

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР



Гидрогеология и инженерная геология

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МИГРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ

МОСКВА · 1980

Ромаев А.А. Методы определения миграционных параметров. - М., 1980. 62 с., ил. - (Гидрогеол. и инж. геология. Обзор / ВНИИ эконом. минер. сырья и геол.-развед. работ. ВИЭС). - Библиогр.: 82 наим.

Анализ физико-химических и гидродинамических предпосылок позволяет сформулировать основные представления о закономерностях массопереноса в горных породах и подойти к схематизации гетерогенных процессов (адсорбции, ионного обмена, химических реакций), молекулярной диффузии, осмоса и микродиопсии, возникающей при фильтрации растворов. Количественная оценка ряда фактов и сводка литературных данных по величинам миграционных параметров показывает значимость отдельных процессов при массопереносе. При массопереносе растворов большое значение могут иметь адсорбция, осмос, диффузия в поглощенной фазе, массобмен между проточными и застойными зонами и т.п. Из имеющихся способов обработки опытных данных предпочтение должно отдаваться таким, которые позволяют осуществлять диагностику применимости той или иной модели процесса.

Обзор представляет интерес для гидрогеологов, занимающихся вопросами прогнозов качества подземных вод, для специалистов в области мелиоративной гидрогеологии, занимающихся вопросами засоления и рассоления земель, а также для геологов, гидрогеологов и инженер-геологов, занимающихся вопросами поисковой геологии, закономерностей формирования химического состава подземных вод, физико-химической мелиорации грунтов и т.п.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ВССОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЭКОНОМИКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ (ВИЭМС)

ГИДРОГЕОЛОГИЯ И ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ

Обзорная информация

Москва

1980

Издается с 1964 г.

УДК 556.8:582.546

А.А.Рошаль
(Московский государственный
университет)

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИГРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ

Введение

Одной из актуальных задач прикладной гидрогеологии, связанной о проблемой охраны окружающей среды, является разработка методов прогноза качества подземных вод. Методике таких прогнозов опирается на представления о закономерностях миграции подземных вод, под которой, по определению В.М.Шестакова [46], понимается "процессом тепло- и массопереноса в подземных водах... с учетом физико-химических изменений воды и ее компонентов, проходящих при фильтрации и взаимодействии воды с горными породами". Обобщение представлений о моделях миграции подземных вод посвящено ряд работ [8, 7, 10, 15, 28, 44, 45, 56, 57, 69, 79, (Бан А. и др., 1962; Забродин П.И. и др., 1969; Колдина Р., 1964)]. Число публикаций, посвященных теоретическому обоснованию моделей миграции, за последние два десятилетия достигает, без преувеличения, сотеннических цифр. При этом публикации по этому вопросу имеются не только (и даже не столько) в гидрогеологической литературе, но и в литературе по химической технологии, прикладной механике,

нефтепромысловой геологии, почвоведению и мелиорации и т.д. Однако среди этой обширной литературы лишь незначительная часть посвящена обоснованию методов определения миграционных параметров и экспериментальной диагностики применимости тех или иных миграционных моделей. По этому вопросу отмечается отсутствие обзорных работ, позволяющих обобщить имеющийся к настоящему времени опыт и систематизировать имеющиеся (часто противоречивые) представления.

В связи с этим целью настоящего обзора является обобщение и систематизация публикаций, посвященных вопросам постановки экспериментальных исследований по миграции в горных породах и обоснованию способов обработки опытных данных. При этом в обзоре рассмотрены только те способы определения миграционных параметров, которые позволяют также осуществлять непосредственную диагностику применимости той или иной модели миграции. Поэтому здесь не рассмотрены способы определения миграционных параметров по отдельным точкам опытных кривых [II, 82 и др.], а также интегральные способы [IO и др.] (метод моментов или метод, основанный на интегральных преобразованиях), хотя рекомендации по таким способам содержатся в большом количестве публикаций. Не уделено внимание также машинным способам обработки опытных данных, которые, хотя и представляются весьма перспективными при массовой обработке экспериментов, отличаются меньшей наглядностью и безусловно нуждаются в дальнейшем совершенствовании.

Ограниченный объем обзора не позволяет в ряде случаев остановиться более детально как на теоретических представлениях о закономерностях процессов миграции, так и на обосновании некоторых способов обработки опытных данных. По этой же причине в настоящем обзоре рассмотрены лишь лабораторные методы определения миграционных параметров при изучении задач массопереноса. Методы определения миграционных параметров в задачах теплопереноса, а также методы полевых определений миграционных параметров предполагается осветить в последующей работе.

I. Методы изучения молекулярной диффузии в горных породах

I.I. Теоретические представления о закономерностях молекулярной диффузии в свободных растворах

Молекулярный перенос представляет собой самопроизвольный процесс выравнивания концентраций компонентов среды, обусловлен-

ный хаотическим молекулярным движением. При этом выделяют диффузию (перенос массы) и кондукцию (теплоперенос-теплопроводность)[26].

