаться [22]. В зоне Ω_1 за счет неоднородности распределения скоростей движения жидкости в порах обычно происходит гидродинамическая дисперсия вещества, что приводит к линейной зависимости коэффициента дисперсии от скорости движения жидкости в порах [2, 3]. Здесь для простоты принимается постоянный коэффициент дисперсии D , что, очевидно, следует понимать как некоторый эффективный коэффициент.

3. Решение задачи переноса вещества в пористой среде, насыщенной подвижной и неподвижной жидкостью

В этом параграфе решаются задачи переноса вещества в пористой среде. В зависимости от вида кинетик адсорбции и внутреннего массообмена рассмотрим несколько случаев.

3.1. Линейная кинетика адсорбции и внутреннего массообмена

В рамках сделанных допущений (приведенные в параграфе 2) уравнение переноса вещества в Ω_1 можно записать в виде

$$m_1 \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} + m_2 \frac{\partial N}{\partial t} + \beta \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (3.1)$$

где c - концентрация вещества, $\text{м}^3/\text{м}^3$, v - скорость фильтрации, $\text{м}/\text{с}$, N - концентрация вещества в зоне Ω_2 , S - концентрация адсорбированного вещества, $\text{м}^3/\text{кг}$, β - общая плотность пористой среды, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В (3.1) член с $\frac{\partial N}{\partial t}$ характеризует внутридиффузионный массообмен из зоны Ω_1 в Ω_2 . Для его оценки можно использовать решение задачи диффузии из Ω_1 в Ω_2 , представленную как геометрические тела определенной формы (цилиндры, шары и др.) [21, 22]. Здесь мы используем подход, когда массообмен определяется как кинетический процесс первого порядка [1, 7, 25, 27]. Таким образом, внутридиффузионный массообмен определяется кинетическим уравнением

$$\alpha \frac{\partial N}{\partial t} = kc - N, \quad (3.2)$$

где k , α - const.

В зоне Ω_1 происходит неравновесная адсорбция вещества, кинетика которой определяется, как и внутридиффузионный массообмен, уравнением первого порядка [8, 19]

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \frac{m_1}{\beta} c - k_2 S, \quad (3.3)$$

k_1, k_2 - const.

Пусть в первоначально насыщенную чистой (без вещества) жидкостью среду с начального момента времени закачивается жидкость с постоянной концентрацией вещества c_0 . Рассмотрим такие периоды времени, где концентрационное поле не достигает правой границы среды, $x = \infty$. При отмеченных допущениях начальные и граничные условия для задачи имеют вид

$$c(0, x) = 0, \quad N(0, x) = 0, \quad S(0, x) = 0, \quad c(t, 0) = c_0, \quad c(t, \infty) = 0. \quad (3.4)$$

Необходимо определить поля концентрации, адсорбированного вещества, диффундированного вещества из Ω_1 в Ω_2 .

Задача (3.1) – (3.4) хотя и является линейной, получение аналитического решения является сложным, т.к. необходимо найти одновременно три поля. Поэтому для решения задачи применяем метод конечных разностей [30]. В рассматриваемой области

$$\Omega = \{(t, x), 0 \leq t \leq T, 0 \leq x < L_0\}$$

введена равномерная по направлениям сетка

$$\bar{\omega}_{\tau h} = \left\{ (t_j, x_i); t_j = \tau_j, x_i = ih, \tau = \frac{T}{J}, i = \overline{0, I}, j = \overline{0, J} \right\},$$

где I – достаточно большое целое число, выбираемое так, чтобы отрезок $[0, x_I]$, $x_i = ih$, перекрывал область расчетного изменения полей c, S и N , h – шаг сетки по направлению x .

В открытой сеточной области

$$\omega_{\tau h} = \left\{ (t_j, x_i); t_j = \tau_j, x_i = ih, \tau = \frac{T}{J}, j = \overline{1, J}, i = \overline{1, I-1} \right\}$$

аппроксимировались уравнения (3.1), (3.2), (3.3) следующим образом:

$$\begin{aligned} m_1 \frac{c_i^{j+1} - c_i^j}{\tau} + \nu \frac{c_{i+1}^{j+1} - c_{i-1}^{j+1}}{2h} + m_2 \frac{N_i^{j+1} - N_i^j}{\tau} + \beta m_1 \frac{S_i^{j+1} - S_i^j}{\tau} = \\ = D \frac{c_{i-1}^{j+1} - 2c_i^{j+1} + c_{i+1}^{j+1}}{h^2}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\alpha \frac{N_i^{j+1} - N_i^j}{\tau} = k c_i^j - N_i^{j+1}, \quad (3.6)$$

$$\frac{S_i^{j+1} - S_i^j}{\tau} = k_1 \frac{m_1}{\beta} c_i^j - k_2 S_i^{j+1}, \quad (3.7)$$

где c_i^j , N_i^j , S_i^j - сеточные значения функций $c(t, x)$, $N(t, x)$, $S(t, x)$ в точке (t_j, x_i) .

Из явных сеточных уравнений (3.6), (3.7) определяем N_i^{j+1} , S_i^{j+1}

$$N_i^{j+1} = p_1 N_i^j + p_2, \quad (3.8)$$

$$S_i^{j+1} = q_1 N_i^j + q_2, \quad (3.9)$$

где
$$p_1 = \alpha(\alpha + \tau)^{-1}, \quad p_2 = \tau k c_i^j (\alpha + \tau)^{-1},$$

$$q_1 = (1 + k_2 \tau)^{-1}, \quad q_2 = \frac{\tau k_1 m_1}{\beta(1 + \tau k_2)} c_i^j.$$

Сеточные уравнения (3.5) приводятся к виду

$$\gamma_1 c_{i-1}^{j+1} - \gamma_2 c_i^{j+1} + \gamma_3 c_{i+1}^{j+1} = -F_i^j, \quad (3.10)$$

где
$$\gamma_1 = \frac{D\tau}{h^2} + \frac{\tau\nu}{2h}, \quad \gamma_2 = \frac{2D\tau}{h^2} + m_1, \quad \gamma_3 = \frac{D\tau}{h^2} - \frac{\tau\nu}{2h},$$

$$F_i^j = m_1 c_i^j - m_2 (N_i^{j+1} - N_i^j) - \beta (S_i^{j+1} - S_i^j).$$

Устанавливается следующий порядок расчета решений. По (3.8), (3.9) определяются N_i^{j+1} , S_i^{j+1} , затем решая систему линейных уравнений (3.10) методом прогонки - c_i^{j+1} . Поскольку $p_1, q_1 < 1$, схемы (3.8), (3.9) устойчивы, а для (3.10) условия устойчивости метода прогонки выполняются. Некоторые результаты расчетов для определенного набора значений исходных параметров приведены на рис.3.1-3.8. Анализ графиков показывает, что за счет поступления вещества в среде формируются три поля c, S, N , которые продвигаются по пласту с течением времени. Можно наблюдать увеличение концентрации адсорбированного вещества и внутреннего массообмена в каждой точке пласта, включая точку $x=0$. Вещество попадая в среду вместе с несущей жидкостью может находиться во взвешенном состоянии (поле $c(t, x)$), адсорбироваться (поле

$S(t, x)$) или диффундировать в зону с неподвижной жидкостью (поле $N(t, x)$). Взаимораспределение этих полей отражены на графиках (рис.3.1-3.8). Сравнивая графики рис.3.1-3.3, построенные для различных значений параметра α (при неизменных других параметрах) можно заметить запаздывающую динамику развития профилей N . С увеличением значения α переходной процесс затягивается. На рис.3.4, 3.5 отражены результаты при увеличении значений параметра k_1 .

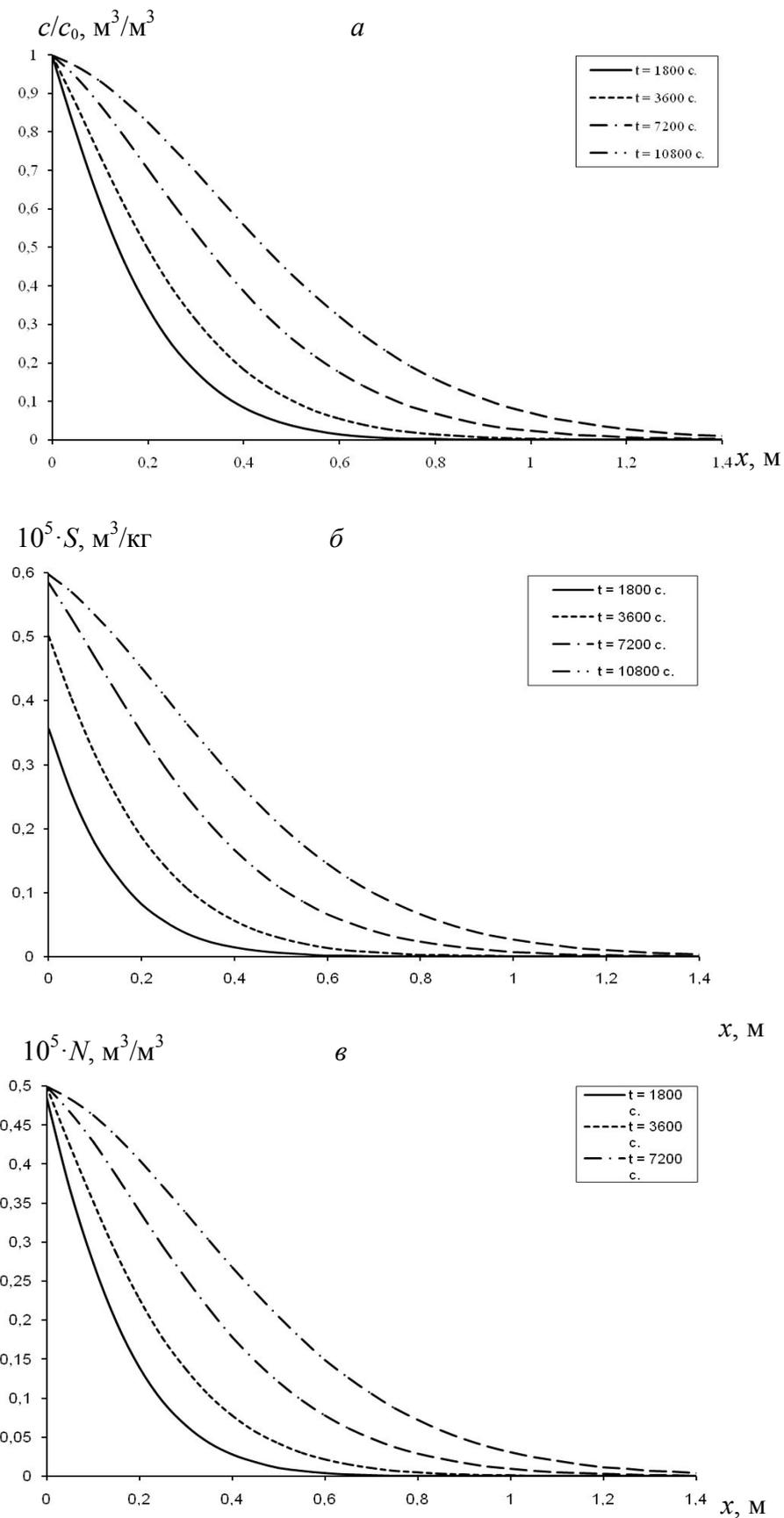


Рис.3.1. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 500 \text{ c}$ в различные моменты времени.

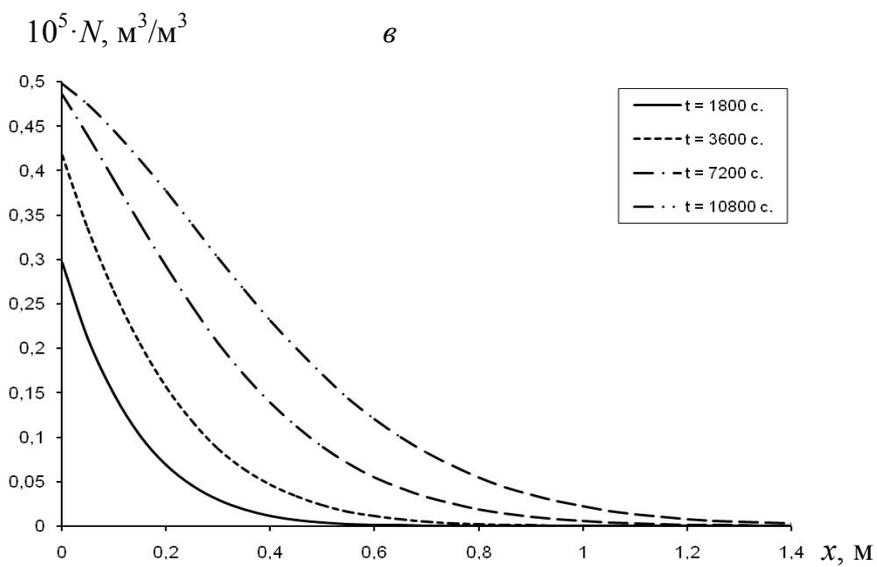
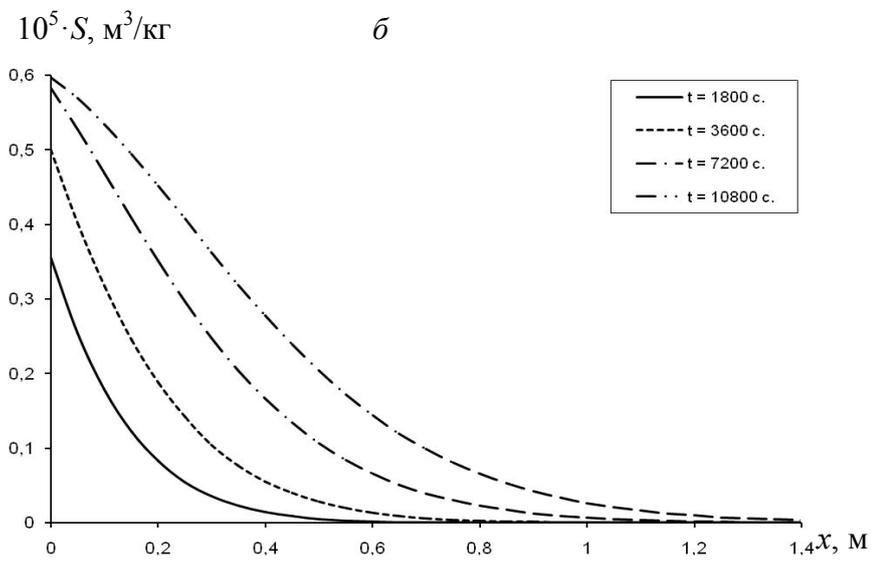
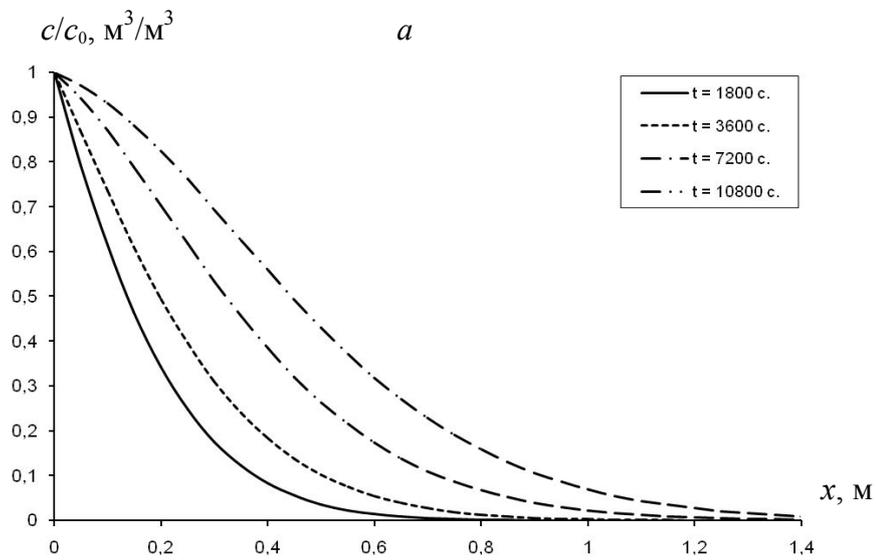


Рис.3.2. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 2000$ с в различные моменты времени.

