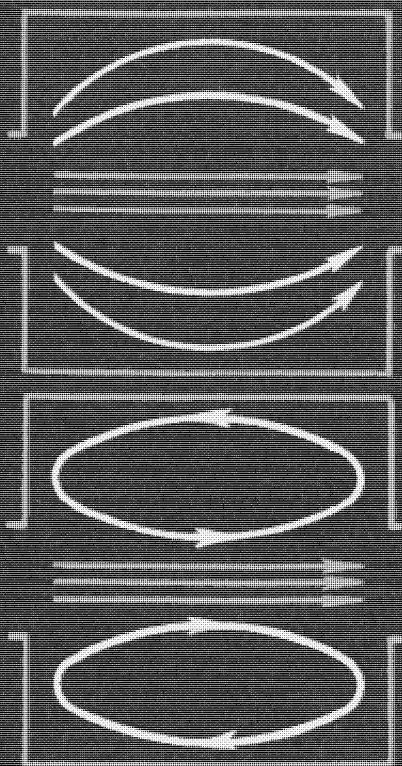


В. С. ГОЛУБЕВ
Г. Н. КРИЧЕВЕЦ

ДИНАМИКА ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



В. С. ГОЛУБЕВ
Г. Н. КРИЧЕВЕЦ

**ДИНАМИКА
ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**



МОСКВА "НЕДРА" 1989

ББК 33.24

Г 62

УДК 622.234.57

Рецензент канд. техн. наук *Г.Х. Хеян*

Голубев В.С., Кричевец Г.Н.

Г 62 Динамика геотехнологических процессов. — М.: Недра, 1989. —
120 с.: ил.
ISBN 5-247-01063-9

Освещены кинетика и динамика физико-химических процессов в горных породах. Рассмотрены математические модели геотехнологических процессов, реализуемых на практике, — подземного растворения солей, выщелачивания полезных ископаемых. Модели сопоставлены с экспериментальными данными. Особое внимание уделено математическим моделям подземного выщелачивания руд, необходимым для оптимизации процесса.

Для геологов, геотехнологов, гидрогеологов, геохимиков, использующих в своей работе математические методы исследования.

Г 1804080000 — 047
043 (01) — 89

ББК 33.24

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ (ПРАКТИЧЕСКОЕ) ИЗДАНИЕ

Голубев Владимир Степанович
Кричевец Гениадий Николаевич

ДИНАМИКА ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Заведующий редакцией Л.Н. Аважанская

Редактор издательства С.Г. Бароянц

Обложка художника Л.Н. Курьерова

Художественный редактор В.В. Шутько

Технические редакторы С.В. Китаева, Л.А. Миронова

Корректор Е.М. Федорова

Оператор Л.Н. Жучкова

ИБ № 7751

Подписано в печать с репродуцируемого оригинала-макет 26.10.88. Т — 19688.

Формат 60x901/16. Бум. офсетная № 2. Усл. печл. 7.5. Усл.кр.-отт. 7.88.

Уч.-изд.л. 9,20. Тираж 970 экз. Зак № 186. /1807-4. Цена 45 коп.

Набор выполнен на наборно-пишущей машине.

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра".
125047 Москва, пл. Белорусского вокзала, 3.

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
300600, г.Тула, проспект Ленина, 109.

ISBN 5-247-01063-9

©Издательство "Недра", 1989

ВВЕДЕНИЕ

Геотехнология – наука о методах добычи полезных ископаемых, основанных на искусственном осуществлении процессов тепло- и массообмена в горных породах, переводящих (если это необходимо) полезный компонент в подвижное (доступное для извлечения) состояние, с последующим выводом его на поверхность через систему скважин. К таким методам добычи относятся: подземное растворение солей, выщелачивание руд, расплавление серы, газификация горючих ископаемых, извлечение полезных компонентов и тепла из термальных вод и др. Наряду с ними к геотехнологическим могут быть отнесены некоторые методы извлечения рудных компонентов, осуществляемые с уже добытой рудой, например кучное выщелачивание. Геотехнология – это преимущественно химическая технология, поскольку геотехнологические процессы обычно основаны на использовании химического (физико-химического) взаимодействия жидкого или газообразного реагента с веществом горных пород.

Создание геотехнологических методов добычи полезных ископаемых и расширение их внедрения – следствие уменьшения сырьевых ресурсов Земли, отработки наиболее богатых месторождений. Это с неизбежностью приводит к появлению новых, более совершенных в данном случае геотехнологических методов добычи полезных ископаемых.

Усиливающееся влияние ограниченности сырьевых и энергетических ресурсов и загрязнения окружающей среды свидетельствует о том, что человечество вступает в период интенсивного развития. В частности это подтверждается появлением геотехнологических методов добычи полезных ископаемых и рождением новой науки – геотехнологии.

Основой геотехнологии как науки является проблема динамики химических и физико-химических процессов, протекающих в горных породах при геотехнологических методах добычи. Геотехнологические процессы – это, с одной стороны, искусственно осуществляемое нарушение равновесного состояния системы горных пород, а с другой – движение ее к новому равновесному состоянию, задаваемому, таким образом, извне.

Основная задача исследований по динамике геотехнологических процессов – изучение их развития в пространстве и времени с целью разработки способов управления и оптимизации. Решение этой задачи включает следующие этапы: 1) построение математической модели геотехнологического процесса (прямая задача динамики); 2) проверка следствий из модели (с целью ее видоизменения или корректировки) в лабораторном эксперименте и на соответствующих природных объектах; 3) применение модели для определения параметров процесса по данным физического моделирования (обратная задача); 4) разработка с использованием математической модели методов управления и оптимизации геотехнологических процессов.

Основной метод исследования динамики геотехнологических процессов – математическое моделирование, поскольку в эксперименте

не могут быть непосредственно воспроизведены их длительность и масштабы. Кроме того, каждое месторождение по-своему уникально, и поэтому результаты реализации на нем геотехнологических методов не могут быть непосредственно (без математического моделирования) перенесены на другие месторождения. Тем не менее результаты математического моделирования могут быть проверены экспериментально (в лабораторных или полевых опытах) с применением соответствующей теории подобия.

Для геотехнологии значительный интерес представляет учение о динамике геохимических процессов [5]. Математические модели геохимических процессов во многих случаях применимы для описания динамики соответствующих геотехнологических процессов. В частности, подземная выплавка серы описывается математической моделью конвективного плавления горных пород, некоторые процессы подземного выщелачивания руд – моделями метасоматоза и инфильтрационного рудообразования на подвижном геохимическом барьере и т.д.

Понимание генезиса месторождений (а его расшифровка – главная цель исследований динамики геохимических процессов [5]), процессов их формирования может существенно помочь в разработке наиболее эффективной геотехнологии, поскольку последняя является в известном смысле обращенным во времени формированием месторождений полезных ископаемых. Так, если рудообразование сводится к переводу рудного компонента из подвижного растворенного состояния в твердое, то геотехнологический процесс выщелачивания – к обратному процессу перевода компонента из твердого в растворенное состояние. Изучение закономерностей прямого процесса (рудообразование) проливает свет на особенности обратного процесса (выщелачивание) [5].

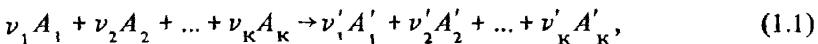
Геотехнологические процессы являются частным случаем искусственных геохимических процессов, осуществляемых в горных породах для решения различных технических задач. К таким процессам относятся, например, промывание засоленных почв и опреснение подземных вод при мелиорации, очистка, охлаждение и захоронение промышленных сточных вод в горных породах и т.д. Искусственные геохимические процессы, так же как и естественные, протекают с участием различных химических реакций и сопровождаются существенной миграцией химических элементов. В центре учения об искусственных геохимических процессах также находятся проблема тепло- и массопереноса в горных породах, сопровождающегося химическими реакциями, и проблема динамики химических процессов в горных породах.

Таким образом, поскольку обсуждаемая ниже проблема динамики физических, химических и физико-химических процессов в горных породах имеет достаточно общее значение для геотехнологических процессов, авторы сочли возможным ограничиться рассмотрением методов решения этих задач. Возможные приложения этих методов, естественно, значительно шире, чем обсуждаемое здесь их применение к подземному выщелачиванию, поэтому предлагаемую книгу следует рассматривать лишь как введение в динамику геотехнологических процессов.

Глава 1. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Основные положения формальной кинетики

Рассмотрим записанную в общем виде химическую реакцию



где A_i , A'_i ($i = 1, 2, \dots, k$) – обозначение исходных и получающихся веществ; ν_i , ν'_i – стехиометрические коэффициенты реакции.

Под скоростью химической реакции понимают количество молекул или грамм-молекул данного вещества, реагирующих в единицу времени в единице объема системы. Для измерения скорости реакции достаточно определить изменение во времени количества одного из участков реакции, так как изменения количества остальных участков могут быть найдены на основе стехиометрического уравнения реакции (1.1).

В соответствии с этим определением скорость химической реакции w равна

$$w = - \frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}, \quad (1.2)$$

где n_{A_i} – число грамм-молекул вещества A_i в момент времени t ; V – объем системы. Если объем системы в течение реакции не меняется (реакции в растворах), то вместо равенства (1.2) будем иметь

$$w = - \frac{dC_{A_i}}{dt}, \quad (1.3)$$

где C_{A_i} – концентрация вещества A_i .

Можно сделать вполне очевидное допущение, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются. Число столкновений прямо пропорционально числу молекул в системе. Следовательно, скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, т.е.

$$w = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2}, \quad (1.4)$$

где k – коэффициент пропорциональности, который носит название константы скорости реакции; n_i – порядок реакции по веществу A_i . Выражение (1.4) называется основным постулатом химической кинетики. Физический смысл k следует из равенства (1.4). Если предположить, что $C_{A_1} = C_{A_2} = \dots = C_{A_k} = 1$, то $w = k$.

Таким образом, константа скорости химической реакции равна

скорости этой реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице.

Химические реакции подразделяют на обратимые и необратимые. Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно и независимо протекают в прямом и обратном направлениях. Необратимыми называются такие реакции, которые протекают только в одном направлении. Обратимые реакции идут до установления химического равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций выравниваются. Необратимые реакции идут до конца, т.е. до полного исчезновения исходных веществ.

Если химическая реакция протекает в одну стадию (элементарный химический процесс), то порядок реакции по веществу A_i , совпадает со стехиометрическим коэффициентом данного вещества в уравнении химической реакции ($n_i = \nu_i$). Общий порядок элементарной реакции,

равный числу молекул, участвующих в реакции ($n = \sum_{i=1}^k \nu_i$), называется

молекулярностью. Молекулярность одностадийного процесса не превышает трех, так как вероятность одновременного столкновения большого числа молекул мала. Наиболее часты моно- и бимолекулярные реакции.

Подавляющее большинство химических реакций протекает через ряд промежуточных стадий. При этом скорость и порядок наиболее медленной стадии определяют скорость и порядок (который обычно находят экспериментально) всей суммарной реакции, описываемой стехиометрическим уравнением.

Запишем уравнение скорости для некоторых реакций.

1. Необратимая реакция I порядка. В общем виде реакция записывается следующим образом:



В соответствии с формулами (1.3), (1.4) получим следующее дифференциальное уравнение для скорости этой реакции:

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad (1.6)$$

где C – концентрация вещества A в момент времени t .

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ концентрация вещества A была C_0 . Интегрируя уравнение (1.6) при этом начальном условии, получим

$$C = C_0 \exp(-kt). \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) скорости реакции (1.5) показывает экспоненциальное убывание во времени концентрации распадающегося вещества A .

2. Обратимая реакция I порядка. Это реакция типа



скорость которой равна разности скоростей прямой и обратной моно-

молекулярных реакций, т.е.

$$w = w_1 - w_2 = k_1 C_A - k_2 C'_A. \quad (1.9)$$

В соответствии с (1.3) получим следующее дифференциальное уравнение скорости реакции (1.8):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C'_A, \quad (1.10)$$

где k_1 и k_2 – соответственно константы скорости прямой и обратной реакций. Интегрирование этого уравнения не представляет труда.

Гетерогенные процессы

Изложенные выше представления о скоростях химических реакций относятся главным образом к гомогенным реакциям, протекающим в одной фазе. В гетерогенных процессах реагирующие вещества находятся в разных фазах, так что реакция идет только на границе раздела фаз. Поэтому появляются осложняющие факторы, связанные с конечной скоростью транспорта вещества в зону реакции. При геотехнологических процессах протекают в основном гетерогенные химические реакции. Поэтому для геотехнологий кинетические закономерности гетерогенных процессов представляют особый интерес.

Любая гетерогенная реакция включает в себя несколько стадий. В частности, если жидкий или газообразный раствор реагирует с твердым телом, то процесс складывается из следующих стадий: 1) подвода вещества к поверхности; 2) акта химического взаимодействия; 3) отвода образовавшегося в результате реакции вещества в объем раствора. Процессы транспортировки осуществляются вследствие разницы концентраций в объеме раствора и на реакционной поверхности молекулярной (ионной) диффузией или, при наличии перемешивания или потока реагирующих веществ, конвективной диффузией.

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий. Однако если скорость одной из стадий намного меньше скоростей других, то скорость процесса лимитируется скоростью наиболее медленной стадии.

Если скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии, то считают, что процесс протекает в кинетической области. Скорость процесса в этом случае описывается уравнением скорости реакции, протекающей на границе раздела фаз, которая находится из основного постулата химической кинетики. Наоборот, если скорость диффузии меньше скорости химической реакции, то процесс протекает в диффузионной области. Когда скорости диффузии и химической реакции близки, процесс протекает в переходной (смешанной) области.

Одна и та же реакция в зависимости от условий ее проведения может протекать в различных областях кинетики. Например, найдено, что при понижении температуры на 10 °С скорость диффузии уменьшается

приблизительно в 1,2 раза, а скорость реакции — в 3–4 раза. Следовательно, если при данной температуре процесс протекает в диффузионной области, то при понижении температуры процесс может перейти в кинетическую область. Область протекания процесса определяется из опыта.

Рассмотрим классические представления, касающиеся диффузионной кинетики реакций между жидким раствором и твердым телом. Теория этого вопроса на примере растворения твердых тел в жидкостях разработана первоначально В. Нернстом. Согласно теории Нернста, в слое у поверхности твердого тела возникает насыщенный слой вещества. Растворение идет путем диффузии из этого слоя в объем раствора. Если обозначить через δ расстояние (толщину слоя), на котором концентрация меняется от концентрации насыщенного раствора C_n до объемной C , то в соответствии с первым законом диффузии Фика можно записать следующее выражение для количества вещества, растворяющегося в единицу времени:

$$Q = D \frac{C_n - C}{\delta} S, \quad (1.11)$$

где S — площадь поверхности, с которой идет растворение; D — коэффициент диффузии; δ — толщина так называемого диффузионного слоя Нернста.

Если растворение происходит при перемешивании или в потоке растворителя, то, по теории Нернста, к поверхности твердого тела прилегает неподвижный слой жидкости толщиной δ , в котором происходит диффузия молекул растворяющегося вещества. За пределами этого слоя концентрация вещества вследствие перемешивания постоянна. Из опыта найдено, что $\delta \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ см и уменьшается с увеличением скорости потока и по степенному закону: $\delta \approx u^{-n}$ ($n \approx 0,5 \div 1$).

Теория Нернста является качественной теорией диффузионной кинетики гетерогенных процессов, так как не дает теоретического выражения для толщины диффузионного слоя δ . Следовательно, абсолютное значение диффузионного потока Q теоретически не может быть рассчитано. Количественная теория диффузионной кинетики гетерогенных процессов основывается на различных решениях дифференциальных уравнений молекулярной или конвективной диффузии [18].

Кинетика сорбции и ионного обмена

Под сорбцией понимают поглощение газообразных или жидкых веществ твердыми телами или жидкостями из окружающего их пространства. При ионном обмене происходит самопроизвольный процесс обмена ионов между сорбентом и раствором.

Сорбция и ионный обмен являются типичными гетерогенными процессами. Общий перенос вещества между зерном сорбента и раствором можно разделить на следующие стадии: 1) диффузия сорбируемого вещества из объема к зерну сорбента; 2) диффузия в зерно; 3) процесс

сорбции или обмена ионов; 4) диффузия образовавшегося в результате обмена вещества к поверхности зерна; 5) диффузия вещества в объем раствора. Многочисленные экспериментальные исследования сорбции (ионного обмена) показали, что скорости этих процессов обычно определяются диффузией. Поэтому сорбция (ионный обмен) может протекать в областях: 1) внешнедиффузионной кинетики, когда скорость сорбции лимитируется диффузией вещества к поверхности сорбента; 2) внутридиффузионной кинетики, когда скорость сорбции лимитируется диффузией в зерне; 3) смешанной диффузионной кинетики, когда скорости переноса вещества сравнимы друг с другом.

В зависимости от условий процесса сорбция и ионный обмен могут протекать в любой диффузионной области. Экспериментальными исследованиями ионного обмена на синтетических обменниках установлено, что при малых концентрациях ($C < 0,003$ н.) процесс протекает во внешнедиффузионной области, при больших концентрациях ($C > 0,5$ н.) – во внутридиффузионной. В промежуточной области концентраций ионный обмен происходит в смешанной диффузионной области. Для сорбции таких простых зависимостей не наблюдается. Область, в которой протекает процесс, во многом определяется свойствами самого сорбента. Так, считается, что на широкопористых сорбентах сорбция обычно протекает во внешнедиффузионной области, а на тонкопористых – во внутридиффузионной.

При выводе кинетических уравнений, характеризующих скорость сорбции во внешнедиффузионной области, полагают, что скорость самой сорбции намного больше скорости диффузионного подвода вещества к поверхности сорбента. Поэтому на поверхности зерна имеет место сорбционное равновесие: концентрация раствора \bar{C} , непосредственно прилегающего к поверхности, связана с концентрацией сорбированного вещества q уравнением равновесия или уравнением изотермы сорбции (ионного обмена). Это уравнение можно записать в общем виде: $\bar{C} = f(q)$. При сорбции из разбавленных растворов $f(q) = q/k$ ($k = \text{const}$).

Скорость сорбции пропорциональна разности между концентрацией вещества в объеме раствора и на поверхности [5] :

$$\frac{dq}{dt} = \gamma_1 [C - q/k], \quad (1.12)$$

где γ_1 – константа скорости (кинетический коэффициент) внешней диффузии, зависящий от коэффициента диффузии D и формы зерна сорбента.

Перенос сорбируемого вещества внутрь сорбента происходит по порам и представляет собой сложное явление. Скорость этого процесса формально может быть описана уравнением диффузии с некоторым эффективным значением коэффициента диффузии $D_{\text{эфф}}$. Решая уравнение диффузии, можно получить следующее приближенное уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции [5] :

$$\frac{dq}{dt} = \gamma_2 [C - q/k], \quad (1.13)$$

где γ_2 — константа скорости (кинетический коэффициент) внутренней диффузии, зависящая от $D_{\text{эфф}}$ и формы зерен.

Если скорости внешней и внутренней диффузии сравнимы, то скорость сорбции (ионного обмена) будет лимитироваться как диффузией адсорбируемого вещества к поверхности сорбента, так и диффузией внутрь сорбента. Уравнение кинетики сорбции в смешанной диффузионной области может быть приближенно записано в виде [5] :

$$\frac{dq}{dt} = \gamma [C - q/k], \quad (1.14)$$

где $1/\gamma = 1/\gamma_1 + 1/\gamma_2$.

Таким образом, обратная величина кинетического коэффициента сорбции в смешанной диффузионной области равна сумме обратных величин кинетических коэффициентов внешней и внутренней диффузии.

Кинетика кристаллизации и растворения

Кристаллизация — многостадийный процесс, включающий возникновение зародышей, рост кристаллов и перекристаллизацию. Поэтому скорость кристаллизации не удается охарактеризовать единым уравнением, а приходится рассматривать отдельные стадии процесса.

В общем случае изменение концентрации кристаллизующегося вещества в растворе со временем изображено на рис. 1 [5]. Участок $a b$ практически постоянной концентрации на этой кривой соответствует индукционному периоду. Существуют различные представления о природе индукционного периода. Одни авторы полагают, что на протяжении периода индукции протекает медленный процесс образования зародышей; другие — связывают период индукции с процессом начального роста кристаллов до таких размеров, выше которых образование новой фазы происходит сравнительно быстро.

Участок $b c$ на рис. 1 соответствует собственно кристаллизации. Здесь в основном происходит рост зародившихся в период индукции кристаллов. Наконец, на участке $c d$ кривой протекает сравнительно медленный процесс перекристаллизации, приводящий к образованию более крупных кристаллов за счет растворения мелких частиц и отложения растворившегося вещества на поверхности крупных кристаллов. Из-за повышенной растворимости мелких частиц один и тот же раствор является несколько недонасыщенным по отношению к мелким кристаллам и несколько пересыщенным по отношению к крупным. Благодаря этому обстоятельству, а также вследствие динамического характера равновесия между раствором и кристаллами происходит перекристаллизация твердой фазы.

Рассмотрим скорость самой кристаллизации. Во многих случаях процесс характеризуется уравнением формальной химической кинетики:

Рис. 1. Изменение концентрации кристаллизующегося вещества по времени

$$w = \beta (C - C_{\text{н}})^n, \quad (1.15)$$

где $C_{\text{н}}$ — концентрация насыщения, при которой жидкая и твердая фазы находятся в равновесии друг с другом; β — константа скорости кристаллизации; n — порядок процесса.

Обычно кристаллизация протекает по первому ($n = 1$) или второму ($n = 2$) порядку. Как любой гетерогенный процесс, кристаллизация включает в себя несколько стадий. Если скорость кристаллизации определяется диффузией вещества к поверхности растущего кристалла, то процесс протекает в диффузионной области. В соответствии с концепцией гетерогенных процессов Нернста уравнение скорости кристаллизации имеет вид (1.15), если положить $n = 1$. Если скорость кристаллизации лимитируется скоростью взаимодействия между частицами жидкой и твердой фаз, то процесс может протекать как реакция II порядка.

Часто скорость кристаллизации и растворения лимитируется диффузией растворенного вещества. Тогда уравнение кинетики может быть записано следующим образом:

а) для кристаллизации

$$w = \frac{\partial q}{\partial t} = \beta \sigma (C - C_{\text{н}}); \quad (1.16)$$

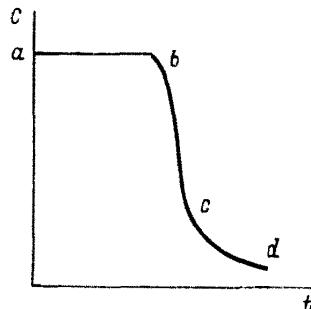
б) для растворения

$$- \frac{\partial q}{\partial t} = \beta_p \sigma (C_{\text{н}} - C), \quad (1.17)$$

где β_p — константа скорости растворения (в общем случае $\beta_p \neq \beta$); σ — удельная поверхность растворения; q — концентрация вещества в твердом состоянии.

В зависимости от изменения удельной поверхности растворения в ходе процесса Н.Н. Веригин различает два типа распределения компонента в горной породе [1, 18]: 1) пленочное, когда компонент в виде пленки покрывает инертные твердые частицы; 2) дисперсное, при котором твердые частицы компонента равномерно распределены в пористом объеме горной породы.

При растворении пленочно распределенного компонента удельная поверхность растворения не меняется со временем, что существенно упрощает решение задачи динамики кристаллизации [5] (см. гл. 5). В то же время при растворении дисперсно распределенного компонента размер его частиц уменьшается, поэтому в ходе растворения меняется



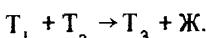
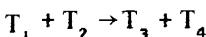
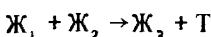
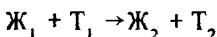
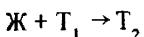
и удельная поверхность растворения. Для этого случая уравнение кинетики растворения можно записать в самом общем виде

$$-\frac{\partial q}{\partial t} = \beta_p (C_h - C)\varphi(q), \quad (1.18)$$

где $\varphi(q)$ – некоторая функция, учитывающая изменение удельной поверхности растворения в ходе процесса. В частности, при $\varphi(q) = \sqrt{q}$ получаем уравнение кинетики, которое использовал Н.Н. Веригин [1, 18] при решении задачи динамики растворения дисперсно распределенного компонента (см. гл. 5).

Кинетика гетерогенных химических реакций

Закономерности кинетики гетерогенных химических реакций зависят от типа реакций. Если использовать агрегатное состояние компонентов системы, то можно выделить следующие типы гетерогенных химических реакций для систем, содержащих жидкое (Ж) и твердое (Т) вещества [5] :



Аналогично можно классифицировать гетерогенные реакции с участием большего числа компонентов, а также газовой фазы.

Типичная гетерогенная реакция замещения



наряду со стадиями транспорта веществ $Ж_1$ и $Ж_2$ (см. выше) включает следующие стадии: 1) растворение исходной фазы $Т_1$; 2) акт химического взаимодействия; 3) кристаллизацию конечной фазы $Т_2$.

Если наиболее медленная, лимитирующая стадия реакции (1.20) – растворение исходной фазы $Т_1$, то замещение происходит по механизму, близкому к псевдоморфному, – путем реакционного взаимодействия на поверхности фазы $Т_1$ [5]. Если фаза $Т_2$ имеет меньший молекулярный объем, чем $Т_1$, то в дальнейшем происходит рост слоя продукта реакции $Т_2$ внутри зерен замещаемой фазы $Т_1$. Диффузионный транспорт $Ж_1$ осуществляется по трещинам и порам продукта замещения $Т_2$. Наоборот, если фаза $Т_2$ имеет больший молекулярный объем, чем $Т_1$, то образуется тонкая экранирующая пленка $Т_2$ и процесс замещения практически прекращается (из-за малой скорости диффузии в твердой фазе). Сводка реакций с участием минералов, протекающих по типу псевдо-

Таблица 1. Характеристика реакций псевдоморфного замещения

Первичный минерал	Объем грамм-молия, см^3	Замещающий минерал	Объем грамм-молия, см^3	Отношение молекулярных объемов	Условие прекращения процесса
Кальцит	37,1	Флюорит	24,5	1,51	Установление равновесия или полное замещение
Гипс	74,8	Кальцит	37,1	2,01	
"	74,8	Барит	52,6	1,42	
"	74,8	Целестин	46,0	1,62	
"	74,8	Флюорит	24,5	3,05	
Доломит	65,7	Кальцит	37,1	1,77	
Галенит	31,9	Сфалерит	24,8	1,28	
Сфалерит	24,8	Галенит	31,9	0,77	Образование экранирующего слоя
Кальцит	37,1	Гипс	74,8	0,48	
"	37,1	Витерит	45,8	0,81	
"	37,1	Стронцианит	40,0	0,92	
Флюорит	24,5	Гипс	74,8	0,32	
Галит	18,3	Тениардит	52,6	0,34	
Апатит	157	Гипс	74,8	2,1	Зависит от концентрации H_2SO_4

морфного замещения (табл. 1), заимствована из работы Е.В. Добровольского и В.И. Лялько [8]. По данным ряда других авторов, скорости многих природных реакций замещения лимитируются растворением исходных материалов.

Для ряда химических реакций с участием минералов лимитирующей стадией является кристаллизация продуктов реакций. В этом случае замещение протекает по типу растворение — перенос — кристаллизация [8]: вещество T_1 переходит в раствор, в растворе протекает химическое взаимодействие, образуются зародыши новой фазы T_2 , на которых растут кристаллы. Замещение может происходить без существенного изменения объема твердых фаз (согласно правилу Линдгрена, заключающемуся в постоянстве объема породы при метасоматозе).

В зависимости от физико-химических условий для одной и той же реакции лимитирующей стадией может быть либо растворение исходной фазы, либо кристаллизация конечной. Это наблюдалось, в частности, для реакции замещения кальцита флюоритом, при изменении pH и концентрации иона фтора [8].

При описании скорости гетерогенных химических реакций необходимо привлекать законы диффузии, кристаллизации и химической кинетики.

нетики. Если реакция лимитируется кристаллизацией конечной фазы, то скорость реакции описывается уравнением кинетики кристаллизации (1.16). Для реакции, протекающей по типу изоморфного замещения, следует рассматривать баланс растворенного вещества Ж_1 на реакционной поверхности.

Поток вещества Ж_1 к поверхности твердой фазы T_1 в соответствии с первым законом диффузии Фика равен

$$j_D = D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0}, \quad (1.20)$$

где производная берется по внешней нормали z реакционной поверхности $z = 0$. Будем считать, что на поверхности протекает необратимая реакция n -го порядка. Тогда число частиц, реагирующих в единицу времени на 1 см^2 поверхности реакции, в соответствии с основным постулатом химической кинетики равно

$$w = k C_1^n, \quad (1.21)$$

где C_1 – концентрация на поверхности реакции; k – константа скорости реакции, протекающей на поверхности.

В стационарных условиях число частиц, приходящихся на поверхность, равно числу реагирующих частиц. Тогда получим следующее условие на реакционной поверхности:

$$\frac{D}{k} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} - C_1^n = 0. \quad (1.22)$$

Если $k \gg 1$, что соответствует протеканию реакции в диффузионной области, то выражение (1.22) приобретет вид

$$C_1 = 0, z = 0. \quad (1.23)$$

Условие (1.23) означает, что если скорость реакции велика, то все частицы, подходящие к поверхности, мгновенно реагируют. Скорость процесса лимитируется диффузией Ж_1 к реакционной поверхности, и для ее описания необходимо использовать соответствующие решения уравнений диффузии (см. гл. 4).

При $k \ll 1$ процесс протекает в кинетической области, и условие на реакционной поверхности записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = 0. \quad (1.24)$$

Условие (1.25) означает, что концентрация в объеме раствора, прилегающем к поверхности, не меняется при удалении от поверхности реакции. Суммарная скорость процесса определяется скоростью химической реакции

$$w = k C^n, \quad (1.25)$$

где C – концентрация в объеме раствора.

Глава 2. ДИФФУЗИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Особенности диффузии в горных породах

Диффузия – это процесс переноса вещества из одной части системы в другую, обусловленный тепловым движением частиц (молекул, атомов, ионов и т.п.). Диффузия универсальна; она протекает как в индивидуальном веществе, так и в любой смеси веществ независимо от их агрегатных состояний. В первом случае процесс называется самодиффузией, во втором – взаимодиффузией или диффузией. Тепловое движение атомов и молекул хаотично, поэтому в индивидуальном веществе диффузия беспорядочно переносит частицы из одного места в другое. Однако если в системе имеется два или более вещества, причем концентрации их в разных точках неодинаковы, то самопроизвольно возникают направленные диффузионные потоки, стремящиеся выравнить концентрации. Такая система посредством диффузии переходит в состояние термодинамического равновесия, отвечающего равенству концентраций каждого из веществ в любой части системы.

Законы диффузии впервые были сформулированы А. Фиком. Первый закон Фика гласит, что диффузионный поток вещества пропорционален его градиенту концентрации и направлен в сторону ее убывания, т.е.

$$j_D = -D \operatorname{grad} C, \quad (2.1)$$

или для одномерной диффузии вдоль оси x

$$j_D = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2.2)$$

где j_D – диффузионный поток, т.е. количество вещества, переносимого диффузией через единицу сечения среды (в одномерном случае перпендикулярного к x) в единицу времени.

Как следует из (2.1), (2.2), коэффициент диффузии D численно равен диффузионному потоку при градиенте концентрации, равном единице (его размерность $\text{см}^2/\text{с}$). В прямоугольных координатах (x, y, z) уравнение (2.1) принимает вид

$$\vec{j}_D = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x}, \frac{\partial C}{\partial y}, \frac{\partial C}{\partial z} \right). \quad (2.3)$$

Если j_D меняется со временем, то в среде происходит накопление или убыль диффундирующего вещества. Найдем закон изменения концентрации во времени в фиксированной точке среды для простейшего случая одномерной диффузии вдоль оси x . Рассмотрим диффузию в цилиндре поперечным сечением 1 см^2 , ось которого параллельна оси x . Изменение за время dt количества вещества внутри бесконечно малого объема цилиндра, образованного двумя плоскостями, перпендикулярны-

ми к x и отстоящими друг от друга на расстоянии Δx , равно разности между входящим и выходящим потоками, или

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \cdot \Delta x = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + D \frac{\partial C(x + \Delta x, t)}{\partial x}.$$

Разлагая $C(x + \Delta x, t)$ в ряд по степеням Δx , получим уравнение второго закона Фика (уравнение нестационарной диффузии):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.4)$$

Это уравнение легко обобщить на случай трехмерной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (2.5)$$

Решением уравнений (2.4), (2.5) можно найти распределение диффундирующего вещества в среде в любой момент времени, если заданы начальные и граничные условия процесса.

Диффузия в горных породах лишь в исключительных случаях подчиняется указанным выше закономерностям, так как она протекает в более сложной обстановке, чем предполагалась при выводе уравнений диффузии. Все породы имеют пористую структуру, включающую поры разных размеров и форм, и характеризуются сложным механизмом переноса вещества в них. Горные породы являются гетерогенными системами, вмещающими растворы или газы, или растворы и газы одновременно. При диффузии в гетерогенной среде вещество взаимодействует с горными породами (сорбируется, вступает в химические реакции).

Рассмотрим, каким образом могут быть учтены некоторые из указанных факторов при описании диффузии в горных породах.

Пористость среды. Транспортирование вмещающих в пористых средах веществ происходит по порам и представляет собой сложное явление. Перенос вещества в жидкой фазе обусловлен молекулярной диффузией. Процессы переноса в газовой фазе более разнообразны. Если диаметр пор d больше длины свободного пробега молекул газа λ , т.е. ($d/\lambda \gg 1$), то процесс переноса обусловлен обычной диффузией, происходящей в объеме газа. При очень низких давлениях газа или в узких порах ($d/\lambda \ll 1$) молекулы преимущественно сталкиваются не друг с другом (как в первом случае), а со стенками пор. Механизм переноса вещества здесь уже другой, он носит название *кнудсеновской диффузии*. Наконец, в ультрапорах, размеры которых сравнимы с перечниками молекул, имеет место так называемая *цеолитовая диффузия*, весьма чувствительная к размерам диффундирующих молекул.

Так как поры горных пород имеют всевозможные размеры и формы, перенос вещества происходит всеми перечисленными выше способами одновременно, что затрудняет количественное описание процесса. Наиболее разработана в этом отношении бипористая модель сорбента,

в которой учитывается диффузия сорбированного вещества в микропористых зонах.

Теоретические исследования показывают, что скорость процесса во всех случаях имеет одинаковую зависимость от градиента концентрации, аналогичную законам диффузии Фика. Следовательно, при любом виде переноса вещества в пористой среде, в том числе при переносе в горных породах, скорость процесса формально может быть выражена уравнениями диффузии с некоторым эффективным коэффициентом диффузии.

Структура среды. Рассмотрим диффузию в зернистых породах. Диффузия растворенных веществ в этом случае может происходить в свободном пространстве пород (т.е. в промежутках между гранулами). Если промежутки между гранулами заполнены газом, то возможна диффузия только газов. Когда свободное пространство пород частично или полностью заполнено водой, наряду с диффузией газов происходит диффузия растворенных веществ в жидкой фазе.

Рассмотрим слой породы толщиной l , в котором имеет место установившийся поток диффундирующего вещества. Благодаря гетерогенности среды истинный путь продиффундировавших сквозь породу частиц равен $\eta' l$, где η' – коэффициент извилистости (величина, показывающая во сколько раз путь движения частиц больше l) больше 1. Поток диффундирующего вещества через 1 см² поверхности при условии, что концентрация относится к единице объема породы, в соответствии с первым законом Фика равен

$$j = D_0 \frac{C_1 - C_2}{\eta' l} = D \frac{C_1 - C_2}{l}, \quad (2.6)$$

где D – коэффициент диффузии в породе; D_0 – коэффициент диффузии в жидкости или газе, заполняющем промежутки между гранулами. Из формулы (2.6) следует:

$$D = \frac{1}{\eta'} D_0 = \eta D_0 \quad (\eta = \frac{1}{\eta'} < 1), \quad (2.7)$$

где η – часто коэффициент извилистости.