Диффузионный перенос в изотермических условиях происходит под действием градиента химического потенциала. В гомогенной среде, например в свободном водном растворе, диффузионный массовый поток через единицу площади поперечного сечения изоконцентрационной поверхности определяется следующим законом [I7, 26]:

$$j = -BC \nabla \mu, \quad \mu = \mu^0 + kT \ln a, \quad a = \gamma C, \quad (I.1)$$

где δ - постоянная, называемая подвижностью и характеризующая скорость движения частицы раствора под действием единичной силы [8, I7]; μ и μ^0 - химический потенциал компонента раствора и его стандартное значение [I7]; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура раствора; a и C активность и концентрация раствора, выраженные в единицах массы в единице объема растворе; γ - коэффициент активности, зависящий от состава раствора и концентраций содержащихся в нем веществ [I7].

В соответствии с (I.1) выражение для массового диффузионного потока (первый закон Фика [I7, 26]) имеет вид

$$j = -D_0 \nabla C, \quad D_0 = BC \frac{\partial \mu}{\partial C} = BkT \frac{C}{a} \frac{\partial a}{\partial C} = BkT \frac{\partial \ln a}{\partial \ln C}, \quad (I.2)$$

где D_0 - коэффициент молекулярной диффузии в свободном растворе, который при сильном разбавлении ($a \rightarrow C, \gamma \rightarrow 1$) является постоянной величиной ($D_0 \approx BkT$).

Выражение (I.2) может быть получено также из следующих соображений. На частицу растворенного вещества массой M при сильном разбавлении действует сила, равная

$$f = -\frac{M}{C} \nabla P, \quad P = \frac{kTC}{M}, \quad (I.3)$$

где P - осмотическое давление. При установившемся движении, когда каждая частица обладает скоростью V , величина этой скорости пропорциональна действующей силе, т.е. $V = f$. Поэтому массовый поток вещества равен

$$j = VC = -VM \nabla P = -kT B \nabla C. \quad (I.4)$$

Поведение дифундирующих в растворе веществ осложняется диффузией растворителя (воды), имеющей противоположное направление. Частицы растворенного вещества и растворителя имеют разные подвижности (разные парциальные коэффициенты D'_{01} и D'_{02}) и приоб-

ретают различные скорости. При этом на фронте диффузии возникает градиент давления, следствием которого является специфическое течение, направленное на выравнивание давления в системе. Для условий несжимаемой жидкости ($\rho = \text{const}$) окроить этого течения можно [17]:

$$v = D'_{01} \nabla N_1 - D'_{02} \nabla N_2 = -(D'_{01} - D'_{02}) \nabla N_1, \quad N_1 + N_2 = 1, \quad \nabla N_1 = -\nabla N_2, \quad (1.5)$$

где N_1 и N_2 — молярные доли растворенного вещества и растворителя (воды). Из первого выражения (1.5) следует, что объемные потоки растворенного вещества и растворителя равны и противоположны по направлению, т.е. $j_{01} = -j_{02}$, а диффузионный поток i -го компонента раствора (для бинарного раствора $i = 1; 2$, соответственно растворенного вещества и воды) может быть выражен следующим образом:

$$j_{0i} = -v N_i - D'_{0i} \nabla N_i = -D_o \nabla N_i, \quad D_o = D'_{01} N_1 + D'_{02} N_2, \quad (1.6)$$

где D_o — эффективный коэффициент молекулярной диффузии в бинарном растворе [17]. При сделанных допущениях, коэффициенты диффузии растворенного вещества и растворителя (воды) равны.

Как следует из второй формулы (1.6) эффективный коэффициент молекулярной диффузии бинарного раствора зависит от концентрации (молярной доли) растворенного вещества так, что для слабых растворов (когда $N_i \rightarrow 0$) он близок к перциальному коэффициенту молекулярной диффузии растворенного вещества ($D_o \rightarrow D'_{02}$) [17]. С другой стороны, подвижности частиц раствора (длины путей свободного пробега) обратно пропорциональны молярным долям их содержания в растворе. Поэтому в первом приближении эффективный коэффициент молекулярной диффузии не зависит от концентрации раствора. Более строгий подход и экспериментальные данные (Кафаров В.В., 1962) показывают все же, что даже для разбавленных растворов имеется некоторая зависимость этого коэффициента от молярных долей компонент смеси.

Предположение о том, что жидкость является несжимаемой не является строгим. Известно (Справочник химика, т.3, 1965), что плотность водных растворов существенно зависит от концентрации растворенных веществ. Поэтому вместо выражения (1.5) следует записать:

$$\nu\rho = -D'_{01} \nabla C_1 - D'_{02} \nabla C_2 = -[D'_{01} - (1-\beta)D'_{02}] \nabla C_1; \quad \rho = C_1 + C_2; \quad \nabla C_2 = -(1-\beta) \nabla C_1; \quad (1.7)$$

$$\beta = \frac{\partial \rho}{\partial C_1},$$

где C_1 и C_2 — массовые концентрации растворенного вещества и растворителя (воды) в единице объема раствора; ρ — плотность раствора; β — коэффициент, который для разбавленных растворов может быть принят (в изотермических условиях) постоянной величиной, зависящей только от химической природы растворенного вещества.