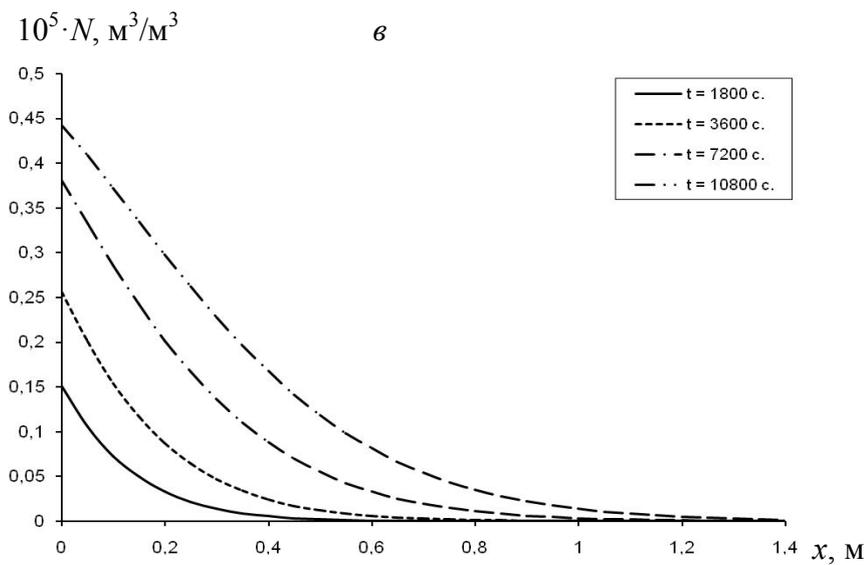
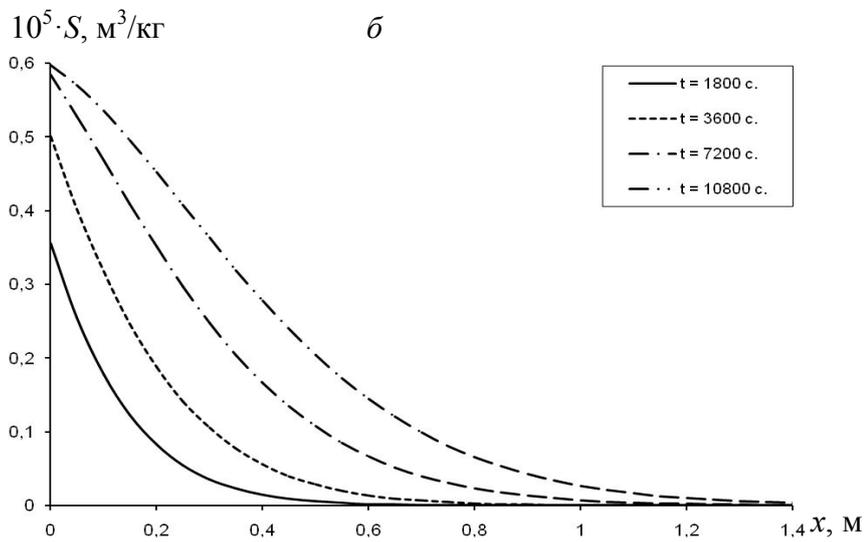
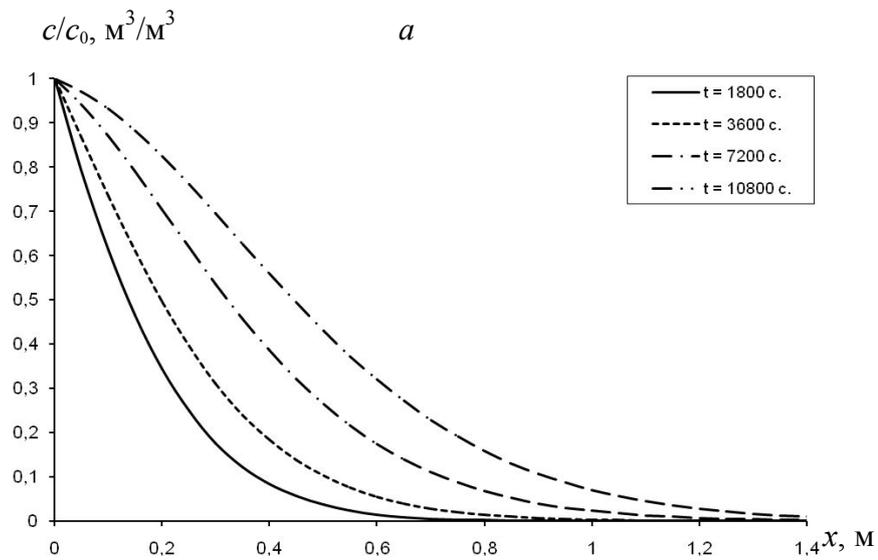


Рис.3.3. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 5000$ с в различные моменты времени.

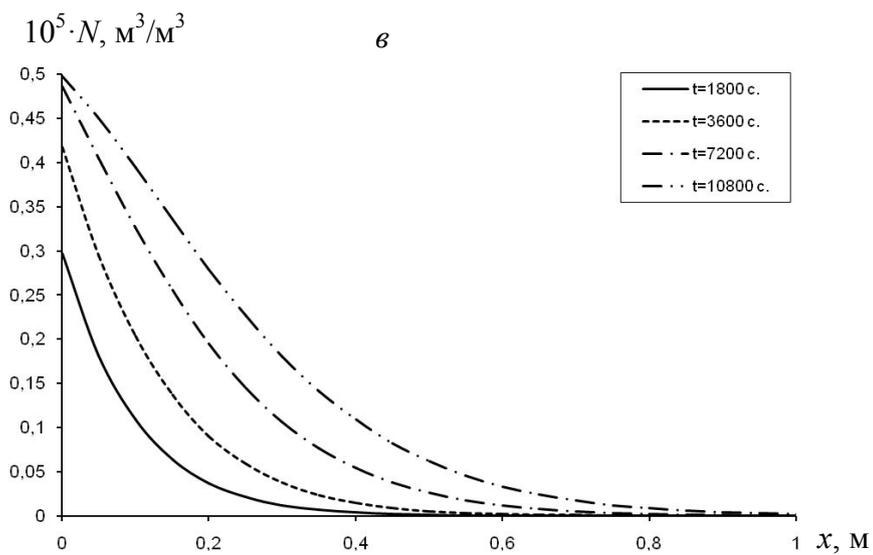
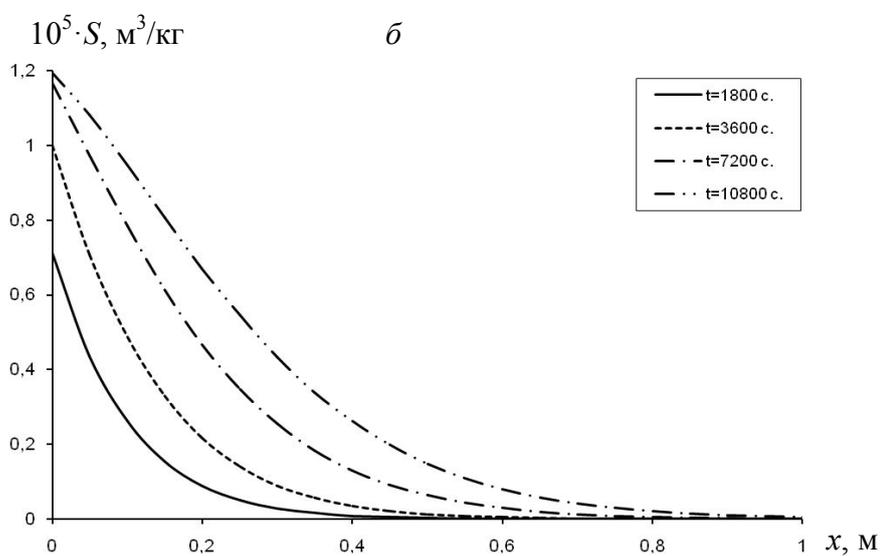
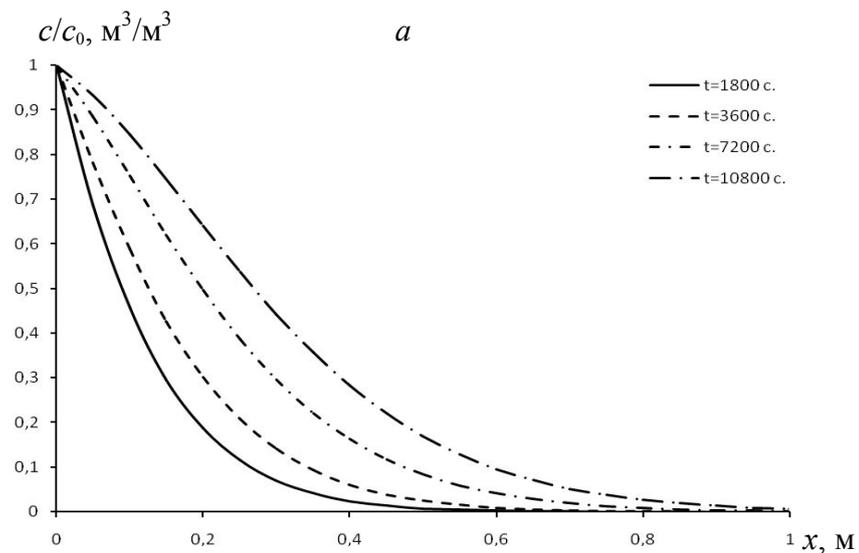


Рис.3.4. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $k_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 2000$ с в различные моменты времени.

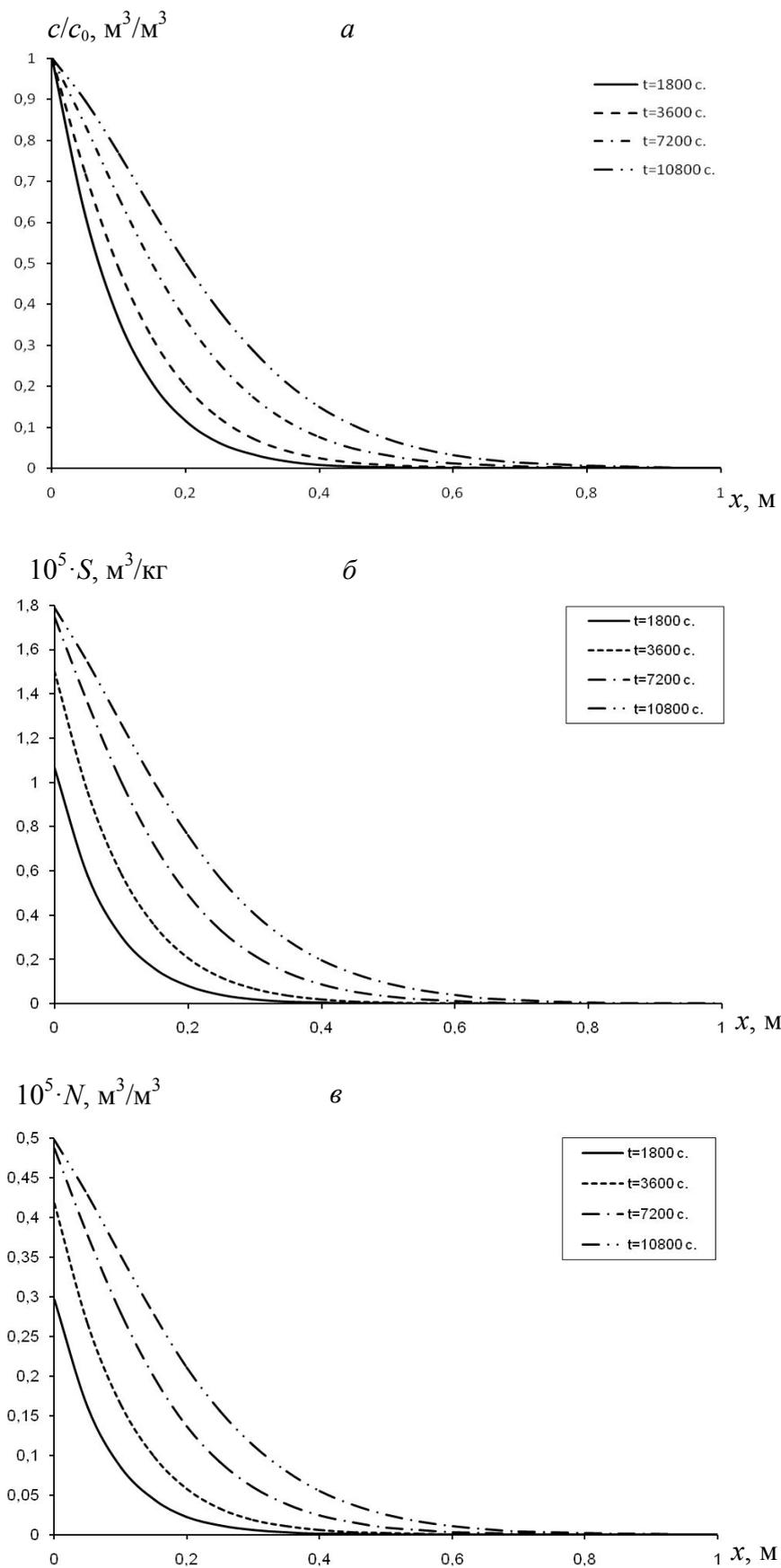


Рис.3.5. Профили концентраций c/c_0 (*a*), S (*б*), N (*в*) при $k_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 2000 \text{ c}$ в различные моменты времени.