Таким образом, коэффициент диффузии вещества D в пористой среде меньше соответствующего коэффициента диффузии D_0 в объеме раствора или газа. Коэффициент извилистости зависит от способа укладки частиц, но не зависит от их размеров (при условии, что геометрическая форма сохраняется). Так, для кубической упаковки одинаковых по размеру шарообразных частиц $\eta' = \pi/2$, а для ромбической упаковки $\eta' = 2\pi/3\sqrt{3}$.

Если концентрацию диффундирующего вещества C' относить к единице объема порового раствора, то вместо выражения (2.6) будем иметь

$$j = D \frac{C_1 - C_2}{l} = D_0 \kappa \frac{C'_1 - C'_2}{\eta'' l}, \quad (2.8)$$

где κ – пористость среды. Тогда связь между коэффициентом диффузии D в пористой среде и D_0 в растворе или газе выразится:

$$D = \eta \kappa D_0. \quad (2.9)$$

Влажность пород. Содержание влаги в породах оказывает существенное влияние на скорость диффузии растворенных веществ или газов. Диффузия газов идет через воздух, заполняющий поры. При неполной увлажненности вода заполняет часть пор в породах, главным образом капиллярные поры. Следовательно, с увеличением влажности скорость диффузии газов уменьшается. В увлажненных и влажных породах диффузия происходит главным образом через некапиллярные (межагрегатные поры). Если газ растворяется в воде, то происходит диффузия растворенного газа. Однако если растворимость газов невелика, то можно считать, что диффузионный перенос растворенного газа пренебрежимо мал.

Довольно сложно оценить роль влаги в диффузии растворенных в жидкой фазе веществ (электролитов и незэлектролитов). Диффузия растворенных веществ может протекать только в случае, когда поры пород частично или полностью заполнены водой. Чем меньше содержание воды в порах, тем меньше скорость диффузии. Однако явление диффузии усложняется осмотическим переносом воды из мест с меньшей концентрацией растворенного вещества к местам с большей концентрацией. Наличие осмотического переноса воды в направлении, противоположном диффузии, приводит к уменьшению градиента концентрации, следовательно, к снижению скорости диффузии.

Взаимодействие вещества с породами. Диффундирующее в поровом пространстве пород вещества, как правило, сорбируется или вступает в химические реакции с породами. Эти процессы не учитывались при выводе уравнений диффузии (2.3), (2.5). Следовательно, решения этих уравнений не могут описать диффузию вещества в породах, это было замечено давно и истолковывалось как неподчинение диффузии в породах законам Фика [5]. Диффузия вещества при наличии взаимодействия с породой характеризуется системой дифференциальных уравнений баланса массы вещества и кинетики процессов взаимодействия его с породой.

Рассмотрим диффузию газа или однокомпонентного раствора в горных породах. Процесс в этом случае описывается следующей системой [5]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C, \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \varphi(C, q, k), \quad (2.11)$$

где Δ – оператор Лапласа, равный $-\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Система уравнений (2.10), (2.11) характеризует при определенных начальных и граничных условиях диффузию растворенного в жидкой фазе вещества, если поровое пространство среды полностью заполнено водой и, следовательно, отсутствует осмотический перенос воды. Явный вид уравнения кинетики (2.11) зависит от способа взаимодействия вещества со средой. Рассмотрим диффузию при наличии сорбции.

Многочисленные экспериментальные исследования сорбции и ионного обмена показали, что обычно диффузия протекает намного медленнее, чем процесс сорбции или обмена ионов. Вследствие этого вещество, диффундирующее в порах, находится в любой момент времени в равновесии с веществом, адсорбированным стенками пор. Поэтому концентрация адсорбированного вещества q связана с концентрацией C в объеме раствора уравнением изотермы сорбции (ионного обмена):

$$q = \varphi(C). \quad (2.12)$$

В этом случае вместо уравнения скорости сорбции (2.11) можно пользоваться следующим уравнением, которое получается дифференцированием (2.12) по времени:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = \varphi'(C) \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (2.13)$$

Подставив выражение (2.13) в (2.10), получим уравнение, характеризующее диффузию растворенного вещества в пористой среде при наличии сорбции. Если диффундирует вещество малой концентрации, то изотерма сорбции (ионного обмена) линейна:

$$q = KC, \quad (2.14)$$

где K – коэффициент адсорбции или константа Генри. Подставив (2.14) в (2.10), получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{эфф}} \Delta C, \quad (2.15)$$

где $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии в сорбирующей среде, равный $D/(1+K)$.

Из сравнения уравнений (2.15) и (2.5) следует, что в рассматриваемом случае процесс характеризуется уравнением диффузии, если в нем заменить коэффициент диффузии D на эффективную величину $D_{\text{эфф}}$. Поскольку $D_{\text{эфф}} < D$, то при наличии сорбции диффузия замедляется по сравнению со случаем непоглощающей среды.

Диффузионный массообмен при наличии необратимой реакции I порядка

Рассмотрим динамику химического взаимодействия между раствором и твердым пористым телом при диффузии через застойные поровые растворы, протекающего по схеме

$$A(x) + B(\text{тв}) = F(\text{тв}) + \dots + E(x). \quad (2.16)$$

Рассмотрим случай одномерной диффузии $A(x)$ по направлению положительной оси x , сопровождающейся необратимой реакцией I порядка. Система уравнений материального баланса вещества $A(x)$ и кинетики реакции (2.16) имеет вид

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} kC, (q \leq q_0); \\ 0, (q > q_0), \end{cases} \quad (2.18)$$

где q_0 — концентрация твердого продукта реакции F , соответствующая полному замещению B на F ; k — константа скорости реакции. Начальные и граничные условия запишем соответствующими диффузии из постоянного источника:

$$C(x, 0) = C(\infty, t) = 0; \quad q(x, 0) = 0; \quad C(0, t) = C_0. \quad (2.19)$$

Аналитическое решение для C находится при допущении квазистационарности диффузии [6]: поскольку обычно $q_0 \gg C_0$, в (2.17) можно опустить член $\partial C / \partial t$. В зоне $0 \leq x \leq l(t)$ полного замещения минерала B на F процесс приближенно характеризуется уравнением

$$\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} = 0; \quad [0 \leq x \leq l(t)] \quad (2.20)$$

при условиях

$$C'(0, t) = C_0; \quad C'[l(t), t] = C_l, \quad (2.21)$$

где C_l — определяется из решения для C при $l(t) \leq x \leq \infty$.

Из уравнения (2.20) при условиях (2.21) для C' имеем

$$C' = C_0 - \frac{C_0 - C_l}{l} x; \quad [0 \leq x \leq l(t)]. \quad (2.22)$$

Решение системы уравнений (2.17), (2.18) при граничном условии $x = l(t)$, $q = q_0$, показывающем полное замещение B на F на подвижной границе $l(t)$, запишем следующим образом:

$$q = q_0 - \sqrt{\frac{k}{D}} [x - l(t)]; \quad (2.23)$$

$$C = \frac{q}{\sqrt{kD}} \cdot \frac{dI}{dt} e^{-\sqrt{\frac{k}{D}}[x - I(t)]} \quad (2.24)$$

Используя условие равенства потоков растворенного вещества на подвижной границе $x = I(t)$

$$D \frac{\partial C(l, t)}{\partial x} = D' \frac{\partial C'(l, t)}{\partial x}, \quad (2.25)$$

где D' – коэффициент диффузии A (ж) при $0 \leq x \leq l(t)$, в общем случае отличный от D , найдем уравнение для $I(t)$:

$$\frac{l^2}{2D'} + \frac{l}{\sqrt{kD}} = \frac{C_0 t}{q_0}. \quad (2.26)$$

При $l \ll 2D'/\sqrt{kD}$ скорость v движения зоны полного замещения B на F постоянна:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{C_0 \sqrt{kD}}{q_0}. \quad (2.27)$$

Тогда вместо (2.22), (2.24) имеем:

$$C = \begin{cases} C_0 e^{-\sqrt{\frac{k}{D}}(x - vt)}, & (x \geq vt); \\ C_0, & (x \leq vt), \end{cases} \quad (2.28)$$

что совпадает с полученным ранее решением [5]. Таким образом, проведенное в работе [5] рассмотрение диффузионного массообмена относится к частному случаю $l \ll 2D'/\sqrt{kD}$, что справедливо для времени процесса $t \ll (q_0 D' / C_0 D) (1/k)$.

Глава 3. ФИЛЬТРАЦИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Уравнение фильтрации несжимаемой жидкости

Движение жидкости в пористой среде происходит по открытым каналам (порам или трещинам), имеющим обычно весьма сложную форму. Распределение локальной скорости потока также очень сложное, поэтому при изучении процесса обычно переходят к непрерывным величинам, усредняя давление жидкости и скорость потока по некоторым малым объемам.

Усреднение локальной скорости потока по окрестности точки (x, y, z) , включая и объем скелета породы, дает так называемую скорость фильтрации. Физический смысл этой эффективной величины понятен из другого определения, основанного на сравнении потоков через плоские круговые площадки, имеющие общий центр в точке (x, y, z) и ориентированные произвольно. Площадь ds каждой из площадок должна быть больше характерного размера неоднородностей среды.

За направление скорости фильтрации следует принять направление нормали к площадке, поток через которую максимален, а за величину — отношение расхода потока через эту площадку к ее площади. Заметим, что существующее определение скорости фильтрации как расхода потока через единицу площади поперечного сечения [3] логически несовершенно, так как использует поперечное сечение, которое в общем случае можно определить, только зная направление скорости фильтрации.

Переход к непрерывным величинам с помощью усреднения позволяет использовать для описания процесса фильтрации представления о сплошной среде, в частности рассмотреть для каждой точки среды вектор скорости фильтрации и величину давления жидкости. Связь между этими величинами выражается эмпирическим законом Дарси:

$$\bar{v} = -k_f \operatorname{grad} \left(\frac{p}{\rho g} + z \right) = -k \operatorname{grad} H, \quad (3.1)$$

где k_f — коэффициент фильтрации, зависящий от свойств среды; ρ — плотность жидкости; z — вертикальная координата, отсчитываемая от произвольного уровня; g — ускорение свободного падения. Введение функции H , называемой пьезометрическим напором, позволяет учесть естественное нарастание давления с глубиной, не вызывающее движения жидкости.

Для вывода уравнения фильтрации рассмотрим параллелепипед с центром в точке (x, y, z) с гранями, параллельными координатным плоскостям, и ребрами длиной $2dx, 2dy, 2dz$.

Поток через грань $ABCD$, параллельную плоскости YZ , равен

$$4(v_x - \frac{\partial v_x}{\partial x} \cdot dx) dy dz, \quad (3.2)$$

где v_x — компонента скорости фильтрации по оси x в точке (x, y, z) .

Поток через грань $A'B'C'D'$, параллельную $ABCD$, равен

$$4(v_x + \frac{\partial v_x}{\partial x} \cdot dx) dy dz. \quad (3.3)$$

Приращение количества жидкости в параллелепипеде, обусловленное потоком через эти грани, составляет

$$-8 dx dy dz \frac{\partial v_x}{\partial x}. \quad (3.4)$$

Вычисляя аналогичные приращения для остальных граней и сум-

мируя, получим итоговое изменение количества жидкости в параллелепипеде:

$$-8 \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) dx dy dz = \\ = -8 \operatorname{div} v dx dy dz. \quad (3.5)$$

В то же время при отсутствии в параллелепипеде источников и стоков это изменение равно

$$8 dx dy dz \frac{\partial (\rho \kappa)}{\partial t}, \quad (3.6)$$

где ρ — плотность жидкости; κ — пористость среды. Отсюда

$$\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) + \frac{\partial (\rho \kappa)}{\partial t} = 0. \quad (3.7)$$

Если пренебречь сжимаемостью жидкости и скелета породы и выразить компоненты скорости из (3.1), получим уравнение фильтрации несжимаемой жидкости в однородной изотропной недеформируемой пористой среде:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} = 0. \quad (3.8)$$

Реальное перемещение частиц жидкости и растворенного вещества происходит со скоростями большими, чем скорость фильтрации, поскольку доля открытого для движения жидкости пространства в общем объеме среды меньше единицы. Для описания конвективного переноса вводится действительная скорость движения жидкости, представляющая собой также эффективную величину.

Движение каждой частицы в фильтрационном потоке есть сумма случайных перемещений в направлении локальной скорости в каждой точке. При движении совокупности частиц, стартовавших одновременно из близких друг к другу точек, можно рассмотреть перемещение центра тяжести этой совокупности, скорость которого и называется *действительной скоростью потока*.

Структура потока жидкости в пористой среде

В теории фильтрации обычно не учитывается структура потока жидкости в пористой среде из-за ее сложности, а принимается, что жидкость движется со скоростью, определяемой расходом, отнесенным к единице сечения потока. Между тем наблюдения за движением жидкости в камерах с узкими входом и выходом, моделирующих отдельную пору, показывают, что существует определенная структура потока, которая закономерно зависит от расхода жидкости [5]. Если при малом расходе

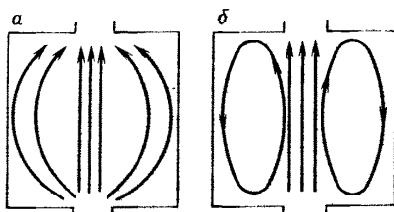


Рис. 2. Схематическое изображение траекторий частиц жидкости в областях ламинарного (а) и вихревого (б) массообмена между проточными и застойными зонами камеры

ламинарный поток охватывает всю камеру (рис. 2,а), то с его увеличением структура потока приобретает двойственный характер. В то время как в ядре потока (в проточной зоне) жидкость движется от входа к выходу по траекториям, близким к прямолинейным, на периферии потока (в застойной зоне) она вовлекается в вихревые движения (см. рис. 2,б).

В объемных моделях пористой среды наблюдалась аналогичная структура потока жидкости и газа, заключающаяся в существовании проточных и непроточных (застойных) зонах [5]. В непроточных зонах при достаточно большой скорости течения существуют вращающиеся и пульсирующие вихри, которые как бы запираются в этих зонах и не могут из них выйти из-за малого диаметра соединительных каналов. Образование застойных зон, как отмечал еще Л.С. Лейбензон, происходит в результате отрыва обтекающей жидкости от поверхности тела, причем за местом отрыва образуется область застойной жидкости, не участвующей в общем течении. Характер массообмена между проточными и застойными зонами при малых скоростях потока обычно предполагается диффузионным, а при больших – пульсационным.

Между тем диффузионным массообменом нельзя в ряде случаев [5] объяснить результаты экспериментальных исследований гидродинамической дисперсии. При малых скоростях потока жидкость в основном участвует в поступательном движении, хотя с разной скоростью. Это также позволяет (конечно, несколько схематизированно) выделить в фильтрующем потоке проточные зоны, где жидкость движется в направлении потока, и засточные зоны, жидкость которых участвует в конвективном (но не диффузионном) массообмене с проточными зонами (см. рис. 2). При больших скоростях, как показали визуальные наблюдения за вытеснением воды окрашенным раствором из камеры с прозрачными стенками [5], массообмен между проточной и застойной зонами частично происходит в форме непересекающихся пучков элементарных струек жидкости проточной зоны (в данном случае окрашенного раствора).

Таким образом, на основании наблюдений за структурой фильтрационного потока целесообразно подразделить поровое пространство на проточные и засточные зоны, а в зависимости от характера конвективного массообмена между ними говорить о ламинарном, вихревом и переходном режимах фильтрации.

Гидродинамическая дисперсия в пористой среде

Под *гидродинамической дисперсией* понимается образование на границе раздела фильтрующихся жидкостей растущей со временем зоны смешения, происходящее при различных физико-химических и геохимических процессах и являющееся одной из главных причин рассеяния химических элементов в фильтрующихся потоках. Гидродинамическая дисперсия при фильтрации однородных (с одинаковой плотностью и вязкостью) жидкостей рассматривается как результат распределения скорости течения по поре, неодинаковости частиц пористой среды и неравномерности их укладки, наличия полостей, в которых происходит смешение, и молекулярной диффузии [18]. Считается, что вследствие этих факторов одни частицы вытесняющей жидкости движутся быстрее, а другие – наоборот, отстают, в результате чего и формируется зона смешения двух жидкостей.

Теория гидродинамической дисперсии требует описания движения жидкости в различных моделях пористой среды. Наибольшее распространение получили статистические модели, в которых рассматривается беспорядочное движение частицы индикатора в беспорядочной пористой среде [18]. Из статистических моделей следует наличие частиц индикатора, перемещающихся в направлении потока с бесконечно большой скоростью, не соответствующей физической сущности гидродинамической дисперсии. В действительности частица индикатора движется через пористую среду с конечной скоростью по строго определенной траектории, обусловленной геометрией конкретного порового пространства, что противоречит основному постулату статистической теории. Чтобы устранить последнее противоречие, дополнительно привлекается механизм молекулярной диффузии. Однако молекулярная диффузия имеет значение лишь при очень малых скоростях фильтрации. Кроме того, определяемый в эксперименте коэффициент дисперсии обычно на два-три порядка больше коэффициента молекулярной диффузии, что свидетельствует о пренебрежимо малой роли молекулярной диффузии при смешении жидкостей в обычных условиях эксперимента.

Среди детерминированных моделей, в которых действительная пористая среда заменяется некоторой упрощенной моделью, наиболее удачливой является модель последовательно соединенных камер смешения. При этом, однако, механизм смешения или вообще не обсуждается, или предполагается диффузионным, что делает модель внутренне противоречивой. Учет молекулярной диффузии при описании смешения однородных жидкостей в капиллярных моделях, по широку распространенному мнению, не приводит к положительным результатам.

Тем не менее существующие теории гидродинамической дисперсии достаточно хорошо описывают распределение концентраций в зоне смешения при фильтрационном вытеснении однородных смешивающихся жидкостей, в частности, на основании следующего асимптотического уравнения:

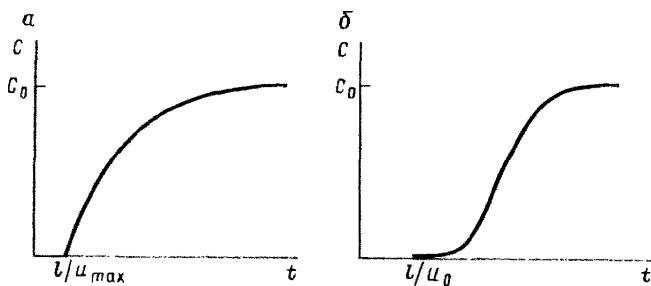


Рис. 3. S-образная (а) и выпуклая (б) выходные кривые пористых колонок

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - u_0 t}{2\sqrt{D_r} t} \right) \right], \quad (3.9)$$

где $\operatorname{erf} |z| = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$ – интегральная функция Гаусса; C_0 – концентрация индикаторной жидкости в источнике; C – текущая концентрация в точке x пористой среды в момент времени t ; D_r – коэффициент гидродинамической дисперсии (или конвективной диффузии); u_0 – истинная скорость фильтрации.

Уравнение (3.1) описывает дисперсию как квазидиффузионный процесс с эффективным коэффициентом диффузии равным D_r . Применительно к выходным кривым пористых колонок, на которых исследуется гидродинамическая дисперсия, теория в согласии с экспериментом дает S-образные выходные кривые (рис. 3,б). Но как показали эксперименты [5], при малых скоростях фильтрации, соответствующих скоростям движения подземных вод, получаются уже не S-образные, а выпуклые кривые пористых колонок (см. рис. 3,а), которые не находят объяснения в рамках квазидиффузионных представлений.

В настоящее время развиваются методы численного исследования (с применением ЭВМ) течения жидкости в сложных проточных системах, например, типа прямоугольных каверн. Эти методы весьма сложны и их применение к формированию зоны смешения в нецилиндрических каналах или к течению жидкости в пористой среде пока не обсуждалось.

Рассмотрим идеализированную феноменологическую теорию гидродинамической дисперсии в случае одномерного вытеснения раствором (концентрации C_0) воды из пористой среды. Будем моделировать пористую среду большим числом последовательно соединенных камер, сообщающихся узкими короткими каналами. Разделим объем камеры на проточную зону, в которой жидкость движется в направлении x , и застойную зону, жидкость которой участвует лишь в конвективном массообмене с проточной зоной (см. рис. 2).

Пусть V_1 и V_2 – объем проточных и застойных зон, приходящихся на единицу длины системы камер, ориентированных вдоль оси x , причем их соотношение зависит от расхода потока. Принимая прямоугольный профиль скорости потока $u = \text{const}^1$ в проточной зоне, запишем следующее уравнение сохранения массы растворенного вещества:

$$\begin{aligned} uC(x + \Delta x, t) V_1 \Delta t - uC(x, t) V_1 \Delta t &= [V_1 C(x, t) \Delta x + \\ &+ V_2 a(x, t) \Delta x] - [V_1 C(x, t + \Delta t) \Delta x + \\ &+ V_2 a(x, t + \Delta t) \Delta x], \end{aligned} \quad (3.10)$$

где $C(x, t)$, $C(x + \Delta x, t)$ – концентрация раствора проточной зоны, поступающего в слой $(x, x + \Delta x)$ и выходящего из него; $a(x, t + \Delta t)$ – концентрация раствора в застойной зоне в момент времени t и $(t + \Delta t)$.

Перейдя к пределу $\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0$, получим

$$(1 - \nu) \frac{\partial a}{\partial t} + \nu \frac{\partial C}{\partial t} + \nu u \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (3.11)$$

где ν – доля объема проточных зон камер, равная $V_1 / (V_1 + V_2)$.

За единицу времени через 1 см^2 поверхности раздела проточной и застойной зон входит количество вещества $\gamma_0 C$, а выходит $\gamma_0 a$ ($\gamma_0 = \text{const}$). Для скорости массообмена между проточной и застойной зонами будем иметь:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \gamma_0 S_V (c - a) = \gamma (c - a), \quad (3.12)$$

где γ – коэффициент массообмена в проточной зоне, равный $\gamma_0 S_V$ (здесь $S_V = S/V_2$); S – площадь поверхности раздела проточной и застойной зон. Величина S_V в случае пористой среды характеризует геометрию порового пространства (из соображений размерности $S_V \approx 1/d$, где d – диаметр зерна).

Начальные и граничные условия задачи запишем в виде:

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= 0, a(x, 0) = 0, \\ C(0, t) &= C_0, \end{aligned} \quad (3.13)$$

где C_0 – концентрация раствора в источнике (при $x = 0$).

Очевидно, что система дифференциальных уравнений (3.11), (3.12) аналогична уравнениям, с помощью которых описывают динамику сорбции вещества для линейной изотермы (с коэффициентом Генри, равным единице).

¹ Поскольку разрабатываемый подход носит феноменологический характер, данное допущение (так же как и допущение, касающееся закона массообмена между проточными и застойными зонами) обосновывается согласием теории с экспериментом.

В рассматриваемом случае решения для C можно представить в виде [5] :

$$C(x', t') = C_0 e^{-x'} [e^{-t'} I_0(2\sqrt{x't'}) + \\ + \frac{1}{x'} \int_0^{x't'} e^{-\frac{\tau}{x'}} I_0(2\sqrt{\tau}) d\tau], \quad (3.14)$$

где $x' = \frac{(1-\nu)\gamma x}{\nu u}$; $t' = \gamma(t - \frac{x}{u})$ – безразмерные переменные; I_0 – функция Бесселя первого рода нулевого порядка от мнимого аргумента.

Рассмотрим соотношение между развитой теорией и концепцией конвективной диффузии, учитывая, что величина u связана с истинной скоростью фильтрации u_0 соотношением

$$u = \frac{\kappa_0}{\kappa} u_0 = \frac{u_0}{\nu}, \quad (3.15)$$

где κ_0 и κ – пористость, отнесенная ко всему свободному объему и к объему проточных зон соответственно.

В соответствии с (3.14) передовая точка концентрационного фронта растворенного вещества перемещается по x с конечной скоростью u и движения жидкости в последовательно соединяющихся проточных зонах пористой среды, что имеет ясный физический смысл. Согласно концепции конвективной диффузии существуют частицы индикатора, перемещающиеся в направлении потока с бесконечно большой скоростью. Это не соответствует физической сущности гидродинамической дисперсии, ибо частицы индикатора движутся через пористую среду с конечной скоростью по строго определенным траекториям, обусловленным геометрией порового пространства.

Исследуем выходные кривые $C(l, t')$ пористого слоя с безразмерной длиной $x' = l$ на существование точки перегиба. Ее координата определяется из условия $\partial^2 C / \partial t' = 0$ или в соответствии с (3.14)

$$I_0(2\sqrt{lt'})\sqrt{t'} - I_1(2\sqrt{lt'})\left(\sqrt{t'} + \frac{1}{\sqrt{t'}}\right) = 0. \quad (3.16)$$

Если $l \gg 1$, $t' \gg 1$, то $I_0(\xi) \approx I_1(\xi)$, $\frac{1}{\sqrt{t'}} \ll \sqrt{t'}$ и вместо (3.16) получим

$$t' = l. \quad (3.17)$$

В этом случае имеем обычные S-образные выходные кривые с точкой перегиба при $C/C_0 = 1/2$. С другой стороны, разложив $I_0(\xi)$ и $I_1(\xi)$ в степенной ряд, найдем:

$$\frac{t' \sqrt{l}}{1! 2!} - (l - 2) + \frac{t'^2 \sqrt{l^3}}{1! 2!} (l - 3) +$$

$$+ \frac{t'^3 \sqrt{l^5}}{2! 4!} (l - 4) + \dots = 0. \quad (3.18)$$

Из уравнения (3.18) следует, что при любом $t' > 0$ уравнение не имеет корней, по крайней мере, для $l < 2$. При этом у выходных кривых отсутствует точка перегиба, и поскольку $\partial^2 C / \partial t'^2 < 0$, они носят выпуклый характер. В результате удается интерпретировать выпуклые выходные кривые пористых колонок, которые наблюдаются при относительно малых скоростях фильтрации и в связи с этим при незначительной величине коэффициента массообмена γ между проточными и застойными зонами [5]. Выпуклые выходные кривые, по-видимому, наиболее характерны для ламинарного режима фильтрации, когда в порах отсутствуют вихревые движения. С помощью концепции конвективной диффузии могут быть интерпретированы лишь S-образные выходные кривые.

Рассмотрим асимптотическое (для больших значений x' и t') поведение решения (3.14). Применяя известную аппроксимацию для функции Бесселя

$$I_n(\xi) = l \xi / \sqrt{2\pi \xi},$$

можно записать следующее асимптотическое выражение для производной $\partial C / \partial x'$ (с точностью порядка $0,5(x't')^{-1/2}$):

$$-\frac{\partial C}{\partial x'} \approx \frac{C_0}{2} \pi^{1/2} x' - \frac{1}{4} t' - \frac{1}{4} \exp \left[-(x' - \frac{1}{2} - t' - \frac{1}{2})^2 \right]. \quad (3.19)$$

Для (3.19) при $x' > 100$ допустима следующая аппроксимация:

$$-\frac{\partial C}{\partial x'} \approx \frac{C_0}{2 \sqrt{\pi t'}} \exp \left[-\frac{(x' - t')^2}{4t'} \right]. \quad (3.20)$$

Интегрируя (3.20), получим асимптотическое выражение для $C(x', t')$ (тем точнее, чем больше значения x' и t'):

$$C(x', t') = \frac{C_0}{2} \cdot [1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x' - t'}{2 \sqrt{t'}} \right)]. \quad (3.21)$$

В результате приходим к уравнению (3.9), описывающему гидродинамическую дисперсию на основе концепции конвективной диффузии, причем коэффициент дисперсии

$$D_\Gamma = (1 - \nu) \frac{\nu^2 u^2}{\gamma}. \quad (3.22)$$

Согласно (3.15), (3.21) точка половинной концентрации $C_{1/2} = C_0/2$ перемещается по x с истинной скоростью фильтрации u_0 . Фор-

мирование зоны дисперсии связано с конечной скоростью массообмена между проточными и застойными зонами пористой среды.

По результатам экспериментов ряда авторов [18] при критерии Пекле¹ $5 < \text{Pe} < 50$ коэффициент гидродинамической дисперсии пропорционален скорости потока:

$$D_g = \lambda u_0 d \quad (\lambda = \text{const}). \quad (3.23)$$

Из сопоставления (3.22) и (3.23) получаем следующее феноменологическое выражение для γ :

$$\gamma = (1 - \nu) \frac{u_0}{\lambda d}. \quad (3.24)$$

Зависимости (3.23), (3.24) характерны для ламинарного режима фильтрации, который наблюдается при $\text{Pe} < 50$. В области $\text{Pe} > 50$ по экспериментальным данным [18] $D_g \sim u_0^{1/2}$, что связано с возникновением вихрей и переходом от ламинарного к вихревому режиму фильтрации.

Уравнение движения жидкости в пористой среде с проточными и застойными зонами

Развитые выше представления необходимо учитывать при описании движения индивидуальной жидкости в пористой среде. Действительно, при фильтрации индивидуальной жидкости происходят движения частиц, аналогичные тем, которые обусловливают формирование зоны смеси двух жидкостей при их взаимном вытеснении. Последовательная теория фильтрации должна включать рассмотрение механизма, вызывающего самодисперсию жидкости.

Рассмотрим феноменологические уравнения движения жидкости на основе модели пористой среды с проточными и застойными зонами. Обсудим линейную задачу фильтрации жидкости по направлению оси x . Будем по-прежнему моделировать пористую среду системой из большого числа последовательно соединенных камер, сообщающихся посредством коротких каналов и состоящих из проточных и застойных зон.

Запишем по аналогии с (3.10) следующее уравнение сохранения массы жидкости в слое $(x, x + \Delta x)$

$$\begin{aligned} & u(x + \Delta x, t) \rho_1(x + \Delta x, t) V_1 \Delta t - u(x, t) \rho_1(x, t) V_1 \Delta t = \\ & = [V_1 \rho_1(x, t) \Delta x + V_2 \rho_2(x, t)] \Delta x - \\ & - [V_1 \rho_1(x, t + \Delta t) \Delta x + V_2 \rho_2(x, t + \Delta t) \Delta x], \end{aligned} \quad (3.25)$$

¹ Критерий Пекле Pe характеризует соотношение между конвективным и диффузионным переносом вещества и равен $v d/D$ (где v – скорость фильтрации; D – коэффициент молекулярной диффузии; d – диаметр зерна).

где $\rho_1(x, t)$ и $\rho_2(x, t)$ – плотность жидкости проточной и застойной зон в момент времени t .

Переходя к пределу $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$, получим следующее уравнение непрерывности:

$$(1 - \nu) \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \nu \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nu \frac{\partial (u \rho_1)}{\partial x} = 0; \quad (3.26)$$

$$\nu = \frac{V_1}{V_1 + V_2}.$$

Пусть за единицу времени через 1 см^2 поверхности раздела проточной и застойной зон входит количество вещества $\gamma_0 \rho_1$, а выходит $\gamma_0 \rho_2$. Для скорости массообмена между проточной и застойной зонами имеем

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \gamma S_V (\rho_1 - \rho_2) = \gamma (\rho_1 - \rho_2). \quad (3.27)$$

Применив эмпирический закон Дарси к течению жидкости в проточных зонах, получим

$$u = - \frac{K}{\mu \nu \kappa_0} \frac{\partial p_1}{\partial x} = - \frac{K}{\mu x} \frac{\partial p_1}{\partial x}, \quad (3.28)$$

где p – давление жидкости в проточных зонах; K – проницаемость пористой среды; μ – вязкость жидкости.

Система дифференциальных уравнений (3.26) – (3.28) совместно с уравнениями состояния жидкости (и пористой среды) характеризует фильтрацию в среде с застойными зонами. Дальнейшие преобразования этой системы проводятся обычным способом. Так, для упругого режима фильтрации в недеформируемой пористой среде полагаем, что плотность жидкости линейно зависит от давления:

$$\rho_i = \rho_0 (1 - \frac{p_i - p_0}{E_{\text{ж}}}), \quad (i = 1, 2), \quad (3.29)$$

где ρ_0 – плотность жидкости при давлении p_0 ; $E_{\text{ж}}$ – модуль сжимаемости жидкости.

Преобразуем в (3.26) член $\frac{\partial (u \rho_1)}{\partial x}$ с учетом (3.28) и (3.29):

$$\frac{\partial (u \rho_1)}{\partial x} = - \frac{K}{\mu \kappa} \left(\rho_1 \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} + \frac{\partial p_1}{\partial x} - \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \right) \approx$$

$$\approx - \frac{k}{\mu \kappa} \rho_0 \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}.$$

Здесь принято усреднение по ρ_1 и отброшены из-за малости производные p_1 и ρ_1 по x . Учитывая в (3.26) и (3.27) зависимость $\rho_{1,2}$ от p по (3.29), получим следующие уравнения упругого режима фильтрации:

$$(1 - \nu) \frac{\partial p_2}{\partial t} + \nu \frac{\partial p_1}{\partial t} = a \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}; \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = \gamma (p_1 - p_2), \quad (3.31)$$

где a – коэффициент пьезопроводности, равный $kE_{\infty}/\mu\kappa$.

Уравнения (3.20), (3.31) аналогичны уравнениям теплопроводности в пористой среде (см. главу 4). Такая аналогия представляется физически более оправданной, чем принятая в литературе подобие фильтрации и теплопроводности в изотропной среде.

Как показывают исследования гидродинамической дисперсии и скорости массообмена из потока раствора [5], кинетический коэффициент массообмена γ между проточными и застойными зонами пропорционален скорости потока в определенном диапазоне скоростей. Полагая для достаточно большой скорости фильтрации $\gamma \rightarrow \infty$ и конечной производную $\partial p_2/\partial t$, имеем $p_1 = p_2 = p$. Тогда на основе (3.30) и (3.31) получаем обычное уравнение фильтрации:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = a \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}. \quad (3.32)$$

Уравнения динамики сорбции и гетерогенных химических реакций для пористой среды

С учетом развитых представлений несколько по-иному, чем принято в литературе, записываются уравнения динамики сорбции и гетерогенных химических реакций. Будем считать, что гетерогенный процесс протекает главным образом при взаимодействии раствора застойных зон с поверхностью твердого реагента.

Когда растворенное вещество поглощается сорбентом, динамика сорбции характеризуется системой из трех уравнений:

а) баланса массы растворенного вещества проточных зон

$$\nu \frac{\partial C}{\partial t} + \nu u \frac{\partial C}{\partial x} + w_1 = 0; \quad (3.33)$$

б) баланса массы вещества застойных зон

$$(1 - \nu) \frac{\partial a}{\partial t} - w_1 + w_2 = 0; \quad (3.34)$$

в) кинетики сорбции вещества застойных зон, которое для частного случая линейной изотермы сорбции запишем в виде

$$w_2 = \frac{\partial q}{\partial t} = \gamma_s (a - q/K), \quad (3.35)$$

где w_1 – скорость конвективного массообмена между проточными и застойными зонами, определяемая уравнением (3.12); w_2 – скорость сорбции; q – концентрация сорбированного вещества; K – коэффициент адсорбции; γ_s – кинетический коэффициент сорбции.

Для стадии, когда концентрация в застойных зонах мало меняется, можно положить $da/dt = 0$. Тогда вместо (3.12), (3.34), (3.35) получим:

$$w_1 = -\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\gamma \gamma_s}{\gamma + \gamma_s} \cdot (C - q/K). \quad (3.36)$$

В результате приходим к общепринятой системе дифференциальных уравнений (3.33), (3.36) динамики сорбции, но с другими переменными (C), параметрами (ν, γ) и с несколько видоизмененной записью кинетического уравнения. В частности, для эффективного кинетического коэффициента процесса γ_Σ имеем $1/\gamma_\Sigma = 1/\gamma + 1/\gamma_s$. Если $\gamma_s \ll \gamma$ (лимитирующая стадия – сорбция), то $\gamma_\Sigma = \gamma_s$. При этом получается обычное уравнение скорости сорбции. Наоборот, если лимитирующая стадия процесса – массообмен между проточными и застойными зонами, то $\gamma_\Sigma = \gamma$. В итоге приходим к известному в литературе [5] уравнению кинетики сорбции из-за наличия потока, физический смысл которого становится определенным.