Массовые потоки растворенного вещества j_1 и растворителя j_2 равны и противоположны по направлению ($j_1 = -j_2$), а поток i -го компонента равен

$$j_i = -v C_i - D'_{0i} \nabla C_i = -D_{0i} v C_i; D_{0i} = \frac{D'_{01} C_1 + (1-\beta) D'_{02} C_2}{(1-\beta)^{L-1} \rho}. \quad (I.8)$$

Следовательно, эффективные коэффициенты молекулярной диффузии растворенного вещества D_{01} и растворителя D_{02} не равны между собой.

Таким образом, экспериментально определяемый коэффициент диффузии, вообще говоря, не соответствует парциальному коэффициенту диффузии данного вещества. Для определения последнего необходимо также в процессе опыта измерять скорость потока v . Для оценки величины и направления v преобразуем (I.8) следующим образом:

$$v = \frac{1}{C_i} (D_{0i} - D'_{0i}) \nabla C_i = (-1)^i \frac{D'_{01} - (1-\beta) D'_{02}}{(1-\beta)^{L-1} \rho} \nabla C_i \quad (I.9)$$

Отсюда следует, что от величин парциальных коэффициентов D'_{01} и D'_{02} и коэффициента β зависит не только абсолютная величина скорости v , но и ее направление. Если, например при стационарном режиме, градиенты концентрации имеют порядок $\nabla C_i \approx \Delta C_i / L$, где ΔC_i — разность концентраций, задаваемая на длине пути, равной L . Тогда для оценки v получим

$$v \approx \frac{(1-\beta) D'_{02} - D'_{01}}{L} \frac{\Delta C_1}{\rho_0} \approx \frac{D'_{01} - (1-\beta) D'_{02}}{(1-\beta)L} \frac{\Delta C_2}{\rho_0}. \quad (I.10)$$

Пусть при диффузии $NaCl$ в водном растворе на участке длиной L поддерживается разность концентраций растворенного вещества, равная ΔC_1 = 10 г/л. При нормальных условиях ($20^\circ C$ и 1 кгс/см²) плотность раствора ρ при C_1 = 10 г/л равна 1005 г/л, а при C_1 = 0 г/л $\rho = \rho_0 = 998$ г/л. Концентрация воды при C_1 = 10 г/л равна C_2 = 995 г/л (т.е. $\beta \approx 0,7$). Парциальные коэффициенты молекулярной диффузии $NaCl$ и H_2O равны $D'_{01} = 1,61 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $D'_{02} = 1,93 \cdot 10^{-5}$ см²/с (Вдовенко В.М. и др., 1966). Подставляя эти величины в (I.10), получим, что $v = -\frac{1,03}{L} \cdot 10^{-7}$ см/с, т.е.

при $L = 1$ см, $v = 1,08 \cdot 10^{-7}$ см/с = $-8,9 \cdot 10^{-5}$ м/сут. При этом знак "минус" означает, что скорость v направлена в сторону, противоположную градиентам концентрации и плотности.

Для выявления относительной роли этого потока в сравнении с диффузионным, определим диффузионный критерий Пекле $P_C = \left| \frac{vL}{D_{01}} \right|$ [14]. В соответствии с (I.10) и (I.8)

$$P_C = \left| \frac{(1-\beta) D'_{02} - D'_{01}}{D'_{01}} \frac{C_1}{\rho_0} \right| = \left| \frac{D'_{01}}{D'_{01}} \frac{D'_{01}}{D'_{01}} \right| . \quad (I.11)$$

Оценив величины эффективных коэффициентов диффузии по формуле (I.8) ($D_{01} = 1,60 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $D_{02} = 5,88 \cdot 10^{-5}$ см²/с), получим, что $P_C \approx 6,2 \cdot 10^{-3}$. Это означает, что в свободном растворе массовый поток, возникающий при диффузии может не учитываться в практических расчетах.

В бинарном растворе электролита в силу большей подвижности одного из ионов в растворе возникает диффузионный двойной слой, в котором существует диффузионный скачок потенциала. Таким образом, на каждый ион действует дополнительная сила, тормозящая быстрые и ускоряющая медленные ионы. В результате этого явления ионы приобретают одинаковую подвижность (ее обратная величина равна среднеарифметическому значению из обратных величин подвижностей каждого иона) [17]. Эффективный коэффициент диффузии при этом равен

$$D_0 = \frac{2 D_A D_K}{D_A + D_K} , \quad (I.12)$$

где D_A и D_K - парциальные коэффициенты диффузии аниона и катиона. Например, парциальные коэффициенты для ионов Na^+ и Cl^- соответственно равны $1,33 \cdot 10^{-5}$ и $2,08 \cdot 10^{-5}$ см²/с (Вдовенко В.М., 1966), а коэффициент диффузии NaCl по формуле (I.12) равен $1,61 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Процесс нестационарной диффузии в свободном растворе описывается вторым законом Фика [17, 26 и др.]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(D_0 \nabla C) , \quad (I.13)$$

где t - текущее время. Так, если записать выражения для нестационарной диффузии растворенного вещества и растворителя в бинарном растворе и далее их просуммировать, учитывая, что $C_1 + C_2 = \rho$, в ρ определяется из (I.7), то получим выражение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div}(D'_0 \nabla C_1 + D'_{02} \nabla C_2) = -\operatorname{div}(v \rho) , \quad (I.14)$$

которое представляет собой уравнение неразрывности потока [26, 40, (Кафаров В.В., 1962) и др.].