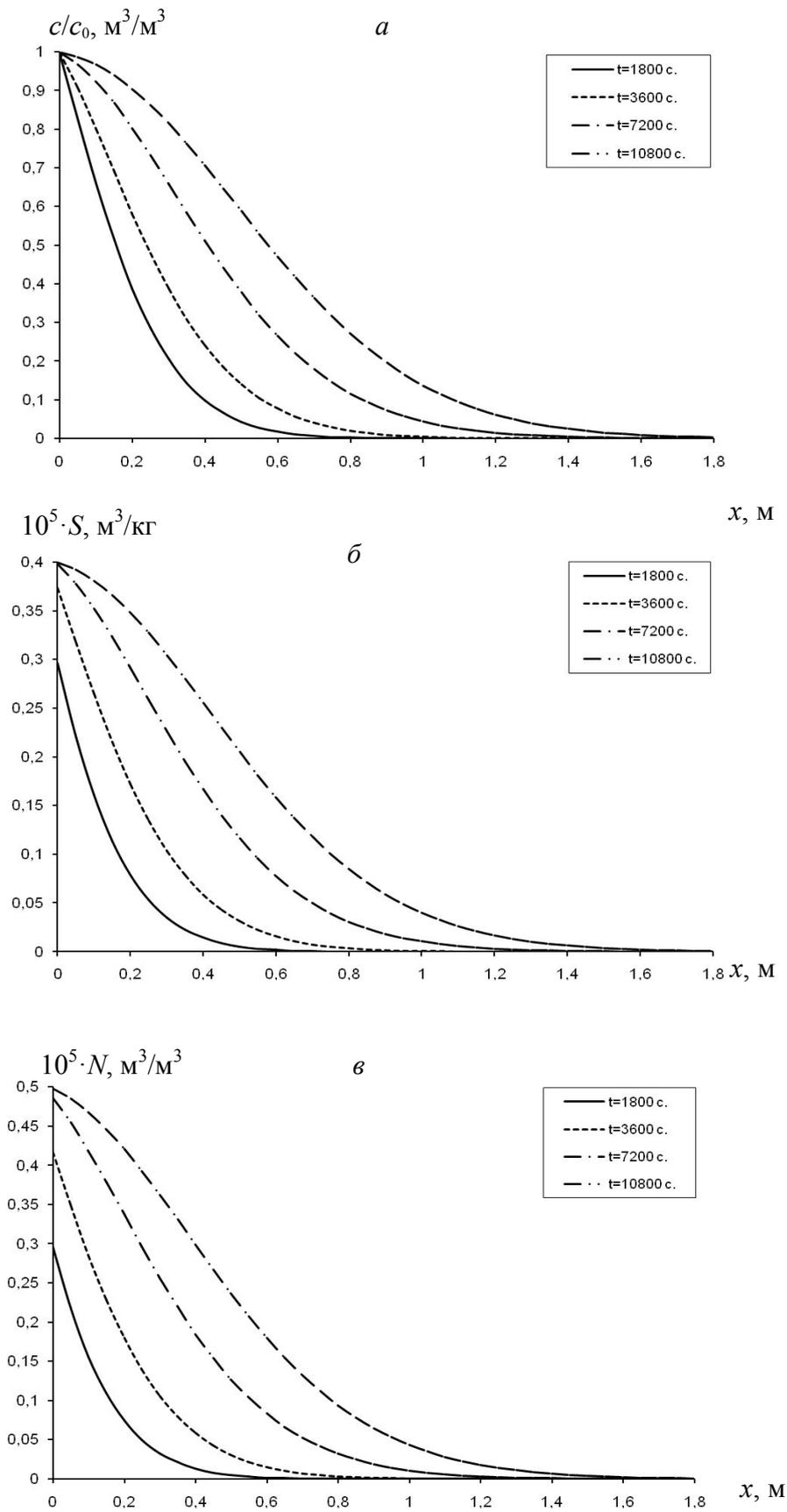


Рис.3.6. Профили концентраций c/c_0 (*a*), S (*б*), N (*в*) при $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 2000 \text{ c}$ в различные моменты времени.

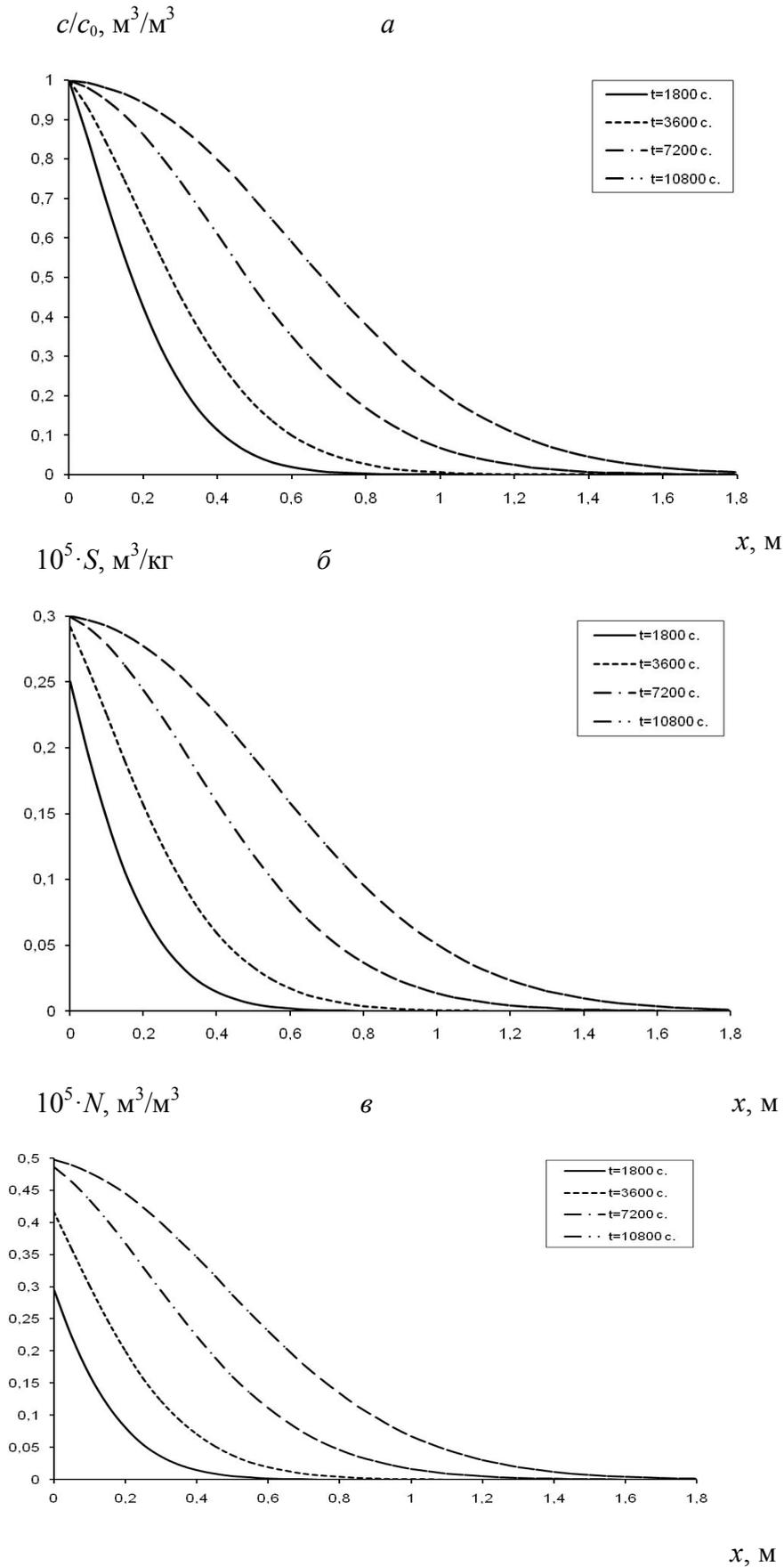


Рис.3.7. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 2000 \text{ c}$ в различные моменты времени.

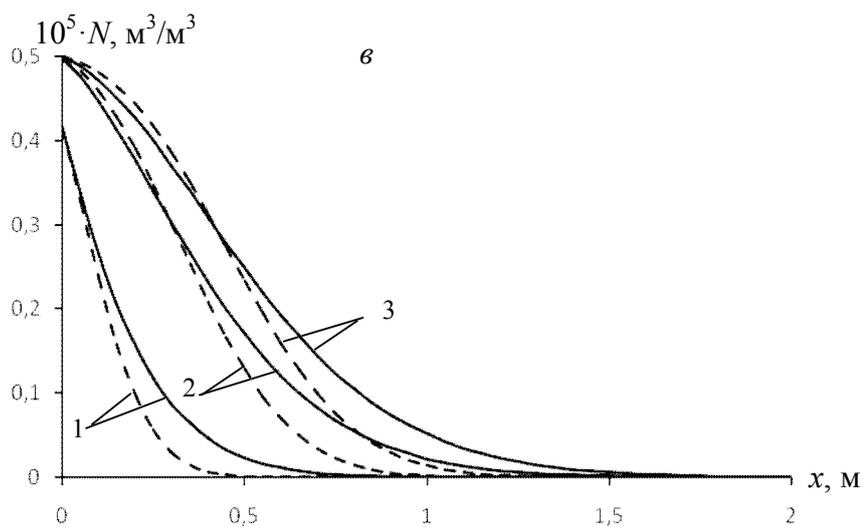
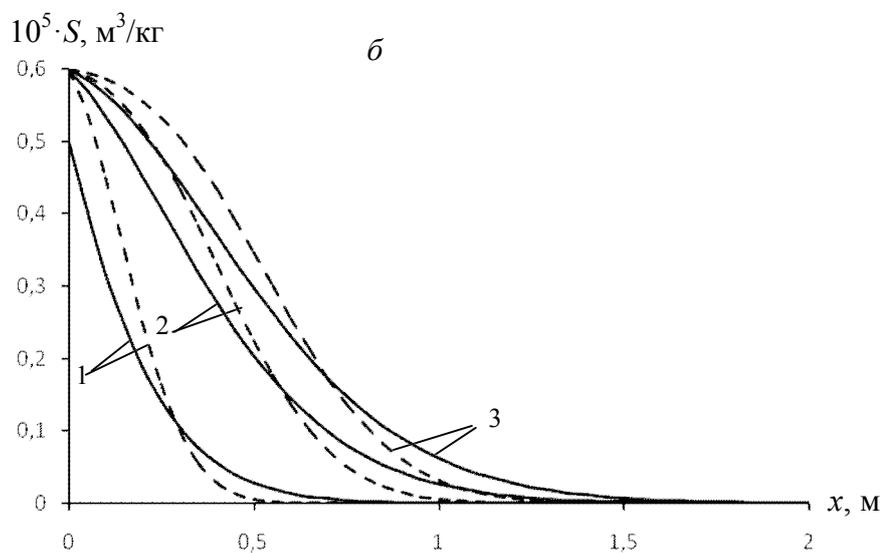
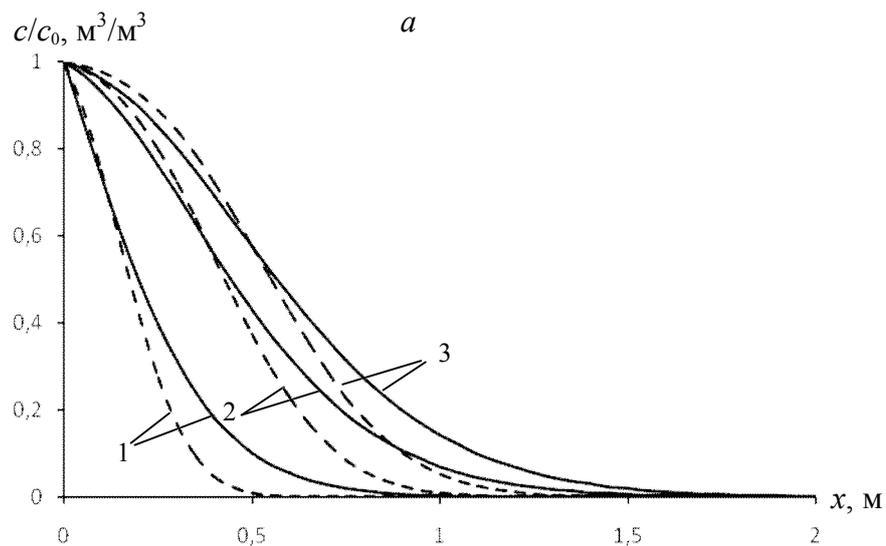


Рис.3.8. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) для равновесной адсорбции (штриховые кривые) и неравновесной адсорбции (сплошные кривые) при $t = 3600$ с (1), 10800 с (2), 14400 с (3). k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

Сравнивая рис.3.2, 3.4, 3.5 заметим увеличение значений концентрации адсорбированного вещества. Аккумуляция вещества в пласте за счет адсорбции приводит к уменьшению $c(t,x)$ и следовательно $N(t,x)$. Вследствие этого продвижение фронтов c , S , N в направлении движения жидкости замедляется (рис.3.1, 3.4, 3.5). На рис.3.6, 3.7 отражены результаты при увеличении значений k_2 . Сравнивая графики рис.3.2, 3.6, 3.7 можно обнаружить уменьшение значений адсорбции с увеличением k_2 . Одновременно при этом продвижение профилей в направлении движения жидкости ускоряется. Обобщая сказанное, можно заключить, что влияние k_1 и k_2 на процесс адсорбции, и вообще на перенос вещества, взаимнообратно.

При $t \rightarrow \infty$ из (3.3) получаем

$$S = k_3 \frac{m_1}{\beta} c, k_3 = \frac{k_1}{k_2}, \quad (3.11)$$

- равновесной закон адсорбции Генри. Характерным временем перехода от (3.3) к (3.11) является k_2^{-1} .

Для больших t из (3.4) получаем

$$N = kc \quad (3.12)$$

- линейный равновесный закон внутреннего массообмена. Характерное время перехода от (3.4) к (3.12) - α .

В зависимости от значений характерных времен k_2^{-1} и α имеем переходные процессы с различной продолжительностью. Однако, здесь мы имеем сложный процесс переноса вещества, где переход к установившемуся состоянию концентрации - c определяется помимо прочих факторов кинетикой внутреннего массообмена (3.2) и адсорбции вещества (3.3). Для того, чтобы исследовать влияние кинетики адсорбции на характеристики переноса веществ решалась задача с равновесной адсорбцией (3.11) вместо (3.3). Сопоставительные графики задач (3.1), (3.2), (3.3) и (3.1), (3.2), (3.11) показаны на рис.3.8. Как видно и рис.3.8б даже при временах t , значительно превышающих характерные времена k_2^{-1} и α есть заметное расхождение в значениях равновесной и неравновесной

адсорбции. В свою очередь, это отражается на графиках c и N (рис.3.8 а, б), что показывает вышеотмеченный сложный характер переходного процесса, где установление полей c , S , N взаимодействуют друг с другом.

3.2. Нелинейная кинетика адсорбции и линейная кинетика внутреннего массообмена

Здесь вместо линейной кинетики адсорбции (3.3) рассмотрим

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \frac{m_1}{\beta} c^n - k_2 S, \quad 0 < n < 1, \quad (3.13)$$

- нелинейную кинетику.

При $t \rightarrow \infty$ из (3.13) получим

$$S = k_3 \frac{m_1}{\beta} c^n, \quad k_3 = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3.14)$$

- изотерму Френдлиха (равновесную).

Результаты численного решения уравнений (3.1), (3.2), (3.13) показаны на рис.3.9-3.11. Как видно из представленных результатов, с уменьшением n значения адсорбции в среде увеличиваются (сравните рис.3.9б, 3.10б, 3.11б). За счет аккумуляции вещества в пласте, как и в случае линейной кинетики адсорбции, продвижение концентрационных профилей c , S , N в среде замедляется. Полученные результаты показывают, что при прочих равных условиях в случае нелинейной кинетики адсорбция протекает более интенсивно, чем в случае линейной. На рис.3.12 сравнены численные решения задач (3.1), (3.2), (3.13) и (3.1), (3.2), (3.14). Те сложности переходного процесса, отмеченные для линейной кинетики адсорбции, полностью сохраняются и в случае нелинейной кинетики.