Если растворенное вещество вступает в необратимую реакцию (для определенности, первого порядка) с пористой средой, то динамика процесса описывается системой из следующих трех уравнений:

- баланса массы (3.33) в проточных зонах;
- баланса массы в застойных зонах

$$(1 - \nu) \frac{\partial a}{\partial t} - w_1 + w_2 = 0; \quad (3.37)$$

- скорости реакции

$$w_2 = \frac{\partial q}{\partial t} = k a, \quad (3.38)$$

где k – константа скорости реакции. Полагая для стационарной стадии $da/dt = 0$, находим:

$$w_2 = \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k \gamma}{k + \gamma} C = k_\Sigma C. \quad (3.39)$$

Кинетический коэффициент k гетерогенного процесса становится эффективной величиной, так как $1/k_\Sigma = 1/k + 1/\gamma$. Если $k \ll \gamma$, то $k_\Sigma = K$, и имеем обычное уравнение кинетики гетерогенной реакции. При $\gamma \ll k$ $k_\Sigma = \gamma$, так что скорость гетерогенного процесса лимитируется массообменом между проточными и застойными зонами пористой среды. Тогда эффективный кинетический коэффициент гетерогенного процесса зависит от скорости фильтрации ($k_\Sigma = \gamma = f(u)$), что и наблюдается в ряде случаев [5].

Уравнения движения растворов в трещиноватых и трещиновато-пористых породах

Наряду с зернистыми пористыми средами, характерными для осадочных горных пород, где растворы движутся по межзерновому пространству, широко распространены трещиноватые и трещиновато-пористые среды, характерные для изверженных и метаморфических пород. В них растворы движутся в основном по трещинам. Трещина — это узкая щель, два измерения которой существенно больше третьего (в отличие от поры, где все измерения одного порядка). Трещиноватые породы состоят из непроницаемых блоков, разделенных трещинами, причем блок не содержит жидкости. В трещиновато-пористых породах блоки пористые, они содержат жидкость, вступающую в массообмен с жидкостью в трещинах.

Трещиноватые породы следует рассматривать как обычную пористую среду, в которой трещины играют роль поровых каналов, а непроницаемые блоки — зерен. Движение жидкости в трещиноватых породах характеризуется обычными уравнениями фильтрации [18]. Характерная особенность фильтрации в трещиновато-пористой среде — обмен жидкостью между трещинами и пористыми блоками.

Уравнения движения жидкости в трещиновато-пористой среде выводятся аналогично (3.30), (3.31), на основе уравнений непрерывности для обеих сред (трещины, пористые блоки), скорости массообмена между ними и уравнения Дарси. При этом учитывается, что относительный объем трещинного пространства κ_1 , равный приблизительно 0,001—0,01, обычно меньше пористости блоков κ_2 на порядок и более ($\kappa_1 \ll \kappa_2$, $\kappa_1 \rightarrow 0$); в то время как проницаемость системы трещин k , превышает проницаемость поровых блоков k_2 на несколько порядков ($k_1 \gg k_2$, $k_2 \rightarrow 0$). Тогда для одномерной фильтрации по направлению оси x получим [18]

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = a \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}; \quad [a = \frac{k_1}{\mu(\beta_2 + \kappa\beta_{\infty})}]; \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = \gamma(p_1 - p_2), \quad (3.41)$$

где p_1 и p_2 — давление жидкости в трещинах и пористых блоках; a — коэффициент пьезопроводности среды; β_2 и β_{∞} — коэффициенты сжимаемости пористых блоков и жидкости; γ — коэффициент массообмена. Легко заметить, что системы уравнений (3.40), (3.41) есть частный случай (3.30), (3.31) при $\nu = 0$ (если положить $\beta_2 = 0$, $\beta_{\infty} = 1/E_{\infty}$).

Гидродинамическая дисперсия в трещиновато-пористых средах рассматривалась В.С. Кутляровым [18] на основе следующей системы уравнений:

$$\kappa_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + \kappa \frac{\partial C_2}{\partial t} + \mu \kappa \frac{\partial C_1}{\partial x} = D_r \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}; \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \gamma(C_1 - C_2), \quad (3.43)$$

где C_1 и C_2 – концентрация вещества в трещинах и пористых блоках; D_Γ – коэффициент гидродинамической дисперсии.

Однако, как показано выше, гидродинамическая дисперсия есть результат массообмена между проточными и застойными зонами среды (в данном случае между трещинами и поровыми блоками). Поэтому в (3.42) целесообразно не вводить член $(D_\Gamma \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2})$, и система (3.42), (3.43) становится тогда аналогичной (3.11), (3.12). Фактически же уравнения (3.42), (3.43) описывают фильтрацию жидкости при очень малых скоростях потока, когда существен вклад молекулярной диффузии; при этом D – коэффициент молекулярной (не конвективной) диффузии. По существу, аналогичное описание гидродинамической дисперсии предложено Л.Б. Дворкиным [18] применительно к пористой среде с "туниками" порами: роль трещин и пористых блоков играет здесь соответственно "сквозная" и "туниковая" пористость.

Таким образом, развитая выше теория фильтрации однородной (с постоянной вязкостью и плотностью) жидкости в пористой среде с проточными и застойными зонами описывает также фильтрацию в трещиновато-пористых горных породах.

Глава 4. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГОРНЫХ ПОРОД

Уравнение теплопроводности в неподвижной и движущейся средах

Приведем вывод уравнения теплопроводности, следяя классической монографии [11].

Количественное описание процесса теплопереноса основано на эмпирическом законе, связывающем поток тепла dq через элемент поверхности dS за время dt с градиентом температуры в рассматриваемой точке (например, в центре элемента dS)

$$dq = -\lambda (\text{grad } T, \vec{n}) dS dt, \quad (4.1)$$

где \vec{n} – единичный вектор нормали к dS ; T – температура; λ – константа, зависящая от свойств вещества и называемая его коэффициентом теплопроводности; знак минус означает, что перенос тепла происходит в направлении, противоположном направлению возрастания температуры.

Закон (4.1) выполняется, строго говоря, приближенно, поскольку коэффициент λ зависит от температуры. Обычно этой зависимостью

пренебрегают, полагая при расчетах $\lambda = \text{const}$. Более точное соответствие реальным процессам можно получить, полагая $\lambda = \lambda_0 (1 + \beta T)$, где β – мало и для большинства веществ отрицательно.

Из уравнения (4.1) следует, что можно рассматривать для каждой точки вектор теплового потока $\vec{f} = -\lambda \operatorname{grad} T$ и рассчитывать поток через элемент поверхности, используя проекцию вектора \vec{f} на нормаль к ней

$$d q = (\vec{f}, \vec{n}) d S d t. \quad (4.2)$$

Для вывода уравнения в частных производных, описывающего процесс теплопроводности, рассмотрим параллелепипед с центром в точке $P(x, y, z)$ с гранями, параллельными координатным плоскостям, и ребрами длиной $2dx, 2dy, 2dz$.

Поток через грань $ABCD$, параллельную плоскости YZ , равен

$$4(f_x - \frac{\partial f_x}{\partial x} d x) d y d z, \quad (4.3)$$

где f_x – величина потока в точке P через плоскость, параллельную $ABCD$. Поток через грань $A'B'C'D'$, параллельную $ABCD$, равен

$$4(f_x + \frac{\partial f_x}{\partial x} d x) d y d z. \quad (4.4)$$

Приращение тепла в параллелепипеде, обусловленное потоком через эти грани

$$-8 d x d y d z. \quad (4.5)$$

Вычислив аналогичные приращения для остальных граней и просуммировав, получим итоговое изменение количества тепла в параллелепипеде

$$\begin{aligned} & -8 \left(\frac{\partial f_x}{\partial x} + \frac{\partial f_y}{\partial y} + \frac{\partial f_z}{\partial z} \right) d x d y d z = \\ & = -8 d x d y d z \operatorname{div} \vec{f}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

В то же время при отсутствии в параллелепипеде источников тепла это изменение равно

$$8 \rho c \frac{\partial T}{\partial t} d x d y d z, \quad (4.7)$$

где ρ – плотность вещества; c – его удельная теплоемкость. Отсюда

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial f_x}{\partial x} + \frac{\partial f_y}{\partial y} + \frac{\partial f_z}{\partial z} \right) = 0. \quad (4.8)$$

Учитывая, что $\vec{f} = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right)$, для однородной изотроп-

ной среды при λ , не зависящем от температуры, последнее уравнение преобразуем к виду

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{a^2} \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (4.9)$$

где a^2 – коэффициент температуропроводности, равный $\lambda/c\rho$.

В случае, когда в среде имеются источники тепла, выделяющие в единице объема за единицу времени количество тепла $A(x, y, z, t)$, в равенство (4.6) необходимо добавить $8Adxdydz$ и окончательно для $\lambda = \text{const}$ имеем

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{a^2} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{A(x, y, z, t)}{\lambda}. \quad (4.10)$$

Для случая теплопереноса в движущейся среде в выражения для компонентов теплового потока необходимо добавить величины, учитывающие конвективный перенос тепла

$$\begin{aligned} f_x &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \rho c T u_x; \\ f_y &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \rho c T u_y; \\ f_z &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} + \rho c T u_z. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Проводя аналогичные преобразования, получим для однородной среды при $\lambda = \text{const}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} + u_x \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \frac{\partial T}{\partial y} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} - \\ - a^2 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Динамика теплообмена фильтрующегося раствора с породами

Рассмотрим следующую задачу. Раствор исходной температуры T_0 фильтруется в изотропной среде с начальной температурой θ_0 ($\theta_0 < T_0$) в направлении, принятом за ось x , с постоянной скоростью u . Требуется определить распределение температуры раствора и породы по x в любой момент времени t .

В общем случае теплоемкость раствора и породы зависит от их температуры. Ниже приведен приближенный подход, при котором эта зависимость не учитывается, а значения теплоемкости усреднены в рассматриваемом интервале температур.

Уравнения теплопроводности для жидкости и горной породы имеют вид [5] :

$$a \frac{\partial T}{\partial t} + a u \frac{\partial t}{\partial x} + w = \kappa \lambda_{\text{ж}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad (4.13)$$

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = w + (1 - \kappa) \lambda_{\text{п}} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (4.14)$$

где $a = \kappa c_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}}$; $b = (1 - \kappa) c_{\text{п}} \rho_{\text{п}}$; $c_{\text{ж}}$ и $c_{\text{п}}$, $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{п}}$, $\lambda_{\text{ж}}$ и $\lambda_{\text{п}}$ – соответственно теплоемкость, плотность и теплопроводность жидкости и породы.

Скорость теплопередачи от жидкости пористой среде характеризуем уравнением Ньютона:

$$w = \gamma S_V (T - \theta), \quad (4.15)$$

где S_V – удельная поверхность пород; γ – коэффициент теплопередачи от жидкости пористой среде.

Поскольку теплопроводность пород мала, то в (4.14) обычно полагают $\lambda_{\text{п}} = 0$, получая таким образом вместо (4.15) уравнение:

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = w = \gamma S_V (T - \theta). \quad (4.16)$$

Начальные и граничные условия задачи запишем в виде:

$$T(x, 0) = T(\infty, t) = \theta_0; \quad \theta(x, 0) = \theta_0; \quad (4.17)$$

$$T(0, T) = T.$$

Приближенное решение системы уравнений (4.13), (4.16) при условиях (4.17) может быть выведено следующим образом. Уравнение (4.16) показывает, что благодаря теплопередаче температура породы θ стремится к температуре раствора T_0 , достигая ее не мгновенно, а за конечное время, зависящее от величины коэффициента теплопередачи: чем больше γ , тем быстрее порода прогревается до температуры раствора.

Рассмотрим "идеальный" случай, когда тепловое равновесие в сис-

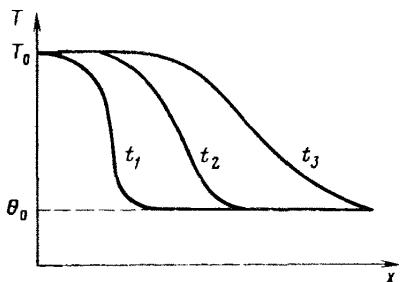


Рис. 4. Распределение температуры в подвижной фазе для разного времени

теме "раствор – порода" устанавливается мгновенно ($\gamma \rightarrow \infty$). Тогда температура раствора будет совпадать с температурой породы и вместо уравнения (4.15) будем иметь:

$$T = \theta. \quad (4.18)$$

При этом уравнение (4.13) примет вид:

$$(a + b) \frac{\partial T}{\partial t} + a u \frac{\partial T}{\partial x} = \kappa \lambda_{\text{ж}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (4.19)$$

Решение уравнения (4.19) хорошо известно; для условий (4.17) оно асимптотически (при $x, t \rightarrow \infty$) записывается в виде:

$$T = \theta = \theta_0 + \frac{T_0 - \theta_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \frac{a u}{a + b} t}{2 \sqrt{\frac{\kappa \lambda_{\text{ж}}}{a + b} t}} \right) \right], \quad (4.20)$$

где $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$ – интегральная функция Гаусса. Решение

(4.20) есть уравнение тепловой волны (в которой температура меняется от исходной температуры θ_0 породы до исходной температуры раствора T_0), распространяющейся в сторону положительной оси x и непрерывно размывающейся со временем (рис. 4). При этом средняя точка температурной волны $T_{1/2} = \theta_0 + (T_0 - \theta)/2$ движется с постоянной скоростью, равной

$$v_T = \frac{a u}{a + b} = \frac{u}{1 + \frac{(1 - \kappa) \rho_{\text{II}} c_{\text{II}}}{\kappa \rho_{\text{ж}} c_{\text{ж}}}}. \quad (4.21)$$

Таким образом, благодаря теплопередаче вмещающей породы температурный фронт движется со скоростью (4.21), меньшей скорости потока. Размывание температурного фронта, как следует из решения (4.20), определяется коэффициентом теплопроводности, причем чем больше $\lambda_{\text{ж}}$, тем сильнее размывается фронт. В действительности, скорость теплопередачи всегда конечна. Это приводит к дополнительному размыванию температурного фронта.

Покажем, что конечная скорость передачи тепла пористой среде эквивалентна действию "эффективной теплопроводности" в жидкой фазе, т.е. для описания процесса вместо системы (4.13), (4.16) можно воспользоваться (4.18) и уравнением

$$\begin{aligned} b \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial t} + a u \frac{\partial T}{\partial x} &= \\ = \kappa (\lambda_{\text{ж}} + \lambda) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \kappa \lambda_{\text{ж}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (4.22)$$

где величина λ учитывает конечную скорость теплопередачи пористой среде; $\lambda_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент теплопроводности.

Продифференцируем (4.19) по t и, подставив вместо $\partial\theta/\partial t$ выражение из (4.13), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} &= \frac{\gamma S_V}{b} \left[\frac{a+b}{b} \frac{\partial T}{\partial t} + \right. \\ &\left. + \frac{a u}{b} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\kappa \lambda_{\text{ж}}}{b} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Чтобы (4.23) совпало с (4.18), (4.22), необходимо:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = \frac{\kappa \gamma \lambda S_V}{b^2} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (4.24)$$

Преобразуем правую часть равенства (4.24) следующим образом:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \left(\frac{d t}{d x} \right)^2 = \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} \left(\frac{d t}{d x} \right)^2. \quad (4.25)$$

Воспользуемся тем, что асимптотическое решение уравнения (4.22) с учетом (4.18) может быть записано по аналогии с (4.20) в виде:

$$T = \theta = \theta_0 + \frac{T_0 - \theta_0}{2} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x - v_I t}{2 \sqrt{\frac{\kappa \lambda_{\text{эфф}}}{a+b} t}} \right) \right]. \quad (4.26)$$

Из (4.26) следует, что точка ($T = T_{1/2}$) движется в среде с постоянной скоростью (4.21). Тогда для средних точек температурной волны, близких к точке $T_{1/2}$, также выполняется приближенно равенство (4.21). Подставив (4.21) в (4.25) и (4.24), получим следующее выражение для λ :

$$\lambda = \frac{1}{\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right)^2} \frac{u^2}{\kappa \gamma S_V}. \quad (4.27)$$

Из вышеизложенного следует, что асимптотическое распределение температур в растворе и породе может быть записано в виде (4.26), причем эффективный коэффициент теплопроводности в соответствии с (4.22), (4.27) равен¹:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_{\text{ж}} + \frac{1}{\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right)^2} \frac{u^2}{\kappa \gamma S_V}. \quad (4.28)$$

¹ К аналогичному результату легко прийти на основе асимптотического приближения точного решения системы уравнений (4.1), (4.5), как это сделано в гл. 2.

Из (4.26), (4.28) следует, что температурный фронт размывается тем сильнее, чем больше эффективный коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{эфф}}$. При этом первое слагаемое в (4.28) характеризует размывание, обусловленное теплопроводностью подвижной фазы; второе — теплопередачей от жидкости пористой среде.

Динамика кондуктивного плавления и затвердевания

Класс тепловых задач, в которых исследуемое вещество претерпевает фазовые переходы (плавление, затвердевание, испарение и др.), обычно называют "задачами Стефана" [11] по имени исследователя, впервые опубликовавшего работу о замерзании воды. Характерная особенность этих задач — наличие движущейся границы фазового перехода, на которой происходит поглощение или выделение теплоты. В решении должны определяться распределения температуры в каждой из фаз и закон движения границы.

Рассмотрим одну из простейших задач данного класса — плавление (затвердевание) при мгновенном контакте двух полуограниченных сред, содержащих вещество в жидком и твердом состоянии. Пусть в начальный момент времени $t = 0$ область $x < 0$ занимает жидкость при температуре T_{10} , большей температуры плавления $T_{\text{пл}}$, а в области $x > 0$ находится твердое тело при температуре T_{20} . Благодаря теплопроводности происходит либо плавление твердого тела, либо кристаллизация жидкости. Требуется определить распределение температуры $T_{1,2}(x, t)$ в жидкости и твердом теле, а также координату границы фазового раздела $l(t)$ в любой момент времени t .

Динамика процесса характеризуется уравнениями теплопроводности для расплава и породы:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad [-\infty \leq x \leq l(t)], \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}, \quad [l(t) \leq x \leq \infty], \quad (4.30)$$

где α_1 , α_2 — коэффициенты температуропроводности соответственно расплава и породы. Начальные и граничные условия запишем в виде:

$$T_1(x, 0) = T_1(-\infty, t) = T_{10}; \quad (T_{10} > T_{\text{пл}}); \quad (4.31)$$

$$T_2(x_2, 0) = T_2(\infty, t) = T_{20}; \quad (T_{20} < T_{\text{пл}}); \quad (4.32)$$

$$T_1(l, t) = T_2(l, t) = T_{\text{пл}}. \quad (4.33)$$

Для нахождения специфического условия сохранения тепла на фазовой границе положим, что последняя переместилась за время dt на расстояние dl . Тогда разность между количеством тепла, подведенным

к 1 см² фазовой границы за время dt $(-\lambda_1 \frac{\partial T_1(l, t)}{\partial x} dt)$ и отведенным от нее $(-\lambda_2 \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x} dt)$, равна количеству тепла, израсходованного на плавление слоя пород $dl (\rho_{\text{п}} L dl)$, т.е.

$$\rho_{\text{п}} L \frac{dl}{dt} = -\lambda_1 \frac{\partial T_1(l, t)}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x}, \quad (4.34)$$

где L — теплота плавления; $\rho_{\text{п}}$ — плотность твердого тела.

Решение уравнений (4.29), (4.30) при условиях (4.31) — (4.34) ищем в виде [12] :

$$T_i = A_i \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{a_i t}} \right) + B_i \quad (i = 1, 2). \quad (4.35)$$

Для выполнения условий (4.31), (4.32), постоянные интегрирования B_1 и B_2 должны удовлетворять соотношениям

$$B_1 = T_{10} - 2A_1; \quad B_2 = T_{20}.$$

Учитывая условие (4.33), имеем:

$$\begin{aligned} T_{\text{пл}} &= A_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{l}{2\sqrt{a_1 t}} \right) + T_{10} - 2A_1 = \\ &= A_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{l}{2\sqrt{a_2 t}} \right) + T_{20}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Для выполнения равенства (4.36) в любой момент времени (т.е. для автомодельности решения) необходимо, чтобы

$$\frac{l}{2\sqrt{a_2 t}} = \beta = \text{const}, \quad (4.37)$$

откуда следуют значения постоянных интегрирования A_1 и A_2 :

$$A_1 = \frac{T_{10} - T_{\text{пл}}}{1 + \operatorname{erf} \left(\beta \sqrt{\frac{a_2}{a_1}} \right)}; \quad A_2 = \frac{T_{\text{пл}} - T_{20}}{\operatorname{erfc} \beta},$$

а также уравнение движения фазовой границы

$$l = 2\beta \sqrt{a_2 t}. \quad (4.38)$$

Окончательно имеем следующее распределение температуры в системе:

$$T_1 = T_{10} - \frac{T_{10} - T_{\text{пл}}}{1 + \text{erf}(\beta \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}})} [1 + \text{erf}(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1 t}})] ; \quad (4.39)$$

$$T_2 = T_{20} + \frac{T_{\text{пл}} - T_{20}}{\text{erfc} \beta} \text{erfc}(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2 t}}) . \quad (4.40)$$

Подставив (4.39), (4.40) в условие (4.34), получим трансцендентное уравнение для нахождения параметра β :

$$\sqrt{\pi} \rho_{\text{пл}} \alpha_2 L = \frac{\lambda_1 \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}} (T_{10} - T_{\text{пл}}) \exp(-\frac{\alpha_2 \beta^2}{\alpha_1})}{\beta (1 + \text{erf} \beta \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}})} - \frac{\lambda_2 (T_{\text{пл}} - T_{20}) \exp(-\beta^2)}{\beta \text{erfc} \beta} . \quad (4.41)$$

Таким образом, фазовая граница перемещается пропорционально \sqrt{t} . При $\beta > 0$ в области $x > 0$ происходит плавление, наоборот, при $\beta < 0$ в области $x < 0$ – кристаллизация.

Динамика конвективного плавления

Плавление пористых твердых тел (горных пород, руд) в определенных случаях может протекать под воздействием потока горячих флюидов (жидких и газообразных). Этот процесс реализуется при подземной выплавке серы [19], а также в некоторых природных процессах [5].

Задача о плавлении пористого твердого тела под воздействием потока нагретого флюида рассматривалась для осесимметричного случая без учета теплопроводности флюида и пористого тела [19].

Для дальнейшего анализа этого процесса рассмотрим следующую задачу. Пусть в начальный момент времени $t = 0$ область $x > 0$ является твердым однородным пористым телом с температурой θ_0 ($\theta_0 < T_{\text{пл}}$), а в области $x < 0$ находится жидкость при температуре T_0 ($T_0 > T_{\text{пл}}$). Пусть начиная с этого момента в пористое пространство твердого тела $x > 0$ из полупространства $x < 0$ с постоянной скоростью начинает поступать флюид с исходной температурой, которая выше $T_{\text{пл}}$. При этом будет происходить плавление породы, захватывающее область $0 \leq x \leq l_1(t)$, где $l_1(t)$ – координата подвижной границы плавления, перемещающаяся со временем в сторону положительных x . Процессы теплопереноса охарактеризуем уравнениями теплопроводности для флюида, твердого тела и жидкости, которые запишем в виде:

$$a \frac{\partial T_2}{\partial t} = -a u_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} + \kappa_2 \lambda_\Phi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \gamma S_V (T_2 - \theta), \quad (4.42)$$

$(l_1 \leq x \leq \infty),$

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = (1 - \kappa_2) \lambda_\Pi \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \gamma S_V (T_2 - \theta), \quad (4.43)$$

$(l_1 \leq x \leq \infty),$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} + a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad (-\infty \leq x \leq l_1), \quad (4.44)$$

где T_1 и T_2 — температура флюида в жидкости и твердом теле; θ — температура твердого тела; κ_2 — его пористость; u_2 — истинная скорость фильтрации в области $x > l_1(t)$. Уравнение (4.44) конвективной теплопроводности в жидкости записано в предположении теплового равновесия между флюидной фазой и расплавом, при этом v_1 — скорость конвективного теплопереноса; a_1 — коэффициент температуропроводности в области $x < l_1(t)$.

При записи уравнений (4.42), (4.43) предполагается, что теплофизические свойства флюида, фильтрующегося из жидкости или через нее, и флюида, заполняющего поровое пространство твердого тела при $t = 0$, одинаковы. Это предположение значительно упрощает решение задачи, но принципиально не изменяет получаемые результаты.

Поскольку теплопроводность пород мала, то вместо (4.43) можно записать:

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma S_V (T_2 - \theta). \quad (4.45)$$

Коэффициент теплопередачи γ обычно велик. Поэтому полагая, что в (4.33) производная $\partial \theta / \partial t$ конечна, $\gamma \rightarrow \infty$ и $T_2 = \theta$, вместо (4.30), (4.33) будем иметь¹:

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + v_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} - a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = 0, \quad (4.46)$$

где a — коэффициент температуропроводности, равный $(\kappa_2 \lambda_\Phi) / (a_2 + b_2)$, в области $x > l_1(t)$; v_2 — скорость конвективного теплопереноса в этой области, равная

¹При конечной скорости теплопередачи величина a_2 имеет эффективный характер (4.16).

$$v_2 = \frac{a_2 u_2}{a_2 + b_2} = \frac{u_2}{1 + \frac{(1 - x_2) \rho_{\text{п}} c_{\text{п}}}{\kappa_2 \beta_{\Phi} c_{\Phi}}}. \quad (4.47)$$

Решение задачи следует искать при следующих начальных и граничных условиях:

а) начальные условия и условия на бесконечности

$$\begin{cases} T_1(x, 0) = T_1(-\infty, t) = T_0, \\ T_2(x, 0) = T_2(\infty, t) = \theta_0; \end{cases} \quad (4.48)$$

б) условие на подвижной границе фазового перехода

$$T_2(l(t), t) = T_1(l(t), t) = T_{\text{пл}}; \quad (4.49)$$

в) условие баланса тепла на границе фазового перехода

$$\begin{aligned} -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=l(t)^-} + \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=l(t)^+} = \\ = (1 - \kappa) \rho_{\text{п}} L \frac{d l}{d t}. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Равенство (4.50) отражает тот факт, что при отсутствии скачка температуры на границе фазового перехода теплота, необходимая для плавления породы, равна разности кондуктивных тепловых потоков справа и слева от границы.

Рассмотрим сначала область $x > l(t)$ и покажем, что с высокой точностью уравнению (4.46) и граничным условиям (4.37) удовлетворяет функция

$$T_2(x, t) = \frac{1}{2} [T_{\text{пл}} + \theta_0 - \text{erf} \left(\frac{x - v_2 t}{\sqrt{a_2 t}} \right) (T_{\text{пл}} - \theta_0)]. \quad (4.51)$$

Очевидно, что (4.51) удовлетворяет (4.46), поэтому следует показать лишь выполнение граничных условий (4.49). Из физического смысла задачи ясно, что распределение температуры в области $x > l(t)$ будет иметь вид волны с амплитудой $(T_{\text{пл}} - \theta_0)$, распространяющейся со скоростью v_2 и размывающейся от точки с половинной амплитудой $T_{1/2}$, равной $(T_{\text{пл}} + \theta_0)/2$ вследствие кондуктивного переноса тепла.

Удаление точки $T_{1/2}$ от границы фазового перехода растет линейно по времени, а размер окрестности этой точки, в которой проявляется кондуктивный перенос тепла, — пропорционально \sqrt{t} , поэтому естественно ожидать, что условие $T_2(l(t), t) = T_{\text{пл}}$ для решения (4.51) будет с некоторого момента $t_0(\delta)$ выполняться с любой необходимой точностью δ .

Для оценки порядка величины t_0 примем следующие приближен-

ные оценки параметров: $v_2 = 10^{-1}$ см/с; $\lambda \approx 10^{-3}$ Дж/см · К; $c \approx 1$ Дж/г · К; $\rho \approx 1$ г/см³; $\alpha_2 \approx 10^{-3}$ см²/с.

Принимая $l(t) < v_2 t/2$, для $x = l(t)$ имеем:

$$\operatorname{erf}\left(\frac{l(t) - v_2 t}{2\sqrt{\alpha_2 t}}\right) < \operatorname{erf}\left(-\frac{v_2 t}{4\sqrt{\alpha_2 t}}\right) = \operatorname{erf}\left(-\frac{\sqrt{10} t}{4}\right), \quad (4.52)$$

где t измеряется в секундах. Из свойств функции erf вытекает, что уже через первые десятки секунд ее значение в (4.52) будет неотличимо от (-1) , и, следовательно, граничное условие (4.49) будет выполнено.

Очевидно, что при $t > t_0$ $\frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=l(t)} = 0$, поэтому из (4.50)

следует, что скорость движения границы плавления определяется условиями в зоне расплава $x < l(t)$. Покажем, что для этой области существует автомодельное решение $T_1 = T_1(S)$, где $S = x - wt$ (очевидно, что при этом $w = l'(t)$). Подставив последнюю функцию в (4.44), получим

$$-wT_1' + v_1 T_1' + \alpha_1 T_1'' = 0. \quad (4.53)$$

Общее решение (4.41) имеет вид

$$T_1 = c_1 + c_2 e^{\frac{v_1 - w}{\alpha_1} (x - wt)} \quad (4.54)$$

С учетом граничных условий (4.48) и (4.49) окончательно получим

$$T_1 = T_0 + (T_{\text{пл}} - T_0) e^{\frac{v_1 - w}{\alpha_1} (x - wt)} \quad (4.55)$$

Вычислив отсюда значение градиента температуры на границе

$$\frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=wt} = (T_{\text{пл}} - T_0) \frac{v_1 - w}{\alpha_1} \quad (4.56)$$

и подставив его в (4.50), получим уравнение для w

$$-\lambda_1 (T_{\text{пл}} - T_0) \frac{v_1 - w}{\alpha_1} = (1 - \kappa) \rho_{\text{пл}} L w, \quad (4.57)$$

откуда

$$w = \frac{\lambda_1 (T_0 - T_{\text{пл}}) v_1}{(1 - \kappa) \rho_{\text{пл}} L \alpha_1 + \lambda_1 (T_0 - T_{\text{пл}})} = \frac{v_1}{1 + \frac{(1 - \kappa) \rho_{\text{пл}} L \alpha_1}{\lambda_1 (T_0 - T_{\text{пл}})}}.$$

Глава 5. ДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Динамика растворения при пленочном распределении компонента

Рассмотрим следующую задачу. Растворитель фильтруется в пористой среде (горные породы) в направлении, принятом за ось x , с постоянной скоростью u . В области $x > 0$ он растворяет пленочно распределенный [1, 18] в горных породах компонент. Требуется определить распределение концентраций C и q компонента в растворе и породе (в граммах на 1 см^3 среды) для любого времени с начала развития процесса ($t = 0$).

Динамика растворения описывается системой дифференциальных уравнений материального баланса компонента в растворе

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (5.1)$$

и кинетики растворения (см. гл. 1) :

$$-\frac{\partial q}{\partial t} = \beta (C_h - C). \quad (5.2)$$

при начальных и граничных условиях:

$$C(x, 0) = C_h^0; \quad q(x, 0) = q_0; \quad C(0, t) = 0, \quad (5.3)$$

где C_h^0 – растворимость компонента в начальном поровом растворе; q_0 – исходное содержание компонента в горной породе.

Заменим в (5.1), (5.2) независимые переменные:

$$x_1 = x, \quad t_1 = t - \frac{x}{u}. \quad (5.4)$$

В этих новых переменных время в точке x отсчитывается от момента $t_0 = x/u$ прихода в эту точку раствора. В соответствии с правилом дифференцирования сложной функции:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t_1} \frac{\partial t_1}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial x_1} - \frac{1}{u} \frac{\partial C}{\partial t_1};$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t_1} \frac{\partial t_1}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t_1}.$$

Тогда вместо уравнений (5.1), (5.2) получим:

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} + u \frac{\partial C}{\partial x_1} = 0; \quad (5.5)$$

$$-\frac{\partial q}{\partial t_1} = \beta (C_h - C). \quad (5.6)$$

Подставив (5.6) в (5.5), разделив переменные и проинтегрировав в пределах $[0, x_1]$ при граничном условии из (5.3), найдем следующее выражение для C :

$$C = C_h (1 - e^{-\frac{u}{\beta x_1}}), \quad (t_1 > 0). \quad (5.7)$$

Подставив (5.7) в (5.6) и проинтегрировав при условии $t_1 = 0$, $q = q_0$, получим:

$$q = q_0 - \beta C_h e^{-\frac{u}{\beta x_1}} \quad (t_1 > 0). \quad (5.8)$$

Из выражения (5.8) следует, что концентрация компонента в горной породе линейно уменьшается со временем в фиксированной точке среды. Однако такое уменьшение происходит лишь при времени $t_1 < \tau$, где τ — время полного растворения компонента при $x = 0$, которое в соответствии с (5.8) равно:

$$\tau = \frac{q_0}{\beta C_h}. \quad (5.9)$$

Будем искать решение для времени $t_1 > \tau$ в виде стационарного фронта концентрации, распространяющегося по x с постоянной скоростью v , т.е.:

$$C = C_h \left\{ 1 - e^{-\alpha [x - v(t - \tau)]} \right\}, \quad q = \frac{q_0}{C_h} - C. \quad (5.10)$$

Значения констант v и α находим подстановкой (5.10) в (5.1) и (5.2):

$$v = \frac{u}{1 + \frac{q_0}{C_h}}; \quad (5.11)$$

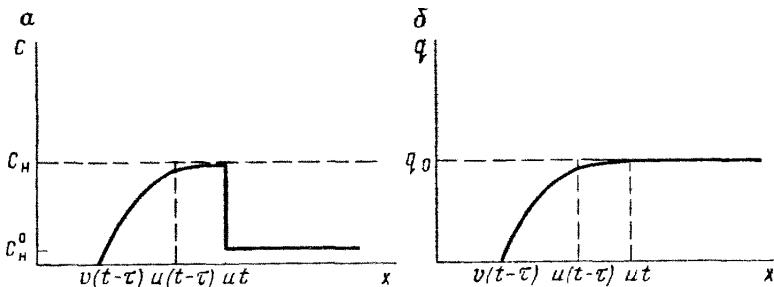


Рис. 5. Распределение по x концентраций компонента в растворе (а) и горной породе (б) при растворении пленочно распределенного компонента

$$a = -\frac{\beta}{u} \left(1 + \frac{C_h^0}{q_0}\right). \quad (5.12)$$

Переходя к переменным x и t , запишем решение задачи динамики растворения следующим образом:

$$C = \begin{cases} C_h^0 \text{ при } (t < \frac{x}{u}); \\ C_h \left(1 - e^{-\frac{\beta x_1}{u}}\right) \text{ при } (\frac{x}{u} \leq t \leq \tau + \frac{x}{u}); \\ C_h \left\{ 1 - e^{-\frac{\beta}{u} \left[(1 + \frac{C_h}{q_0})x - \frac{u C_h}{q_0} (t - \tau) \right]} \right\} \text{ при } [\tau + \frac{x}{u} \leq t \leq \tau + \frac{x}{u} (1 + \frac{q_0}{C_h})]; \\ 0 \text{ при } [t \geq \tau + \frac{x}{u} (1 + \frac{q_0}{C_h})]; \end{cases} \quad (5.13)$$

$$q = \begin{cases} q_0; \quad (t < \frac{x}{u}); \\ q_0 - \beta C_h e^{-\frac{\beta}{u} \left(t - \frac{x}{u} \right)}; \quad (\frac{x}{u} \leq t \leq \tau + \frac{x}{u}); \\ \frac{q_0}{C_h} C(x, t); \quad (t \geq \tau + \frac{x}{u}). \end{cases} \quad (5.14)$$

Полученное решение характеризует как первую стадию растворения, ($t < \tau$), когда зона полного растворения компонента отсутствует, так и вторую, при которой зона полного растворения перемещается по x со скоростью v (рис. 5). При этом кривые распределения q и C имеют четыре характерные области: 1) при $0 < x < v(t - \tau)$, $C = q = 0$ (зона полного выщелачивания); 2) при $v(t - \tau) < x < u(t - \tau)$ зависимости $C(x)$ и $q(x)$ даются уравнениями (5.10) (при фиксированном t), 3) при $u(t - \tau) < x < ut$ – уравнениями (5.7) и (5.8) (зоны частичного выщелачивания); 4) при $x > ut$, $C = C_h^0$, $q = q_0$ (зона исходного содержания компонента).