I.2. Теоретические представления о закономерностях молекулярной диффузии в пористых средах

Для обоснования закономерностей диффузионного переноса в пористых средах обычно используется аналогия между диффузией и электропроводностью [27, 64, 69, (Klinkenberg J., 1951)]. Так, если на границах слоя пористой среды толщиной L создать разность концентраций ΔC , то массовый диффузионный стационарный поток через этот слой будет равен*

$$D \frac{\Delta C}{L} = \bar{B} D_0 n' \frac{\Delta C}{\mathcal{E} L}, \quad D = \frac{\bar{B} n}{\mathcal{E}} D_0, \quad (I.15)$$

где D - эффективный коэффициент молекулярной диффузии; \bar{B} - относительная подвижность диффундирующего вещества в пористой среде в сравнении с соответствующей величиной в свободном растворе ($\bar{B} < 1$, что обусловлено влиянием молекулярного взаимодействия между компонентами раствора и скелетом породы); n' - относительная активная (свободная для диффузии) площадь поперечного сечения пор (активная поверхность пористости или просветность); \mathcal{E} - коэффициент извилистости, равный отношению "истинной" длины пути диффузии к толщине слоя L . При этом учитывается, что для статистически однородных пористых сред активная просветность n' равна активной пористости π [84], которая, в свою очередь, равна объемной пористости за исключением относительного объема замкнутых пор и связанный воды.

Существует также другой подход при выводе зависимости эффективного коэффициента молекулярной диффузии в пористой среде. Так в работе [27] пористая среда представляется в виде пучка крупных извилистых "гофрированных" (имеющих переменное сечение) трубок. В такой модели средняя просветность и среднее диффузионное сопротивление одной трубы равны $\bar{n}' = \pi / \mathcal{E} \bar{r}^2$ и $\mathcal{E} L \bar{r}^{-2} / D_0 \pi$ (где \bar{r}^2 и \bar{r}^{-2} - средние квадрат и обратный квадрат радиусов "гофрированных" трубок). Тогда в формуле (I.15) вместо \mathcal{E} будет фигурировать выражение $(\mathcal{E} \nu)^2$ (где $\nu = \sqrt{\bar{r}^2 \bar{r}^{-2}}$).

Введенные представления позволяют для характеристики диффузионного массового потока выразить в пористой среде использовать

* Здесь и далее предполагается, что в адсорбированной фазе диффузия отсутствует (о более общих представлениях см. раздел 2).

закон Фика в форме (I.2) с соответствующей заменой коэффициента молекулярной диффузии D_O на эффективный коэффициент D .

Рядом исследователей [64 и др.] показано, что диффузия в агрегированных породах существенно сложнее, чем в гомогенной пористой среде.

Выражения для эффективного коэффициента диффузии позволяют формально легко перейти к зависимости этого коэффициента от влажности при неполном насыщении. С этой целью в (I.15) достаточно величину активной пористости π заменить на $\theta - \theta_0$ (θ — объемная влажность, θ_0 — относительный объем связанной воды). Если при этом структурные параметры C и ν и относительная подвижность \bar{v} не зависят от влажности, то можно принять линейную зависимость эффективного коэффициента диффузии от влажности.

Вместе с тем, при практических исследованиях часто применяются другие соотношения. Например, по аналогии с законом электропроводности Арчи (Archie G.E., 1942) зависимость эффективного коэффициента диффузии от влажности представляется в виде степенной функции. Предлагаются также иные эмпирические формулы [27, 80 и др.], которые, однако, не могут быть признаны универсальными. Поэтому вопрос о зависимости эффективного коэффициента диффузии от влажности нуждается в дальнейшем экспериментальном обосновании.

Для численной оценки величины эффективного коэффициента молекулярной диффузии в пористой среде по формуле (I.15) можно использовать следующие данные. Коэффициенты молекулярной диффузии в свободном растворе составляют величины порядка $8\text{--}17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сут}$ (Вдовенко В.М. и др., 1966). Теоретические оценки коэффициента извилистости для шаров одинакового диаметра при плотной кубической и ромбической упаковке дают значения C соответственно $\pi/2 \approx 1,57$ и $2\pi/3\sqrt{8} \approx 1,21$. По экспериментальным данным (Klinkenberg J., 1951) коэффициент извилистости несцепментированных песков составляет 1,5–2, а для сцепментированных – 2–4. Таким образом (при относительной подвижности $\bar{v} = 1$), эффективные коэффициенты диффузии должны составлять $0,5\text{--}8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сут}$.