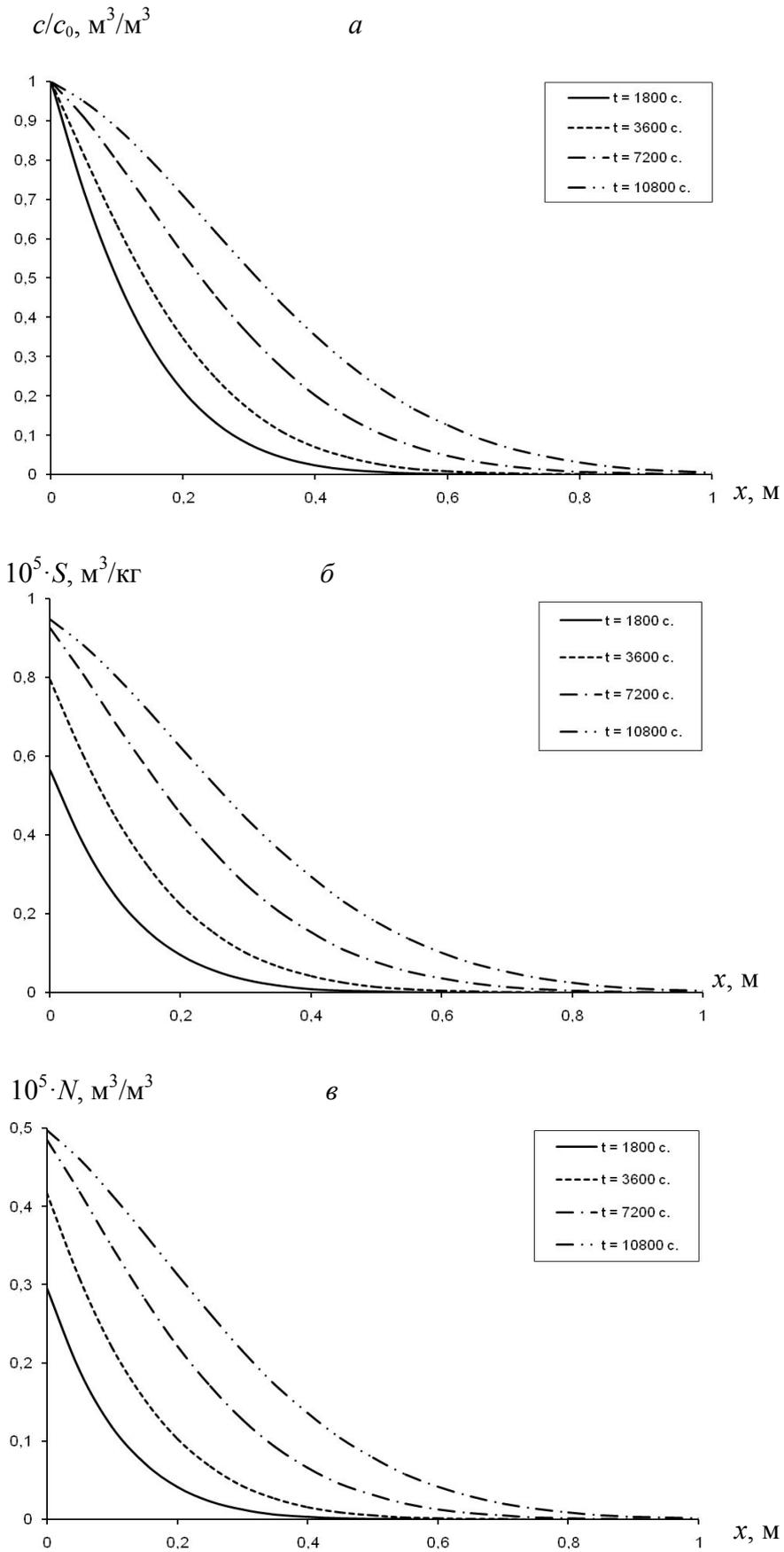


Рис.3.9. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $n = 0,9$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

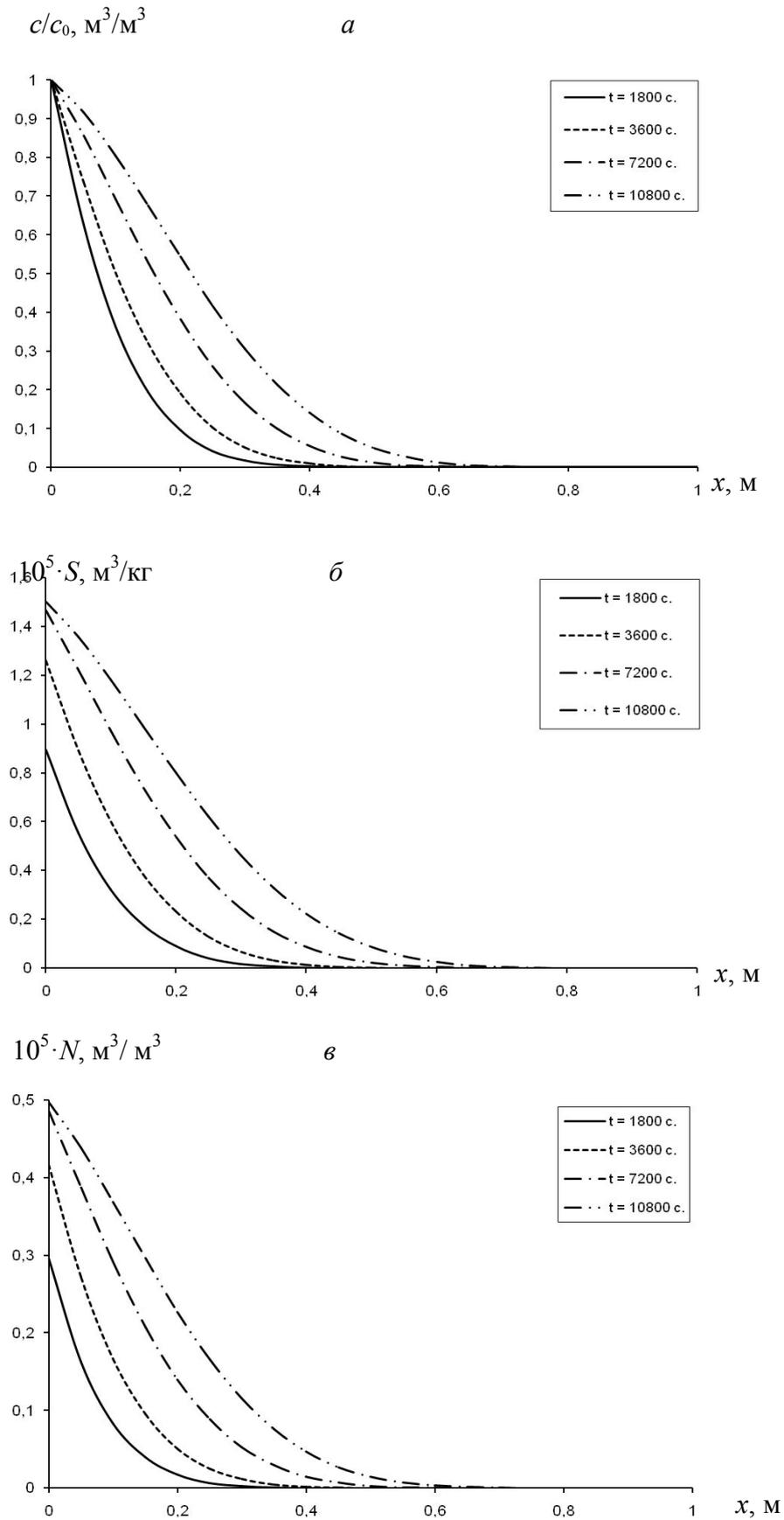


Рис.3.10. Профили концентраций c/c_0 (*a*), S (*б*), N (*в*) при $n = 0,8$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

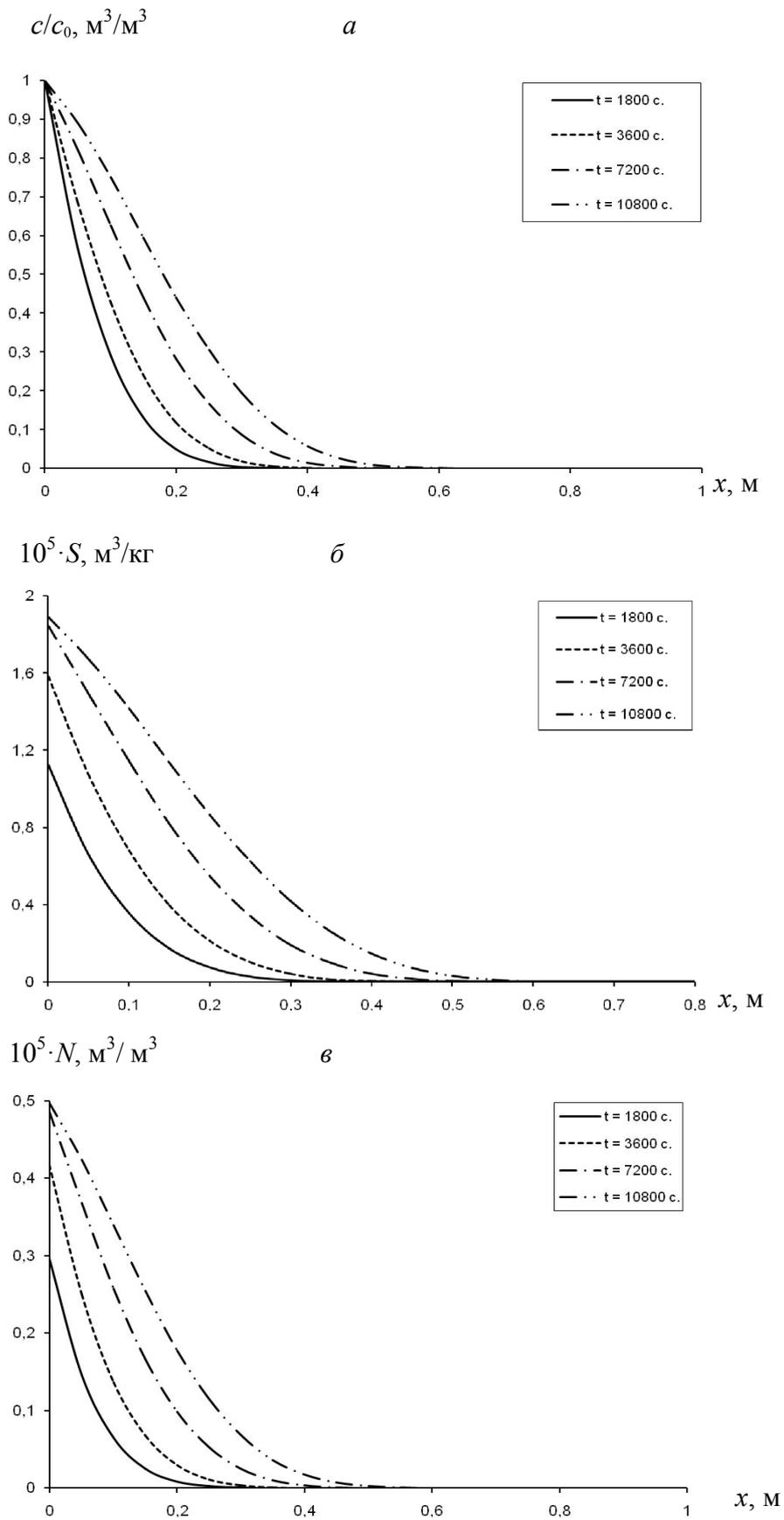


Рис.3.11. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $n = 0,75$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

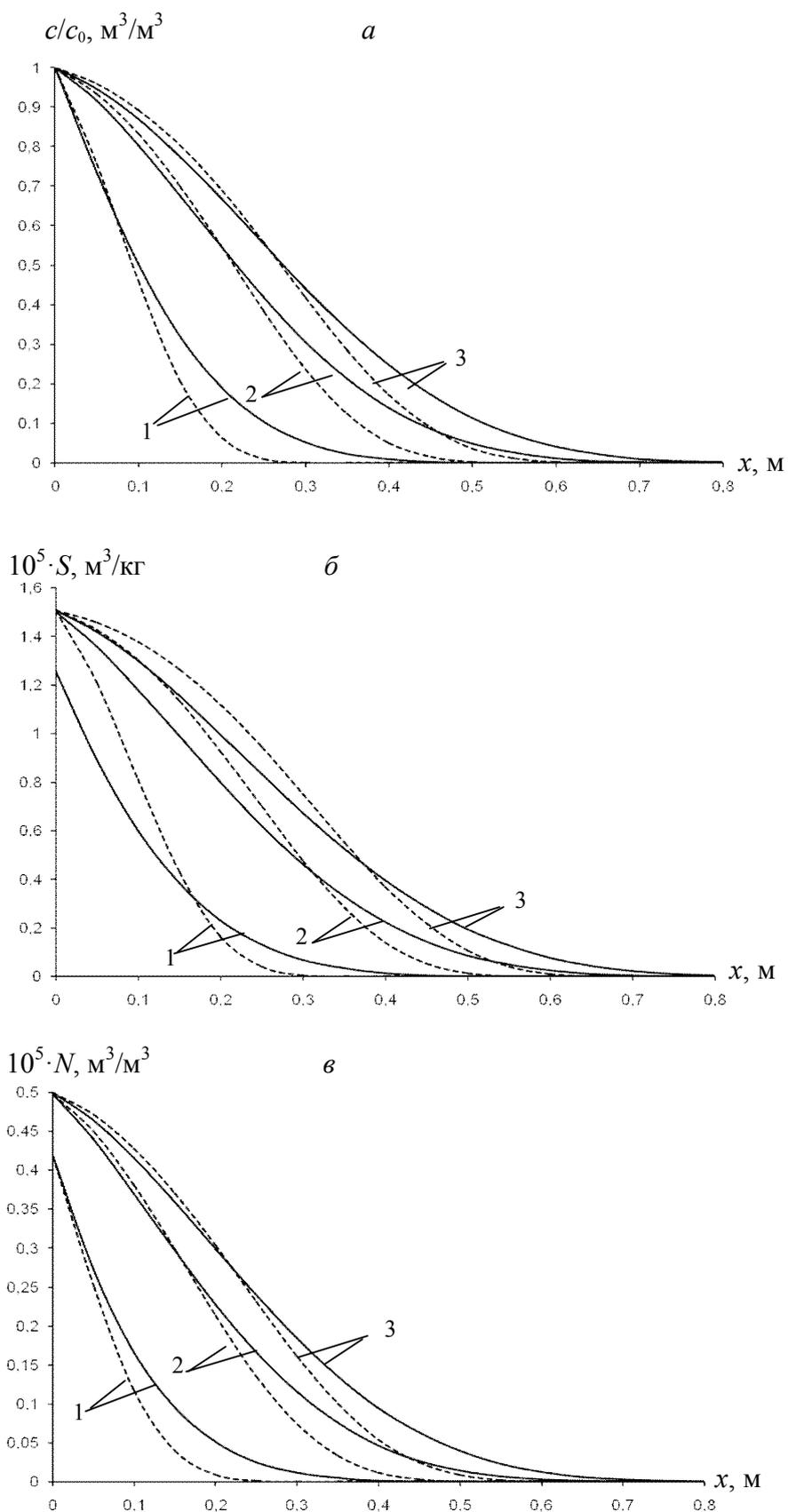


Рис.3.12. Профили концентраций c/c_0 (*a*), S (*б*), N (*в*) для равновесной адсорбции (штриховые кривые) и неравновесной адсорбции (сплошные кривые) при $n = 0,8$ в различные моменты времени $t = 3600$ с (1), 10800 с (2), 14400 с (3). k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

3.3. Линейная кинетика адсорбции и нелинейная кинетика внутреннего массообмена

Примем, что внутренний массообмен между зонами пласта с транзитными порами и застойной жидкостью происходит по нелинейной кинетике

$$\alpha \frac{\partial N}{\partial t} = kc^m - N, \quad 0 < m < 1. \quad (3.15)$$

В случае $m = 1$ из (3.15) получаем линейную кинетику (3.2).

Адсорбция происходит по линейной кинетике (3.3).