Динамика растворения при дисперсном распределении компонента

Для анализа особенностей данного процесса найдем решение задачи динамики растворения для одномерной модели, описываемой системой дифференциальных уравнений (1.23), (5.1) при условиях (5.3). Как уже указывалось выше (см. гл. 1), эта система в самом общем ви-

де учитывает изменение удельной поверхности растворяющихся частиц в ходе процесса. Кроме того, частный случай уравнения кинетики (1.23) при $\varphi(q) = q$ использовался для анализа динамики растворения при равномерном распределении компонента внутри частиц горной породы [1].

Заменив в (1.23), (5.1) независимые переменные (5.4), получим:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \quad (5.15)$$

$$- \frac{\partial q}{\partial t} = \beta (C_h - C) \varphi(q), \quad (5.16)$$

где индекс "один" у переменных x и t опущен. Из (5.16) имеем:

$$C = C_h + \frac{1}{\beta \varphi(q)} \frac{\partial q}{\partial t} = C_h + \frac{\partial}{\partial t} [\Phi(q)], \quad (5.17)$$

причем

$$\Phi(q) = \frac{1}{\beta} \int_{q_0}^q \frac{dq}{\varphi(q)}. \quad (5.18)$$

В частности, при $x = 0$ и $C(0, t) = \text{const}$ из (5.17) получаем:

$$\Phi[q(0, t)] = [C(0, t) - C_h] t + \text{const}.$$

В соответствии с условиями (5.3) $C(0, t) = 0, \text{const} = \Phi(q_0) = 0$, поэтому:

$$\Phi[q(0, t)] = -C_h t. \quad (5.19)$$

Уравнение (5.19) позволяет следить за течением процесса в начале координат ($x = 0$). Решив (5.19) относительно $q(0, t)$, можно записать:

$$q(0, t) = -\Phi^{-1}(C_h t). \quad (5.20)$$

Подставив (5.17) в (5.15), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial t} = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (q + u \frac{\partial \Phi}{\partial x}) = \frac{\partial}{\partial t} [q + \frac{u}{\beta \varphi(q)} \frac{\partial q}{\partial x}] = 0. \end{aligned}$$

Откуда, интегрируя по t ,

$$q + \frac{u}{\beta \varphi(q)} \frac{\partial q}{\partial x} = \psi_1(x),$$

где $\psi_1(x)$ – функция, определяемая из начальных условий. Так как при $t = 0, q(x, 0) = q_0, \frac{\partial q}{\partial x} = 0$, то $\psi_1(x) = q_0$, следовательно

$$q + \frac{u}{\beta \varphi(q)} - \frac{\partial q}{\partial x} = q_0. \quad (5.21)$$

Разделив выражение (5.21) на $(q - q_0)$, находим:

$$\frac{u}{\beta(q - q_0) \varphi(q)} - \frac{\partial q}{\partial x} + 1 = \frac{\partial}{\partial x} [\Phi_1(q) + x] = 0, \quad (5.22)$$

где

$$\Phi_1(q) = \frac{u}{\beta} \int \frac{dq}{(q_0 - q) \varphi(q)}. \quad (5.23)$$

Интегрируя (5.22) по t , получим:

$$\Phi_1(q) + x = \psi_2(t), \quad (5.24)$$

где $\psi_2(t)$ — функция, определяемая из граничных условий. Полагая в (5.24) $x = 0$, находим:

$$\psi_2(t) = \Phi[q(0, t)] = \Phi[-\Phi^{-1}(C_H t)],$$

следовательно

$$\Phi_1(q) = -x + \Phi_1[-\Phi^{-1}(C_H t)]. \quad (5.25)$$

Решая (5.25) относительно q , можно записать:

$$q = \Phi_1^{-1} \left\{ -x + \Phi_1[-\Phi^{-1}(C_H t)] \right\}. \quad (5.26)$$

Для нахождения C учтем, что

$$\begin{aligned} \frac{C_H - C}{q_0 - q} &= - \frac{1}{\beta(q_0 - q) \varphi(q)} \frac{\partial q}{\partial t} = \\ &= \frac{1}{u} \frac{\partial \Phi_1(q)}{\partial t} = \frac{1}{u} \psi_2'(t). \end{aligned} \quad (5.27)$$

Полагая, в частности, $x = 0$ в (5.27), найдем:

$$\begin{aligned} C &= C_H - (q_0 - q) \frac{C_H}{q_0 - q(0, t)} = \\ &= C_H - (q_0 - q) \frac{C_H}{q_0 + \Phi^{-1}(C_H t)}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Формулы (5.18), (5.23), (5.26), (5.28) дают замкнутое решение задачи при рассматриваемом далее условии. Примем функцию $q(0, t)$ за некоторый параметр S ; тогда решение можно записать в параметрической форме:

$$t = -\frac{\Phi(S)}{C_H}; \quad \Phi_1(q) = -x + \Phi_1(S); \quad (5.29)$$

$$C = C_H - (q_0 - q) \frac{C_H}{q_0 - S},$$

где

$$\Phi(S) = \int_{q_0}^S \frac{d\xi}{\beta \varphi(\xi)}; \quad \Phi_1(S) = -\frac{u}{\beta} \int \frac{dS}{(q_0 - S)\varphi(S)}. \quad (5.30)$$

Формулы (5.29), (5.30) определяют решение при $0 \leq S \leq q_0$, т.е. $0 \leq t \leq \left[-\frac{\Phi(0)}{C_H} \right]$, причем

$$-\frac{\Phi(0)}{C_H} = \frac{1}{\beta C_H} \int_0^{q_0} \frac{d\xi}{\varphi(\xi)}. \quad (5.31)$$

Интеграл в правой части (5.31) несобственный, так как при $q = 0$, $\frac{dq}{dt} = 0$, $\varphi(0) = 0$. Если этот интеграл расходится, то $-\Phi(0)/C_H = \infty$, и, следовательно, решение, задаваемое формулами (5.29), (5.30), определено при любом времени. Если интеграл в правой части сходится, то найденное нами решение определено лишь при $0 \leq t \leq \tau$, где:

$$\tau = -\frac{\Phi(0)}{C_H} = \frac{1}{\beta C_H} \int_0^{q_0} \frac{d\xi}{\varphi(\xi)}, \quad (5.32)$$

и для нахождения решения при $t > \tau$ требуется дополнительное исследование. Физический смысл величины τ состоит в том, что она представляет собой время полного выщелачивания компонента в начале координат (при $x = 0$), поэтому при всех $t \geq \tau$ $q(0, t) = 0$. Таким образом, случаи, когда τ конечно, представляют особый интерес.

Итак, пусть τ конечно, и по формулам (5.29), (5.30) найдены предельные функции $q(x, \tau) = q_0 - \eta(x)$ и $C(x, \tau) = C_H - [q_0 - \eta(x)] \frac{C_H}{q_0}$. Для решения задачи при времени $t > \tau$ рассмотрим систему уравнений (5.15), (5.16) при новых начальных и граничных условиях:

$$\begin{cases} C(0, t) = 0, \quad q(0, t) = 0, \quad (t > \tau); \\ q(x, \tau) = q_0 - \eta(x), \quad (x \geq 0). \end{cases} \quad (5.33)$$

Искомое решение запишем в виде:

$$q = \begin{cases} q_0 - \eta \left\{ x - \frac{u C_0}{q_0} (t - \tau) \right\}, & (\tau \leq t \leq \tau + \frac{q_0}{u C_0} x); \\ 0, & (t \geq \tau + \frac{q_0}{u C_0} x); \end{cases} \quad (5.34)$$

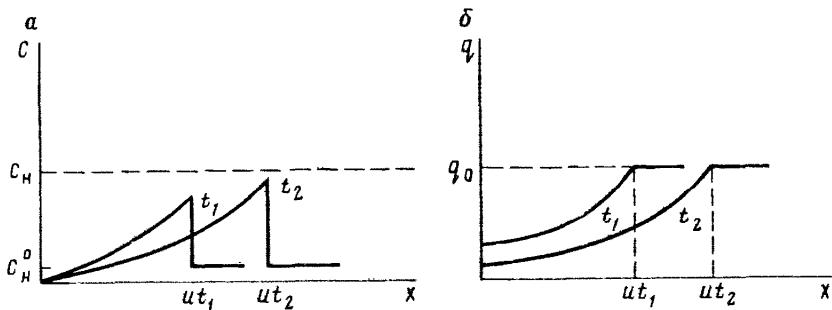


Рис. 6. Распределение по x концентраций компонента в растворе (а) и горной породе (б) при растворении дисперсно распределенного компонента для случая $\tau = \infty$

$$C = C_H - (q_0 - q) \frac{C_H}{q_0}, \quad (t \geq \tau). \quad (5.35)$$

Формулы (5.34), (5.35) завершают аналитическое решение задачи в случае конечного интеграла (5.32).

Рассмотрим полученные результаты. При $\tau = \infty$ решение дает размывающийся фронт концентрации C , а зона полного выщелачивания отсутствует (рис. 6). При конечном τ полученные решения характеризуют как первую стадию процесса ($t < \tau$), когда зона полного растворения компонента отсутствует, так и вторую, при которой зона полного выщелачивания перемещается по x со скоростью (5.11). При этом кривые распределения q и C имеют четыре характерные области (как и в случае выщелачивания шеночно распределенного компонента, см. рис. 5): при $0 < x < v(t - \tau)$ $C = 0, q = 0$ (зона полного выщелачивания); при $v(t - \tau) < x < u(t - \tau)$ зависимость $q(x)$ и $C(x)$ дается уравнениями (5.26) и (5.28), а при $u(t - \tau) < x < ut$ – уравнениями (5.34) и (5.35) (зоны частичного выщелачивания); наконец, при $x > ut$ $C = C_H^0, q = q_0$ (зона исходного содержания компонента).

Из (5.34) следует, что величина

$$\tau(x) = \tau + \frac{x}{u} \left(1 + \frac{q_0}{C_H}\right) = \tau + \frac{x}{v} \quad (5.36)$$

имеет физический смысл времени полного выщелачивания компонента в точке x . Таким образом, время полного выщелачивания оказывается конечным для всех точек среды, растет линейно по мере удаления от начала координат и не зависит от вида функции $\varphi(q)$.

Найдем явное выражение для концентрации $C(x, 0)$ в передней точке фронта текущей жидкости. Непосредственно $C(x, 0)$ не определяется, так как правая часть уравнения (5.28) становится неопределенной при $t = 0$ [$q(x, 0) = q_0, q(0, 0) = q_0$]. Для того чтобы раскрыть эту неопределенность, из (5.15) и (5.16) найдем

$$u \frac{\partial C}{\partial x} - \beta (C_h - C) \varphi(q) = 0, \quad (5.37)$$

откуда

$$u \frac{dC(x,0)}{dx} - \beta [C_h - C(x,0)] \varphi(q_0) = 0. \quad (5.38)$$

Решив (5.38) при начальном условии $C(0,0) = 0$, получим:

$$C(x,0) = C_h [1 - e^{-\frac{\beta}{u} \varphi(q_0) x}], \quad (5.39)$$

т.е. концентрация выщелачиваемого компонента в передней точке проникновения жидкости $x = ut$ возрастает по закону (5.39) вне зависимости от вида функции $\varphi(q)$ в уравнении кинетики.

Таким образом, при конечном t основные закономерности второй, условно стационарной стадии динамики выщелачивания (при $t > t$) не зависят от вида функции $\varphi(q)$ в уравнении (5.16) кинетики выщелачивания. Вид функции $\varphi(q)$ влияет лишь на характер распределения концентраций в зоне активного выщелачивания, где C и q зависят от координаты x . Скорость же перемещения по x зоны полного выщелачивания не зависит от $\varphi(q)$ и определяется той же зависимостью (5.11), что и в случае выщелачивания пленочно распределенного компонента.

Динамика кристаллизации изначально насыщенного раствора

Рассмотрим следующую задачу. Нагретый раствор концентрации C_0 движется в пористой среде (горные породы) в направлении, принятом за ось x , с постоянной скоростью u . Считаем, что начальная температура θ_0 среды меньше исходной температуры раствора T_0 . Тогда на переднем фронте происходит охлаждение раствора. В результате растворенное вещество, если оно имеет положительный температурный коэффициент растворимости, начинает осаждаться на фронте фильтруемого раствора. В системе формируется температурный барьер [5], который перемещается вместе с раствором.

Распределение концентраций C , q растворенного и отложенного вещества (в граммах на 1 см^3 среды) определяют из уравнения (5.1) материального баланса растворенного вещества и уравнения кинетики кристаллизации, которое в неявной форме имеет вид:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \varphi(C, C_h, \beta). \quad (5.40)$$

Здесь вид функции φ определяется порядком процесса кристаллизации.

Поскольку процесс неизотермический, систему (5.1), (5.40) необходимо дополнить уравнением Вант-Гоффа – Шредера, которое характеризует зависимость растворимости от температуры и приближен-

но записывается в виде [17] :

$$\frac{1}{C_H} \frac{dC_H}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad (5.41)$$

где Q – теплота растворения моля вещества в насыщенном растворе; R – универсальная газовая постоянная.

Зависимость константы скорости кристаллизации от температуры представим в общем виде:

$$\beta = \psi(T). \quad (5.42)$$

Распределение температуры раствора T и породы θ по x в пренебрежении теплопроводностью пород характеризуется уравнением конвективной теплопроводности (см. гл. 4) :

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} + a \frac{\partial T}{\partial t} + au \frac{\partial T}{\partial x} + r = 0 \quad (5.43)$$

и уравнением теплопередачи Ньютона:

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma S_V (T - \theta). \quad (5.44)$$

Скорость r выделения (поглощения) тепла при кристаллизации равна произведению скорости процесса на тепловой эффект:

$$r = \psi(C, C_H, \beta) Q. \quad (5.45)$$

Зависимость теплоты процесса от температуры дается уравнением Кирхгоффа [17] :

$$Q = Q_0 + \int (C_T - C_{\infty}) dT, \quad (5.46)$$

где Q_0 – константа; C_T – теплоемкость закристаллизованного (твердого) вещества.

Система уравнений (5.1), (5.40) – (5.46) характеризует при определенных начальных и граничных условиях динамику кристаллизации при фильтрации нагретого раствора в изотропной среде. Аналитическое решение этой системы трудно получить даже для простейших начальных и граничных условий. Для решения подобного рода задач большое значение приобретают численные методы с использованием ЭВМ. При использовании последних необходимо, однако, знать численные значения констант данной системы уравнений, которые для каждого конкретного случая должны быть получены экспериментально. Кроме того, не всегда ясен вид зависимостей (5.40), (5.42). Поэтому проводим приближенный анализ с целью охарактеризовать наиболее существенные закономерности рассматриваемого процесса.

Поместим источник раствора в начало координат $x = 0$. Предположим, что непрерывное выделение насыщенного при температуре T_0 раствора постоянного состава $[C_0 = C_H(T_0)]$ начинается из источника с мо-

мента времени, условно принимаемого за нулевой $t = 0$. При $t = 0$ в области $x > 0$ раствор отсутствует.

Приближенное аналитическое решение задачи может быть получено без учета тепловых эффектов ($r \rightarrow 0$) и в допущении, что скорость теплообмена весьма велика ($\gamma \rightarrow \infty$). Тогда можно пренебречь размыванием температурного фронта и записать следующее уравнение кинетики кристаллизации (допуская, что скорость кристаллизации следует первому порядку по растворенному веществу):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta (C - C_{\text{h}}^0), \quad (5.47)$$

где $C_{\text{h}}^0 = C_{\text{h}}(\theta_0)$ — растворимость вещества при исходной температуре θ_0 вмещающих пород.

Процесс характеризуется уравнениями (5.1), (5.47) при следующих условиях:

1) на движущейся границе кристаллизации

$$x = vt, \quad C = C_0, \quad (5.48)$$

где v — скорость конвективного теплопереноса, определяемая уравнением (4.9);

2) начальные условия для C и q

$$C(x, 0) = C_{\text{h}}^0, \quad q(x, 0) = 0. \quad (5.49)$$

Заменим в (5.1) $\partial q / \partial t$ через C по (5.47) и введя подстановку $\bar{C} = C - C_{\text{h}}^0$, получим:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + u \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + \beta \bar{C} = 0. \quad (5.50)$$

Будем искать решение уравнения (5.50) в форме:

$$\bar{C} = a \eta(\lambda), \quad \lambda = x - vt, \quad a = \text{const.}$$

Подставив $\eta(\lambda)$ в уравнение (5.50), получим

$$(u - v) \frac{d \eta}{d \lambda} + \beta \eta = 0 \quad (5.51)$$

или после интегрирования:

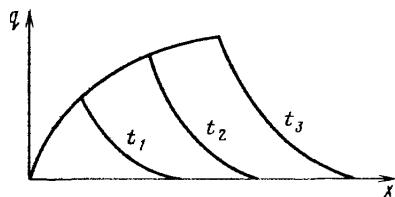
$$C = C_{\text{h}}^0 + a \eta = C_{\text{h}}^0 + \eta_0 \exp \left[- \frac{\beta(x - vt)}{u - v} \right], \quad (5.52)$$

где η_0 — постоянная интегрирования. Принимая в (5.52) в соответствии со вторым условием (5.45) $x = vt$ и $C = C_0$, найдем $\eta = -C_{\text{h}}^0 + C_0$. Подставив в (5.52) это значение η_0 , получим:

$$C = C_{\text{h}}^0 + (C_0 - C_{\text{h}}^0) \exp \left[- \frac{\beta(x - vt)}{u - v} \right]. \quad (5.53)$$

Это решение справедливо при значениях x от vt до ut (от температур-

Рис. 7. Распределение по x концентрации компонента, осажденного из первоначально насыщенного раствора, для разных моментов времени



ногого барьера до фронта проникновения жидкости в породы). При $x > vt$, куда раствор не дошел, $C = C_{\text{н}}^0$, $q = 0$, что совпадает с условиями (5.49). При $0 < x < vt$, как указывалось выше, $C = C_0$.

Концентрация компонента в твердой фазе определяется посредством подстановки в (5.47) вместо C его значений из (5.49) и интегрирования по t в пределах от $q = 0$, $t = x/u$ до q, t , что дает:

$$q = (C_0 - C_{\text{н}}^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left\{ \exp \left[- \frac{\beta(x - vt)}{u - v} \right] - \exp \left(- \frac{\beta x}{u} \right) \right\} \quad (5.54)$$

При $x < vt$ кристаллизация не происходит, так как по предположению исходной раствор насыщен. Поэтому распределение концентраций q в области $0 \leq x \leq vt$ получается из (5.54) при $t = x/v$:

$$q = (C_0 - C_{\text{н}}^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta x}{u} \right) \right]. \quad (5.55)$$

Из уравнения (5.54) следует, что максимальная концентрация осажденного вещества наблюдается на подвижном температурном барьере и растет со временем по следующему закону:

$$q_{\text{max}} = (C_0 - C_{\text{н}}^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta v t}{u} \right) \right]. \quad (5.56)$$

Величина q_{max} при $t \rightarrow \infty$ достигает предельного значения $\frac{(1 - \kappa) \rho_{\text{п}} C_{\text{п}}}{\kappa \rho_{\text{ж}} C_{\text{ж}}} (C_0 - C_{\text{н}}^0)$, зависящего от пересыщения раствора и теплофизических свойств раствора и пористой среды. На рис. 7 схематически представлено распределение концентраций q осажденного вещества в среде для разных моментов времени.

Динамика кристаллизации изначального ненасыщенного раствора

Рассмотрим случай, когда растворенное вещество образует при исходной температуре T_0 ненасыщенный раствор, но обладает достаточно большим положительным коэффициентом растворимости, т.е. таким, что при $T = \theta_0$ раствор становится пересыщенным $C_{\text{н}}(\theta_0) < C_0 < C_{\text{н}}(T_0)$. В результате на температурном фронте фильтруемого раствора происхо-

дят одновременно процессы осаждения и растворения, вследствие чего формируется полоса осажденного вещества, движущаяся вместе с барьером.

Если пренебречь размыванием температурного фронта (см. выше), можно получить следующее приближенное уравнение скорости процесса:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \beta(C - C_{\text{H}}^0), & (t > \frac{x}{v}); \\ -\beta(C_{\text{H}} - C), & (t < \frac{x}{v}), \end{cases} \quad (5.57)$$

где C_{H}^0 , C_{H} – растворимость вещества при температурах θ и T_0 соответственно. Уравнение (5.57) показывает, что в области ($x > vt$) перед подвижным температурным барьером происходит отложение вещества, тогда как позади барьера ($x < vt$) отложенное вещество вновь растворяется привносимым потоком. Благодаря этому в системе имеется зона $0 < x \leq \lambda(t)$, в которой $C = C_0$, $q = 0$. Предположив $\lambda(t) = wt$ ($w = \text{const}$, $w < v$)¹, получим следующие условия на движущейся границе $\lambda(t)$:

$$C(wt, t) = C_0, \quad q(wt, t) = 0. \quad (5.58)$$

Найдем решение дифференциальных уравнений (5.1), (5.57) при условиях для C и q из (5.49) и (5.58).

Распределение концентрации растворенного вещества при $wt \leq x \leq vt$ определяется путем подстановки выражения (5.57) в (5.1) и интегрирования при первом условии в (5.58):

$$C = C_{\text{H}} - (C_{\text{H}} - C_0) \exp \left[-\frac{\beta(x - wt)}{u - w} \right]. \quad (5.59)$$

Подставив уравнение (5.59) в (5.57) и проинтегрировав при втором условии в (5.58), получим:

$$q = (C_{\text{H}} - C_0) \left(\frac{u}{w} - 1 \right) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\beta(x - wt)}{u - w} \right] \right\}. \quad (5.60)$$

Найдем концентрацию раствора в области осаждения $vt \leq x \leq ut$. Заменим в (5.1) и (5.57) независимые переменные (5.4)

$$u \frac{\partial C}{\partial x_1} + \beta(C - C_{\text{H}}^0) = 0; \quad (5.61)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta(C - C_{\text{H}}^0) \quad (5.62)$$

и проинтегрируем (5.61)

$$C = C_{\text{H}}^0 + \beta(t_1) \exp \left(-\frac{\beta x_1}{u} \right), \quad (5.63)$$

¹ Данное допущение обосновывается ниже (см. гл. 6).

где $\beta(t_1)$ — постоянная интегрирования. В соответствии с (5.59) на барьеере при $x_1^* = \frac{t_1}{1/v - 1/u}$

$$C(x_1^*, t_1) = C_H - (C_H - C_0) \exp(-\beta a t), \quad (5.64)$$

где

$$a = \frac{u(v - w)}{(u - v)(u - w)}.$$

Подставив (5.63) в условие (5.64), найдем:

$$C = C_H^0 + \left\{ (C_H - C_H^0) - (C_H - C_0) \exp[-\beta a(t - \frac{x}{u})] \right\} \exp\left[-\frac{\beta(x - v t)}{u - v}\right]. \quad (5.65)$$

Путем подстановки выражения (5.65) в (5.62) и интегрирования в пределах от $t_1 = 0$, $q = 0$ до t_1 , q , получим

$$\begin{aligned} q = & \left\{ (C_H - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) - (C_H - C_0) \left(\frac{u}{w} - 1 \right) \exp\left[-\beta a(t - \frac{x}{u})\right] \right\} \exp\left[-\frac{\beta(x - v t)}{u - v}\right] - \\ & - [(C_H - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) - (C_H - C_0) \left(\frac{u}{w} - 1 \right)] \exp\left(-\frac{\beta x}{u}\right). \end{aligned} \quad (5.66)$$

Для нахождения скорости w используем интегральное (за время t) уравнение баланса вещества в системе

$$u C_0 t = w C_0 t + \int_{wt}^{ut} (q + C) dx. \quad (5.67)$$

Подстановкой в (5.67) соответствующих значений q и C из (5.59), (5.60), (5.65) и (5.66) легко показать, что условие баланса (5.67) удовлетворяется, если

$$w = \frac{u v (C_H - C_0)}{u (C_H - C_H^0) - v (C_0 - C_H^0)} \approx v \left(1 - \frac{C_0}{C_H}\right). \quad (5.68)$$

Приближенное равенство в (5.68) справедливо при $v \ll u$, $C_H^0 \ll C_H$.

Таким образом, скорость движения тыловой границы осадка пропорциональна относительному недосыщению $\Delta C_H / C_H = (C_H - C_0) / C_H$ исходного раствора. Благодаря растворению предварительно осажденного вещества, происходит непрерывное его концентрирование (в растворе

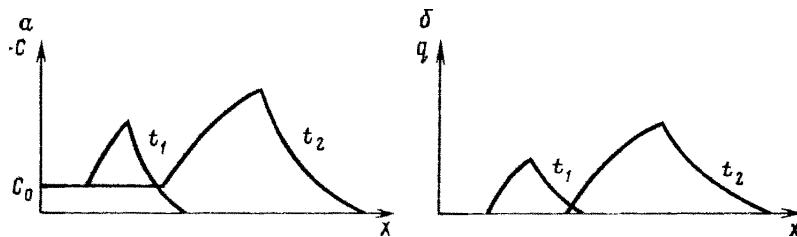


Рис. 8. Распределение по x концентраций компонента в растворе (а) и горной породе (б) при осаждении из первоначально ненасыщенного раствора для разных моментов времени

и осадке) на подвижном температурном барьере, причем величины C и q асимптотически стремятся к следующим максимальным значениям:

$$C_{\max} = C_h, q_{\max} = (C_h - C_h^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right). \quad (5.69)$$

На рис. 8 схематически показано распределение концентраций C , q в системе для разного времени, вытекающее из полученных решений.

Динамика растворения на подвижном температурном барьере

Процесс растворения минералов горной породы, обратный рассмотренной выше кристаллизации, происходит, если в нагретую породу внедряется холодный раствор ($T_0 < \theta_0$, $C_0 \leq C_h(T_0)$). Аналогичный процесс будет наблюдаться и при фильтрации нагретого раствора для веществ, обладающих отрицательным температурным коэффициентом растворимости.

Если исходный раствор насыщен ($C_0 = C_h(T_0)$), то растворение происходит лишь в области $\lambda(t) \leq x \leq vt$. Задача близка к рассмотренной выше, причем распределение концентраций при $vt \leq x \leq vt$ дается в жидкой фазе выражением (3.53), а в твердой —

$$q = q_0 - (C_h^0 - C_0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left\{ \exp \left[- \frac{-\beta(x - vt)}{u - v} \right] - \exp \left(- \frac{\beta x}{u} \right) \right\}, \quad (5.70)$$

причем $C_h^0 = C_h(\theta_0)$. При $x \leq vt$ растворения не происходит, так как исходный раствор насыщен. Поэтому распределение концентраций q в области $0 \leq x \leq vt$ получается из (5.70) при $t = x/v$:

$$q = q_0 - (C_h^0 - C_0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) [1 - \exp(-\frac{\beta x}{u})]. \quad (5.71)$$

Из уравнений (5.70) и (5.71) следует, что минимальная концентрация q наблюдается на подвижном температурном барьере и уменьшается

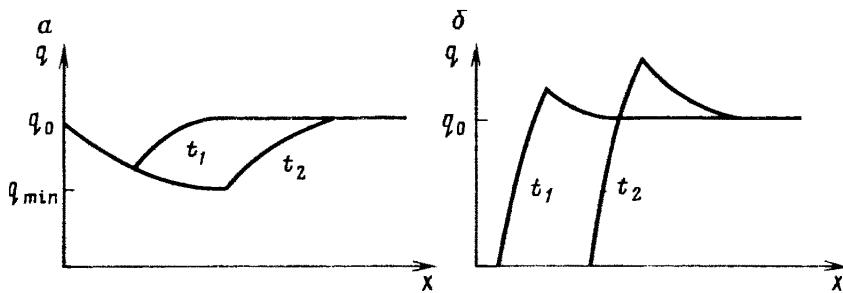


Рис. 9. Распределение по x концентрации компонентов горной породы при растворении в потоке первоначально насыщенного (а) и ненасыщенного (б) раствора для моментов времени t_1 и t_2

со временем по закону:

$$q_{\min} = q_0 - (C_h^0 - C_0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta v t}{u} \right) \right]. \quad (5.72)$$

Величина q_{\min} при $t \rightarrow \infty$ достигает наименьшего значения

$$q_0 - \frac{(1 - \kappa) \rho_{\text{п}} C_{\text{п}}}{\kappa \rho_{\text{ж}} C_{\text{ж}}} (C_h^0 - C_0).$$

На рис. 9 схематически показано распределение концентраций q по x для разных моментов времени.

Когда исходный раствор не насыщен ($[C_0 < C_h(T_0)]$, в частном случае $C_0 = 0$), растворение будет происходить (с разной интенсивностью) как при $vt \leq x \leq ut$, так и при $wt < x \leq vt$ (w — скорость движения зоны полного растворения). Эта ситуация тривиальна, ибо здесь отсутствует подвижный геохимический барьер. Более интересен случай, когда в холодную породу внедряется нагретый ненасыщенный раствор ($T_0 > \theta_0$, $C_0 < C_h(T_0)$, в частном случае $C_0 = 0$). Тогда в области $wt < x < vt$ происходит растворение вещества породы, в то время как при $vt < x < ut$ вещество вновь отлагается из раствора. Легко показать, что распределение концентраций вещества в растворе и породе характеризуется уравнениями (5.59), (5.60), (5.65) и (5.66), если в последнем заменить q на $(q - q_0)$, полагая при этом $q_0 = \text{const}$.

Для нахождения скорости w распространения по x зоны полного растворения используем интегральное уравнение баланса вещества в системе:

$$uC_0 t + uq_0 t = wC_0 t + \int_{wt}^{ut} (q + C) dx. \quad (5.73)$$

Путем подстановки в (5.73) соответствующих значений q и C из (5.59), (5.60), (5.65), (5.66) нетрудно показать, что при $C_0 \ll C_h$ (или $v \ll u$), $C_h \ll C_h^0$, $t \gg u/\beta v$, $t \gg uC_h/\beta v q_0$ условие баланса (5.73) удовлетворяется, если

$$w = \frac{u v C_h}{u C_h + v q_0} . \quad (5.74)$$

Таким образом, асимптотически (при $t \gg u/v$) зона полного растворения распространяется по x с постоянной скоростью (5.74). Если растворимость компонента горной породы относительно мала ($C_h < v u^{-1} q_0$), то скорость распространения зоны полного растворения определяется зависимостью

$$w = u \frac{C_h}{q_0} , \quad (5.75)$$

аналогичной полученной Н.Н. Веригиным [18] без учета процесса переноса растворенного вещества (а также вытекающей из (5.11) при $q_0 \gg C_h$).

Глава 6. ДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Фильтрационный массообмен при наличии необратимых реакций

Рассмотрим задачу о движении однокомпонентного (жидкого или газообразного) раствора сквозь пористую среду при наличии химических реакций растворенного вещества с горными породами. Для простоты будем рассматривать одномерную фильтрацию раствора вдоль оси x с постоянной скоростью u .

Динамика массообмена характеризуется системой из уравнения материального баланса:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (6.1)$$

и уравнения кинетики соответствующей химической реакции. Начальные и граничные условия примем соответствующими отсутствию вещества в полупространстве $x > 0$ в начальный момент времени $t = 0$ и постоянной концентрации C_0 вещества на границе $x = 0$ рассматриваемой среды:

$$C(x, 0) = 0, q(x, 0) = 0, C(0, t) = C_0 . \quad (6.2)$$

Необратимая реакция I порядка. Уравнение скорости реакции имеет вид:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k C . \quad (6.3)$$

Для нахождения решения системы дифференциальных уравнений

(6.1), (6.3) при условиях (6.2) заменим независимые переменные

$$t_1 = t - \frac{x}{u}, \quad x_1 = x, \quad (6.4)$$

в которых время в точке x отсчитывается от момента $t_0 = x/u$ прихода в эту точку раствора. Тогда вместо уравнений (6.1), (6.3) получим:

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} + u \frac{\partial C}{\partial x_1} = 0; \quad (6.5)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} = kC. \quad (6.6)$$

Подставив (6.6) в (6.5), разделив переменные и проинтегрировав в пределах $[0, x_1]$ при граничном условии из (6.2), найдем следующее выражение для C :

$$C = C_0 e^{-\frac{k}{u}x_1}, \quad (t_1 > 0). \quad (6.7)$$

Подставив (6.7) в (6.6) и проинтегрировав, получим:

$$q = kC_0 t_1 e^{-\frac{k}{u}x_1} + \varphi(x_1).$$

Так как при $t_1 = 0, q = 0$, то $\varphi(x_1) = 0$. Окончательно можно записать следующее решение для q :

$$q = kC_0 t_1 e^{-\frac{k}{u}x_1} \quad (6.8)$$

Из выражения (6.8) следует, что концентрация получающегося в результате реакции вещества линейно растет со временем в фиксированной точке среды. Однако этот рост не может быть бесконечным. Поэтому решение (6.8) справедливо лишь в начале процесса, а именно для времени $t_1 < \tau$, где τ – время достижения предельной концентрации q_0 вещества в начале координат, которое в соответствии с (6.8) равно:

$$\tau = \frac{q_0}{kC_0}. \quad (6.9)$$

Величина q_0 , а следовательно, и время τ конечны, так как концентрация вещества породы, с которым реагирует раствор, конечна.

Будем искать решение задачи для времени $t_1 > \tau$ в виде стационарного фронта концентрации, распространяющегося по x с постоянной скоростью v , т.е.

$$C = C_0 e^{-\alpha[x - v(t_1 - \tau)]}, \quad q = \frac{q_0}{C_0} C. \quad (6.10)$$

Значения констант v и α находим подстановкой (6.10) в (6.1), (6.3):

$$v = \frac{u}{1 + \frac{q_0}{C_0}}; \quad (6.11)$$

$$a = \frac{k}{u} \left(1 + \frac{C_0}{q_0} \right). \quad (6.12)$$

Переходя к переменным x и t , запишем решение задачи динамики массообмена при наличии необратимой реакции I порядка следующим образом:

$$C = \begin{cases} 0, (t < \frac{x}{u}); \\ C_0 e^{-\frac{k}{u}x}, (\frac{x}{u} \leq t \leq \tau + \frac{x}{u}); \\ C_0 e^{-\frac{k}{u}[(1 + \frac{C_0}{q_0})x - \frac{uC_0}{q_0}(t - \tau)]}, \\ (\tau + \frac{x}{u} \leq t \leq +\infty); \\ C_0, (t \geq \tau + \frac{x}{u}); \end{cases}, \quad (6.13)$$

$$q = \begin{cases} 0, (t \geq \tau + \frac{x}{u}); \\ k C_0 (t - \frac{x}{u}) e^{-\frac{k}{u}x}, (\frac{x}{u} \leq t \leq \tau + \frac{x}{u}); \\ \frac{q_0}{C_0} C(x, t), (t \geq \tau + \frac{x}{u}). \end{cases} \quad (6.14)$$

Полученное решение характеризует как нестационарную стадию процесса (при $t < \tau + x/u$), так и стационарную, в которой концентрированный фронт вещества движется с постоянной скоростью¹. Таким образом, в случае необратимой реакции I порядка формируются стационарные фронты реагирующих веществ. При этом чем больше отношение q_0/C_0 (т.е. чем больше концентрация вещества породы, с которым реагирует раствор, и чем меньше концентрация реагирующего вещества

¹ Такая терминология чисто условная, так как, строго говоря, обе стадии нестационарны. Можно также считать, что вначале (при $t < \tau + x/u$) реакция замещения протекает на неподвижном физико-химическом барьере, а затем — на подвижном (поскольку область минералообразования перемещается по x со скоростью v).

в растворе), тем с меньшей скоростью движется стационарный динамический фронт.

Если скорость химической реакции велика ($k \rightarrow \infty$), то решение (6.13), (6.14) принимает вид:

$$C = \begin{cases} 0, (t < \frac{x}{v}); \\ C, (t > \frac{x}{v}); \end{cases} \quad (6.15)$$

$$C = \begin{cases} 0, (t < \frac{x}{v}); \\ q_0, (t > \frac{x}{v}); \end{cases} \quad (6.16)$$

Отсюда следует образование обрывного концентрационного фронта реагирующего вещества и резкой границы между измененной и неизмененной горной породой. Резкие реакционные границы нередко наблюдаются в природе [5], что связано с высокой температурой процесса, обусловливающей большие скорости реакций.