Как и в свободном растворе диффузия растворенных веществ сопровождается встречным диффузионным потоком растворителя (воды). Различие в подвижностях растворенного вещества и растворителя (воды) вызывает осмотический фильтрационный поток, обусловливающий дополнительный массовый поток, направленный на выравнивание давления в системе. Если относительные подвижности растворенного

вещества \bar{B}_1 и растворителя \bar{B}_2 в пористой среде различны, то в соответствии со второй формулой (I.15) выражения для парциальных эффективных коэффициентов диффузии D_1' и D_2' в пористой среде примут вид

$$D_1' = \frac{\bar{B}_1 \pi}{\epsilon} D_{01}' , \quad D_2' = \frac{\bar{B}_2 \pi}{\epsilon} D_{02}' . \quad (I.16)$$

Если относительные подвижности растворенного вещества и растворителя имеют один порядок, то роль осмотического потока как и в свободном растворе будет незначительной. Это, например, характерно для песчаных пород, где размеры пор значительно превышают размеры ионов и молекул. Однако в глинах диффузия электролитов существенно затруднена в сравнении с диффузией молекул воды [81, (Рельтов Б.В., Новицкая Н.А., 1954)]. При этом роль осмоса становится весьма существенной.

Если подвижность растворенного вещества ничтожно мала в сравнении с подвижностью воды, т.е. $\bar{B}_1 = 0$, $\bar{B}_2 = 1$, то соответственно парциальные и эффективные коэффициенты диффузии будут равны

$$D_1' = 0 ; \quad D_2' = \frac{\pi}{\epsilon} D_{02} , \quad D_1 = \frac{(1-\beta) D_2' C_1}{\beta} , \quad D_2 = \frac{D_2' C_1}{\beta} , \quad (I.17)$$

где D_1 и D_2 - эффективные коэффициенты диффузии растворенного вещества и растворителя (воды) в бинарном растворе в пористой среде.

Далее на основе формулы (I.9) получим выражение для скорости осмотической фильтрации

$$v = \frac{1}{C_i} (D_i - D_i') \nu C_i = (-1)^{i-1} (1-\beta)^{2-i} D_2' \frac{\nu C_i}{\beta} . \quad (I.18)$$

В работах [29, (Рельтов Б.В., Новицкая Н.А., 1954)] вместо этого выражения предлагается

$$v = \kappa'_{OC} \nu C_i , \quad (I.19)$$

где C_i - концентрация растворенного вещества, выраженная в мг·акв/ом³; κ'_{OC} - коэффициент осмотической фильтрации. Поскольку $C_i = \vartheta c$, (где ϑ - эквивалентная масса растворенного вещества), то из формул (I.18) и (I.19) следует, что $\kappa'_{OC} = (1-\beta) D_2' \vartheta / \beta$.

Введенное Б.В.Рельтовым (1954) понятие коэффициента осмотической фильтрации, не является строгим с физической точки зрения, поскольку коэффициент фильтрации должен представлять собой скорость фильтрации при единичном градиенте гидростатического напора [34, 46]. Этот коэффициент в отличие от коэффициента фильтрации имеет также другую размерность, а именно ом⁵/с·мг·акв. Более

обоснованным представляется следующий подход. Поскольку осмотическое давление в разбавленных растворах выражается второй формулой (I.18), то вместе (I.18) получим

$$v = (-1)^{i-1} \frac{\kappa_{osi}}{g\beta} \nabla P_i, \quad \kappa_{osi} = \frac{(1-\beta)^{2-i} D_2' g M_i}{\kappa T} = \frac{\pi}{\epsilon} q B_2 (1-\beta)^{2-i} M_i; \quad (I.20)$$

где κ_{osi} - коэффициенты осмотической фильтрации; индексом $i = 1$ относится к растворенному веществу, $i = 2$ - к растворителю; B_2 - подвижность молекул воды; g - ускорение силы тяжести.

Если осмотический поток компенсируется фильтрационным потоком, имеющим противоположное направление, т.е. скорость осмотической фильтрации v равна и противоположна скорости фильтрации v_ϕ ($v = -v_\phi$), то (без учета гравитационной составляющей)

$$v_\phi = -\frac{\kappa_\phi}{g\beta} \nabla P_r = (-1)^i \frac{\kappa_{osi}}{g\beta} \nabla P_i, \quad \frac{\nabla P_i}{\nabla P_r} = \frac{\kappa_\phi}{\kappa_{osi}} (-1)^{i-1}, \quad (I.21)$$

где P_r - гидростатическое давление; κ_ϕ - коэффициент фильтрации.

Остановимся на количественной оценке коэффициентов осмотической фильтрации в глинистых породах, например, при диффузии $NaCl$ в водном растворе. По второй формуле (I.17) коэффициент молекулярной диффузии воды (при $D_{O_2}' = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{s}$, $\epsilon = 2$ и $\pi = 0,8$) равен $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{o}$. Далее, поскольку $M_1(NaCl) = 58,4 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 9,7 \cdot 10^{-28} \text{ г}$, $M_2(H_2O) = 18 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 8,0 \cdot 10^{-28} \text{ г}$, $g = 980 \text{ см}/\text{o}^2$, $\beta = 0,7$, то при $T = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$ в соответствии с формулами (I.20) получим $\kappa_{os1} = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ см}/\text{o} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}/\text{сут}$, $\kappa_{os2} = 2,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}/\text{o} = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}/\text{сут}$. Поскольку коэффициенты фильтрации глинистых пород имеют порядок 10^{-4} - $10^{-6} \text{ м}/\text{сут}$, то соотношение между градиентами осмотического и гидростатического давлений (вторая формула (I.21)) имеют порядок $5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$.