Для равновесного внутреннего массообмена из (3.15) получаем

$$N = kc^m. \quad (3.16)$$

Для оценки нелинейной кинетики внутреннего массообмена уравнение (3.1) рассматривалось вместе с (3.15) и (3.3). Задача решалась для условий (3.4). На основе численных расчетов определялись профили c , S и N для различных значений исходных параметров (Рис.3.13-3.15). С уменьшением показателя нелинейности m можно заметить увеличение внутреннего массообмена N (Рис.3.13в-3.15в). В отличие от предыдущих случаев изменение c и S за счет увеличения N менее заметно. Как и в случае нелинейной кинетики адсорбции нелинейная кинетика внутреннего массообмена при тех же остальных параметрах приводит к интенсификации массообмена. Сопоставительные результаты при использовании (3.16) вместо (3.15) приведены на рис.3.16. Как и в предыдущих случаях можно заметить затягивание нестационарного переходного процесса.

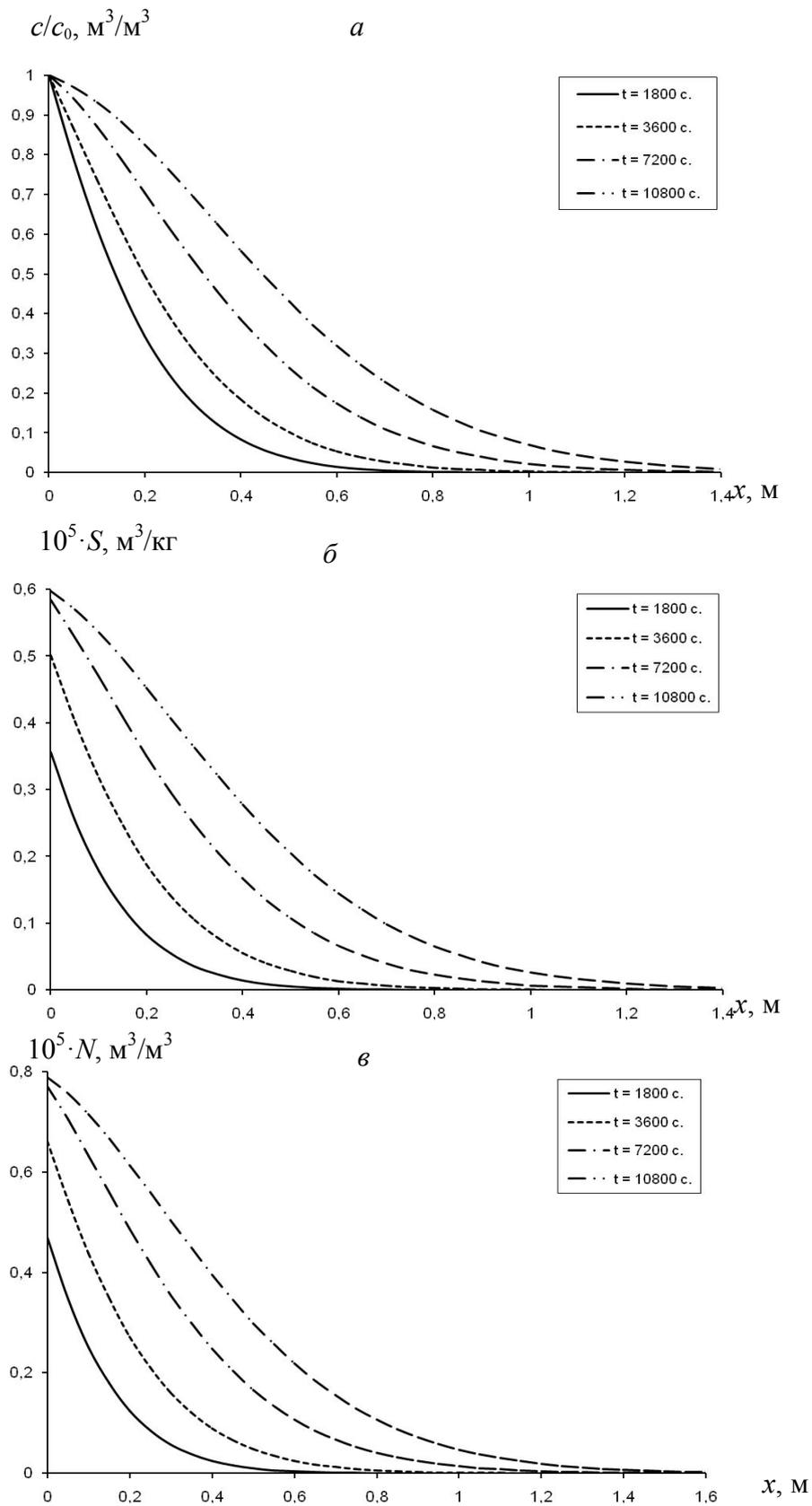


Рис.3.13. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $m = 0,9$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

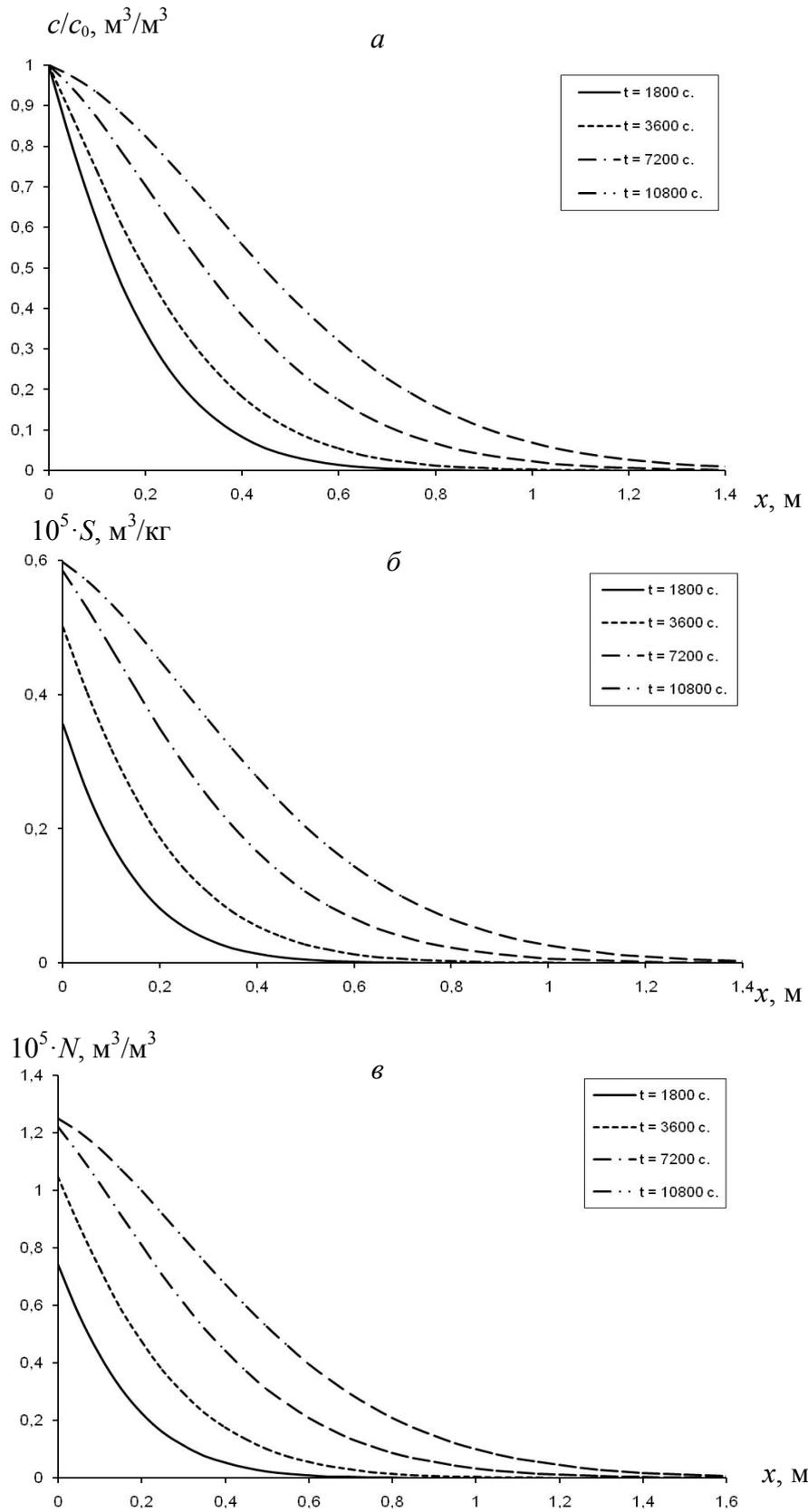


Рис.3.14. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $m = 0,8$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

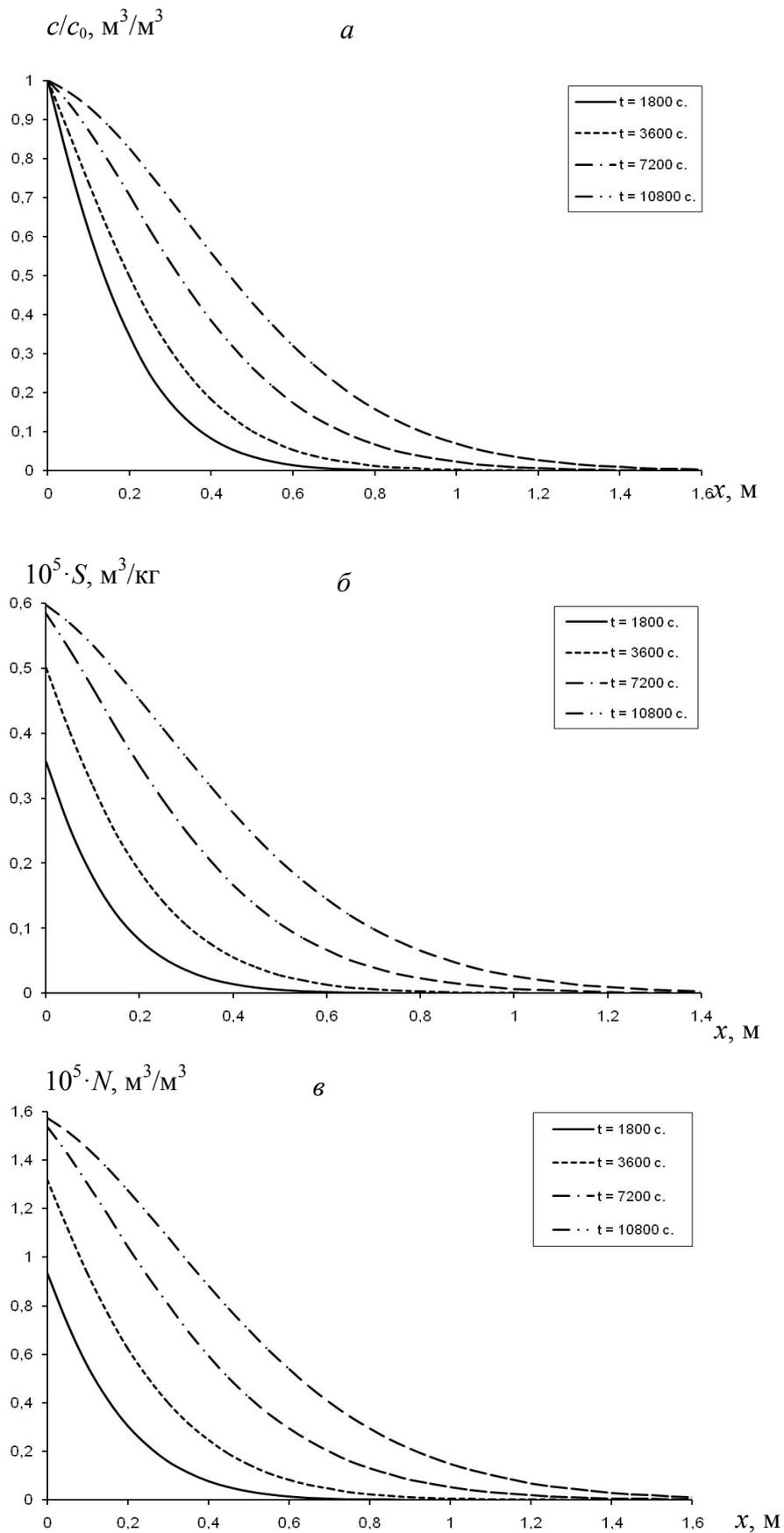


Рис.3.15. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $m = 0,75$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

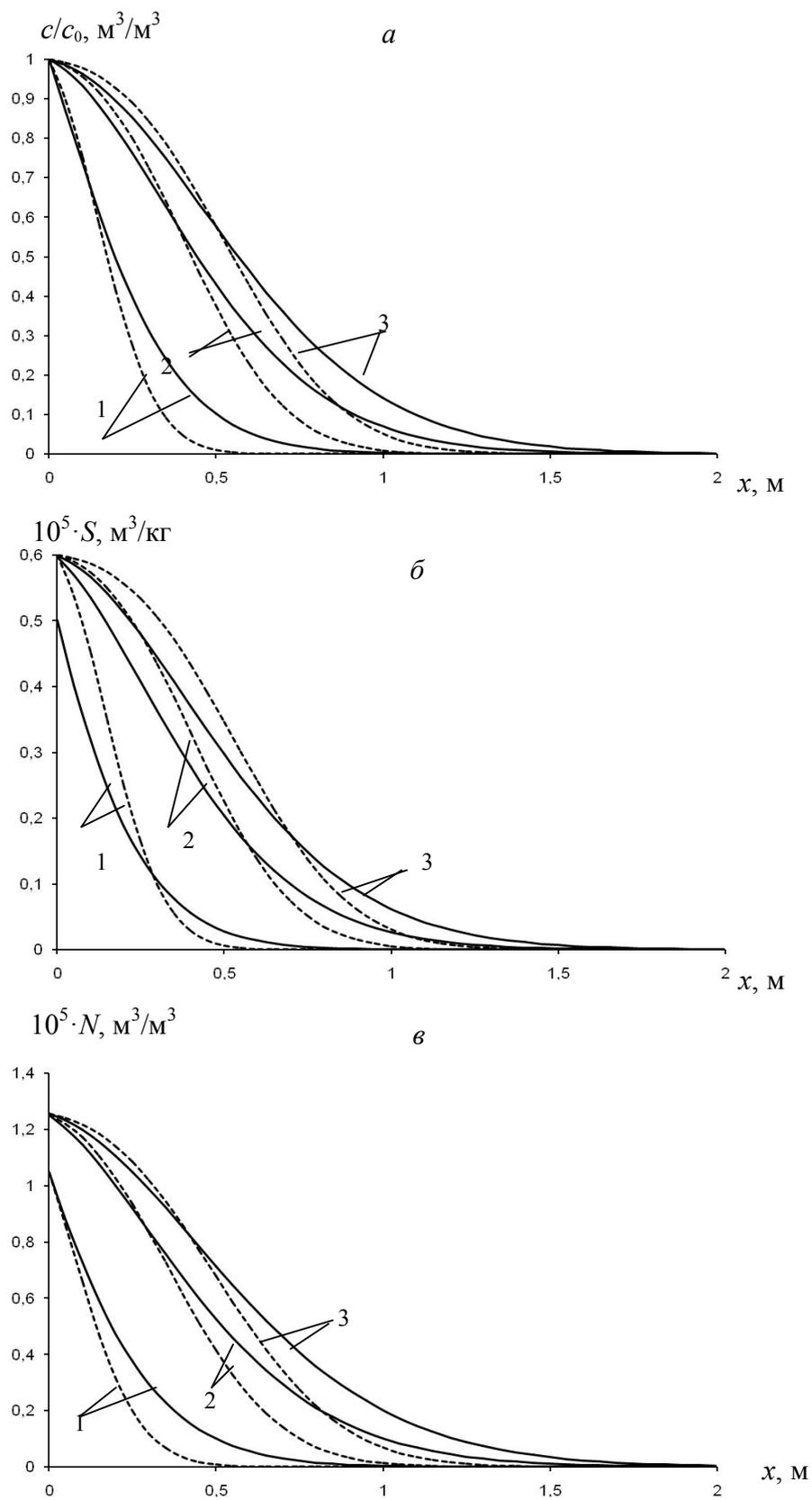


Рис.3.16. Профили концентраций c/c_0 (*a*), S (*б*), N (*в*) для равновесной адсорбции (штриховые кривые) и неравновесной адсорбции (сплошные кривые) при $m = 0,8$ в различные моменты времени $t = 3600$ с (1), 10800 с (2), 14400 с (3). k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

3.4. Нелинейные кинетики адсорбции и внутреннего массообмена

Теперь рассмотрим случай, когда адсорбция и внутренний массообмен происходят по нелинейной кинетике. Уравнение (3.1) рассмотрим вместе с (3.13) и (3.15). Результаты численных расчетов приведены на рис.3.17-3.19. С уменьшением показателя n можно заметить увеличение значений S . Это отражается на профили c и N ; они относительно уменьшаются и интенсивность их распространения в среде ослабевает. Рассматриваемый здесь случай характеризуется наибольшей интенсивностью процессов адсорбции и внутреннего массообмена по сравнению с предыдущими случаями (3.1-2.3). Использование нелинейной кинетики адсорбции по сравнению с §3.3 привело к интенсификацию процесса адсорбции. Сравнительные результаты при использовании (3.13), (3.14) приведены на рис.3.20.