Необратимая реакция произвольного порядка. Скорости химических реакций в общем случае подчиняются сложным кинетическим закономерностям. Обсудим закономерности динамики фильтрационного массообмена при протекании необратимых гетерогенных реакций произвольного порядка по растворенным веществам. Задача решается путем использования уравнения (6.1) материального баланса растворенного вещества и уравнения скорости необратимой реакции в предположении, что она следует n -му порядку по растворенному веществу:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k C^n, (n \geq 0, n \neq 1). \quad (6.17)$$

Начальные и граничные условия процесса по-прежнему имеют вид (6.2). Заменив в (6.1) и (6.17) независимые переменные (6.4), получим:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x_1} = 0; \quad (6.18)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} = k C^n. \quad (6.19)$$

Подставив выражение (6.19) в (6.18), интегрируя при граничном условии из (6.2) и переходя к переменным x, t получим следующее распределение концентрации растворенного вещества вдоль x :

$$C = \begin{cases} 0, (t < \frac{x}{u}); \\ \left[\frac{k}{u} (n-1)x - C_0^{1-n} \right]^{\frac{1}{1-n}}, (t \geq \frac{x}{u}). \end{cases} \quad (6.20)$$

Подставив (6.20) в уравнение (6.19) и интегрируя при начальном

условии из (6.2), получим следующее решение для q :

$$q = \begin{cases} 0, & (t \leq \frac{x}{u}); \\ \left[k^{\frac{1}{n}} (n-1) + k^{\frac{1-n}{n}} C_0^{1-n} \right]^{\frac{n}{1-n}} (t - \frac{x}{u}), & (t \geq \frac{x}{u}). \end{cases} \quad (6.21)$$

Из решения (6.21) следует, что концентрация образующегося вещества линейно растет со временем в фиксированной точке среды. Однако этот рост небесприменен, так как концентрация замещаемого минерала породы конечна. Поэтому полученное выше решение справедливо лишь при $t_1 < \tau$, где τ имеет, как и раньше, физический смысл времени достижения предельной концентрации образующегося вещества при $x=0$. Время τ , как следует из (6.21), равно:

$$\tau = \frac{q_0}{k C_0^{\frac{n}{1-n}}}. \quad (6.22)$$

По аналогии с полученными выше результатами будем искать решение для $t_1 > \tau$ в виде концентрационной волны, распространяющейся по направлению положительной оси x с постоянной скоростью v , т.е.:

$$C = \left\{ \alpha [x - v(t - \tau)] + C_0^{1-n} \right\}^{\frac{1}{1-n}}; \quad (6.23)$$

$$q = \frac{q_0}{C_0} C(x, t). \quad (6.24)$$

Значения α, v находим, удовлетворяя (6.23), (6.24) исходным уравнениям (6.1), (6.17). При этом для v справедливо выражение (6.12), а для α — следующая формула:

$$\alpha = \frac{k(n-1)}{u} \left(1 + \frac{C_0}{q_0} \right). \quad (6.25)$$

Если константа скорости реакции велика ($k \rightarrow \infty$), то полученное решение примет вид (6.15), (6.16).

Таким образом, основные закономерности стационарной стадии фильтрационного массообмена не зависят от порядка необратимой реакции, который влияет лишь на характер распределения концентраций в граничной реакционной подзоне, где $C = f(x)$, $q = f'(x)$. Если скорость необратимой реакции велика, то граничная подзона исчезает.

Фильтрационный массообмен с учетом лимитирующих стадий гетерогенных химических реакций

Выше, по существу, использовались положения формальной химической кинетики, а лимитирующие стадии гетерогенных реакций не об-

суждались. Исследования последнего времени по кинетике химических реакций с участием минералов показали, что их скорости лимитируются скоростями элементарных стадий, в частности растворением исходных минералов или кристаллизацией продуктов [5, 8].

Реакцию растворенного вещества A с минералом B горной породы в общем случае представим схемой:

$$B_{\text{тв}} = B_{\text{ж}}; \quad (6.26)$$

$$A_{\text{ж}} + B_{\text{ж}} = B'_{\text{ж}} + F_{\text{ж}}; \quad (6.27)$$

$$B'_{\text{ж}} = B'_{\text{тв}}. \quad (6.28)$$

Задача динамики минералообразования формулируется аналогично. Раствор исходной концентрации C_0 фильтруется через горную породу с постоянным содержанием m_0 минерала B (в граммах на 1 см^3 пористой среды) в направлении x с постоянной скоростью u . Для определенности полагаем, что реакция развивается в области $x > 0$. Требуется определить распределение по x содержания q образующегося минерала $B'_{\text{тв}}$ (а также концентраций других участников реакции) в любой момент времени t с начала развития процесса ($t = 0$).

Если скорость процесса лимитируется растворением исходного минерала B , то образующееся растворенное вещество "мгновенно" переходит в $B'_{\text{тв}}$. В этом случае замещение на B' осуществляется в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции и отвечает рассмотренным выше закономерностям. Чтобы диффузия растворенного вещества A через слой продукта реакции $B'_{\text{тв}}$ не лимитировала процесс, необходимо, чтобы молекулярный объем у $B'_{\text{тв}}$ был меньше, чем у B . Следовательно, известное в геологии правило Линдгрена (замещения "объем на объем") здесь не выполняется, замещение идет с уменьшением объема твердой фазы.

Пусть скорость процесса лимитируется кристаллизацией продукта реакции $B'_{\text{тв}}$, т.е. между константами скоростей стадий кристаллизации β (6.28), растворения β_p (6.26) и химической реакции k (6.27) существуют соотношения: $\beta \ll \beta_p$, $\beta \ll k$. Тогда можно приближенно положить $\beta_p = \infty$. При этом раствор насыщен относительно вещества $B_{\text{ж}}$ ($C_2 = C_{2\text{H}}$), а распределение концентрации $B_{\text{ж}}$ по x дается выражением

$$C_2 = \begin{cases} 0, (x < v_2 t); \\ C_{2\text{H}} (v_2 t \leq x \leq ut), \end{cases} \quad (6.29)$$

где v_2 — скорость движения фронта растворения, равная

$$v_2 = u / (1 + \frac{m_0}{C_{2\text{H}}}). \quad (6.30)$$

Концентрация вещества A при $v_2 t \leq x \leq ut$ характеризуется уравнением:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + u \frac{\partial C_1}{\partial x} + k C_{2H} C_1 = 0 \quad (6.31)$$

при условиях

$$x = v_2 t, \quad C_1 = C_0. \quad (6.32)$$

Аналогичная задача рассмотрена выше (см. гл. 5). При $k \rightarrow \infty$ имеем:

$$C_1 = \begin{cases} 0, & (x > v_2 t), \\ C_0, & (x \leq v_2 t). \end{cases} \quad (6.33)$$

Таким образом, на подвижной границе $x = v_2 t$ растворения $B_{\text{тв}}$ имеем $C_1 = C_0$, $C_2 = C_{2H}$. Поскольку на этой границе существует равновесие реакции (6.27), концентрация (C_3) вещества $B'_{\text{ж}}$ связана с концентрациями $A_{\text{ж}}$, $B_{\text{ж}}$ и $F_{\text{ж}}$ уравнением закона действующих масс. Она постоянна, так как постоянны концентрации всех остальных участников реакции (6.27). Поэтому можно записать:

$$x = v_2 t, \quad C_3 = C_{30}, \quad (C_{30} = \text{const}). \quad (6.34)$$

Распределение концентраций веществ $B'_{\text{ж}}$ и $B'_{\text{тв}}$ характеризуется системой уравнений

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} + u \frac{\partial C_3}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0; \quad (6.35)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta (C_3 = C_{3H}), \quad (6.36)$$

где C_{3H} – растворимость $B'_{\text{тв}}$ при условии (6.34), а также полагая, что при $x = ut$ $q = 0$.

Аналогичная задача рассматривалась выше (см. гл. 5). Величина q при $t \rightarrow \infty$ достигает предельного значения (см. рис. 8):

$$q_{\max} = (C_{30} - C_{3H}) \left(\frac{u}{v_2} - 1 \right) = (C_{30} - C_{3H}) \frac{m_0}{C_{2H}}. \quad (6.37)$$

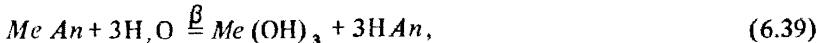
В случае, когда процесс лимитируется растворением исходного минерала B , концентрация образующегося минерала B_1 совпадает с концентрацией замещаемого B ($q_{\max} = m_0$), условие стехиометричности замещения не выполняется. В частном случае замещение может происходить с сохранением объема твердых фаз (согласно правилу Линдгрена замещения "объем на объем").

Фильтрационный массообмен на подвижном физико-химическом барьере

Под физико-химическим барьером понимается область изменения физико-химических условий миграции (фильтрации, диффузии) раст-

вора, где происходит осаждение растворенного вещества [5]. Рассмотрим задачу динамики фильтрационного минералообразования на подвижном щелочном барьере.

Пусть кислый раствор, содержащий растворенный компонент Me концентрации C_0 , движется через пористую среду по направлению оси x с постоянной скоростью u . Кислота реагирует с твердой фазой. На фронте взаимодействия pH раствора возрастает и происходит гидролиз Me с образованием соответствующего гидроксида $(Me(OH))_n$, $n = 1, 2, 3$ или основной соли, выпадающими в осадок. Фронт кислотного взаимодействия играет роль подвижного щелочного барьера, на котором осаждается Me . Например, процесс можно представить схемой:



где k, β — константы скорости соответствующих реакций. Экспериментальной моделью данного процесса может служить реакция образования основной хлористой соли меди $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ (в природе — минерал атакамит) при взаимодействии кислого раствора $CuCl_2$ с карбонатом кальция, динамика которой нами изучена (см. ниже).

Распределение концентраций Me в жидком (C) и твердом (q) состояниях определяется на основе уравнений материального баланса (6.1) и кинетики осаждения (растворения). Если считать, что скорость процесса осаждения (растворения) пропорциональна пересыщению (недосыщению) раствора, то:

$$\frac{dq}{dt} = \beta [C - C_{\text{ж}}(a)], \quad (6.40)$$

где β — константа скорости осаждения (растворения). Начальные и граничные условия задачи запишем в виде:

$$C(0, t) = C_0, \quad C(x, 0) = q(x, 0) = 0. \quad (6.41)$$

Растворимость осажденного Me зависит от концентрации a кислоты, в общем случае:

$$C_{\text{ж}} = \gamma a^n; \quad \gamma = \text{const}, \quad (6.42)$$

причем обычно $n = 1, 2, 3$. Действительно, если гидролиз соли трехвалентного Me протекает по схеме $MeAn_3 + H_2O = MeOHAn_2 \downarrow + HAn$, то в соответствии с законом действующих масс

$$\frac{[HAn]^2}{[MeAn_3]} = \frac{a}{C_{\text{ж}}} = K_p \quad \text{и} \quad n = 1,$$

где K_p — константа равновесия реакции гидролиза. При гидролизе по схеме $MeAn_3 + 3H_2O = Me(OH)_3 + 3HAn$ имеем $K_p = a^3/C_{\text{ж}}$, $n = 3$ и т.д.

Распределение концентрации кислоты $a(x, t)$ в системе находят на основе рассмотренных выше уравнений динамики гетерогенных химических процессов.

Целесообразно рассмотреть случаи, когда исходный раствор Me является насыщенным и ненасыщенным.

Случай 1. Пусть исходный раствор насыщен — $C = C_{\text{H}}(a_0)$, причем a_0 — концентрация кислоты в источнике (при $x = 0$). В этом случае задача описывается уравнениями (6.1), (6.40), (6.42) при условиях (6.41). Если функция $a(x, t)$ известна, то нахождение выражений для $C(x, t)$ и $q(x, t)$ не представляет принципиальных трудностей. Действительно, подставив (6.40) и (6.42) в (6.1), получим линейное дифференциальное уравнение относительно $C(x, t)$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \beta C = \beta \gamma a^n. \quad (6.43)$$

Рассмотрим идеализированный случай, когда скорость взаимодействия кислоты с твердой фазой достаточно велика и формируется обрывистый фронт кислоты

$$a = \begin{cases} a_0, & (x \leq v t); \\ a, & (x > v t), \end{cases} \quad (6.44)$$

перемещающийся по x со скоростью

$$v = \frac{u}{1 + \frac{m_0}{a_0 - a}}, \quad (6.45)$$

где m_0 — начальная концентрация выщелачиваемого компонента твердой фазы (в граммах на 1 см³ пористой среды); a — начальная концентрация кислоты в поровом растворе (равновесном с твердой фазой).

Учтя (6.42) и (6.44), получим следующую зависимость растворимости Me от x :

$$C_{\text{H}}(x, t) = \begin{cases} \gamma a_0^n = C_{\text{H}}, & (x \leq v t); \\ \gamma \bar{a}^n = C_{\text{H}}^0, & (x > v t), \end{cases} \quad (6.46)$$

где C_{H}^0 и C_{H} — растворимость Me в чистом растворителе и в растворе кислоты концентрации a_0 .

Поскольку $C \leq C_{\text{H}}$, из (6.40) и (6.46) следует, что при $x \leq v t$ $\partial q / \partial t \leq 0$. Неравенство $\partial q / \partial t < 0$ не имеет физического смысла, так как исходный раствор насыщён, и не может растворять осажденный Me . Следовательно, в рассматриваемом случае вместо (6.1), (6.40) имеем следующие уравнения:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial t} = 0, \quad (0 \leq x \leq v t); \quad (6.47)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta (C - C_h^0), \quad (v t \leq x \leq ut). \quad (6.48)$$

Решив первое уравнение (6.47) с учетом (6.41), получим:

$$C(x, t) = C_0, \quad (0 \leq x \leq vt). \quad (6.49)$$

В данном случае процесс описывается уравнениями (6.48) при начальных условиях (6.41) и условии на движущейся границе кристаллизации $x = vt$:

$$C = C_0. \quad (6.50)$$

Очевидно, что задача свелась к рассмотренной выше (см. гл. 5) задаче о кристаллизации вещества на подвижном температурном барьере из насыщенного раствора. Это вполне закономерно, поскольку физическая сущность процесса в том и другом случаях одинакова.

Случай 2. Исследуем систему уравнений (6.1), (6.40), (6.42) для общего случая, когда раствор на входе в систему не насыщен $-C_0 < C_h(a_0)$ (но естественно, $C_0 > C_h(\bar{a})$, иначе Me не осаждается). Тогда уравнение (6.50) уже не выполняется при любых $x \geq 0$, так как при $x = 0$ получился бы физически абсурдный результат:

$$\frac{\partial q(0, t)}{\partial t} = \beta [C_0 - C_h(a_0)] < 0; \quad q(0, 0) = 0.$$

Поэтому должна существовать некоторая зона $0 \leq x \leq l(t)$, в которой осажденный металл уже растворился в потоке исходно ненасыщенного раствора и $q = 0$.

Система дифференциальных уравнений (6.1), (6.40) описывает процесс лишь в области $l(t) \leq x \leq ut$, а при $0 \leq x \leq l(t)$ имеем:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (6.51)$$

Решив (6.51), с учетом граничного условия из (6.41), получим:

$$C(x, t) = C_0; \quad q(x, t) = 0. \quad (6.52)$$

На подвижной границе $x = l(t)$ должны выполняться условия:

$$C[l(t), t] = C_0; \quad q[l(t), t] = 0. \quad (6.53)$$

Координата $l(t)$ подвижной границы зоны полного растворения Me находится по уравнению, следующему из второго соотношения (6.53):

$$\frac{dl}{dt} = -\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_{x=l(t)} / \left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)_{x=l(t)}. \quad (6.54)$$

Задача описывается уравнениями (6.1), (6.40), (6.54) с условиями (6.53) на подвижной границе и начальными условиями из (6.41). Для нахождения аналитического решения задачи рассмотрим два предельных случая: 1) $k \gg \beta$; 2) $k \ll \beta$. Если $k \gg \beta$ (первый случай), то можно

приближенно положить $k = \infty$. В результате получим обрывной фронт кислоты (6.44). Поскольку из физических соображений $C_{\text{H}}^0 \leq C \leq C_{\text{H}}$, при $x > vt \frac{dq}{dt} > 0$, а при $x < vt \frac{dq}{dt} < 0$. На подвижной границе $x = vt$ происходит смена осаждения на растворение, а именно: при $x > vt$ гидролизуется и осаждается, тогда как при $x < vt$ ранее осажденный металл вновь растворяется в потоке исходного кислого раствора. Подвижная граница $x = vt$ есть щелочной барьер [5].

Уравнение кинетики (6.40) с учетом (6.44) запишется в виде:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \beta(C - C_{\text{H}}^0), (t < \frac{x}{v}) & \text{(осаждение);} \\ -\beta(C_{\text{H}} - C), (t > \frac{x}{v}) & \text{(растворение).} \end{cases} \quad (6.55)$$

Характерная особенность уравнения кинетики (6.55) состоит в том, что в него фактически не входят специфические характеристики щелочного барьера. Оно приблизительно характеризует скорость минералообразования вне зависимости от типа барьера, а система уравнений (6.1), (6.55) приближенно описывает динамику минералообразования на любом подвижном физико-химическом барьере.

Интегрируя (6.55) в пределах от x/u , $q = 0$, до t, q , найдем:

$$q = \beta C_{\text{H}}^0 \left(\frac{x}{v} - \frac{x}{u} \right) - \beta C_{\text{H}} \left(t - \frac{x}{v} \right) + \beta \int_{x/u}^t C dt. \quad (6.56)$$

Дифференцируя полученное выражение по t , с учетом (6.1), (6.41), (6.53) получим:

$$\frac{\partial q}{\partial x} /_{x=t(t)} = -\beta C_{\text{H}}^0 \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{u} \right) + \frac{\beta C_{\text{H}}}{v} - \frac{\beta C_0}{u}. \quad (6.57)$$

Из (6.55) с учетом (6.53) имеем:

$$\frac{\partial q}{\partial t} /_{x=t(t)} = -\beta(C_{\text{H}} - C_0). \quad (6.58)$$

Подставив (6.57) и (6.58) в (6.54), найдем:

$$\frac{dI}{dt} = w = \frac{uv(C_{\text{H}} - C_0)}{u(C_{\text{H}} - C_{\text{H}}^0) + v(C_0 - C_{\text{H}}^0)}, \quad (6.59)$$

что совпадает с выражением (5.68), полученным в задаче динамики кристаллизации при принятом заранее допущении $w = \text{const}$.

В рассматриваемом варианте задача аналогична задаче о кристаллизации вещества на подвижном температурном барьере из ненасыщенного раствора; при этом распределение концентраций Me в жидком и твердом состоянии совпадает с найденным в гл. 5.

Если $\beta \gg K$ (второй случай), то можно положить $\beta = \infty$. При этом величина $\frac{dq}{dt}$ из (6.40) будет конечной, если $C = C_{\text{H}}(a)$. В этом случае распределение концентрации растворенного Me в системе характери-

зуется уравнением (6.42). Концентрация кислоты в системе находится из обычного уравнения

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} + K(a - \bar{a}) = 0 \quad (6.60)$$

при условиях:

$$a(0, t) = a_0, \quad a(x, 0) = \bar{a}. \quad (6.61)$$

Решение уравнения (6.60) при условиях (6.61) для стационарной стадии имеет вид:

$$a = \begin{cases} a_0, & (x \leq v t); \\ \bar{a} + (a_0 - \bar{a}) e^{-\frac{k(x-v t)}{u-v}}, & (v t \leq x \leq u t), \end{cases} \quad (6.62)$$

где v — скорость движения стационарного фронта кислоты, определяемая уравнением (6.45).

На основе (6.42), (6.62) в частном случае $n = 1$ имеем следующее выражение для концентрации растворенного Me :

$$C = C_H(x, t) = \begin{cases} C_H; & (w t < x \leq v t); \\ C_H^0 + (C_H - C_H^0) e^{-\frac{k(x-v t)}{u-v}}, & (v t \leq x < u t). \end{cases} \quad (6.63)$$

Подставив (6.63) в (6.1) и проинтегрировав в пределах от $t = x/u$, $q = 0$ до t, q , получим:

$$q = (C_H - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left\{ e^{-\frac{k(x-v t)}{u-v}} - e^{-\frac{k x}{u}} \right\}. \quad (6.64)$$

При $x < v t$ осаждения Me не происходит, поскольку $C = C_H$. Поэтому распределение концентрации q при $w t \leq x \leq v t$ находится из (6.64) при подстановке $t = x/v$:

$$q = (C_H - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - e^{-\frac{k x}{u}} \right]. \quad (6.65)$$

Концентрация отложенного Me на барьере ($x = v t$) асимптотически стремится к тому же предельному значению $q_{\max} = (C_H - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right)$, что и в случае $k \gg \beta$. Величина q_{\max} прямо пропорциональна изменению концентрации насыщения $(C_H - C_H^0)$ раствора в зоне подвижного барьера и зависит от соотношения скоростей движения раствора u и геохимического барьера v .

Поскольку теоретически положено $\beta = \infty$, фронт растворения Me , движущийся по направлению x со скоростью v , имеет резкий характер, т.е. при $0 \leq x \leq w t$ имеем $q = 0, C = C_0$. В действительности фронт ра-

ворения развит за счет того, что действительная скорость растворения отложенного *Me* конечна.

Все другие варианты осаждения *Me* на подвижном щелочном барьере относятся к промежуточным между $\beta \ll k$ и $\beta \gg k$ случаям. В общем случае константы скоростей растворения и осаждения могут быть неодинаковыми, что приведет к разному размыванию фронтов растворения и осаждения *Me*.

Классификация фильтрационных геохимических барьеров

Концепция геохимических барьеров, наиболее последовательно введенная А.И. Перельманом, позволяет единообразно рассматривать процессы концентрирования вещества, происходящего при различных физико-химических, геохимических и геотехнологических процессах. Геохимические барьеры имеют разную природу, их классификация приведена в работе [16]. Позднее нами было введено понятие о подвижных и неподвижных барьерах.

Подвижный геохимический барьер соответствует случаю, когда пространственные координаты резкого уменьшения интенсивности миграции химических элементов меняются во времени. Подвижность химических элементов уменьшается в области, где имеются существенные градиенты термодинамических параметров (температуры, кислотности, окислительно-восстановительного потенциала и т.д.). Например, температурный геохимический барьер есть не что иное, как область, где температура T горных пород резко уменьшается (т.е. $\text{grad } T \neq 0$). Вследствие этого компоненты раствора, растворимость которых падает с уменьшением температуры, осаждаются. Подвижный температурный геохимический барьер (см. гл. 5) соответствует случаю, когда в горных породах имеется подвижный градиент температуры (т.е. $\text{grad } T = f$) (x_j, t) $[x_j (j = 1, 2, 3)$ – пространственная координата, t – время].

В фильтрующемся потоке растворов могут проявиться также различные типы барьеров: температурный, щелочной, восстановительный и т.д. Концепция подвижных геохимических барьеров может быть распространена и на случай, когда в потоке протекают гетерогенные химические реакции между раствором и горной породой. В этом случае вещество раствора переходит в горную породу, концентрируясь в ней. Здесь геохимическими барьерами являются подвижные фронты реакционного взаимодействия раствора с горной породой.

На основе проведенного выше количественного рассмотрения динамики минералообразования из фильтрующихся растворов могут быть выделены три рода геохимических барьеров в зависимости от характера концентрирования вещества на них (рис. 10) [5]. На фильтрационном барьере первого рода имеет место концентрирование вещества *A* раствора в горной породе благодаря стехиометрическому протеканию обменной реакции:

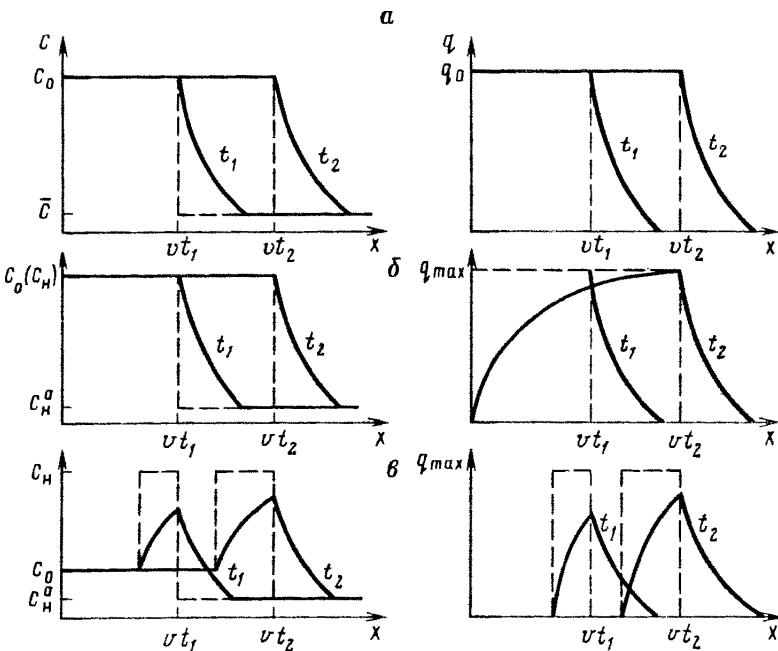


Рис. 10. Схематическое распределение концентрации вещества A в жидком C и твердом q состояниях по направлению фильтрации (x) раствора для двух моментов времени (t_1, t_2) при наличии подвижных геохимических барьеров первого (а), второго (б) и третьего (в) рода.

Зоны C_0 , C_H^0 , C_H – соответственно действительная концентрация вещества A , концентрация его насыщения в фильтрационном растворе и начальная его концентрация в поровом растворе (при $x > 0$); v – скорость движения геохимического барьера. Пунктиром показано распределение концентраций для случая, когда скорости гетерогенных реакций бесконечно велики



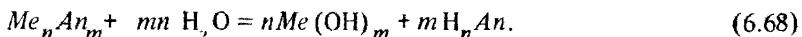
При этом концентрация минерала AR – продукта замещения равна концентрации замещаемого минерала BR (уравнения (6.14) и др.). На фильтрационном барьеце второго рода также происходит концентрирование вещества в породе. Однако увеличение концентрации в породе зависит от соотношения скоростей фильтрации и движения геохимического барьера (уравнение (6.37) и др.). В частности, реакция (6.66) протекает на геохимическом барьере второго рода, если ее лимитирующей стадией является кристаллизация конечной фазы AR . В этом случае реакция протекает нестехиометрически, так как часть исходной фазы BR успевает раствориться и выносится потоком раствора. Если же лимитирующая стадия – растворение исходного минерала BR , то реакция (6.66) протекает на геохимическом барьере первого рода. Наконец, на геохимическом барьере третьего рода имеет место концент-

рирование вещества раствора как в твердом, так и жидким состояниях.

Обменная реакция типа (6.66) протекает на геохимическом барьере третьего рода, когда в потоке меняются термодинамические параметры (pH, Eh и др.), влияющие на устойчивость соединений вещества Me в растворе. В частности, если в результате взаимодействия раствора с породой уменьшается кислотность, то минералообразование протекает по следующей схеме. Исходный кислый раствор, содержащий соль Me_nAn_m (обычно $n = 1, 2, 3$; $m = 2, 3$), вступает во взаимодействие с горной породой:



где H_nAn — кислота. На фронте реакций (6.67) кислотность раствора падает и происходит гидролиз соли Me_nAn_m с образованием соответствующего основания или основной соли, выпадающих в осадок. Например:



Исходный раствор соли ненасыщенный¹. Поэтому осадок, образующийся на фронте кислотного выщелачивания (щелочном барьеере), растворяется при поступлении исходного раствора (реакция (6.68) протекает в обратном направлении). В результате многократно повторяющихся на подвижном барьере процессов осаждения — растворения происходит концентрирование Me в растворе и породе, в результате чего концентрация Me асимптотически стремится к следующим значениям (см. рис. 8):

$$C_{\text{max}} = C_n, \quad q_{\text{max}} = (C_n - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right), \quad (6.69)$$

где C_n — концентрация насыщения Me_nAn_m при pH исходного раствора.

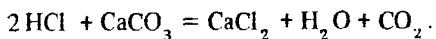
Одна и та же гетерогенная реакция (6.66) в зависимости от лимитирующих кинетических стадий может протекать на геохимическом барьере как первого, так второго и третьего родов. Это следует, в частности, из экспериментальных данных Е.В. Добровольского и В.И. Лялько [8] по кинетике реакции замещения кальцита флюоритом, из которых можно заключить, что в зависимости от параметров опыта (pH, концентрации иона фтора) образование флюорита будет происходить на геохимическом барьере первого либо второго рода. На геохимических барьерах третьего рода протекают многие природные процессы метасоматического минерало- и рудообразования [5].

Экспериментальные исследования динамики минералообразования подтверждают теоретические представления о существовании охарактеризованных выше фильтрационных геохимических барьеров. Методика экспериментального изучения динамики минералообразования основана

¹ В случае насыщенного раствора реакция (6.68) протекает на фильтрационном барьере второго рода.

на исследовании распределения минералов – участников гетерогенных реакций по длине фильтрационных колонок для опытов разной длительности и выходных кривых колонок. Таким образом, распределение реагирующих веществ изучается в зависимости от пространственной координаты (по длине колонки) и для разных моментов времени.

Автором совместно с А.А. Гариянцем изучалось отложение атакамита (основной соли меди) на подвижном щелочном барьере. В колонку, заполненную однородной смесью кальцита с нейтральным носителем (CaCO_3 2 % и кварцевый песок 98 %), с постоянной скоростью подавался кислый раствор хлористой меди. Кислота взаимодействует с кальцитом по реакции



На фронте взаимодействия pH раствора возрастает и происходит гидролиз медной соли с образованием окрашенного осадка основной соли меди по реакции:

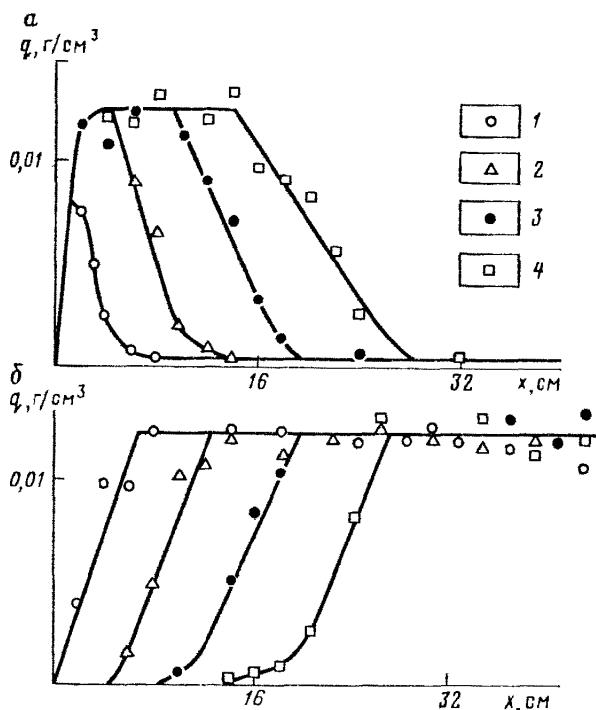
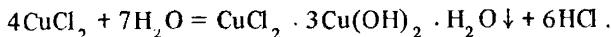


Рис. 11. Распределение концентрации меди (a) и кальция (б) в твердом состоянии по длине фильтрационной колонки для опытов разной длительности (скорость фильтрации 90 мл/сут, размер зерен CaCO_3 0,2–0,4 мм):
1 – 10 сут; 2 – 30 сут; 3 – 50 сут; 4 – 70 сут

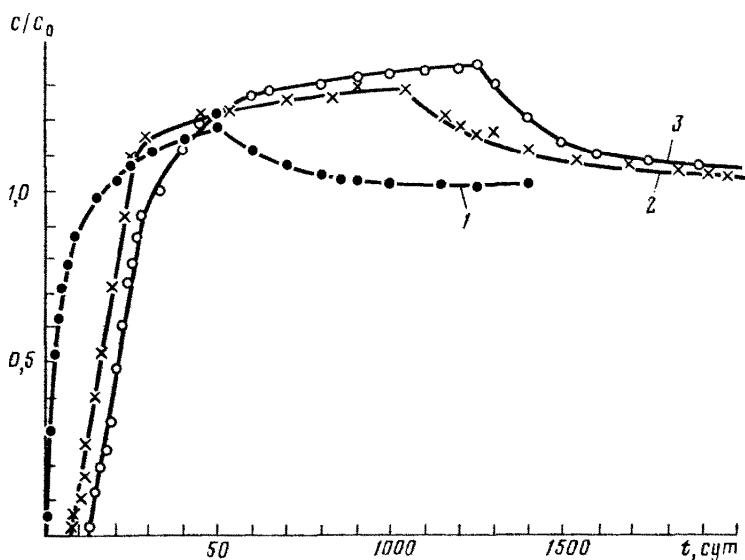


Рис. 12. Выходные кривые колонок длиной 48 (1), 80 (2) и 100 (3) см по меди (C_0 0,18 н, рН 1,3; C_0 и C – соответственно концентрация раствора на входе и выходе колонки; скорость фильтрации 70 мл/сут, размер зерен CaCO_3 1–3 мм)

При этом фронт реакционного растворения кальцита играет роль подвижного щелочного барьера, на котором осаждается медь.

Были проведены две серии опытов. В одной – при заданной концентрации меди 0,005 н, в растворе создавалась минимально возможная кислотность (рН 5,3), при которой медь еще не гидролизовалась, т.е. исходный раствор был насыщенным по меди. На рис. 11, где показано распределение твердых фаз по длине колонки для опытов разной длительности, видно отсутствие переосаждения меди: ее тыловой фронт стационарен. Это вполне естественно, так как исходный раствор насыщен по меди. Из сопоставления рис. 10 и 11 видно, что в данном случае осаждение меди происходит на геохимическом барьере второго рода.

В другой серии опытов исходный раствор медной соли был существенно недонасыщенным (C_0 0,18 н., рН 1,3). Образующийся осадок медной соли затем растворялся в потоке исходно ненасыщенного раствора. В результате последовательно протекающих в потоке процессов осаждения – растворения – переосаждения осадок перемещался по колонке вплоть до полного его вымывания из нее, а на подвижном барьере наблюдалось концентрирование меди в жидком и твердом состояниях. На рис. 12 показаны выходные кривые колонок разной длины по меди. Видно, что концентрация раствора на выходе превышает (в определенной области) концентрацию на входе, что свидетельствует о концентрировании меди на подвижном барьере. Эффект концентрирования тем больше, чем длиннее колонка и, следовательно, чем больший путь прош-

ла по ней зона осадка. Из сопоставления рис. 10 и 12 видно, что в данном случае осаждение меди протекает на геохимическом барьеере третьего рода. Существование геохимического барьера третьего рода было установлено также при изучении динамики выщелачивания урана из руды разными растворителями (см. гл. 7).

Глава 7. ДИНАМИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА ПОДВИЖНОМ ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ

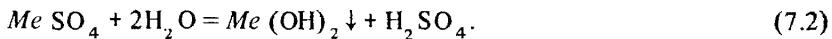
Динамика фильтрационного выщелачивания

К настоящему времени разработан ряд теоретических моделей выщелачивания, в которых исследуются процессы массопереноса при выщелачивании. Однако существующие теории не отражают характерных особенностей процесса выщелачивания в случае, когда он происходит на подвижном геохимическом барьеере.

Действительно, рассмотрим для примера кислотное выщелачивание окисленных руд MeO , протекающее по реакции



Нагнетаемая в рудную зону (по координате x) кислота расходуется не только и не столько на выщелачивание металла, сколько на реакции с породообразующими минералами. В результате концентрационный фронт кислоты перемещается по x значительно медленнее, чем если бы происходило лишь выщелачивание металла. Концентрационный фронт растворенного металла ($MeSO_4$) стремится обогнать фронт кислоты. Однако этого обычно не происходит, поскольку с увеличением pH (уменьшением кислотности) на концентрационном фронте кислоты наблюдается гидролиз в растворе и отложение из него металла, например по реакции



Концентрационный фронт кислоты играет роль подвижного щелочного барьера, на котором отлагается ранее выщелоченное вещество. При дальнейшем наступлении барьера переотложенное вещество вновь растворяется в потоке исходного кислого раствора (реакция (7.2) протекает в обратном направлении). В результате многократно повторяющихся в потоке процессов выщелачивания — отложения — растворения — переотложения концентрация растворенного металла ($MeSO_4$) на подвижном барьере растет со временем, стремясь к концентрации насыщения. Явление переотложения выщелоченного вещества учитывается в разработанной нами теоретической модели выщелачивания на подвижном геохимическом барьеере.