В работе [3] вводится понятие потенциала обобщенных термодинамических сил, который представляет собой сумму приведенного гидростатического напора и химического потенциала воды. Такой подход, принципиально применимый к уравнениям, описывающим равновесие в растворе, оказывается неприменимым для других термодинамических уравнений, например для характеристики осмотического давления раствора [17]. В свете приведенных результатов и исходя из общетеоретических позиций [26], при расчете процессов переноса необходимо для характеристики суммарного массового потока складывать потоки, имеющие различную природу.

Перейдем к количественной оценке скорости осмотической фильтрации. При условии, что для диффузии $NaCl$ в водном растворе (см. раздел I.I) $\Delta C_1 = 10 \text{ г/л}$, $\Delta C_2 = 998 \text{ г/л} - 995 \text{ г/л}$, по формуле (I.I8) получим $V = 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{сут}$ (при $L = 1 \text{ м}$). В противоположность рассмотренному в разделе I.I случае свободного раствора, здесь направление осмотического потока совпадает с направлением увеличения концентрации растворенного вещества и плотности раствора. В соответствии с формулами (I.I7) эффективные коэффициенты диффузии в бинарном растворе равны: $D_1 = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_2 = 1,98 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. В таких условиях массоперенос практически полностью определяется осмотической фильтрацией.

Рассмотренные теоретические позиции, отого говоря, применимы для стационарной диффузии в пористых средах. Переход к рассмотрению нестационарной диффузии требует специального теоретического обоснования. Однако, допуская, что характерное время диффузионного выравнивания концентрации вещества в представительном микробъеме пористой среды (т.е. в объеме, средненесущие структурные характеристики которого равны соответствующим макроскопическим характеристикам) достаточно мало в сравнении с расчетным временем процесса, можно получить уравнение нестационарной диффузии (второй закон Фика) в пористой среде в виде [34, 46]:

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \operatorname{div}(D \nabla C) . \quad (I.22)$$

Если процесс диффузии происходит в условиях неполного насыщения, то в уравнении (I.22) пористость должна быть заменена на величину $\theta - \theta_0$, а вместо коэффициента D следует подставить $D_\theta = \frac{\theta - \theta_0}{\eta} D$. Если при этом влажность θ изменяется в пространстве и времени, то уравнение (I.22) должно быть дополнено соответствующими уравнениями влагопереноса [88] (при необходимости в него должен быть включен конвективный член, см. включение).

В ряде работ, например [18, 29, 40], встречается также иная форма записи уравнения нестационарной диффузии в виде, аналогичном уравнению нестационарной диффузии в свободном растворе (I.14):

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = \operatorname{div}(\tilde{D} \nabla C') . \quad (I.23)$$

При этом оказывается, что даже при постоянных параметрах уравнения (I.22) и (I.23) неидентичны. Так, если в уравнении (I.23) концентрация растворенного вещества C' рассчитывается на единицу объема жидкой фазы, т.е. так же как в уравнении (I.22), то

приведенный коэффициент нестационарной диффузии \tilde{D} иеравен в эффективному коэффициенту стационарной диффузии D (поскольку между \tilde{D} и D существует соотношение $D = \pi \tilde{D}$). Для исключения этого расхождения приходится как при стационарной, так и при нестационарной диффузии рассчитывать концентрацию растворенного вещества C' на единицу объема среды в целом [18]. Однако это возможно лишь в том случае, когда пористость (или влажность $\theta - \theta_0$ при неполном насыщении) является постоянной величиной. Если же она зависит от координат, а при неполной насыщении и от времени, то такой пересчет теряет физический смысл, поскольку движущей силой процесса диффузии является градиент концентрации в растворе, а не в породе.

По аналогии с (I.14), если записать уравнения типа (I.22) для компонент, составляющих бинарный раствор, и просуммировать эти уравнения, учитывая, что $C_1 + C_2 = \rho$, а $v\theta$ определяется в соответствии с (I.7), то получим уравнение

$$\frac{\partial(\rho\theta)}{\partial t} = \operatorname{div}(D'_1 \nabla C_1 + D'_2 \nabla C_2) = -\operatorname{div}(v\rho) , \quad (I.24)$$

которое является уравнением неразрывности потока в пористой среде [84, 46].

Развитые здесь представления основаны на предпосылке о линейном законе диффузии в пористых средах. Некоторые исследователи, например [52], исходят из того, что коэффициент молекулярной диффузии является степенной функцией концентрации.