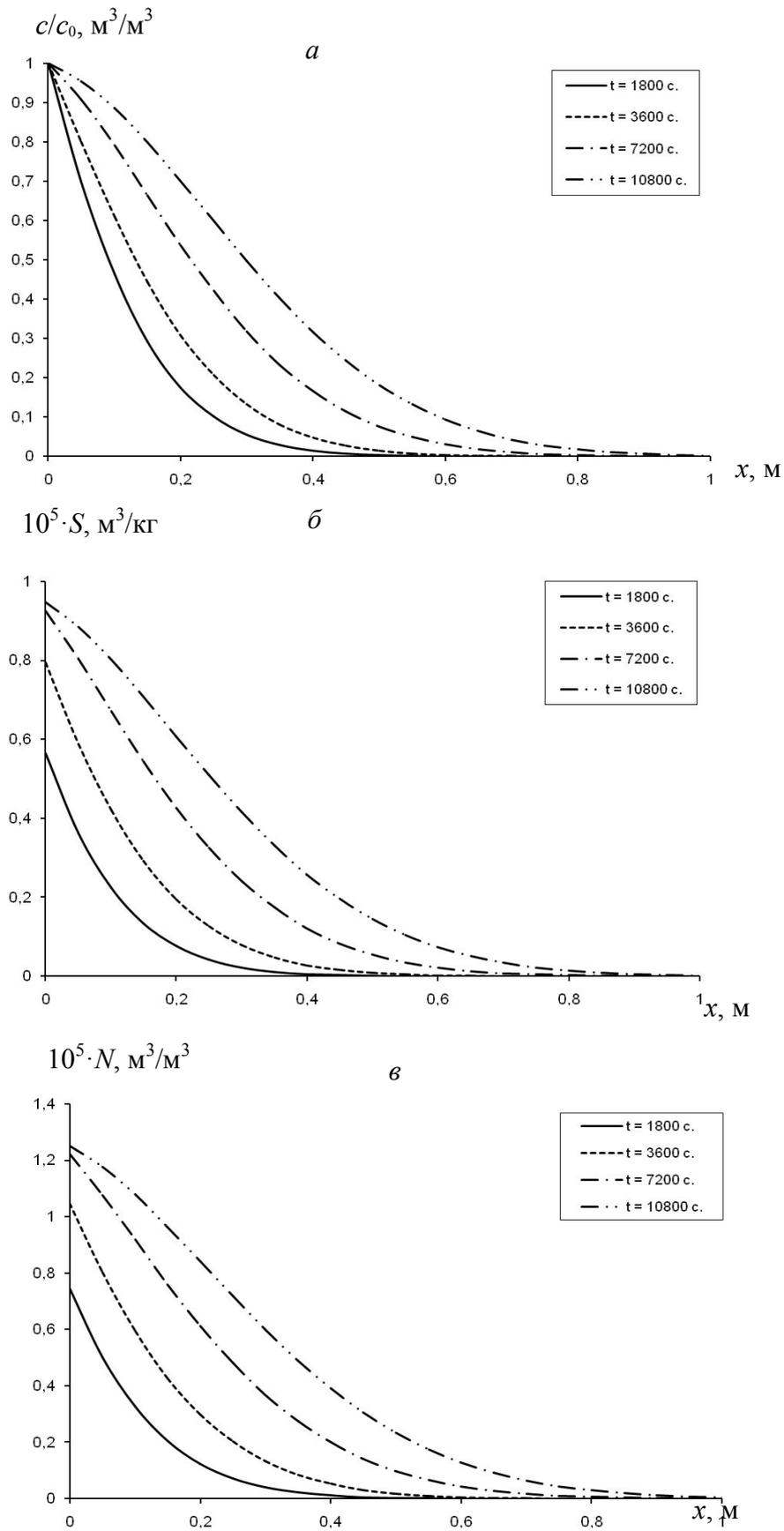


Рис.3.17. Профили концентраций c/c_0 (*a*), S (*б*), N (*в*) при $m = 0,8$, $n = 0,9$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

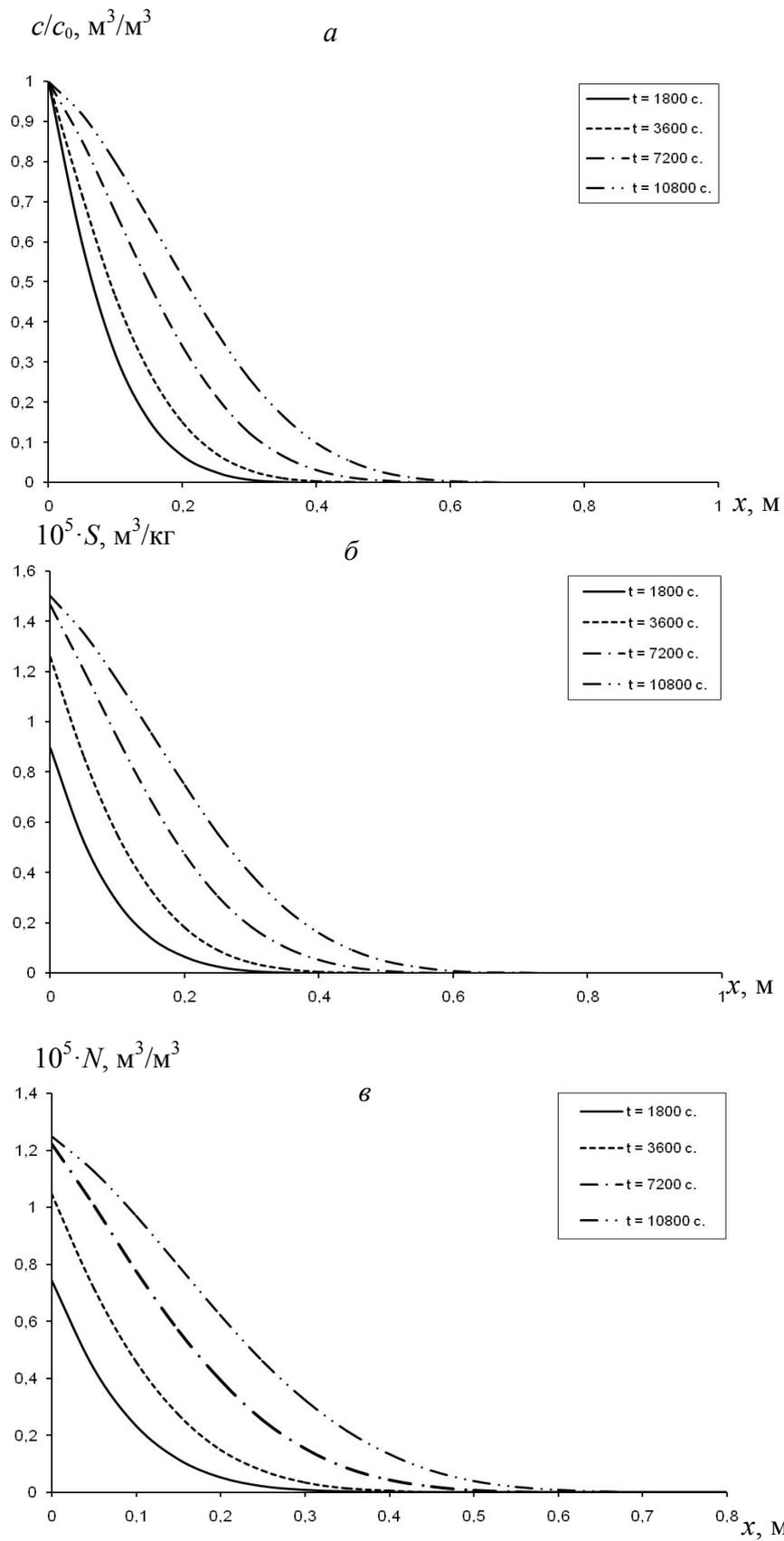


Рис.3.18. Профили концентраций c/c_0 (*a*), S (*б*), N (*в*) при $m = 0,8$, $n = 0,8$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

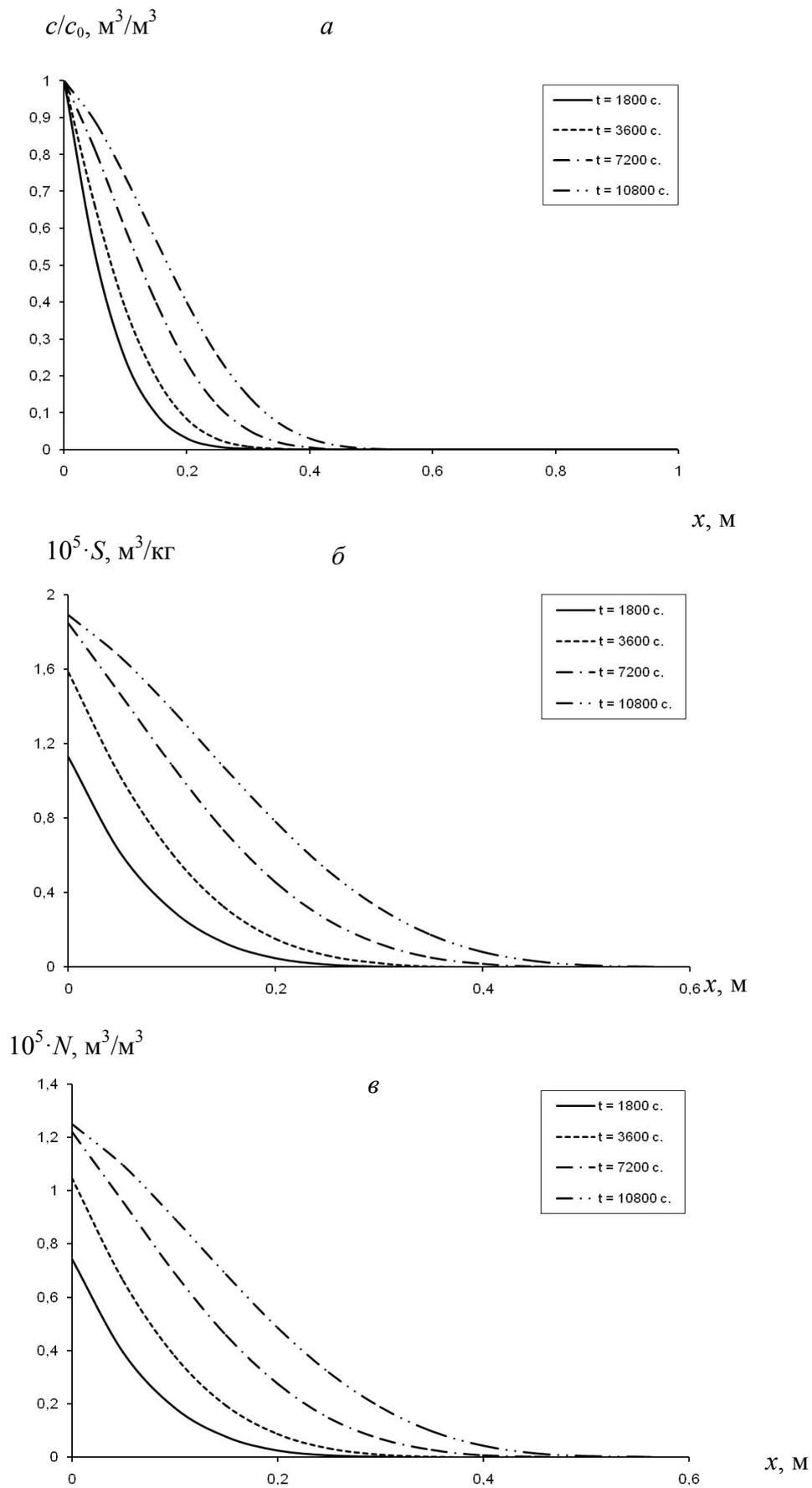


Рис.3.19. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $m = 0,8$, $n = 0,75$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.3.2.

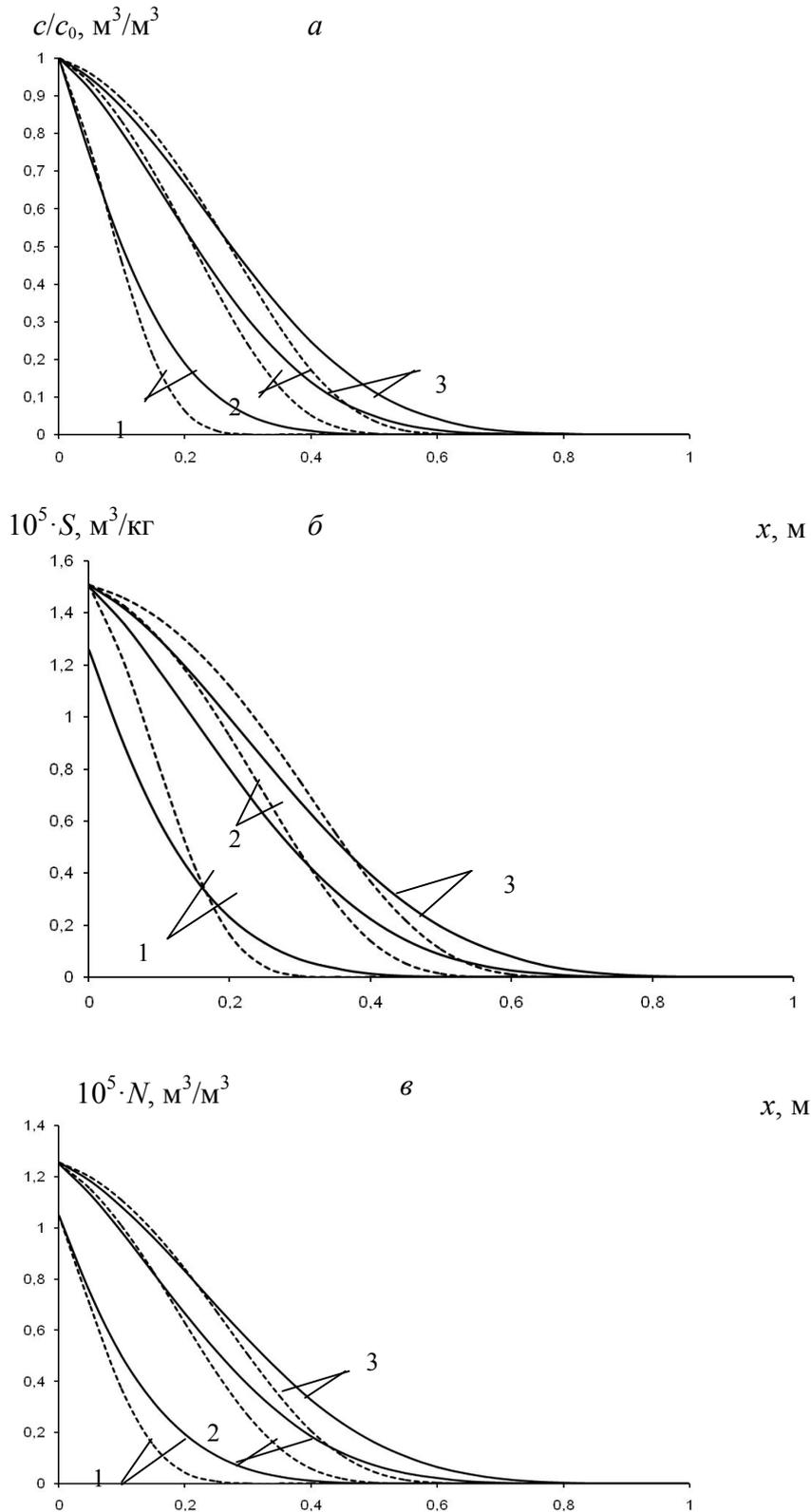


Рис.3.20. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) для равновесной адсорбции (штриховые кривые) и неравновесной адсорбции (сплошные кривые) при $m = 0,8$, $n = 0,8$ в различные моменты времени $t = 3600$ с (1), 10800 с (2), 14400 с (3). k_1 , k_2 , α - см. рис.3.2.