Рассмотрим одномерный случай, соответствующий постановке лабораторного эксперимента по кислотному выщелачиванию, а при достаточной мощности зоны фильтрации – и реальной картине подземного выщелачивания. Пусть раствор кислоты исходной концентрации a_0 ($a_0 = \text{const}$) фильтруется по направлению оси x с постоянной скоростью v . В области $x > 0$ раствор вступает во взаимодействие с горной породой, выщелачивая металл и переотлагая его. Исходное содержание металла в породе постоянно и равно q_0 .

Требуется определить распределение по x концентрации Me в твердом (q) и жидком (C) состояниях (в граммах на 1 см^3 породы) в любой момент времени t , используя дифференциальные уравнения баланса массы Me и кинетики его выщелачивания (переотложения) с учетом, что реакция выщелачивания – обратимая I порядка:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \quad (7.3)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta [C - C_h(a)], \quad (7.4)$$

где β – константа скорости реакции выщелачивания. Растворимость $C_h(a)$ рудного минерала зависит от концентрации $a = a(x, t)$ кислоты, в общем случае:

$$C_h = aa^n, \quad a = \text{const}, \quad (7.5)$$

причем обычно $n = 1, 2, 3$ (в зависимости от валентности Me).

Распределение концентрации кислоты в системе находится на основе обычных уравнений динамики гетерогенных химических реакций (пологаем, что кислота в основном расходуется на реакцию с одним из породообразующих минералов A):

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} + \gamma(a - \bar{a}) = 0; \quad (7.6)$$

$$a(0, t) = a_0, \quad a(x, 0) = \bar{a}, \quad (7.7)$$

где γ – константа скорости реакции с минералом A ; \bar{a} – концентрация кислоты в равновесии с A . Начальные и граничные условия задачи имеют вид:

$$C(0, t) = 0, \quad C(x, 0) = C_h^0, \quad q(x, 0) = q_0, \quad (7.8)$$

где C_h^0 , q_0 – соответственно начальная концентрация Me в поровом растворе и породе.

Для нахождения аналитического решения задачи рассмотрим, как и ранее (см. гл. 6), два предельных случая: 1) $\gamma \gg \beta$, 2) $\gamma \ll \beta$. Если $\gamma \gg \beta$ (первый случай), то можно приближенно положить $\gamma = \infty$. Решение уравнения (7.1) при условиях (7.7) для этого случая имеет вид:

$$a = \begin{cases} a_0, (x \leq v t); \\ \bar{a}, (x > v t), \end{cases} \quad (7.9)$$

где v — скорость движения обрывного концентрационного фронта кислоты, равная

$$v = \frac{u}{1 + \frac{m}{a_0} - \frac{\bar{a}}{a}}, \quad (7.10)$$

здесь m_0 — количество кислоты, необходимое для выщелачивания минерала A , содержащегося в 1 см^3 породы.

С учетом (7.5) и (7.9) уравнение (7.4) запишется в виде:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \beta(C - C_H^0), (t < \frac{u}{v}) \text{ (осаждение);} \\ -\beta(C_H - C), (t > \frac{x}{v}), \text{ (растворение),} \end{cases} \quad (7.11)$$

где $C_H^0 = a\bar{a}^n$ и $C_H = aa_0^n$ — растворимость рудного минерала в чистом растворителе (поровом растворе) и растворе кислоты концентрации a_0 .

Благодаря выщелачиванию Me в системе образуется безрудная зона $0 \leq x \leq l(t)$, в которой $C = 0$, $q = 0$. Полагая асимптотически ($t \rightarrow \infty$) $l(t) = wt$ ($w = \text{const}$ $w < v$), имеем следующие условия на движущейся границе $l(t) = wt$:

$$C(w, t) = 0, q(wt, t) = 0. \quad (7.12)$$

Концентрация в растворе при $wt \leq x \leq vt$ определяется путем подстановки в (7.3) вместо $\partial q / \partial t$ его значения из (7.11) и интегрирования при условии (7.12):

$$C = C_H \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\beta(x - wt)}{u - w} \right] \right\}. \quad (7.13)$$

Подставив (7.13) в (7.11) и интегрируя при условии (7.12), получим:

$$q = C_H \left(\frac{u}{w} - 1 \right) \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\beta(x - wt)}{u - w} \right] \right\}. \quad (7.14)$$

Найдем концентрацию раствора $C(x, t)$ в области осаждения $vt \leq x \leq ut$. Заменив в (7.3) и (7.11) независимые переменные $t_1 = t - x/u$, $x_1 = x$, получим:

$$u \frac{\partial C}{\partial x_1} + \beta(C - C_H^0) = 0, \quad (7.15)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} = \beta(C - C_H^0). \quad (7.16)$$

Интегрируем (7.15):

$$C = C_H^0 + B(t_1) \exp(-\beta x_1/u), \quad (7.17)$$

где $B(t_1)$ — постоянная интегрирования.

В соответствии с (7.13) на барьере при $x_1 = uvt/(u-v)$ концентрация равна:

$$C(x_1, t_1) = C_h [1 - \exp(-\beta \nu t_1)], \quad (7.18)$$

$$\text{где } \nu = \frac{u(v-w)}{(u-v)(u-w)}.$$

Определив постоянные интегрирования подстановкой (7.17) в (7.18), найдем:

$$C = C_h^0 + \left\{ (C_h - C_h^0) - C_h \exp[-\beta \nu (t - \frac{x}{u})] \right\} \exp\left[-\frac{\beta(x - vt)}{u - v}\right]. \quad (7.19)$$

Подставив выражение (7.19) в уравнение (7.16) и проинтегрировав в пределах от $q = q_0$, $t_1 = 0$ до q , t_1 , получим при переходе к координатам x и t распределение концентрации компонента в твердом состоянии:

$$q = q_0 + \left\{ (C_h - C_h^0) \left(\frac{u}{w} - 1 \right) - C_h \left(\frac{u}{w} - 1 \right) \exp[-\beta \nu (t - \frac{x}{u})] \right\} \exp\left[-\frac{\beta(x - vt)}{u - v}\right] - [(C_h - C_h^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) - C_h \left(\frac{u}{w} - 1 \right)] \exp\left(-\frac{\beta x}{u}\right). \quad (7.20)$$

При $x > vt$, куда раствор не дошел, $C = C_h^0$, $q = q_0$. Для нахождения скорости w распространения по x зоны полного выщелачивания используем интегральное (за время t) условие баланса вещества в системе:

$$uq_0 t = \int_w^u (q + C) dx. \quad (7.21)$$

Путем подстановки в (7.21) соответствующих значений q и C из (7.13), (7.14), (7.19), (7.20) легко показать, что при $v \ll u$, $C_h^0 \ll C_h$, $C_h^0 \ll q_0$, $t \gg u/\beta v$ (обычно выполняемые в условиях эксперимента) условие баланса (7.21) удовлетворяется, если¹

$$w = \frac{uv C_h}{u C_h + v q_0}. \quad (7.22)$$

Таким образом, асимптотически зона полного выщелачивания распространяется по x с постоянной скоростью (7.22). На рис. 13 схематически показано распределение C и q в системе для разного времени, вытекающее из полученного решения.

Если $\beta \gg \gamma$ (второй случай), то можно положить $\beta = \infty$. При этом величина $\partial q / \partial t$ из (7.4) будет конечной, если $C = C_h(a)$. В таком случае распределение концентраций растворенного Me в системе харак-

¹Строгий вывод уравнения (7.22) может быть проведен способом, рассмотренным для уравнения (6.59).

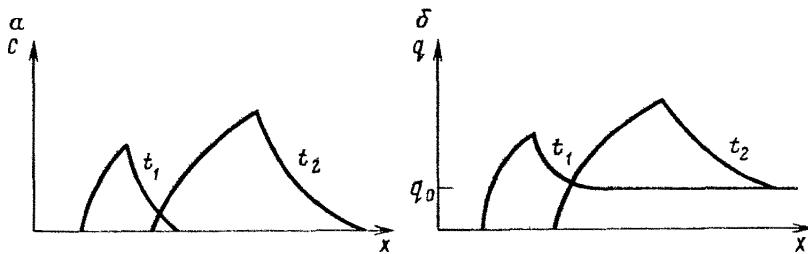


Рис. 13. Распределение по x концентраций компонента в растворе (а) и горной породе (б) при выщелачивании из подвижном геохимическом барьеере для разных моментов времени

теризуется уравнениями (7.5), (7.6) при условиях (7.7). Используя известное решение уравнения (7.6) при условиях (7.7), получим для частного случая ($n = 1$):

$$C = C_H(x, t) \begin{cases} C_H, (x \leq v t), \\ C_H^0 + (C_H - C_H^0) \exp \left[- \frac{\gamma(x - v t)}{u} \right], (x \geq v t), \end{cases} \quad (7.23)$$

где $C_H = a a_0$, $C_H^0 = a \bar{a}$ – растворимость рудного минерала в растворе кислоты (концентрация a_0) и в поровом растворе; v – скорость движения (по направлению оси x) стационарного концентрационного фронта кислоты, определяемая выражением (7.10).

Подставив (7.23) в (7.4) и проинтегрировав в пределах от $t = x/u$, $q = q_0$ до t, q , получим:

$$q = q_0 + (C_H - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left\{ \exp \left[- \frac{\gamma(x - v t)}{u - v} \right] - \exp \left(\frac{\gamma x}{u} \right) \right\}. \quad (7.24)$$

При $x < v t$ выщелачивания не происходит, поскольку $C = C_H$. Поэтому распределение концентрации q при $wt \leq x \leq v t$ находится из (7.24) при подстановке туда $t = x/v$:

$$q_{\max} = q_0 + (C_H - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\gamma x}{u} \right) \right]. \quad (7.25)$$

Концентрация переотложенного вещества на барьеере ($x = v t$) асимптотически стремится к тому же предельному значению, что и в случае $\gamma \gg \beta$:

$$q_{\max} = q_0 + (C_H - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right). \quad (7.26)$$

Величина q_{\max} прямо пропорциональна степени максимального пересыщения ($C_H - C_H^0$) раствора на барьеере и зависит от соотношения скоростей движения раствора u и геохимического барьера v .

Поскольку приближенно положено $\beta = \infty$, то фронт полного вы-

щелачивания, движущийся по направлению оси x со скоростью w , имеет резкий характер, т.е. при $0 \leq x \leq wt$, $C = q = 0$. В действительности, фронт выщелачивания размыт вследствие того, что реальная скорость выщелачивания конечна.

Все другие случаи выщелачивания относятся к промежуточным между $\gamma \gg \beta$ и $\gamma \ll \beta$.

В общем случае константы скоростей выщелачивания и отложения могут быть неодинаковыми, что приводит к некоторому усложнению полученных решений, но принципиально не влияет на найденные выше закономерности динамики выщелачивания.

Динамика диффузионного выщелачивания

При выщелачивании полезного компонента из трещиноватых или трещиновато-пористых горных пород и в ряде других случаев массоперенос осуществляется (частично или полностью) путем диффузии растворенных веществ (растворителя, рудного компонента и др.) в поровом пространстве горных пород.

Рассмотрим одномерную математическую модель кислотного выщелачивания на подвижном щелочном барьере при диффузионном масопереносе. Пусть в области $x > 0$ находится горная порода, содержащая полезный компонент Me концентрации q_0 и пусть в нее начинается с момента $t = 0$ диффузия кислоты. В источнике ($x = 0$) концентрация кислоты постоянна и равна a_0 . Требуется определить концентрацию Me в растворе C и в породе q как функцию линейной координаты x и времени t .

Предположим, что кислота реагирует с породообразующим минералом A по схеме:



где B — обозначение твердого продукта реакции (в частном случае он может отсутствовать).

На фронте протекания реакции pH раствора возрастает и происходит гидролиз выщелоченного Me с образованием гидроксида или основной соли, выпадающих в осадок, например:



Систему уравнений динамики выщелачивания запишем в виде [6] :

а) уравнения баланса массы Me

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad (7.29)$$

б) уравнения кинетики выщелачивания (переотложения) Me

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta [C - C_h(a)]; \quad (7.30)$$

в) уравнения равновесия, определяющего зависимость растворимос-

ти C_n рудного минерала от концентрации кислоты

$$C_n = \alpha a^n, \alpha = \text{const} \quad (7.31)$$

(обычно $n = 1, 2, 3$);

г) уравнения баланса массы кислоты (считаем, что кислота расходуется в основном на выщелачивание одного породообразующего минерала A)

$$\frac{\partial a}{\partial t} + w = D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}; \quad (7.32)$$

д) уравнения кинетики выщелачивания породообразующего минерала

$$w = - \frac{\partial m}{\partial t} = \begin{cases} ka, & (m \leq m_0) \\ 0, & (m > m_0), \end{cases} \quad (7.33)$$

где m и m_0 – соответственно текущая и исходная концентрации минерала A ; D_c , D_a – соответственно коэффициенты диффузии растворенного Me и кислоты; β , k – соответственно константы скорости реакции выщелачивания Me и A . Начальные и граничные условия имеют вид:

$$\begin{cases} C(x, 0) = C(\infty, t) = 0, C(0, t) = 0, q(x, 0) = q_0; \\ a(x, 0) = a(\infty, t) = 0, a(0, t) = a_0, m(x, 0) = m_0. \end{cases} \quad (7.34)$$

Аналитическое решение $a(x, t)$ находится в допущении квазистационарной диффузии: поскольку обычно $m_0 \gg a_0$, в (7.32) можно опустить член $\partial a / \partial t$. В зоне $0 \leq x \leq l(t)$ полного замещения A на B процесс приближенно характеризуется уравнением:

$$\frac{\partial^2 a'}{\partial x^2} = 0, [0 \leq x \leq l(t)] \quad (7.35)$$

при условиях:

$$a'(0, t) = a_0, a'[l(t), t] = a[l(t), t] = a_l. \quad (7.36)$$

Решение уравнения (7.35) при условиях (7.36) имеет вид:

$$a' = a_0 - \frac{a_0 - a_l}{l} x, [0 \leq x \leq l(t)]. \quad (7.37)$$

Граничное условие

$$x = l(t), m = 0 \quad (7.38)$$

для системы уравнений (7.32), (7.33) при $\partial a / \partial t \ll \partial m / \partial t$ соответствует полному выщелачиванию A на подвижной границе $l(t)$. Решение в этом случае запишем следующим образом:

$$m = m_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \sqrt{\frac{k}{D_a}} (x - l) \right] \right\}; \quad (7.39)$$

$$a = \frac{m}{\sqrt{k D_a}} \frac{d l}{d t} \exp \left[-\sqrt{\frac{k}{D_a}} (x - l) \right]. \quad (7.40)$$

Используя условие равенства потоков кислоты на подвижной границе $l(t)$

$$D_a \frac{\partial a(l, t)}{\partial x} = D_a' \frac{\partial a'(l, t)}{\partial x} \quad (7.41)$$

(D_a' – коэффициент диффузии кислоты при $0 \leq x \leq l(t)$, в общем случае отличный от D_a), найдем уравнение для $l(t)$:

$$\frac{l^2}{2 D_a'} + \frac{l}{\sqrt{k D_a}} = \frac{a_0 t}{m_0}. \quad (7.42)$$

При $l \ll D_a / \sqrt{k D_a}$ скорость v подвижной зоны полного выщелачивания A постоянна:

$$v = \frac{d l}{d t} = \frac{a_0 \sqrt{k D_a}}{m_0}. \quad (7.43)$$

Для нахождения аналитических выражений C и q допустим $\beta \gg k$, когда можно приближенно положить $\beta = \infty$. При этом $C = C_h$ и для частного случая $n = 1$ имеем:

$$C = C_h(x, t) = \frac{\gamma m_0}{\sqrt{k D_a}} \frac{d l}{d t} \exp \left[-\sqrt{\frac{k}{D_a}} (x - l) \right]. \quad (7.44)$$

Распределение концентрации Me в породе находим подстановкой (7.44) в (7.29) и интегрированием по t в пределах от $t = 0$, $q = 0$ до t , q (при допущении квазистационарности диффузии $\partial c / \partial t \ll \partial q / \partial t$):

$$q = q_0 + C_{h_0} \frac{m_0 D_c}{a_0 D_a} \left\{ \exp \left[-\sqrt{\frac{k}{D_a}} (x - l) \right] - \exp \left(-\sqrt{\frac{k}{D_a}} x \right) \right\}, \quad (7.45)$$

где $C_{h_0} = \gamma a_0$. Концентрация металла на барьере $x = l(t)$ асимптотически стремится к максимальному значению

$$q_{\max} = q_0 + C_{h_0} \frac{m_0 D_c}{a_0 D_a}. \quad (7.46)$$

При $l_p(t) \leq x \leq l(t)$ ($l_p(t)$ – координата зоны полного выщелачивания Me) выщелачивание Me не происходит, поскольку $C = C_h$; поэтому концентрация q находится из (7.45) при подстановке в него $t = x/v$:

$$q = q_0 + C_{h_0} \frac{m_0 D_c}{a_0 D_a} [1 - \exp \left(-\sqrt{\frac{k}{D_a}} x \right)]. \quad (7.47)$$

Поскольку положено $\beta = \infty$, то фронт выщелачивания Me имеет

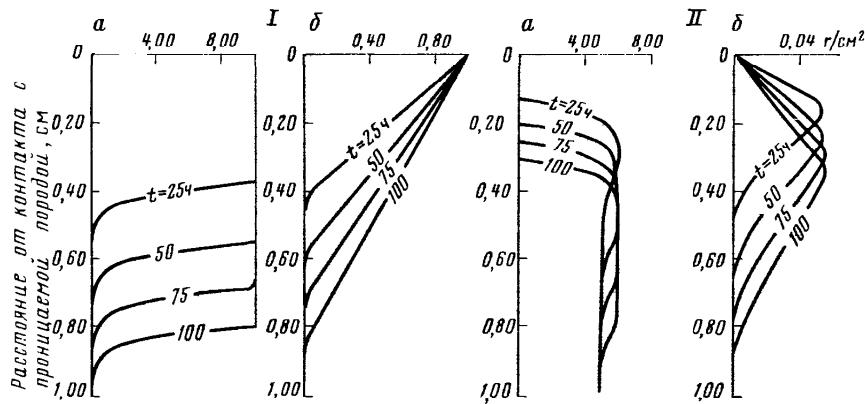


Рис. 14. Концентрационные кривые диффузионного выщелачивания на разные моменты времени (при $D_a = D_c = 10^{-5}$ см 2 /с, $k = \beta = 10^{-2}$ с $^{-1}$);
 I – концентрация реагента, II – Концентрация полезного компонента (a – в породе, b – в растворе)

резкий характер, т.е. при $0 \leq x \leq l_0(t)$ $q = 0$. Распределение концентрации $C(x, t)$ при $0 \leq x \leq l_0(t)$ в квазистационарном приближении является линейным. Выражение для $l_0(t)$ можно найти из интегрального условия баланса Me в системе, которое можно записать в виде:

$$q_0 l_0 = (q_{\max} - q_0 + C_H) (l - l_0) + \\ + \int_l^\infty (q - q_0 + C) dx + \int_0^l C dx. \quad (7.48)$$

При $q_0 \gg C_H$, $t \gg 1/\gamma$ из (7.48) получим:

$$l_0 = \frac{m_0 D_c C_H}{m_0 D_c C_H + a_0 D_a q_0} l(t). \quad (7.49)$$

Сопоставление полученного аналитического решения и результатов численной реализации модели на ЭВМ (рис. 14) показало, что аналитическое решение правильно отражает распределение компонентов в системе.

Физическое моделирование выщелачивания на подвижном геохимическом барьере

Описанная выше одномерная модель выщелачивания на подвижном геохимическом барьере показывает, что в горной породе в процессе выщелачивания формируются четыре характерные зоны, а не три, как при отсутствии подвижного геохимического барьера (случай, обычно обсуждаемый в литературе): 1) полного выщелачивания ($q = C = 0$); 2) неполного выщелачивания – растворения ($0 < q < q_{\max}$, $0 < C <$

$C_h < C_h^0, \frac{\partial C}{\partial x} > 0$; 3) осаждения выщелоченного рудного компонента ($q_0 < q < q_{\max}, C_h^0 < C < C_h, \frac{\partial C}{\partial x} < 0$); 4) неизмененной породы ($q = q_0, C = C_h^0$). Из теоретической модели следует ряд количественных закономерностей выщелачивания, в частности: 1) концентрация переотложенного *Me* стремится со временем к максимальному значению, зависящему от параметров процесса (7.26), (7.46); 2) скорость движения зоны полного выщелачивания постоянна при фильтрационном выщелачивании (при диффузионном – лишь в начале процесса).

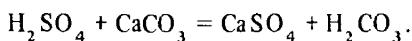
Для установления закономерностей выщелачивания, проверки следствий из теоретических моделей и получения кинетических констант было проведено экспериментальное исследование динамики выщелачивания урана из песчаной руды (рис. 15–18) при фильтрационном (эксперименты выполнены В.А. Грабовниковым и И.Ю. Росляковой) и диффузионном (эксперименты выполнены Л.Д. Ганшиной) массопереносе. Причем при фильтрационном выщелачивании изучали распределение концентраций урана в растворе и горной породе (а также кислотности раствора в случае сернокислотного выщелачивания) по длине реакционных колонок на разные моменты времени, а при диффузионном – распределение концентраций урана только в горной породе. Для этого фильтрационные колонки были снабжены равномерно расположеными по длине отводами, из которых (после остановки опыта) отбирали пробы раствора и анализировали на содержание урана и растворителя. Распределение урана в горной породе по длине колонки изучали путем отбора и анализа руды из колонки после окончания опыта.

В качестве растворителей урана использовали растворы серной кислоты (рН при фильтрационном выщелачивании 0,78, при диффузионном 1,8), бикарбоната аммония NH_4HCO_3 с окислителем – перманганатом калия KMnO_4 и бикарбоната аммония без окислителя. Перед началом опытов колонки с рудой заполняли дистиллированной водой. Величину Eh и концентрацию растворителя в опытах с раствором бикарбоната аммония определить не удается из-за малого объема (3–5 мл) анализируемых проб раствора.

Результаты экспериментов качественно соответствуют теоретической модели и показывают, что при наличии в фильтрационном потоке движущегося геохимического барьера происходит концентрирование урана в породе вследствие его выщелачивания и переотложения на подвижном барьере.

В результате наблюдается максимум содержания урана в горной породе (превышающий его исходное содержание), который растет со временем.

При фильтрации кислоты в колонке создается подвижный щелочного барьер в результате взаимодействия кислоты с породообразующими минералами, в основном с кальцитом



На фронте взаимодействия кислоты с породой, играющей роль щелочного барьера, протекает гидролиз в растворе и отложение из него урана

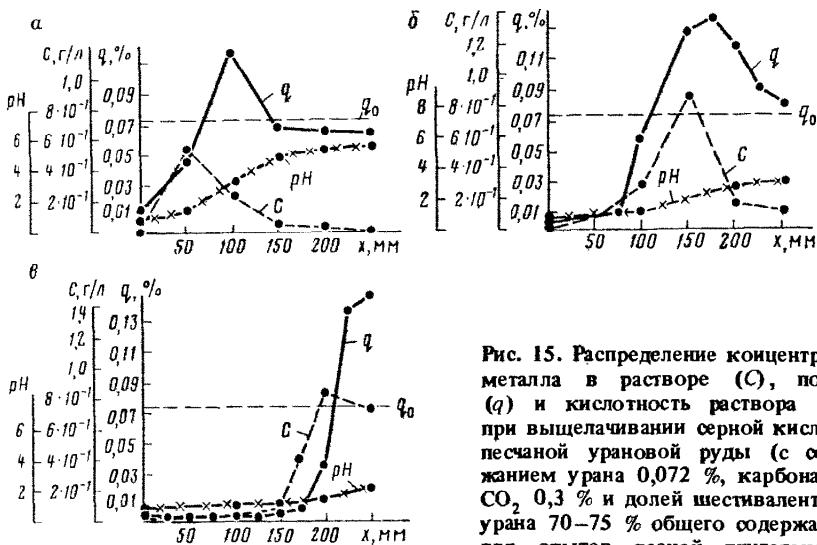


Рис. 15. Распределение концентраций металла в растворе (C), породе (q) и кислотность раствора (pH) при выщелачивании серной кислотой песчаной урановой руды (с содержанием урана 0,072 %, карбонатной CO_2 0,3 % и долей шестивалентного урана 70–75 % общего содержания) для опытов разной длительности: a – для $t_1 = 0,2\text{ T}$; b – для $t_2 = 0,4\text{ T}$; c – для $t_3 = 0,6\text{ T}$ (T – длительность полного выщелачивания руды из колонки длиной 260 мм и диаметром 32 мм)

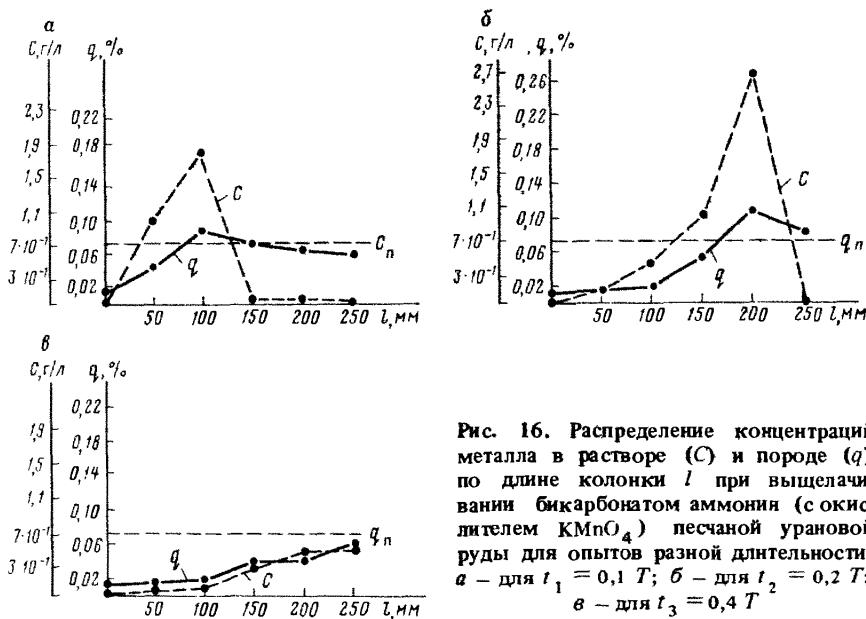


Рис. 16. Распределение концентраций металла в растворе (C) и породе (q) по длине колонки l при выщелачивании бикарбонатом аммония (с окислителем KMnO_4) песчаной урановой руды для опытов разной длительности: a – для $t_1 = 0,1\text{ T}$; b – для $t_2 = 0,2\text{ T}$; c – для $t_3 = 0,4\text{ T}$

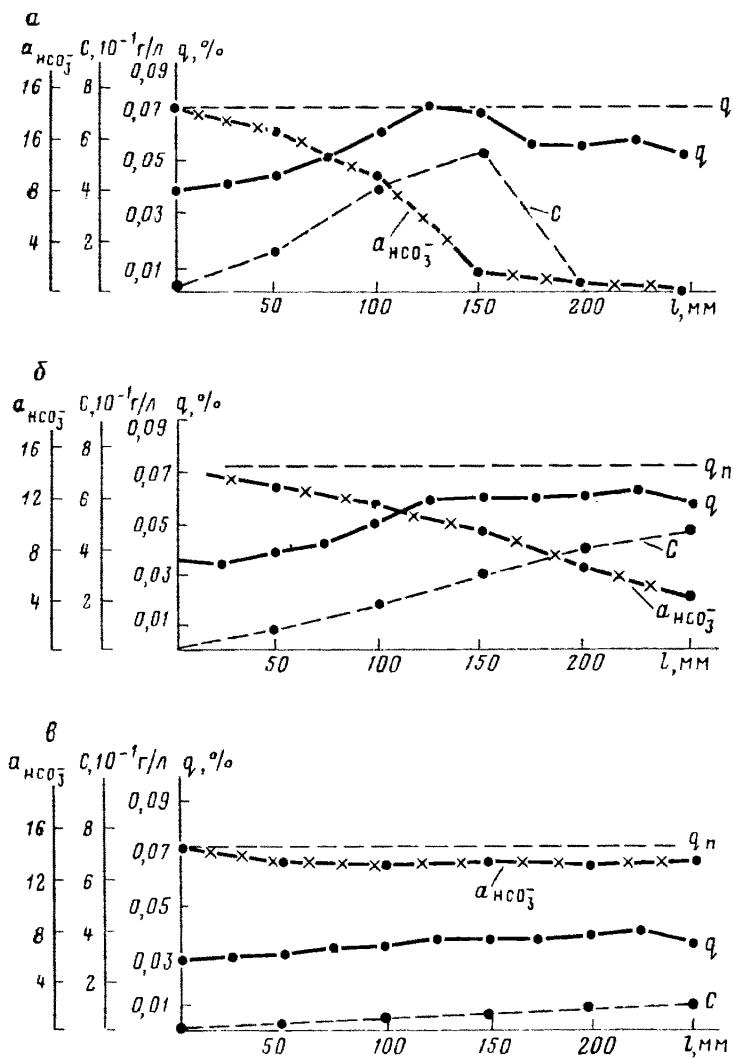
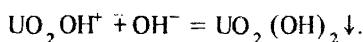
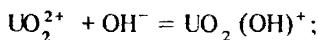


Рис. 17. Распределение концентрации металла в растворе C и породе (q) по длине колонки l при выщелачивании бикарбонатом аммония (без окислителя) песчаной урановой руды для опытов разной длительности:

a — для $t_1 = 0,06 T$; b — для $t_2 = 0,12 T$; c — для $t_3 = 0,5 T$

по схеме:



При фильтрации бикарбоната аммония с окислителем в колонке

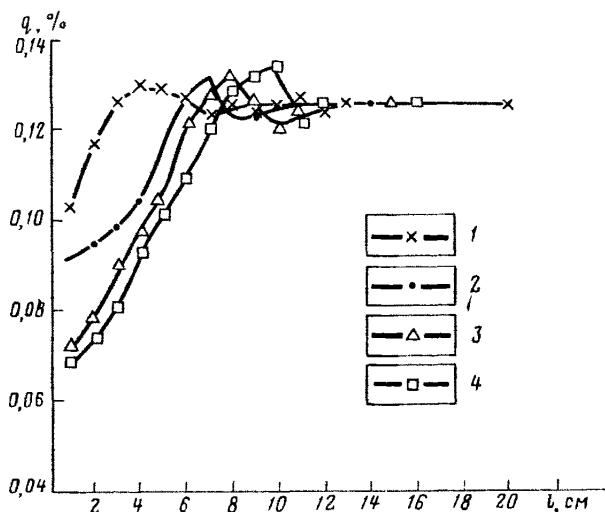
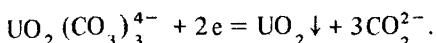


Рис. 18. Распределение концентрации металла в горной породе по длине колонки при диффузионном выщелачивании песчаной карбонатной руды серной кислотой: 1-4 – продолжительность процесса (1 – 1 сут; 2 – 3 сут; 3 – 5 сут; 4 – 7 сут)

создается подвижной восстановительный барьер вследствие взаимодействия раствора с восстановителями, содержащимися в руде. На барьере происходит восстановление растворенного 6-валентного урана (его доля 70–75 %) с образованием малорастворимых оксидов 4-валентного урана, выпадающих в осадок:



Если окислителя нет (см. рис. 17), то происходит прогрессивное развитие зоны выщелачивания без переотложения урана, что соответствует случаю, когда подвижный геохимический барьер отсутствует.

Максимум концентрации растворенного урана растет со временем, достигая при выщелачивании серной кислотой предельного значения через $0,5 T_1$, равного 195 мин, а при выщелачивании бикарбонатом аммония – через $0,15 T_2$, равного 37 мин (T_1 и T_2 – длительности полного выщелачивания растворителями H_2SO_4 и NH_4HCO_3 , соответственно равные 391 и 247 мин). При этом максимальные значения концентрации растворенного урана (1,37 г/л при выщелачивании H_2SO_4 и 2,62 г/л при выщелачивании NH_4CO_3) отвечают максимальной концентрации насыщения урана (1,44 и 2,58 г/л соответственно), определенной по выходным кривым колонок (см. рис. 16, 17).

Координата фильтрационного барьера $x_{i,v}$ в момент времени t_i ($i = 1, 2, \dots$, см. рис. 16, 17) близка к координате максимального содержания урана $x_{i,\max}$ (в растворе и горной породе). Построив зависи-

мость $x_{i \max}$ от t , находим скорость движения фильтрационных барьеров: в первом приближении она постоянна и равна для щелочного барьера $v_1 \approx 0,125$ см/мин и для восстановительного $v_2 \approx 0,41$ см/мин.

Формулу (7.26) перепишем в виде:

$$(1 - \kappa) \Delta q' = \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \kappa C'_H, \quad (\Delta q' = q'_{\max} - q'_0),$$

где κ — пористость руды, концентрации q' , C'_H выражаются в граммах на 1 см³ объема породы и раствора соответственно; при этом положено $C'_H \gg C^0_H$. Между $\Delta q'$ и массовой долей $\Delta q''$, выраженной в процентах, существует зависимость $\Delta q'' = \Delta q'/\rho \cdot 100$ (где ρ — плотность руды), откуда:

$$\Delta q'' = \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \frac{\kappa}{1 - \kappa} \frac{C'_H}{\rho} \cdot 100. \quad (7.50)$$

Подставив значения параметров опытов ($\kappa = 0,25$; $\rho = 1,6$ г/см³; $u = 0,56$ см/мин; $v_1 = 0,125$ см/мин; $v_2 = 0,41$ см/мин; $q'_0 = 0,072\%$), по формуле (7.50) получим величины максимальной концентрации урана в породе в области щелочного и восстановительного барьера: $q'_{\max_1} = 0,17\%$ и $q'_{\max_2} = 0,9\%$.

Расчетные величины q'_{\max} близки к наблюдаемым — 0,15% при кислотном выщелачивании и 0,11% при карбонатном.

Путем сопоставления наблюдаемых в опытах выходных кривых выщелачивания (определяющих зависимость концентрации рудного компонента на выходе колонки от времени) с теоретическими уравнениями были установлены кинетические константы выщелачивания (10^{-5} с⁻¹ [7]) и отложения (10^{-3} с⁻¹). Эксперименты [7] подтвердили и ряд других следствий, вытекающих из математической модели выщелачивания: линейную зависимость скорости движения фронта полного выщелачивания от скорости фильтрации (формула (7.22)), зависимость параметров выходных кривых выщелачивания от концентрации растворителя, экспоненциальную зависимость концентрации рудного компонента в растворе от длины пути фильтрации (формула (7.13)) при $t = x/v$.

При изучении динамики диффузионного выщелачивания стеклянные трубы, заполненные песчаной карбонатной рудой (с содержанием $\text{CaCO}_3 \approx 12\%$) и смоченные дистиллированной водой, выдерживали в растворе кислоты (H_2SO_4 при $\text{pH} = 1,8$) разное время (от 1 до 7 сут), затем трубы извлекали из раствора и анализировали распределение урана в горной породе по длине l трубок. На рис. 18 видны максимумы содержания урана в горной породе, превышающие его исходное содержание (0,126%), которые перемещаются со временем в глубь породы (постоянный источник растворителя находился в плоскости $l = 0$). Это свидетельствует о переотложении урана на подвижном щелочном барьере (формирующемся вследствие взаимодействия H_2SO_4 с CaCO_3). Точка l_{\max} максимальной концентрации урана ($q = q_{\max}$) движется в глубь породы по закону $l_{\max} = a\sqrt{t}$ (рис. 19),

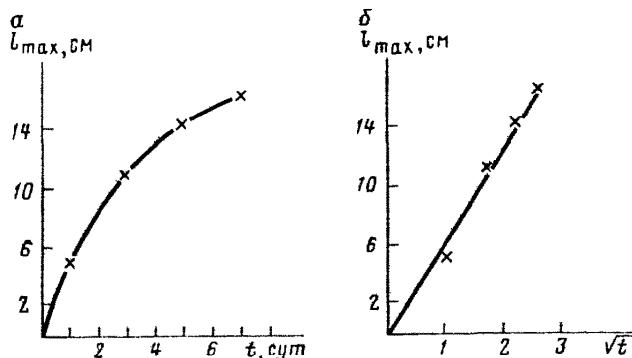


Рис. 19. Зависимость координаты точки максимальной концентрации металла в колонке от длительности выщелачивания при диффузионном массообмене (α – в естественных координатах; β – в координатах $l_{\max} - \sqrt{t}$)

что, согласуется с теоретической зависимостью (7.42) при $l \gg \gg Da' / \sqrt{k Da}$. По тангенсу угла наклона прямой $l_{\max} = f(\sqrt{t})$ к оси абсцисс найдена константа скорости выщелачивания $k \approx 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, экспериментальное изучение динамики фильтрационного и диффузионного выщелачивания подтвердило ряд следствий из математической модели выщелачивания на подвижном геохимическом барье.