Остановимся в заключении этого раздела на экспериментальных данных по величине коэффициентов молекулярной диффузии в горных породах. Одной из первых в этой области была работа В.А.Чернова (1939). Он определял приведенные коэффициенты диффузии \tilde{D} для влажных черноземов и подзолистых суглинков. Оказалось, что приведенные коэффициенты диффузии монотонно убывали во времени и составляли для чернозема $2,8 \cdot 10^{-5}$ – $2,4 \cdot 10^{-5}$ и для подзолистого суглинка $3,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ м/сут (по диффузии анионов NO_3^- и Cl^-). Изменение коэффициентов диффузии во времени В.А.Чернов попытался связать с изменениями температуры в лаборатории. В работе [18] утверждается, что наблюдаемое в указанных опытах изменение коэффициентов \tilde{D} свидетельствует о том, что диффузия в данном случае не описывается законом Фика. Вместе с тем, как это будет показано в разделе I.3, при обработке опытных данных В.А.Черновым допущены определенные методические ошибки.

Экспериментальные определения коэффициентов диффузии приводятся в работах [4, 5, 6, 9, 36, 89, 48, (Затенатокая Н.П., Софохина И.А., 1968)]. В частности И.А.Брилинг (1967) исследовала стационарную диффузию на образцах глинистых пород. По этим опытам определены эффективные коэффициенты диффузии D . Опыты показали, что если коэффициент диффузии привести к 100% пористости, то величина $D/\pi = \bar{D}D_0/\varepsilon$ (см. I.15) для монтмориллонитовой глины в десять, а для каолинитовой глины в шесть раз меньше, чем коэффициент молекулярной диффузии в свободных растворах. Таким образом, если принять например, $\varepsilon = 2$, то относительная подвижность ионов Ca^+ в монтмориллонитовой глине должна быть равна 0,2, а в каолинитовой 0,8. Аналогичным образом установлено, что для моренных в лессовидных суглинков $\bar{\delta} = 0,4+0,5$. Значения же эффективных коэффициентов диффузии при этом изменяются в диапазоне $1,5 - 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$. Аналогичные результаты приводятся в работе [25], где показано, что эффективный коэффициент диффузии в монтмориллонитовой глине (при диффузии $NaCl$) в нормальных условиях составляет $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$. Кроме того, в [25] показано, что эффективный коэффициент диффузии в области больших концентраций $NaCl$ (2–4 н) не зависит от концентрации. С другой стороны, наблюдается существенная зависимость его от температуры. Так, в диапазоне температур $10-85^\circ$ эффективный коэффициент диффузии $NaCl$ (концентрация 0,1 н) возрастает от $2,1 \cdot 10^{-6}$ до $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$. Весьма принципиальными и важными представляются также данные работы [9], где приводятся результаты определений коэффициентов диффузии в широком диапазоне температур и давлений. Характерно, что преобразование структуры глинистых пород при высоком геостатическом давлении приводит к резкому уменьшению относительных подвижностей растворенных веществ. Подробная сводка экспериментальных данных о коэффициентах диффузии в горных породах имеется в работе [40].

I.3. Методы определения параметров молекулярной диффузии в горных породах

Молекулярная диффузия в горных породах характеризуется двумя миграционными параметрами (см. раздел I.2): эффективным коэффициентом диффузии D и активной пористостью π . Стационарный перенос характеризуется только первым параметром.

При определении параметров молекулярной диффузии в горных породах используются методы: 1) стационарной диффузии, 2) квазистационарной диффузии, 3) нестационарной диффузии. Остановимся на характеристике этих методов и способах обработки опытных данных.

Метод стационарной диффузии подробно описан в работах [29, 48], в которых используется специальная диффузионная ячейка. Предлагается следующие размеры ячейки: высота 4-5 см, диаметр 5 см, а толщина образца породы L - 1 см. Диффузионная ячейка помещается в эксикатор с раствором. Диффундирующее вещество поступает в полость, заполненную дистиллированной водой. Регулярно (например, раз в сутки) осуществляется промывка полости ячейки определенным количеством (100 мл) воды. Полученные пробы анализируются.

Для обработки опытных данных используется решение задачи стационарной диффузии, в соответствии с которым коэффициент диффузии может быть рассчитан по формуле

$$D = \frac{V_n V_A L C'}{\Delta t S (C^0 V_A - 0,5 C' V_n)}, \quad (I.25)$$

где C^0 - концентрация растворенного вещества в эксикаторе; C' - концентрация в пробе; V_n - объем пробы; Δt - интервалы времени, через которые отбираются пробы раствора; S - площадь поперечного сечения диффузионной ячейки. При этом средняя концентрация растворенного вещества в полости диффузионной ячейки за интервал времени Δt равна $0,5 C' \frac{V_n}{V_A}$ (V_A - объем полости диффузионной ячейки).

Процесс диффузии является крайне медленным, поэтому для достижения стационарного состояния необходимо достаточно большое время. Для квазистационарного режима диффузионный вынос вещества Q в единицу времени может быть описан следующим выражением:

$$Q = \frac{V_n}{\Delta t} C' \approx -DS \frac{C^0 V_A - 0,5 C' V_n}{V_A L} (1 - e^{-\delta \tau}), \quad \tau = \frac{\Delta t}{n L^2} \quad (I.26)$$

(точное решение задачи можно найти, например, в [21]).