4. Задача с условием на фронте смачивания

В параграфе 3 задача переноса вещества в полубесконечной пористой среде исследовалась с условием $c(t, \infty) = 0$. Однако в некоторых случаях считается, что в зоне с подвижной жидкостью образуется условный фронт смачивания, движущийся с законом $x_0(t) = \frac{vt}{m_1}$. Позади этого фронта происходит перенос вещества, а при $x \geq x_0(t)$ концентрационные профили всюду точно равны нулю. Расчетная схема практически остается такой же, как в параграфе 3, только для заданного времени t определяется $x_0(t)$, где ставится условие нулевой концентрации.

Некоторые результаты расчетов приведены на рис.4.1-4.5. Первый случай соответствует линейной кинетик адсорбции и внутреннего массообмена (Рис.4.1). На графиках в отличие от случая раздела 2 можно заметить точное обнуливание профилей по мере простираня их в пласте. При использовании нелинейной кинетики адсорбции с показателем $n = 0,8$ при прочих равных параметрах адсорбция усиливается (Рис.4.2). Когда внутренний диффузионный массообмен происходит по нелинейной кинетике с показателем нелинейности $m = 0,8$ массообмен значительно интенсифицируется (Рис.4.3). На рис.4.4 показаны графики, когда обе кинетики нелинейны с $n = 0,8$, $m = 0,8$. Отмеченное выше факторы, связанные с нелинейностью кинетик суммируются. Этот случай соответствует наиболее интенсивной адсорбции и массообмену среди рассматриваемых случаев.

На рис.4.5 даны сравнительные результаты с условиями $c(t, \infty) = 0$ и $c(t, x_0(t)) = 0$. Из результатов видно, что разница чувствуется для начального этапа развития профилей. С увеличением времени обе результаты приближаются. Следовательно, сравнительное влияние условия, заданного на фронте смачивания, чувствуется только в диапазоне относительно малых времен.

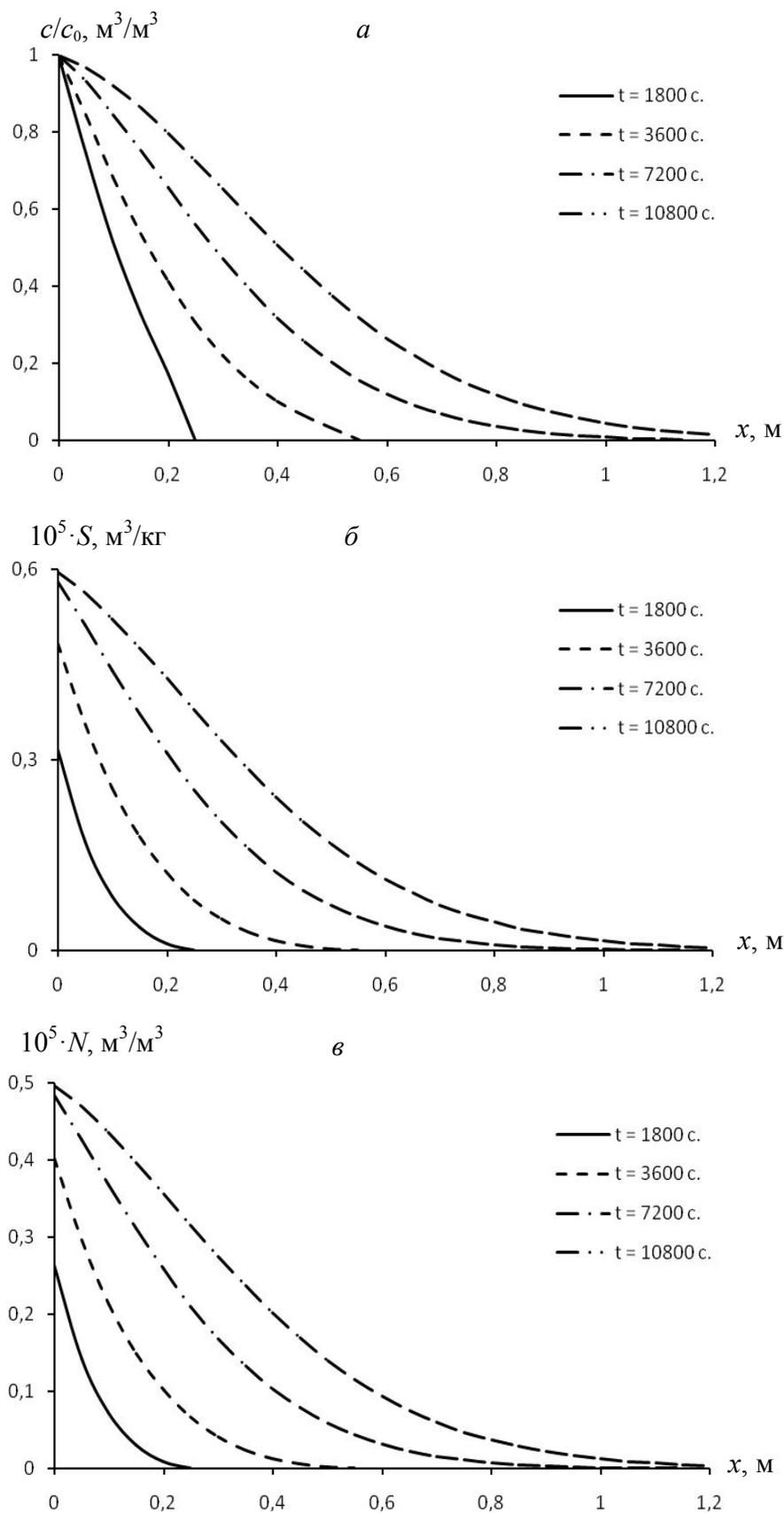


Рис.4.1. Профили концентраций c/c_0 (*a*), S (*б*), N (*в*) при $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 2000 \text{ c}$ в различные моменты времени.

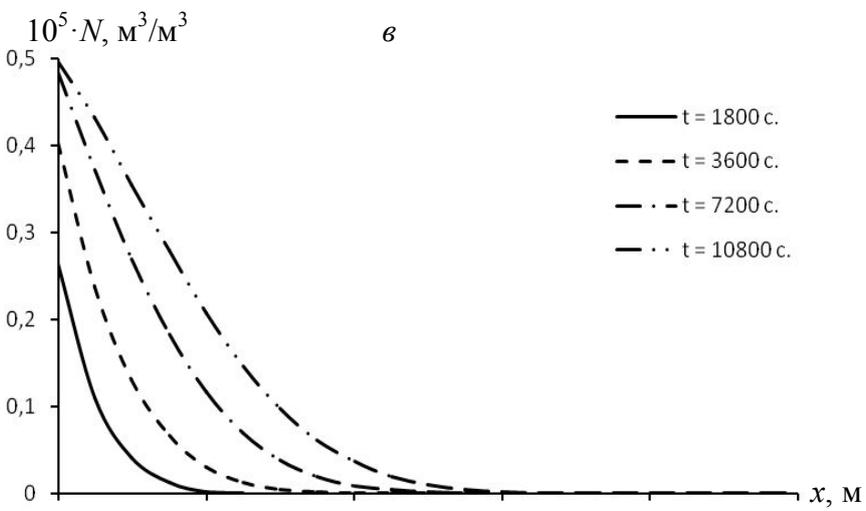
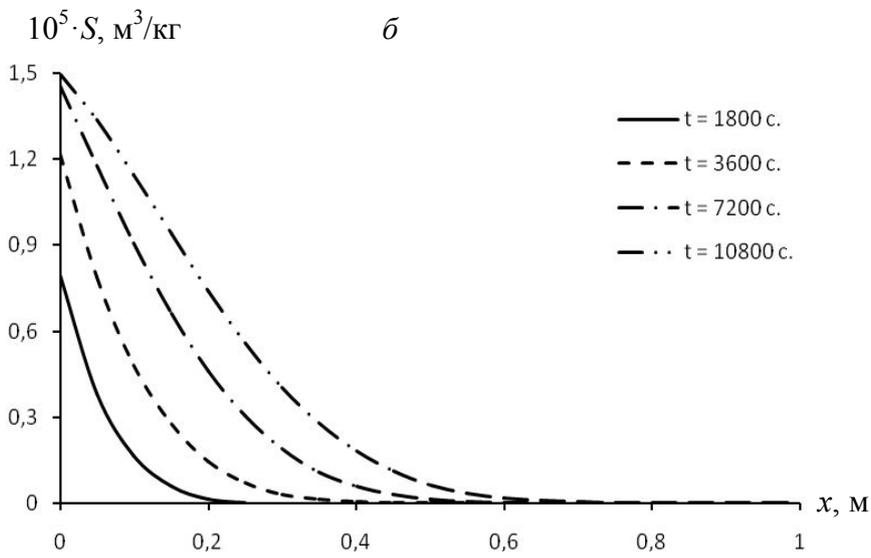
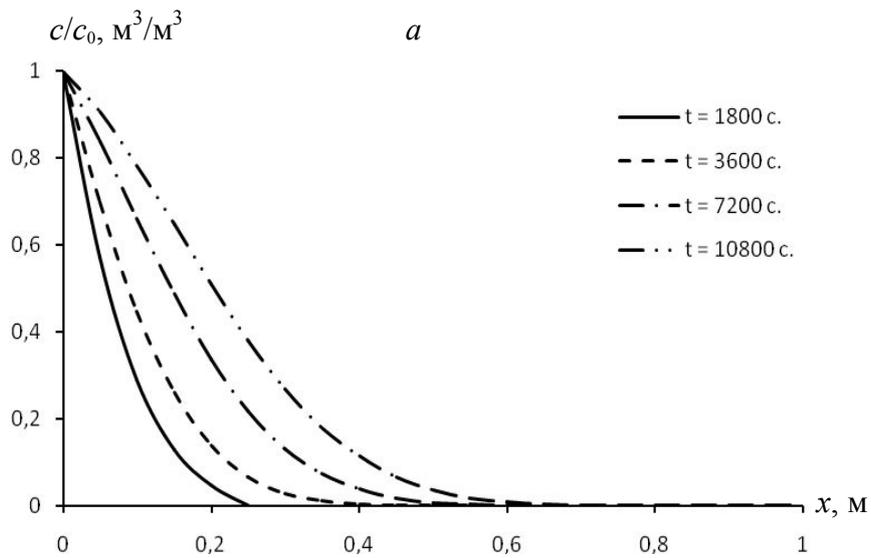


Рис.4.2. Профили концентрации c/c_0 (а), S (б), N (в) при $\eta = 0,8$ в различные моменты времени.

k_1, k_2, α - см. рис.4.1.

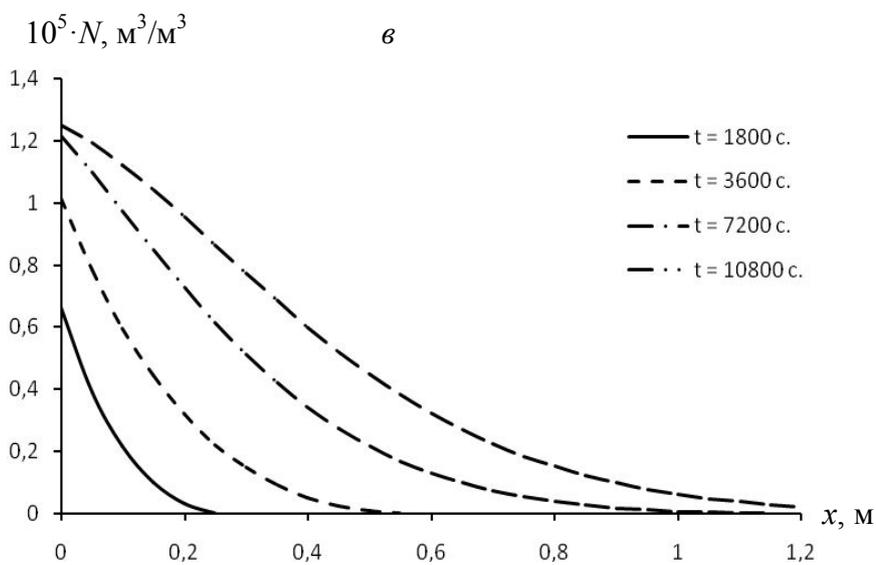
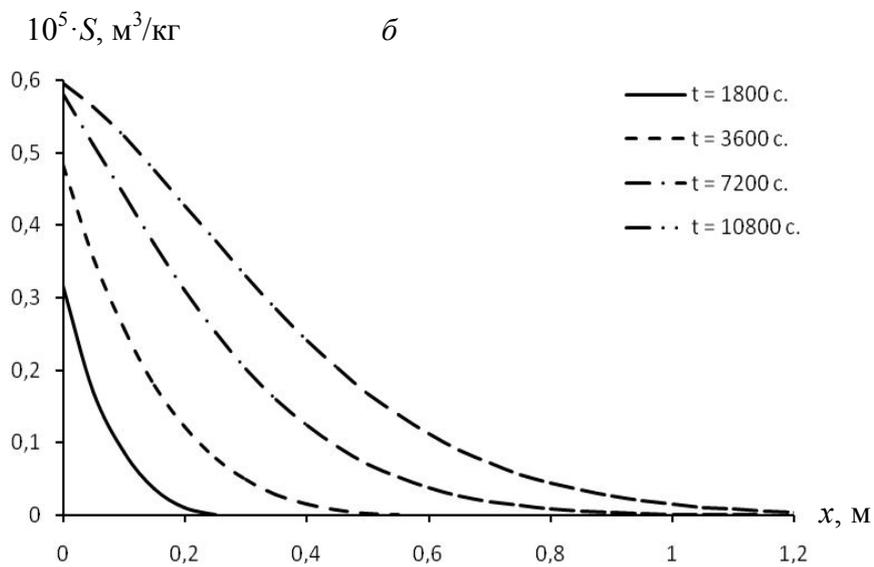
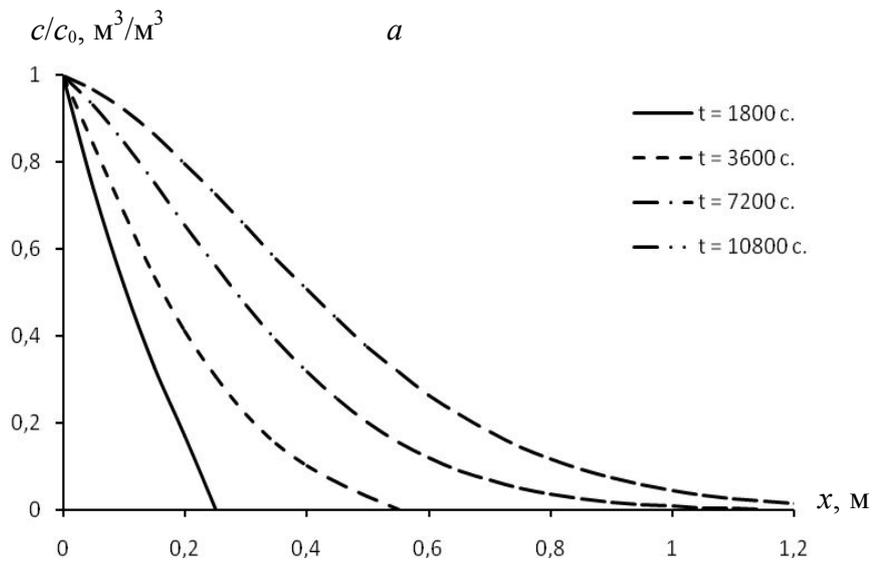


Рис.4.3. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $m = 0,8$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.4.1.