Соответствие теории и эксперимента позволяет сделать следующий шаг – разработать математическую модель подземного выщелачивания (см. гл. 8) с использованием развитых выше представлений о динамике выщелачивания на подвижном геохимическом барье.

Глава 8. ДВУМЕРНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Формулировка модели

Суммируя современные представления о процессе подземного выщелачивания металлов, можно констатировать, что математическая модель, дающая достаточно полное описание процесса, должна по меньшей мере включать следующие взаимосвязанные составные части.

1. Расчет нестационарного трехмерного фильтрационного потока в пористой среде, фильтрационные свойства которой переменны как в пространстве, так и во времени. Изменение фильтрационных свойств связано с наличием на подвижном передовом фронте кислоты зоны осаждения порообразующих компонентов (в форме гидроксидов

железа, алюминия и др.). Кроме того, нестационарность потока может быть связана с тем, что плотность фильтрующегося раствора изменяется в ходе процесса.

2. Расчет миграции кислоты и попутных компонентов с учетом химического взаимодействия между ними.

3. Расчет фильтрационных характеристик породы с учетом распределения переосажденных компонентов.

4. Расчет миграции выщелачиваемого полезного компонента (ПК) с учетом его переотложения на подвижном геохимическом барьере, возникающем в результате расхода кислоты на реакции с породообразующими минералами.

Разработка математической модели процесса подземного выщелачивания в таком виде чрезвычайно трудоемка. В настоящее время известны лишь частичные решения отдельных задач. Однако применение такой модели также может быть сопряжено с серьезными трудностями. В случае, если исходная неоднородность прорабатываемого блока породы существенно влияет на ход процесса, то возникает проблема информационного обеспечения модели (степень этого влияния можно было бы оценить расчетами по той же модели для нескольких модельных примеров). Ее использование потребует задания во всем объеме блока начальных распределений проницаемости пород и содержаний компонентов, участвующих в процессе. Современные методы изучения месторождений обычно не позволяют получить эту информацию.

Математические модели ПВ, известные в настоящее время, используют ряд упрощающих предположений, основным из которых является принятие фильтрационного потока стационарным и плановым. В фильтрационном отношении пласт предполагается однородным и изотропным в плане.

Одна из моделей [20] представляет собой чисто вычислительную имитационную процедуру, в которой процесс рассматривается для совокупности малых ячеек, составляющих прорабатываемый блок породы. Такой подход позволяет учесть неравномерность распределения полезного компонента в породе. Авторы [20] используют модель для оценки влияния неравномерности на выходные показатели процесса. Однако полученные ими результаты представляются недостаточно обоснованными, так как при расчетах предполагается, что скорость растворения полезного компонента пропорциональна содержанию его растворимых форм в твердой фазе. Это предположение в общем случае не применимо, а для частных случаев требует специального обоснования. Расчеты по предложенной авторами [20] схеме весьма трудоемки.

Рассмотрим случай с равномерным распределением полезного компонента в породе. Подобное предположение близко к уровню изученности месторождения на стадии проектирования отработки, на которой участки месторождения характеризуются усредненными показателями.

Перечисленные предположения позволяют разделить задачу моделирования процесса подземного выщелачивания на три этапа: а) расчет линий тока стационарного планового фильтрационного потока; б) расчет процесса выщелачивания вдоль каждой линии тока; в) расчет выходной концентрации в откачных скважинах как результата смещения растворов, приходящих в них по отдельным линиям тока. Такой подход к моделированию процесса подземного выщелачивания является в настоящее время общепринятым.

Рассмотрим пошагово решение этих задач в предполагаемой нами модели.

Обобщение одномерной модели выщелачивания

Расчет линий тока планового потока проводится численным интегрированием системы обыкновенных дифференциальных уравнений, вытекающих из теории комплексного потенциала для плоского потока:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{2\pi m \kappa} \frac{x - x_i}{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2} + u_x^\Phi, \\ \frac{dy}{dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{2\pi m \kappa} \frac{y - y_i}{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2} + u_y^\Phi, \end{aligned} \quad (8.1)$$

где N – число скважин; x_i, y_i, Q_i – соответственно координаты и дебиты технологических скважин; m, κ – соответственно мощность и пористость пласта; u_x^Φ, u_y^Φ – компоненты действительной скорости фонового потока.

В программе для ЭВМ, реализующей модель, для решения системы (8.1) используется Рунге–Кутта 4-го порядка. При расчетах для каждого звена ломаной, приближенно представляющей линию тока, вычисляется время, за которое его проходит раствор. Это позволяет определить время движения по всей линии тока.

При распространении одномерной модели выщелачивания, описанной выше, на случай линии тока необходимо учесть, что в различных ее точках скорость потока различна. В общем виде уравнение баланса массы выщелачиваемого полезного компонента имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{u} C) + \frac{\partial q}{\partial t} = 0, \quad (8.2)$$

где C и q – соответственно концентрации компонента в растворе и породе; \vec{u} – вектор скорости потока.

Рассмотрим в потоке произвольную точку (x, y) и введем в ее окрестности ортогональную систему координат (ξ, η) так, чтобы единичный вектор оси ξ был направлен по вектору скорости потока в точке (x, y) . Составляющая скорости \vec{u} в направлении η равна нулю, поэтому

$$\operatorname{div}(\vec{u} C) = (\vec{u}, \operatorname{grad} C) + C \operatorname{div} \vec{u} = u_\xi \frac{\partial C}{\partial \xi} + C \operatorname{div} \vec{u}.$$

Полагая, что жидкость несжимаема, имеем $\operatorname{div} \vec{u} = 0$. Тогда уравнение (8.2) для точки (x, y) принимает вид:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0, \quad (8.3)$$

где $u = u_\xi$ – величина скорости потока в этой точке.

Вектор скорости является касательным к линии тока, поэтому производная по его направлению в точке совпадает с производной по длине дуги линии тока, проходящей через эту точку. Введя переменную l , равную расстоянию вдоль линии тока от ее начала до данной точки, перепишем уравнение (8.3) в виде:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial l} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0, \quad (8.4)$$

где u – функция l .

Решение уравнения (8.4) при заданной зависимости $u(l)$ дает функции $C(l, t)$ и $q(l, t)$, которые применимы при описании процесса только для данного вида $u(l)$. Следовательно, длина линии тока не может рассматриваться в качестве характеристики, однозначно определяющей концентрацию компонента в растворе на выходе из линии тока.

Переходя к поиску такой характеристики, рассмотрим ленту тока площадью ΔS , граничные линии которой образуют в откачной скважине угол $\Delta\varphi$. Интенсивность проработки блока породы, совпадающего в плане с выделенной лентой тока, возрастает с увеличением количества раствора ΔQ , проходящего через нее в единицу времени. В то же время при равных расходах потока лента тока, содержащая больший объем породы, будет прорабатываться дольше. Отсюда следует, что в качестве характеристики интенсивности отработки ленты тока естественно принять величину, пропорциональную $\Delta S / \Delta Q$.

Вблизи скважины поток является радиальным, поэтому расход через ленту тока можно выразить формулой:

$$\Delta Q = \frac{\Delta\varphi}{2\pi} Q, \quad (8.5)$$

где Q – дебит откачной скважины. Для достаточно узкой ленты тока можно считать, что скорость потока меняется только вдоль нее и постоянна в каждом поперечном сечении. Поэтому обозначив через $\Delta w(l)$ ширину ленты тока в сечении l , из стационарности потока имеем тождество, справедливое для любого l

$$\Delta Q = m\kappa \Delta w(l) u(l), \quad (8.6)$$

где m – мощность пласта, κ – пористость породы.

Используя тождество (8.6), преобразуем интеграл, выражающий площадь ленты тока:

$$\Delta S = \int_0^L \Delta w(l) \, dl = \frac{\Delta Q}{mn} \int_0^L \frac{dl}{u(l)} , \quad (8.7)$$

Интеграл в правой части последнего равенства равен времени движения раствора по линии тока. Обозначив его через θ , получим:

$$\frac{\Delta S}{\Delta Q} = \frac{\theta}{m\kappa} . \quad (8.8)$$

Таким образом, параметром, характеризующим интенсивность обработки ленты тока, является время, за которое ее проходит раствор. Предельный переход в (8.8) с учетом (8.5) при $\Delta\varphi \rightarrow 0$ позволяет распространить этот вывод на линию тока. Из (8.5) и (8.8) имеем

$$\frac{\Delta S}{\Delta\varphi} = \frac{\theta Q}{2\pi m\kappa} . \quad (8.9)$$

Из последнего равенства вытекают два полезных для практики вывода.

1. При подобном преобразовании системы скважин, меняющем все расстояния между ними в k раз, время движения по всем лентам тока (а следовательно, и линиям тока) изменяется в k^2 раз. Это свойство очевидным образом вытекает из того, что при таком преобразовании площадь ленты тока меняется пропорционально k^2 .

2. Среднее время движения по линиям тока в пределах блока породы, ограниченного в плане линиями тока (т.е. внутри ленты тока, причем не обязательно узкой), выражается формулой:

$$\theta = \frac{\Delta S}{\Delta Q} m\kappa = \frac{\Delta V_{\text{пор}}}{\Delta Q} , \quad (8.10)$$

где ΔS — площадь блока породы в плане; ΔQ — расход потока в нем; $\Delta V_{\text{пор}}$ — общий объем порового пространства в блоке. Формула (8.10) позволяет, например, приближенно оценить время, за которое передовой фронт закачного раствора достигает откачной скважины. Такие оценки необходимы при задании параметров для расчетов на ЭВМ.

Для доказательства формулы (8.10) рассмотрим среднее время $\theta_{\text{ср}}$ движения по линиям тока, входящим в некоторую откачную скважину в секторе (φ_1, φ_2)

$$\theta_{\text{ср}} = \frac{1}{\varphi_2 - \varphi_1} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \theta(\varphi) \, d\varphi , \quad (8.11)$$

где φ — угол, образованный линией тока в откачной скважине с положительным направлением оси x ; $\theta(\varphi)$ — время движения по линии тока, выходящей из откачной скважины под углом φ . Обозначим через $S(\varphi)$ площадь между линиями тока с углами 0 и φ . Перейдя к пределу в (8.9) при $\Delta\varphi \rightarrow 0$, получим выражение, связывающее $\theta(\varphi)$ и производную функции $S(\varphi)$:

$$\frac{dS}{d\varphi} = \frac{\theta(\varphi) Q}{2\pi m\kappa} . \quad (8.12)$$

Выразив отсюда $\theta(\varphi)$ и подставив в (8.11), получим:

$$\theta_{\text{cp}} = \frac{2\pi m\kappa}{(\varphi_2 - \varphi_1)Q} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{dS}{d\varphi} d\varphi = \frac{m\kappa(S(\varphi_2) - S(\varphi_1))}{\Delta Q}, \quad (8.13)$$

что дает первое равенство в (8.10). Второе равенство следует из соотношения $\Delta V_{\text{пор}} = \Delta S m\kappa$.

Параметризация линии тока вместо линейной координаты l временем движения до точки l позволяет преобразовать (8.4) к уравнению с постоянными коэффициентами. Произведем замену переменных:

$$\vartheta = \int_0^l \frac{dl}{u(l)}. \quad (8.14)$$

С помощью соотношения $\frac{\partial}{\partial l} = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial l} = \frac{1}{u} \frac{\partial}{\partial \vartheta}$ преобразуем (8.4) к виду:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial \vartheta} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0. \quad (8.15)$$

Уравнение (8.15) должно быть дополнено уравнением кинетики процесса выщелачивания, связывающим величины $\partial q/\partial t$ и C [5]. В алгебраическое выражение этой связи могут входить величины, определяющие физико-химический фон, на котором протекает процесс выщелачивания. Фон формируется в результате взаимодействия фильтрующего раствора с веществом породы и поэтому описывается уравнением баланса, аналогичным (8.15). Решением уравнения (8.15) совместно с уравнением кинетики являются функции $C(\vartheta, t)$ и $q(\vartheta, t)$, которые уже не зависят от конкретного вида распределения скорости вдоль линии тока.

Таким образом, доказано, что в условиях стационарного потока в однородной среде состояние процесса выщелачивания в любой точке определяется временем движения в потоке до данной точки. Можно говорить поэтому о семействе изолиний состояния процесса, совпадающих с семейством изолиний времени движения. На каждой такой изолинии в каждый момент постоянна концентрация полезного и породообразующих компонентов как в растворе, так и в породе.

Приведенный вывод допускает некоторые обобщения. Во-первых, при выводе уравнений (8.4) и (8.15) предположение о двумерности потока существенно не использовалось. Поэтому полученный результат распространяется на трехмерный поток, в котором можно рассматривать изоповерхности состояния процесса. Во-вторых, предположение о фильтрационной однородности среды также не учитывалось при выводе уравнений (8.4), (8.15). Следовательно, эти уравнения и сделанные из них выводы могут быть распространены на среды, неоднородные в фильтрационном отношении.

Полученные результаты позволяют рассмотреть вопрос о влиянии

скорости потока на процесс выщелачивания. Заметим, что, поскольку уравнениями вида (8.15) описывается динамика любого процесса химического взаимодействия фильтрующегося раствора с породой, приведенные ниже выводы справедливы и для процесса рудообразования.

Таким образом, можно утверждать, что в породе, однородной по составу, на всех линиях тока процесс происходит синхронно при условии, что их точки сопоставляются не по расстоянию от начала линий тока, а по времени движения от него. Следовательно, на максимальной величине концентрации рудного вещества, осажденного в породе на каждой линии тока, различия в скоростях движения не сказываются; они влияют лишь на площадное распределение вещества. При этом во всех лентах тока, имеющих одинаковый расход потока, количество отложенного компонента на каждый момент времени будет одинаковым. Более того, одинаковыми будут и площади между любыми двумя фиксированными изолиниями содержания рудного компонента на таких лентах.

Рассмотрим решение системы уравнений (7.4), (8.15), характеризующих динамику выщелачивания на линии тока неодномерного потока.

Подставив (7.4) в (8.15) и произведя в полученном уравнении замену переменных

$$\begin{cases} \eta = t - \vartheta \\ \xi = t, \end{cases} \quad (8.16)$$

получим:

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = \beta (C - C_{\text{H}}). \quad (8.17)$$

Если сопоставить с каждой точкой, движущейся с потоком, малую порцию раствора, то для каждой такой порции уравнение движения в координатах (ϑ, t) имеет вид $\vartheta = t - \text{const}$. Поэтому во все время ее существования в системе величина $\eta = t - \vartheta$ для нее постоянна и равна моменту пересечения ею начала отсчета $\vartheta = 0$. Производная по ξ при постоянной η в уравнении (8.17) является производной по времени $t = \xi$ концентрации $C(\xi, \eta)$ в порции раствора, вошедшей в систему в момент η . Уравнение (8.17) можно переписать в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{t - \vartheta = \text{const}} = -\beta (C - C_{\text{H}}). \quad (8.18)$$

При $u \neq \text{const}$ вдоль линии тока (7.10) для скорости распространения передового фронта реагента приобретает локальный характер. Величина v/u безразмерна и не зависит от выбора переменных. Поэтому в координатах (ϑ, t) , где скорость потока равна единице, для скорости распространения передового фронта реагента из (7.10) имеем:

$$\alpha_v = \frac{1}{1 + \frac{m_0}{a_0 - a}}. \quad (8.19)$$

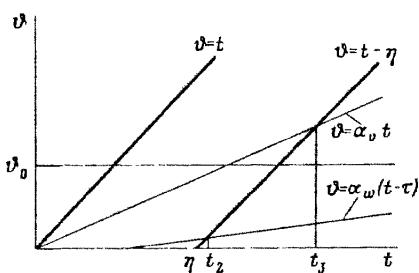


Рис. 20. Траектория движения границ зон и порций раствора в координатах ϑ, t

Найдем решение задачи динамики выщелачивания вдоль линии тока для рассмотренного выше случая $\gamma \gg \beta$ (см. гл. 7). При этом предположении для равновесной концентрации компонента (7.11) имеем:

$$C_h(\vartheta, t) = C_h(\vartheta - \alpha_v t) = \begin{cases} C_h & \text{при } \vartheta < \alpha_v t \\ C_h^0 & \text{при } \vartheta \geq \alpha_v t \end{cases} \quad (8.20)$$

При дальнейших расчетах для удобства будем считать $C_h^0 = 0$. В ходе процесса в системе развиваются следующие зоны (см. гл. 7): 1) полного выщелачивания компонента; скорость распространения передовой границы зоны по аналогии с (8.19) равна:

$$\alpha_w = \frac{w}{u} = \frac{\alpha_v C_h}{C_h + \alpha_v q_0} \quad (8.21)$$

Эта зона начинает распространяться с момента окончания выщелачивания в сечении $\vartheta = 0$; из граничных условий и уравнения кинетики следует, что $\tau = q_0/\beta C_h$; 2) растворения ПК $\alpha_w t < \vartheta \leq \alpha_v t$; 3) осаждения ПК $\alpha_v t < \vartheta \leq t$; 4) вытеснения порового раствора $\vartheta > t$.

В каждой из выделенных зон $C_h(\vartheta, t)$ постоянна, поэтому уравнение (8.18) легко интегрируется, причем концентрация в порции раствора определяется временем, которое она провела в каждой из зон. Это время удобно находить с помощью фазовой плоскости (ϑ, t) , на которую выносятся траектории движения порций раствора и границ характерных зон (рис. 20).

Для порции раствора, вошедшей в систему в момент $\eta \geq t$, моменты входа в зоны 2 и 3 находятся как координаты t точек пересечения ее траектории $\vartheta = t - \eta$ с траекториями границ зон. Решив системы линейных уравнений, находим:

$$t_2 = \frac{\eta - \alpha_w \tau}{1 - \alpha_w}, \quad t_3 = \frac{\eta}{1 - \alpha_v} \quad (8.22)$$

Интегрирование уравнения (8.18), описывающего изменение концентрации в порции раствора при движении ее в системе, дает для зоны 2:

$$C_\eta(t) = C_h (1 - e^{-\beta(t - t_2)}), \quad (8.23)$$

где $C_\eta(t)$ — концентрация в момент t в порции раствора, вошедшей в систему в момент η , t_2 находится из (8.22) при $\eta > \tau$ ($t_2 = 0$ при $\eta \leq \tau$). При $t = t_3$ уравнение (8.23) описывает концентрацию в порции раствора, входящей в зону 3. Проинтегрировав (8.18) для зоны 3, получим:

$$C_\eta(t) = C_\eta(t_3) e^{-\beta(t - t_3)} = C_h (e^{-\beta(t - t_3)} - e^{-\beta(t - t_2)}). \quad (8.24)$$

Для расчета концентрации раствора в точке ϑ в момент t воспользуемся тем, что момент входа в систему порции раствора, определяющей эту концентрацию, $\eta = t - \vartheta$. Подставив это выражение в (8.22) — (8.24) с учетом, что в зоне 1 $C = 0$, окончательно получим:

$$1) \text{ для зоны полного выщелачивания } \vartheta \leq \left\{ \max [0, a_w(t - \tau)] \right\}$$

$$C(\vartheta, t) = 0; \quad (8.25)$$

2) для зоны растворения полезного компонента (неполного выщелачивания) $\max [0, a_w(t - \tau)] < \vartheta \leq a_v t$

$$a) t - \vartheta \leq \tau \quad C(\vartheta, t) = C_h (1 - e^{-\beta \vartheta}); \quad (8.26)$$

$$b) t - \vartheta > \tau \quad C(\vartheta, t) = C_h (1 - e^{-\beta \frac{\vartheta - a_w(t - \tau)}{1 - a_w}}); \quad (8.27)$$

3) для зоны осаждения полезного компонента $a_v t < \vartheta \leq t$

$$a) t - \vartheta \leq \tau \quad C(\vartheta, t) = C_h (e^{-\beta \frac{\vartheta - a_v t}{1 - a_v}} - e^{-\beta \vartheta}); \quad (8.28)$$

$$b) t - \vartheta > \tau \quad C(\vartheta, t) = C_h (e^{-\beta \frac{\vartheta - a_w(t - \tau)}{1 - a_w}} - e^{-\beta \frac{\vartheta - a_v t}{1 - a_v}}). \quad (8.29)$$

Функция $q(\vartheta, t)$ находится интегрированием аналогично (7.14), (7.20).

Расчет концентрации компонента на выходе из откачной скважины

Линии тока, приходящие в каждую откачную скважину, характеризуются различным временем движения. Поэтому концентрация полезного компонента в растворе, попадающем из них в скважину, соответствует различным стадиям процесса выщелачивания. Для расчета концентрации компонента в растворе, выходящем из скважины, необходимо учесть распределение времени движения по линиям тока.

По методу, описанному выше, строится функция $\theta(\varphi)$ (или ее дискретное приближение $\theta(\varphi_i)$, $i = 1, \dots, m$), выражающая зависимость времени движения по линии тока от угла φ . Полученная функция позволяет, проинтегрировав по φ концентрацию $C(\theta(\varphi), t)$, рассчитать для момента t концентрацию C_B компонента в откачном растворе

$$C_B(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} (C(\theta(\varphi), t) d\varphi). \quad (8.30)$$

Недостаток этого метода расчета состоит в том, что в вычислительной процедуре, реализующей его, значения $C(\theta, t)$ для разных линий тока с одинаковым θ вычисляются каждый раз заново, что существенно снижает эффективность программы. Кроме того, метод не допускает обобщения на случай трехмерного потока. Нами при расчетах использовался другой подход, имеющий ряд полезных приложений.

Введем функцию $\mu(\theta)$, характеризующую распределение расхода потока по линиям тока с различным временем движения. Рассмотрим некоторую откачную скважину и положим $\mu(\theta)$ равным доле ее дебита, приходящейся на линии тока с временем движения, меньшим или равным θ . В фильтрационном потоке, созданном системой скважин, существуют точки, в которых скорость обращается в ноль. Система уравнений (8.1) удовлетворяет условиям теоремы единственности, поэтому линии тока, ведущие к нулевым точкам скорости, не могут достигать их за конечное время (нулевые точки скорости являются стационарными решениями системы (8.1)). Вероятно, для каждой скважины в любой скважинной системе найдется по крайнем мере одна линия тока с бесконечным временем движения. Отсюда и из определения следует, что $\mu(\theta)$ является монотонной неубывающей функцией, удовлетворяющей неравенству $0 \leq \mu(\theta) < 1$, и что существует $\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mu(\theta) = g$, $g \leq 1$. Значения $g < 1$ имеют место при дебалансе откачки и закачки, так как при этом часть расхода может переноситься в откачную скважину линиями тока, идущими из бесконечности.

Для расчета функции $\mu(\theta)$ достаточно разбить промежуток $[0, 2\pi]$ на интервалы монотонности $\theta(\varphi)$ и построить для каждого из интервалов функцию $\mu_i(\theta)$, обратную $\theta(\varphi)$ с точностью до нормирующего множителя. Функция $\mu(\theta)$ получается усреднением μ_i с весами, пропорциональными ширине соответствующих интервалов; она является важной характеристикой фильтрационного потока. Заметим, например, что при запуске в закачные скважины при $t \geq 0$ инертного индикатора концентрации a_0 , его концентрация на выходе из откачной скважины (при пренебрежении рассеянием за счет гидродинамической дисперсии) будет выражаться функцией $a \mu(t)$.

С использованием функции $\mu(\theta)$ вычисление концентрации может быть проведено интегрированием по θ :

$$C_B(t) = \int_0^{\infty} C(\theta, t) d\mu(\theta). \quad (8.31)$$

Последняя формула положена нами в основу программы для ЭВМ,

позволяющей рассчитать выходную концентрационную кривую для произвольной системы скважин. Эта программа и результаты расчетов будут рассмотрены ниже.

С использованием функции $\mu(\theta)$ может быть оценен объем и площадь в плане блока породы, охваченного передовым фронтом закачного раствора на произвольный момент времени. Предположим, что в некоторой системе скважин суммарный дебит откачных скважин равен $\Sigma Q_{\text{отк}}$, а закачных $\Sigma Q_{\text{зак}}$. Предположим также, что функция $\mu(\theta)$ известна для всей системы скважин (такая функция вычисляется усреднением μ_i для отдельных откачных скважин с весами, пропорциональными их дебитам). Объем раствора реагента (частично и полностью нейтрализованного), находящегося в момент t в пласте, равен разности объемов реагента, закачанного и откаченного к этому моменту. В каждый момент τ доля суммарного дебита откачки, приходящаяся на раствор реагента, равна $\mu(\tau)$ (остальная часть дебита откачки приходится на вытесняемый поровый раствор). Отсюда общее количество раствора реагента, откаченного к моменту t , равно интегралу $\Sigma Q_{\text{отк}} \int_0^t \mu(\tau) d\tau$. Общий объем раствора реагента, находящегося в момент t в пласте,

$$\Sigma Q_{\text{зак}} t - \Sigma Q_{\text{отк}} \int_0^t \mu(\tau) d\tau.$$

Объем блока породы, поровое пространство которого заполнено этим раствором,

$$V(t) = \frac{\Sigma Q_{\text{зак}} t - \Sigma Q_{\text{отк}} \int_0^t \mu(\tau) d\tau}{\kappa}, \quad (8.32)$$

а площадь в плане

$$F(t) = \frac{V(t)}{m} = \frac{\Sigma Q_{\text{зак}} t - \Sigma Q_{\text{отк}} \int_0^t \mu(\tau) d\tau}{m \kappa}. \quad (8.33)$$

Функция $F(t)$ позволяет также рассчитать площадь блока породы, проработанного до заданной степени. С целью вывода такой оценки рассмотрим некоторые безразмерные параметры, которые можно использовать для описания процесса подземного выщелачивания.

Величина $\mathbb{J}:T$ как характеристика процесса выщелачивания

В практике подземного выщелачивания широко используется безразмерный параметр $\mathbb{J}:T$ для описания хода процесса и сопоставления его промежуточных состояний в системах разных масштабов. По определению [7] величина $\mathbb{J}:T$ для блока породы на момент t равна отношению массы раствора, прошедшего через блок, к массе породы в этом блоке.

Рассчитаем величину $\mathbb{J}:T$ для отрезка ленты тока, ограниченного по ширине линиями тока, образующими в закачной скважине угол $\Delta\varphi$, а в направлении потока — изолинией времени движения ϑ (рис. 21).

Обозначив через $f(t)$ величину $\mathbb{J}:T$ на момент t , по определению

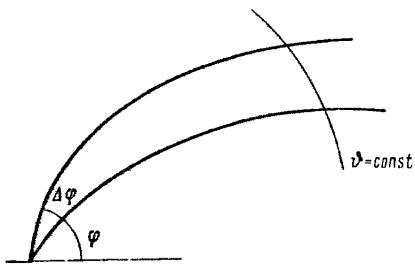
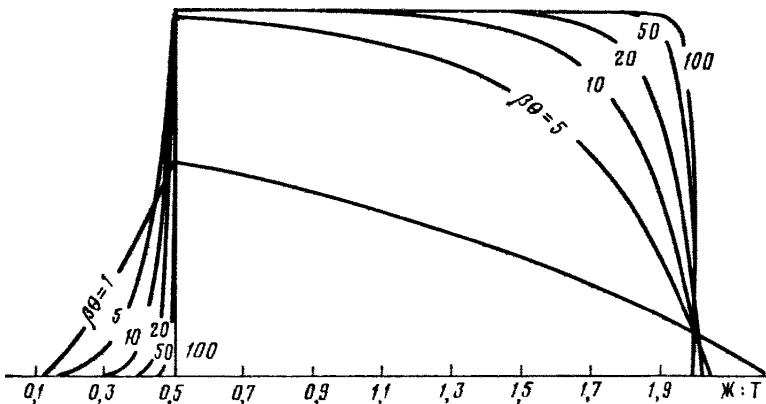


Рис. 21. Фрагмент ленты тока, для которого производится расчет величины $\dot{J}:T$

Рис. 22. Расчетные выходные концентрационные кривые для одномерных процессов при разных значениях $\beta\theta$



имеем:

$$f(t) = \frac{\Delta Q t \rho_{\dot{J}}}{\Delta S m \gamma_T}, \quad (8.34)$$

где ΔQ – расход через ленту тока; ΔS – площадь рассматриваемого фрагмента; m – мощность пласта; $\rho_{\dot{J}}$ – плотность раствора; γ_T – объемная масса породы. Подставив в (8.34) выражение (8.8), справедливое также для части ленты тока, найдем:

$$f(t) = \frac{t}{\vartheta} \frac{\rho_{\dot{J}} \kappa}{\gamma_T} = \frac{t}{\vartheta} f_0, \quad (8.35)$$

где через f_0 обозначено приращение $\dot{J}:T$, соответствующее однократной смене порового раствора.

Таким образом, в каждый момент времени изолиния $\dot{J}:T$ совпадает с некоторой изолинией времени движения и, следовательно, с изолинией состояния процесса, введенной выше. Оказывается однако, что в общем случае величина $\dot{J}:T$ не определяет однозначно состояние процесса. Выходные концентрационные кривые для лент тока разных размеров могут различаться, даже если их выразить в виде функций параметра $\dot{J}:T$. Для иллюстрации (рис. 22) в виде функций $\dot{J}:T$ приведено семейство выходных концентрационных кривых линий тока с различными значениями $\beta\theta$ (где β – константа скорости реакции выщелачи-

вания). Кривые рассчитаны по формулам (8.26) – (8.29). Как видно из рис. 22, при малых значениях $\beta\theta$ выходные кривые существенно различаются.

Дело в том, что возможность описать выходную кривую в виде функции $\mathcal{J}:T$ и предположение о конечной кинетике процесса требуют наличия у последнего двух свойств, которые в общем случае несовместимы и могут существовать одновременно лишь приближенно при достаточно больших значениях произведения $\beta\theta$.

Для того, чтобы выходная кривая одномерного процесса выражалась функцией $\mathcal{J}:T$, необходимо, чтобы выходные кривые выщелачивания как функции времени для колонок, различающихся только длиной, отличались друг от друга лишь масштабом по оси t , пропорциональным в каждом случае длине колонки. В самом деле, числитель величины $\mathcal{J}:T$ для всех таких колонок растет одинаково и пропорционально t , а знаменатель, постоянный для каждой колонки, пропорционален ее длине. Поэтому приведение выходной кривой к виду функции от $\mathcal{J}:T$ сводится к пропорциональному сжатию или растяжению этой кривой вдоль оси t , причем все преобразованные кривые должны совпадать.

В то же время, можно показать, что форма восходящей и нисходящей ветвей выходной концентрационной кривой не зависит от θ . Для доказательства этого рассмотрим (8.25) – (8.29) как выражения, описывающие перемещение вдоль оси ϑ распределения концентраций компонента в растворе. Из выражения для концентрации в зоне растворения очевидно, что точки, соответствующие фиксированным значениям концентрации, движутся по оси ϑ с одинаковой скоростью, величину которой можно найти из соотношения

$$\frac{\vartheta - a_w(t - \tau)}{1 - a_w} = \text{const}, \quad (8.36)$$

откуда $\vartheta = a_w t + \text{const}$. Следовательно, распределение концентраций в этой зоне представляет собой стационарный фронт, движущийся по оси ϑ со скоростью a_w . Рост зоны растворения в связи с тем, что скорость ее передовой границы a_v больше, чем скорость перемещения тыловой границы a_w , сопровождается развертыванием кривой в направлении движения. На выходе из системы эта часть распределения концентраций порождает нисходящую ветвь выходной кривой, причем из приведенных рассуждений следует, что форма тыловой зоны этой кривой будет одинакова для системы любой длины.

Распределение концентраций в растворе в зоне осаждения приобретает вид стационарного фронта, движущегося со скоростью a_v , с момента, когда на входе в эту зону раствор близок к насыщению, при этом вторым слагаемым в формулах (8.28) – (8.29) можно пренебречь.

Как следует из (8.25) – (8.29), время прохождения концентрационной кривой на выходе из системы пропорционально ее размеру. Однако свойство растяжения всей выходной кривой, необходимое для того, чтобы ее можно было представить в виде функции $\mathcal{J}:T$, при этом не

выполняется. С ростом размера системы выходная кривая растет за счет увеличения длины плато, соответствующего концентрациям, близким к насыщению, но форма восходящей и нисходящей ветвей остается при этом неизменной.

При достаточно больших θ время выхода восходящей и нисходящей ветвей становится пренебрежимо малым по сравнению со временем выхода всей кривой. В этом случае можно считать выходную концентрационную кривую прямоугольной и свойство пропорционального растяжения с ростом θ для нее выполненным. Приняв за восходящую ветвь часть кривой между $0,01 C_n$ и C_n , за нисходящую — между $0,99 C_n$ и 0 и рассчитав из (8.25) — (8.29) время их выхода из системы, можно получить критерий применимости величины $\mathcal{J}:T$ для описания одномерного процесса в виде

$$\beta\theta \gg 5. \quad (8.37)$$

По данным В.А. Грабовникова [7] величина β для выщелачивания урана имеет порядок $1-5 \text{ сут}^{-1}$, поэтому критерий (8.37) выполняется для систем, в которых время движения не меньше первых десятков суток. Такой порядок имеет время движения по кратчайшим линиям тока в промышленных системах скважин.

В приведенных здесь выводах использовались конкретные предположения о кинетике протекания процесса. Можно показать, однако, что общий вывод о неприменимости величины $\mathcal{J}:T$ для сопоставления процессов в системах малых размеров остается справедливым вне зависимости от кинетических закономерностей процесса: последние определяют лишь конкретный вид критерия типа (8.37).

Доказательство этого получим, используя размерности входящих в модель величин. Размерность времени входит в три параметра t , θ и β . Заменив первые два из них безразмерной комбинацией t/θ , эквивалентной $\mathcal{J}:T$ по (8.35), мы лишились бы возможности построить безразмерную комбинацию всех трех параметров и, следовательно, не могли бы получить решение. Лишь при условии, что кинетическими частями выходной кривой можно пренебречь, параметр β выпадает из числа определяющих, и безразмерная комбинация остальных двух (t/θ) становится характеристикой, однозначно определяющей ход процесса.

Величину $\mathcal{J}:T$ можно рассчитать для блока породы большего, чем лента тока. Однако пересчет на этот блок с помощью параметра $\mathcal{J}:T$ закономерностей процесса, полученных из одномерных лабораторных опытов, даже удовлетворяющих критерию (8.37), приводит к погрешностям, которые тем больше, чем больше различия во времени движения между линиями тока, составляющими рассматриваемый блок.

Обратная задача динамики подземного выщелачивания

Предположим, что для всех линий тока некоторой системы выполняется критерий типа (8.37), позволяющий свести выходную концентра-

ционную кривую каждой из них к функции $\mathcal{J} : T$ или, что то же самое, t/θ . Ниже рассмотрены некоторые полезные свойства такой системы.

При любых θ и t имеем:

$$C(\theta, t) = \varphi\left(\frac{t}{\theta}\right), \quad (8.38)$$

где φ – непрерывная функция, совпадающая с выходной концентрационной кривой для $\theta = 1$. Подставим выражение (8.38) в (8.31):

$$C_B(t) = \int_0^\infty \varphi\left(\frac{t}{\theta}\right) \alpha_\mu(\theta). \quad (8.39)$$

Рассмотрим, как меняется выходная концентрационная кривая при преобразовании сети скважин, когда все расстояния между ними увеличиваются в α раз. Ранее показано, что при таком преобразовании время движения по всем линиям тока увеличивается в α^2 раз.