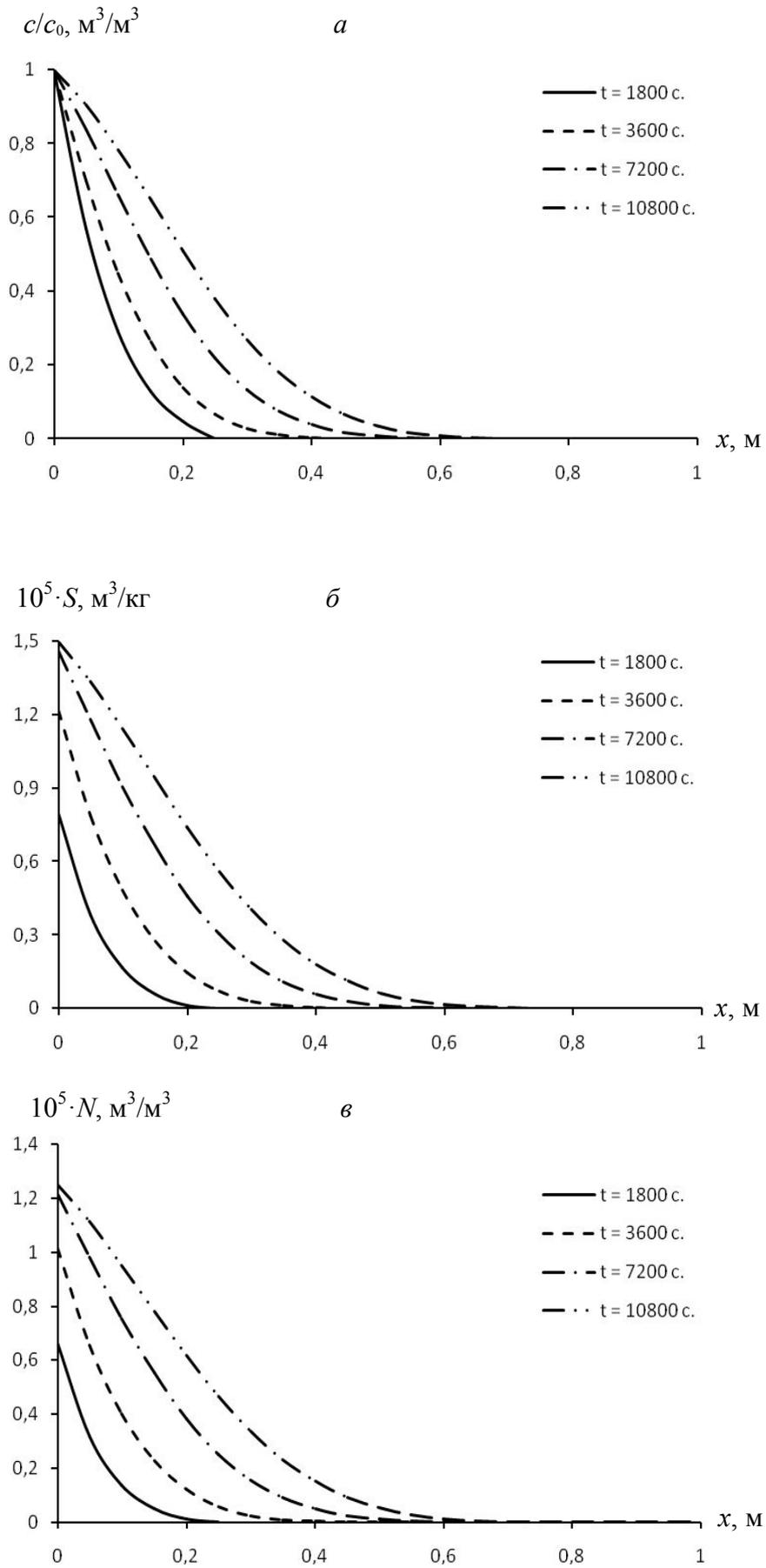


Рис.4.4. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $m = 0,8$, $n = 0,8$ в различные моменты времени. k_1, k_2, α - см. рис.4.1.

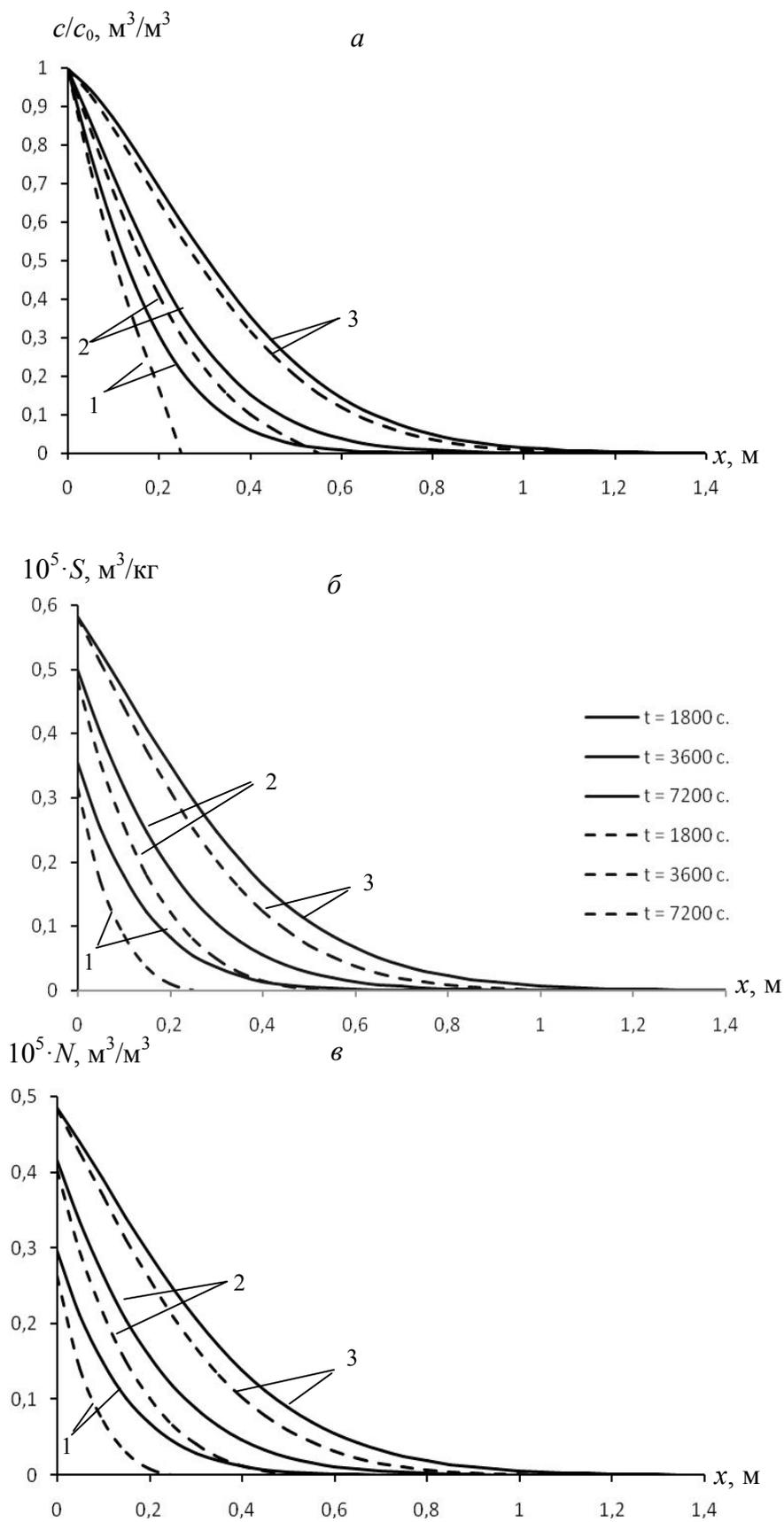


Рис.4.5. Профили концентраций c/c_0 (а), S (б), N (в) при $t=1800$ (1), $t=3600$ (2), 7200 (3) с.
 (- - - - -) с условием $c(t, x_0(t)) = 0$, (—) с условием $c(t, \infty) = 0$.

Основные результаты и выводы

На основе проведенных исследований получены следующие основные результаты и выводы.

1. Поставлена задача переноса вещества в двухзонной пористой среде с учетом адсорбции в зоне с подвижной жидкостью. Задача одномерного переноса вещества дискретизирована с использованием метода конечных разностей. Определён устойчивый алгоритм расчёта решения.
2. Показано что адсорбция вещества в пористой среде с транзитными порами и связанной, неподвижной жидкостью приводит к запаздывающему развитию концентрационного поля в подвижной жидкости, а также массообмена между зонами. Нелинейная кинетика адсорбции при прочих равных параметрах приводит к усилению адсорбционных эффектов. Характерные переходные процессы для адсорбции, внутреннего массообмена и переноса вещества взаимодействуя между собой приводят к сложному переходному процессу. В частности, для того переходного процесса, который должен был завершиться быстрее остальных, отмечается продление наступления стационарного режима. При нелинейной кинетике при прочих равных параметрах внутренний массообмен интенсифицируется.
3. В задаче с условием на фронте смачивания показано, что отличие результатов от соответствующих, полученных для условия на бесконечности, наблюдается на начальных этапах развития показателей переноса.

Литература

1. Baker, L.E., Effects of dispersion and dead-end pore volume in miscible flooding // Soc. Petr. Eng. J., 1977, №17, Pp. 219-227.
2. Bear J. and Verruijt, A., Modelling Groundwater Flow and Pollution. Reidel. Dordrecht, 1987.
3. Bear, J., Dynamics of fluids in porous media, Elsevier, New York, 1972, 764 pp.
4. Cameron, D.R., Klute, A., Convective-Dispersive Solute Transport With a Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model // Water resources research, 1977. Vol. 13. NO. 1, Pp. 183-188.
5. Clark, I. and Fritz, P., Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers. Boca Raton. 1997.
6. Clark, M.M., Transport Modelling for Environmental Engineers and Scientists, John Wiley, New York, 1996.
7. Coats, K. H. and Smith, B. D., Dead-end pore volume and dispersion in porous media // Soc. Pet. Eng. J. 1964. No. 4. Pp. 73 - 84.
8. Cussler E.L. Diffusion mass transfer in fluid systems. Cambridge University Press. 1997.
9. Davidson, J. M. and Chang, R.K., Transport of picloram in relation to soil-physical conditions and porewater velocity // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1972. 36:257-261.
10. Fetter C. W. Contaminant Hydrology. 2nd ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 1999.
11. Gamerdinger A.P., R.J.Wagenet and M.Th. van Genuchten, Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides // *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990. 54(4), 957-963.
12. Gaudet J.P., H. Jégat, G.Vachaud and P.J.Wierenga, Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand // *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1977. 41(4), 665-671.
13. Hashimoto, I., K.B. Deshpande and H. C. Thomas, Peclet numbers and retardation factors for ion exchange columns // *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1964. 3:213-218.
14. Kass W. Tracing Technique in Geohydrology. A.A.Balkema publishers, Rotterdam, Netherlands, 1998.
15. Kay, B. D. and D.E. Elrick, Adsorption and movement of lindane in soils // *Soil Sci.* 1967. 104:314-322.

16. Lapidus, L. and N. R. Amundson, Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns // *J. Phys. Chem.* 1952. 56:984-988.
17. Lindstrom, F. T., L. Boersma, and D. Stockard, A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated sorbing porous medium: Isothermal cases // *Soil Sci.* 1971. 112:291-300.
18. Lindstrom, F. T., R. Haque, V. H. Freed, and L. Boersma. 1967. Theory on the movement of some herbicides in soils. *Environ. Sci. Tech.* 1:561-565.
19. Massel R. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Jhon Willey and Sons, Inc., NY, 1996. – 804 pp.
20. Oddson, J. K., J. Letey and L. V. Weeks, Predicted distribution of organic chemicals in solution and adsorbed as a function of position and time for various chemical and soil properties // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1970. 34:412-417.
21. Rao, P.S.C., R.E.Jessup and T.M.Addiscott, Experimental and theoretical aspects of solute diffusion in spherical and nonspherical aggregates // *Soil Science*, 1982. 133(6), 342-349,
22. Rao, P.S.C., R.E.Jessup, D.E.Rolston, J.M.Davidson and D.P.Kilcrease, Experimental and mathematical description of nonadsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates // *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980a. 44(4), 684-688.
23. Selim H. M. and Amacher M. C. Reactivity and Transport of Heavy Metals in Soils. Lewis Publishers, Roca Raton, FL. 1996.
24. Swanson, R. A., and G. R. Dutt, Chmical and physical processes that affect atrazine movement and distribution in soil systems // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1973. 37:872-876.
25. Van Genuchten M. and Wierenga P. J. Mass transfer studies in sorbing porous media. 1. Analytical Solution // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1976. No. 40. Pp. 473 - 479.
26. Van Genuchten M.Th., J.M. Davidson and P.J.Wierenga, An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide moment through porous media // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1974. 38(1), 29-35.
27. Данаев Н.Т., Корсакова Н.К., Пеньковский В.И. Массоперенос в прискважинной зоне и электромагнитный каротаж пластов. Алматы: КНУ, 2005. – 208 с.
28. Николаевский В. Н., Бондарев Э. А., Миркин М. И., Степанова Г. С., Терзи В. П. Движение углеводородных смесей в пористой среде. М.: Недра, 1968.

29. Пеньковский В.И. Миграция солей при промывке почв с кусочно–однородным засолением // Изв. АН СССР, МЖГ, 1977, №3. с. 76-81
30. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. - 656 с.
31. Сургучев М. Л. Методы контроля и регулирования процесса разработки нефтяных месторождений. М.: Недра, 1986.
32. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд. АН СССР. 1962. – 252 с.