Функция μ_α для новой системы выражается через μ для исходной системы следующим равенством

$$\mu_\alpha(\theta) = \mu\left(\frac{\theta}{\alpha^2}\right), \quad (8.40)$$

используя которое преобразуем выражение для выходной концентрационной кривой новой системы

$$\begin{aligned} C_B^{(\alpha)}(t) &= \int_0^\infty \varphi\left(\frac{t}{\theta}\right) d\mu_\alpha(\theta) = \int_0^\infty \varphi\left(\frac{t}{\theta}\right) d\mu\left(\frac{\theta}{\alpha^2}\right) = \\ &= \int_0^\infty \varphi\left(\frac{t}{\theta\alpha^2}\right) d\mu(\theta_1) = C_B\left(\frac{t}{\alpha^2}\right). \end{aligned} \quad (8.41)$$

Таким образом, при увеличении всех расстояний между скважинами в α раз выходная концентрационная кривая системы скважин растягивается в α^2 раз вдоль оси времени. При таком преобразовании средняя и максимальная концентрации компонента в растворе не меняются. Время отработки, измеряемое как момент достижения минимальной промышленной концентрации, растет пропорционально α^2 . Это свойство выходной кривой может быть использовано в экономико-математической модели процесса для оптимизации параметров сети скважин.

В настоящем времени в практике проектных расчетов используются характеристики процесса выщелачивания (так называемые геотехнологические параметры), полученные в результате лабораторных или полевых исследований. Провести лабораторный опыт, удовлетворяющий критерию (8.37), крайне трудно. В то же время кратчайшие линии тока промышленных систем скважин характеризуются временем движения порядка первых десятков суток. Отсюда следует, что указанные процессы несопоставимы из-за проявления масштабного эффекта, неустранимого даже при использовании параметра $\mathcal{J} : T$.

Основным источником информации при проектных расчетах должны стать, таким образом, полевые опыты, причем критерий (8.37) должен выполняться для кратчайших линий тока обеих систем скважин – как той, с которой снимались выходные показатели, так и той, для которой проводится расчет.

Однако непосредственный перенос значений геотехнологических параметров с одной системы скважин на другую также может привести к неточностям. Дело в том, что выходная кривая системы скважин, а значит и геотехнологические показатели, которые по ней определяются, существенно зависят от расположения скважин. О том, что это влияние общепризнано, свидетельствует, например, распространенная в настоящее время постановка задачи оптимизации сети скважин (на стадии проектирования отработки месторождений). Проведенные ниже расчеты позволяют количественно оценить степень этого влияния.

Приемлемой схемой решения задачи может быть расчет семейства выходных концентрационных кривых для всех возможных линий тока по результатам полевого опыта на скважинной системе, т.е. получение функции $C(\theta, t)$ с тем, чтобы затем использовать ее для прогноза концентрационной кривой проектируемой системы.

В общем случае задача определения одномерной выходной кривой по результатам опыта в двумерной системе неразрешима, так как сводится к решению интегрального уравнения.

$$C_B(t) \int_0^{\infty} C(\theta, t) f(\theta) d\theta, \quad (8.42)$$

где $f(\theta) = d\mu/d\theta$. В (8.42) искомой является функция двух переменных $C(\theta, t)$, а известны $f(\theta)$ и $C_B(t)$ — выходная концентрационная кривая двумерного процесса. Уравнение (8.42) имеет бесконечно много решений. Для доказательства достаточно рассмотреть приближенные дискретные уравнения, которые получаются из (8.42) заменой интеграла суммой. Число таких уравнений в полученной схеме равно числу моментов времени t_i , в которые определялась выходная концентрация, а число неизвестных $C(\theta_j, t_i)$ — по числу пар θ_j, t_i , где θ_j ($j = 1, \dots, m$) — границы интервалов, на которые разбивается множество θ при расчете интегральной суммы. Легко видеть, что число неизвестных в полученной системе линейных алгебраических уравнений всегда в несколько раз больше числа уравнений, откуда и следует неединственность решения.

При выполнении условия (8.37) $C(\theta, t)$ в (8.42) можно заменить на $\varphi(t/\theta)$

$$C_B(t) = \int_0^{\infty} \varphi\left(-\frac{t}{\theta}\right) f(\theta) d\theta. \quad (8.43)$$

Заменив в (8.43) переменные $t/\theta = \eta$, получим

$$C_B(t) = \int_0^{\infty} \varphi(\eta) f\left(\frac{t}{\eta}\right) \frac{t}{\eta^2} d\eta. \quad (8.44)$$

В реальных опытах функция $C_B(t)$ определяется в некоторые моменты времени t_i ($i = 1, \dots, m$). Поэтому рассмотрим метод решения дискретного приближения уравнения (8.44).

Будем искать приближение для функции $\varphi(\eta)$ в виде набора ее значений на дискретном множестве η_1, \dots, η_n . Заменив в (8.44) интеграл

суммой и усреднив $\varphi(\eta)$, получим следующее линейное уравнение:

$$C_B(t) = \sum_{i=1}^n a_i(t) \varphi(\eta_i), \quad (8.45)$$

где $a_i(t) = \int_{\eta_{i-1}}^{\eta_i} f\left(\frac{t}{\eta}\right) \frac{t}{\eta^2} d\eta$, а η_0 выбрано так, чтобы $\varphi(\eta) = 0$ при $\eta \leq \eta_0$ и $\varphi(\eta) > 0$ при $\eta > \eta_0$. Зная значение функции $C_B(t)$ в моменты t_j ($j = 1, \dots, n$), из уравнения (8.45) можно составить систему n линейных уравнений для определения n значений $\varphi(\eta_i)$. При выборе значений t_i полезно учесть, что при θ меньших θ_{\min} (минимального времени движения по линиям тока системы) $f(\theta) = 0$.

Если выбрать t_j по формулам $t_j = \theta_{\min} \eta_j$, $j = 1, \dots, n$, то в полученной системе уравнений

$$C_B(t_j) = \sum_{i=1}^n a_{ij} \varphi(\eta_i), \quad j = 1, \dots, n \quad (8.46)$$

коэффициенты

$$a_{ij} = \int_{\eta_{i-1}}^{\eta_i} f\left(\frac{t_j}{\eta}\right) \frac{t_j}{\eta^2} d\eta = a_i(t_j) \quad (8.47)$$

при $i < j$ обращаются в ноль, и матрица системы становится треугольной.

Вычисление коэффициентов системы (8.46) можно упростить, перейдя в интеграле (8.47) к переменной $\theta = t_j/\eta$. При этом получаем:

$$a_{ij} = \int_{t_j/\eta_i}^{t_j/\eta_{i-1}} f(\theta) d\theta = \mu\left(\frac{t_j}{\eta_{i-1}}\right) - \mu\left(\frac{t_j}{\eta_i}\right). \quad (8.48)$$

В локальных минимумах функции $\theta(\varphi)$ ее производная $d\theta/d\varphi = 0$. Как показано выше, в интервалах монотонности эта функция и $\mu(\theta)$ взаимно обратны. Отсюда следует, что в некотором небольшом числе точек, в том числе и при θ_{\min} , производная $d\mu/d\theta$ обращается в бесконечность. Поэтому среди коэффициентов системы (8.46), вычисленных по формулам (8.48), диагональные коэффициенты относительно велики, что обеспечивает высокую точность вычислений при решении системы.

Таким образом, решение обратной задачи теории динамики подземного выщелачивания сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений, вытекающих из двумерной математической модели процесса.

Расчет геотехнологических показателей подземного выщелачивания

Полученные выше формулы позволяют рассчитать некоторые из основных геотехнологических показателей, используемых при проектировании отработки участков подземного выщелачивания.

Время отработки $t_{\text{отр}}$ можно определить как момент достижения на нисходящей ветви расчетной выходной кривой (8.31) минимальной промышленной концентрации полезного компонента в растворе.

Максимальная концентрация полезного компонента определяется по расчетной выходной кривой очевидным образом, а для средней концентрации справедлива формула:

$$C_{\text{ср}} = \frac{1}{t_{\text{отр}}} \int_0^{t_{\text{отр}}} C_B(\tau) d\tau. \quad (8.49)$$

Последнее выражение легко трансформировать так, чтобы средняя концентрация считалась не с момента $t = 0$, а с момента $t_{\text{нач}}$, при котором $C_B(t_{\text{нач}}) = C_{\text{min}}$.

Эти и некоторые из изложенных выше закономерностей положены в основу двух программ для ЭВМ.

Программа MPV, написанная на языке PL/1, позволяет рассчитывать на заданные моменты времени:

1) значение концентрации ПК в откачном растворе каждой из скважин, а также в растворе, образующемся при смешении растворов из отдельных скважин;

2) величину площади, охваченной передовым фронтом закачного раствора, или площади проработанной до заданного значения $\dot{J} : T$.

Программа MPV в качестве входных использует следующие параметры: x_j, y_j, Q_j – координаты и дебиты технологических скважин; m – мощность водоносного горизонта (действующая); κ – пористость породы; γ_t – объемная масса породы; a – приведенное содержание ПК; η – доля извлекаемых форм ПК (коэффициент извлечения в одномерном случае); u_x^{Φ}, u_y^{Φ} – компоненты скорости фонового потока; f_m, f_k – значения $\dot{J} : T$, соответствующие максимуму концентрации и выщелачиванию до коэффициента извлечения η (для одномерного случая); β – константа скорости реакции растворения и осаждения ПК; а также ряд вычислительных параметров.

Программа LINES [13], написанная на языке ФОРТРАН-IV, рассчитывает и выводит на графопостроитель линии тока фильтрационного потока и отмечает на них засечками точки, время движения раствора до которых кратно заданному. Вторая версия программы позволяет также рассчитывать и выводить изолинии напора. Программа LINES использует следующие параметры: координаты и дебиты технологических скважин; действующую мощность водоносного горизонта; пористость породы; компоненты скорости фонового потока; ряд вычислительных параметров. С помощью этой программы были рассчитаны выходные кривые по данным двух полевых опытов, проведенных по двухскважинной схеме под руководством В.А. Грабовникова.

В обоих случаях геологические и эксплуатационные параметры (характеристики горизонта, оруденения, дебиты и координаты технологических скважин) задавались в программе по соответствующим средним

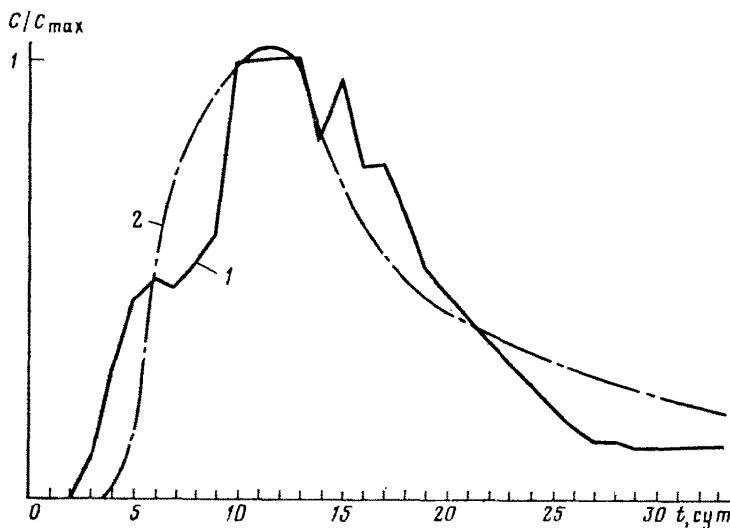


Рис. 23. Расчетная (1) и опытная (2) концентрационные кривые опыта 1979 г.

значениям. Геотехнологические параметры — значения Ж:Т., соответствующие максимуму концентрации и достижению заданной степени извлечения для одномерного случая, а также константа скорости реакции в каждом случае подбирались так, чтобы обеспечить наилучшее совпадение расчетной и опытной кривых. Таким образом, с помощью этих параметров, по существу, решалась обратная задача.

На рис. 23 приведена опытная выходная кривая двухскважинного опыта, проведенного в 1979 г., и расчетная кривая. Соответствие кривых можно считать удовлетворительным. Значения параметров, обеспечивающие это соответствие, практически совпадают с полученными в лабораторных опытах.

На рис. 24 приведена выходная кривая двухскважинного опыта, проведенного в 1980 г., и расчетная кривая. При проведении полевого опыта закачка и откачка растворов были приостановлены (по техническим причинам) на 10 дней. Соответствующий интервал времени исключен на графике. Последствием этой остановки является возникший после возобновления работ резкий подъем концентрации полезного компонента в выходном растворе, что затрудняет сопоставление опытной и расчетных кривых.

С учетом сказанного можно считать, что расчетная и опытные кривые дают хорошее совпадение. Параметры, полученные при решении обратной задачи, в данном случае отличаются от значений, полученных в ходе лабораторного опробования. Такое расхождение может объясняться существенной зависимостью показателей от времени контакта раствора с поро-

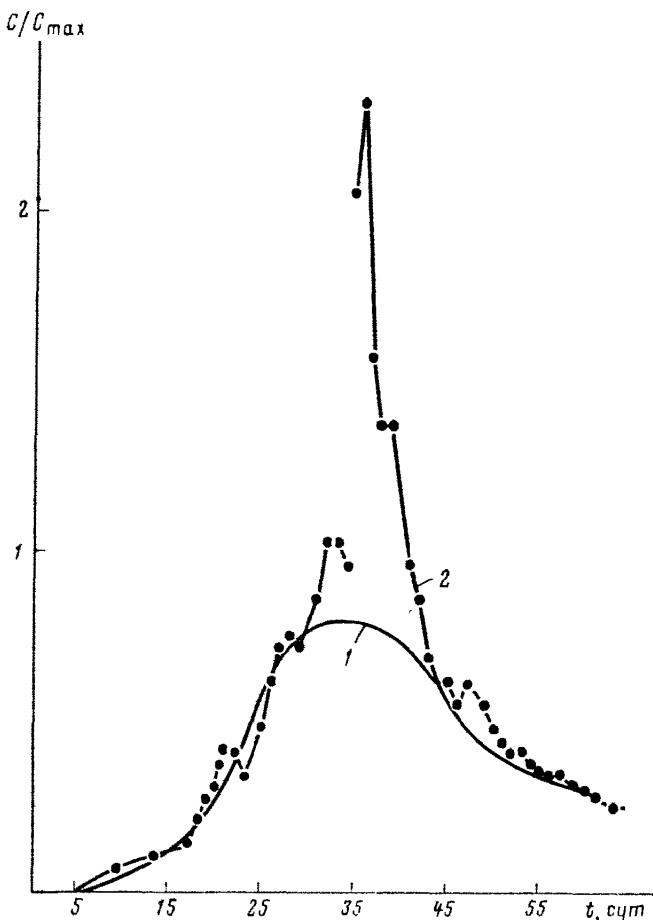


Рис. 24. Расчетная (1) и опытная (2) концентрационные кривые опыта 1980 г.

дой (времени движения элементарного объема раствора от входа в систему до выхода из нее), выявленной в ходе лабораторных опытов, и большой разницей во времени для полевого и лабораторных опытов.

Сравнение геотехнологических показателей различных систем скважин

По программе MPV были проведены расчеты выходных геотехнологических показателей для следующих случаев:

1) ячейки прямоугольных сетей скважин с расстоянием между откачным и закачным рядами 50 м, а между скважинами в ряду, меняющимся от 10 до 40 м, с шагом 5 м;

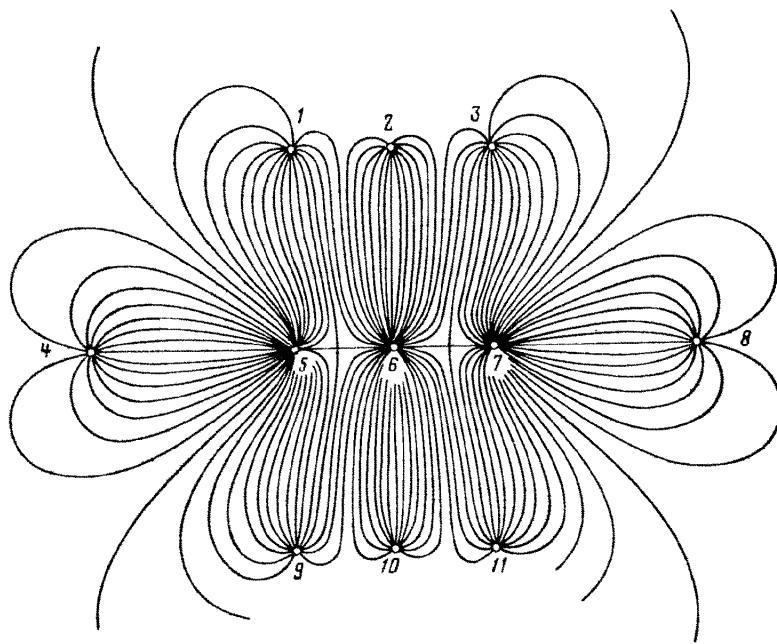


Рис. 25. Расположение скважин и линии тока 11-скважинной ячейке *A* (рассчитано по программе LINES)

2) 11-скважинной ячейки, применяемой на стадии опытно-промышленной эксплуатации при разведке месторождений под подземное выщелачивание (рис. 25 и 26);

3) зоны влияния центральной откачной скважины в 11-скважинной ячейке;

4) двухскважинной ячейки опытного опробования с дебалансом откачки и закачки (по методу В.А. Грабовникова).

Для каждого из перечисленных случаев были рассчитаны: 1) кривая концентрации ПК в откачном растворе как функция времени; 2) средняя концентрация ПК в продуктивных растворах; 3) время отработки (до момента достижения минимальной промышленной концентрации).

На рис. 27 приведены расчетные кривые концентрации ПК в растворе для отдельных откачных скважин и для смеси растворов по откачным скважинам 11-скважинных ячеек. Приведенные результаты показывают, что максимальная концентрация в крайней откачной скважине в ячейке *A* (см. рис. 25) приблизительно на 25 % больше, чем в соответствующей скважине в ячейке *B* (см. рис. 26). Это объясняется тем, что в ячейке *A* линии тока, приходящие в скважину, делятся на две группы, различающиеся по времени движения примерно в 4 раза. Это приводит к тому, что когда по коротким (имеется в виду время движения растворов) линиям тока в откачную скважину приходят растворы, несущие полезный компонент в значительных концентрациях, по длинным ли-

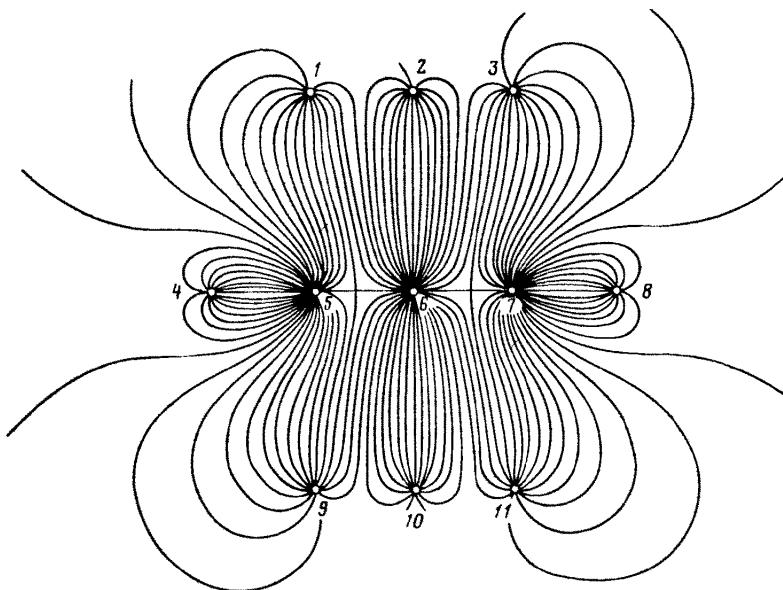


Рис. 26. Расположение скважин и линии тока 11-скважинной ячейке *Б* (рассчитано по программе LINES)

иям тока в нее поступают бедные растворы, существенно снижающие суммарную выходную концентрацию. К тому времени когда продуктивные растворы достигнут скважины по длинным линиям тока, концентрация растворов в коротких, как правило, уже снижается. Таким образом, существенные различия во времени движения растворов к откачной скважине по разным линиям тока могут привести к заметному снижению средней и максимальной концентраций.

Из приведенных качественных рассуждений ясна общая идея сравнительной оценки систем расположения скважин: система тем лучше, чем меньше различия во времени движения по разным линиям тока.

Аналогично сказываются различия во времени прохождения линий тока внутри более однородной группы, например в ячейке прямоугольной сети. Как показано выше, средняя и максимальная концентрации не меняются при пропорциональном изменении всех расстояний между скважинами в системе, несмотря на то, что при таком преобразовании время движения по всем линиям тока (а следовательно, и различия во времени движения между разными линиями тока) изменяется пропорционально квадрату масштаба. Отсюда следует, что указанные выходные показатели процесса определяются не абсолютными, а относительными различиями во времени движения раствора по разным линиям тока.

На рис. 28 приведены результаты расчетов времени движения по отдельным линиям тока для ячейки прямоугольной сети скважин при

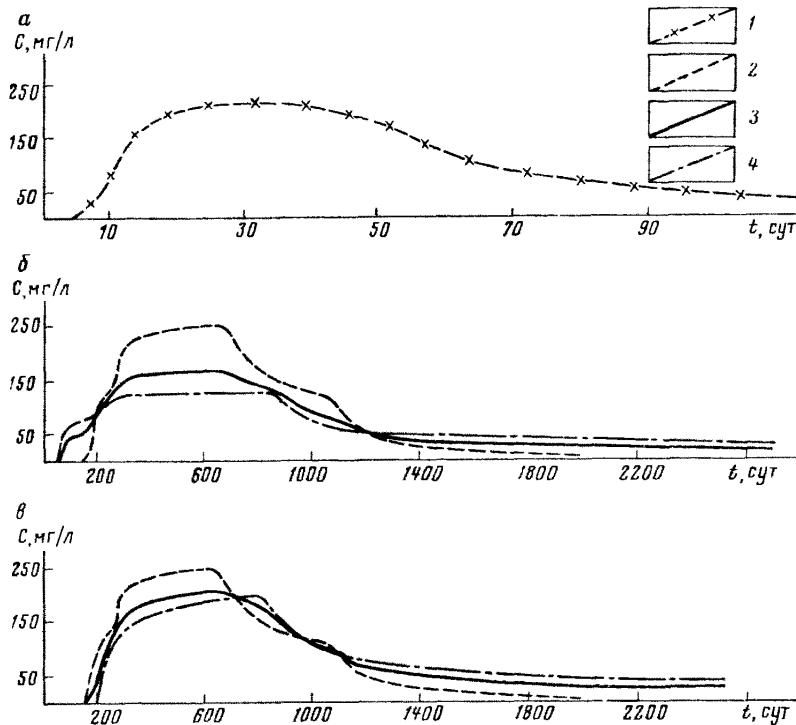


Рис. 27. Расчетные выходные кривые для различных систем скважин (а – 2-скважинная ячейка; б – 11-скважинная ячейка А; в – 11-скважинная ячейка Б). 1–4 – концентрации (1 – в откачной скважине 2-скважинной ячейки, 2 – в центральной откачной скважине, 3 – в крайней откачной скважине, 4 – в смеси растворов по всем откачным скважинам)

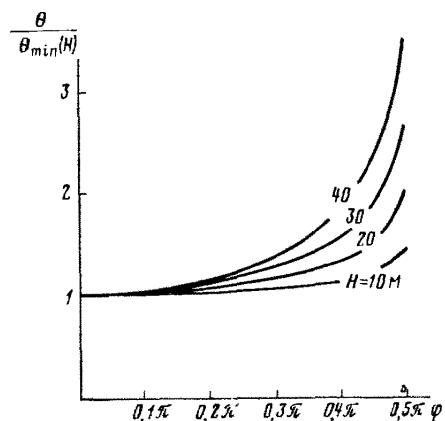


Рис. 28. Время движения по линиям тока для ячеек прямоугольной сети скважин при разной ширине ячейки H (длина ячейки $L = 50$ м; кривые нормированы на время движения по кратчайшей линии тока для каждой ячейки)

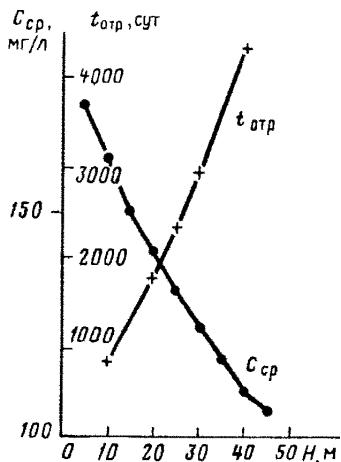


Рис. 29. Зависимость средней концентрации и времени обработки от ширины ячейки прямоугольной сетки

расстояний между откачным и закачным рядами 50 м и между скважинами в ряду от 10 до 40 м с шагом 5 м. Время движения по линиям тока в каждой системе нормировано на время движения по кратчайшей линии тока данной системы. По оси аргументов откладывается угол, образованный в откачной скважине данной линией тока с кратчайшей.

Как видно из рис. 28, для сети с ячейкой шириной 10 м время движения почти для всех линий тока практически одинаково, а для линий тока ячейки шириной 40 м время движения существенно различается. Эта неоднородность должна приводить, в соответствии с описанным выше механизмом, к различиям в средней концентрации для разных сетей скважин. Это подтверждается результатами расчетов выходных концентрационных кривых, проведенных по программе MPV для численных выше сетей. Зависимость средней концентрации от расстояния между скважинами в ряду приведена на рис. 29, из которого следует, что при изменении расстояния от 10 до 40 м средняя концентрация уменьшается приблизительно в 1,5 раза. Таким образом, форма ячейки сети существенно влияет на среднюю концентрацию.

Момент окончания отработки при расчетах определялся по снижению выходной концентрации до 25 мг/л. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, коэффициент извлечения при этом зависит от геометрической формы сети незначительно и для всех рассмотренных вариантов остается выше 72 %.

Расчетами выявлена существенная зависимость времени отработки от геометрической формы сети (см. рис. 29). При изменении ширины ячейки прямоугольной сети в указанных выше пределах время отработки меняется более чем в 4 раза. Заметим, что в отличие от средней концентрации, время отработки зависит как от формы, так и от размеров ячейки сети.

Полученные результаты позволяют рассмотреть вопрос о соотношении значений выходных геотехнологических параметров, полученных по разным схемам опытного и опытно-промышленного опробования, и параметров отработки с использованием прямоугольной сети скважин.

Из табл. 2 видно, что значения средней и максимальной концентраций раствора для скважинной ячейки несколько ниже, чем для ячейки

Таблица 2

Система скважин	Время движения по кратчайшей линии тока, сут	Концентрация, мг/л		Константа скорости реакции, сут	Коэффициент извлечения, %	Время отработки, сут
		средняя	максимальная			
Сеть						
10 x 50	42	203	257	5	77,5	860
15 x 50	56	181	257	5	76,9	1300
20 x 50	69	168	257	5	75,8	1775
25 x 50	81	154	255	5	75,2	2325
30 x 50	91	142	252	5	74,3	2925
35 x 50	100	133	252	5	73,7	3600
40 x 50	108	123	252	5	72,9	4325
45 x 50	114	116	250	5	71,7	5000
2-скважинная ячейка ($a = 11$ М)						
	2,8	114	239	5	72,3	117
	2,8	109	214	1	72,1	117
11-скважинная ячейка А						
Смесь по всем откачным скважинам	14* 43**	97	165	5	—	1800
Скв. 6	43	147	248	5	—	1375
Смесь по всем откачным скважинам	14* 43**	88	165	1	—	1800
11-скважинная ячейка Б						
Смесь по всем откачным скважинам	51* 42**	83	210	1	—	2450

* Для линий тока, входящих в крайнюю откачную скважину.

** Для линий тока, входящих в центральную откачную скважину.

прямоугольной сети, а по величине коэффициента извлечения — близки к ним.

Средняя и максимальная концентрации, полученные для смеси растворов трех откачных скважин 11-скважинной ячейки, существенно ниже соответствующих показателей для прямоугольной сети. В то же время наблюдается соответствие средней концентрации для ячейки прямоугольной сети с H равным 25 м и центральной ячейки (зона влияния скв. б

на рис. 25) для 11-скважинной ячейки. Различие в максимальных концентрациях в этом случае объясняется тем, что зона влияния скв. 6 в 11-скважинной ячейке прорабатывается группами линий тока – приблизительно 2/3 дебита поступает в нее симметричными потоками из скв. 2 и 10 и 1/3 – также симметричными потоками из скв. 1, 3, 9 и 11. Различие во времени движения по линиям тока из средних и крайних закачных скважин приводит к уменьшению максимальной концентрации в соответствии с описанным выше механизмом.

Возможности применения модели для решения задач оптимизации подземного выщелачивания (на стадии проектирования)

Разработанные методы позволяют рассчитать основные геотехнологические параметры для произвольной системы скважин. При этом в качестве исходных данных используются показатели, применяемые в настоящее время при проектировании скважинных систем подземного выщелачивания.

Рассмотрим два варианта использования модели для выбора сети скважин.

Предположим, что требуется найти параметры прямоугольной сети скважин, удовлетворяющей двум ограничениям: а) средняя концентрация полезного компонента в выходном растворе должна быть не ниже заданной величины $C_{\text{сорб}}$, гарантирующей эффективную сорбцию; б) время отработки ячейки сети не должно превосходить заданной величины t_{max} .

Смысл первого ограничения состоит в том, что при одновременной отработке большого числа ячеек, различающихся моментом начала процесса, концентрация полезного компонента в смеси растворов, поступающих из всех действующих откачных скважин, близка к средней по времени концентрации в растворе, поступающем из одной ячейки за все время отработки.

Выбор сети, удовлетворяющей перечисленным выше ограничениям, можно проводить в два этапа. На первом этапе, меняя соотношение расстояний между рядами откачных и закачных скважин и скважинами в ряду, можно добиться выполнения неравенства $C_{\text{ср}} \geq C_{\text{сорб}}$. На втором этапе, пропорционально увеличивая или уменьшая все расстояния между скважинами, можно добиться выполнения условия $t_{\text{отр}} \leq t_{\text{max}}$. Как показано выше, при таком преобразовании средняя концентрация полезного компонента в выходном растворе не изменяется.

Второй вариант применения модели состоит в разработке экономико-математической модели процесса подземного выщелачивания для стадии проектирования. Эта модель должна учитывать капитальные затраты на отработку, возрастающие при сгущении сети, и текущие затраты, за-

висящие от времени отработки, которые при сгущении сети уменьшаются. В качестве критерия оценки сети может быть выбрана, например, себестоимость добываемого полезного компонента, которую в этом случае для каждого конкретного варианта сети следует выразить с помощью математической модели через капитальные и текущие затраты на отработку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М., Химия, 1983.
2. Аренс В.Ж. Геотехнологические методы добычи полезных ископаемых. М., Недра, 1975.
3. Бэр Я., Заславски Д., Ирмей С. Физико-математические основы фильтрации воды. М., Мир, 1971.
4. Глазунов И.С. Прогноз изменения концентрации полезного компонента в продуктивных растворах подземного выщелачивания. – В кн.: Проблемы геотехнологии. М., ГИГХС, 1983, с. 187–193.
5. Голубев В.С. Динамика геохимических процессов. М., Недра, 1981.
6. Голубев В.С., Кричевец Г.Н. Математическая модель диффузионного выщелачивания. – В кн.: Проблемы геотехнологии. М., ГИГХС, 1983, с. 113–117.
7. Грабовников В.А. Геотехнологические исследования при разведке металлов. М., Недра, 1983.
8. Добровольский Е.В., Лялько В.И. Некоторые особенности механизмов метасоматического замещения минералов. – В кн.: Математическое и физическое моделирование рудообразующих процессов. М., 1978, с. 56–68.
9. Добыча урана методом подземного выщелачивания. Под ред. В.А. Мамилова. М., Атомиздат, 1980.
10. Капиткин Н.Н. Численные методы. М., Физматиз, 1978.
11. Карслу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., Наука, 1964.
12. Кричевец Г.Н. Определение формы и площади зоны циркуляции раствора в условиях работы скважинных систем. – Экспресс-информация ВИЭМС. Математические методы в геологии. Вып. 2, 1983, с. 1–7.
13. Лунев Л.И. Условия применения и физико-химические основы подземного выщелачивания. М., МГРИ, 1982.
14. Луценко И.К., Белецкий В.И., Давыдова Л.Г. Бесшахтная разработка рудных месторождений. М., Недра, 1986.
15. О динамике подземного выщелачивания полезных ископаемых на основе математического и физического моделирования/В.С. Голубев, В.А. Грабовников, Г.Н. Кричевец и др. – В кн.: Математическое и физическое моделирование рудообразующих процессов. М., 1978, с. 122–142.
16. Перельман А.И. Геохимические барьеры и процессы концентрирования элементов в земной коре. – В кн.: Кинетика и динамика геохимических процессов. М., 1976, с. 8–21.
17. Радушкевич Л.В. Курс термодинамики. М., Просвещение, 1971.
18. Развитие исследований по теории фильтрации в СССР. М., Наука, 1969.
19. Хчечян Г.Х., Нафтулин И.С. Геотехнологические процессы добычи полезных ископаемых. М., Недра, 1983.
20. Bommer P.M., Schechter R.S. Mathematical Modelling of in situ uranium leaching. – J. Soc. Petrol Engng., 1979, v. 19, N 6, p. 393–400.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Кинетика гетерогенных процессов	5
Основные положения формальной кинетики	5
Гетерогенные процессы	7
Кинетика сорбции и ионного обмена	8
Кинетика кристаллизации и растворения	10
Кинетика гетерогенных химических реакций	12
Глава 2. Диффузия в горных породах	15
Особенности диффузии в горных породах	15
Диффузионный массообмен при наличии необратимой реакции I порядка	19
Глава 3. Фильтрация в горных породах	21
Уравнение фильтрация несжимаемой жидкости	21
Структура потока жидкости в пористой среде	23
Гидродинамическая дисперсия в пористой среде	25
Уравнения движения жидкости в пористой среде с проточными и застойными зонами	30
Уравнение динамики сорбции и гетерогенных химических реакций для пористой среды	32
Уравнения движения растворов в трещиноватых и трещиновато-пористых породах	34
Глава 4. Теплопроводность горных пород	35
Уравнение теплопроводности в неподвижной и движущейся средах	35
Динамика теплообмена фильтрующегося раствора с породами	37
Динамика кондуктивного плавления и затвердевания	41
Динамика конвективного плавления	43
Глава 5. Динамика растворения и кристаллизации	47
Динамика растворения при пленочном распределении компонента	47
Динамика растворения при дисперсном распределении компонента	49
Динамика кристаллизации изначально насыщенного раствора	54
Динамика кристаллизации изначально ненасыщенного раствора	57
Динамика растворения на подвижном температурном барьере	60
Глава 6. Динамика гетерогенных химических процессов	62
Фильтрационный массообмен при наличии необратимых реакций	62
Фильтрационный массообмен с учетом лимитирующих стадий гетерогенных химических реакций	66
Фильтрационный массообмен на подвижном физико-химическом барьере	68
Классификация фильтрационных геохимических барьеров	74
Глава 7. Динамика выщелачивания на подвижном геохимическом барьере	79
Динамика фильтрационного выщелачивания	79
Динамика диффузионного выщелачивания	84
Физическое моделирование выщелачивания на подвижном геохимическом барьере	87
Глава 8. Двумерная математическая модель подземного выщелачивания	93
Формулировка модели	93
Обобщение одномерной модели выщелачивания	95
Расчет концентрации компонента на выходе из откачной скважины	101
Величина $\dot{J} : T$ как характеристика процесса выщелачивания	103
Обратная задача динамики подземного выщелачивания	106
Расчет геотехнологических показателей подземного выщелачивания	109
Сравнение геотехнологических показателей различных систем скважин	112
Возможности применения модели для решения задач оптимизации подземного выщелачивания (на стадии проектирования)	118
Список литературы	119

45 коп.

В. С. ГОЛУБЕВ
Г. Н. КРИЧЕВЕЦ

**ДИНАМИКА
ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**



НЕДРА