Из формулы (I.26) следует, что стационарный режим диффузии с достаточной для практических расчетов точностью (погрешность менее 3%) достигается при условии, что $\tau > 0,6$, т.е. $t > 0,6 n L^2 / D$. Следовательно для $L = 1$ см и $n = 0,3$ для песчаных пород (при $D \approx 10^{-5}$ м²/сут) стационарный режим достигается через 1,8 сут, а для глинистых (при $D \approx 2 \cdot 10^{-6}$ м²/сут) - через 9 сут. Рассчитываемая по формуле (I.25) величина D для этого периода времени будет .

переменной, стремясь к постоянному значению при достижении стационарного режима (рис. Ia).

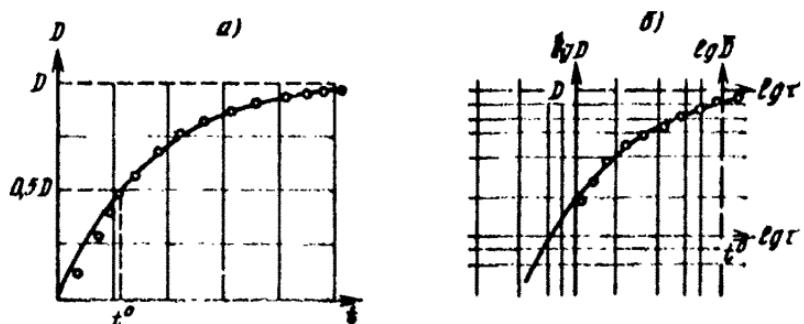


Рис. I. Обработка опытных данных по молекулярной диффузии в диффузионной ячейке

а) график зависимости расчетного эффективного коэффициента диффузии от времени; б) обработка опытных данных способом логарифмических кривых (кружками обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями – теоретические кривые)

Эта особенность может быть использована для определения по периоду квазистационарного режима второго миграционного параметра – активной пористости π . С этой целью по формуле (I.25) рассчитывается переменный "коэффициент диффузии" $D(t)$ и строится график зависимости $D = D(t)$ (см. рис. Ia). Этот график имеет вид кривой, асимптотически приближающейся к "истинному" значению эффективного коэффициента диффузии D (нечетные точки экспериментального графика в силу приближенного характера зависимости (I.26) могут заметно отклоняться от теоретической кривой). Такой характер графика позволяет визуально контролировать выход процесса на стационарный режим, по которому оценивается эффективный коэффициент диффузии. Далее рассчитывается активная пористость π . Например, при $D(t) = 0,5D - t^0 = 0,12$, и следовательно $\pi = 8,7Dt^0/L^2$, где t^0 – время при котором $D(t)$ достигает половинного значения "истинного" коэффициента D . Для определения активной пористости может быть использован также графоаналитический способ. С этой целью рассчитываются относительные величины $\bar{D}(t) = D(t)/D$. Затем в полулогарифмическом масштабе строится график зависимости $\lg[1 - \bar{D}(t)]$ от t , который имеет вид прямой. В соответствии с величиной тангенса угла наклона α этой прямой, активная пористость равна

$$\pi = \frac{2,6D}{L^2 t g \alpha} \quad . \quad (I.27)$$

Для более общей обработки опытных данных может быть использован способ эталонных кривых. В билогарифмических координатах строится график зависимости $\lg D(t)$ от $\lg t$. В том же масштабе на кальке строится теоретическая кривая $\lg \bar{D}(t)$, ($\bar{D}(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$) от $\lg t$. Накладывая теоретический график на экспериментальный и совмещая их путем вертикального и горизонтального перемещения теоретического графика (при этом следует сохранять параллельность координатных осей) (рис. Iб), по точкам пересечения осей теоретической (эталонной) кривой с осями координат определяются значения эффективного коэффициента диффузии D и времени t^o . По этим величинам рассчитывается активная пористость ($n = 6Dt^o/t$).

В работе Дейнса (Deupes H.A., 1920) для обработки опытных данных предложен метод времени запаздывания, который основан на следующем. Относительная величина суммарного выноса вещества через диффузионную ячейку \bar{t} может быть описана следующей приближенной формулой (см. I.26):

$$\bar{t} = \frac{\sum c' v_n}{c^o v_R - 0,5 c'_{cp} v_n} \approx \frac{DS}{V_R L} \cdot \left[t - \frac{\pi L^2}{6D} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \right], \quad (I.28)$$

где c'_{cp} — среднее значение концентрации растворенного вещества в пробах за весь период опыта. График зависимости \bar{t} от t имеет вид кривой, есимптотически приближающейся к прямой. Далее определяется точка пересечения аппроксимирующей прямой с временной осью t^o , по которой может быть рассчитана величина отношения D/n . Такой способ обработки рассмотрен в [18], где, однако, не учтено, что тангенс угла наклона прямой не зависит от активной пористости. Обработка опытных данных позволяет определить оба миграционных параметра по формулам:

$$D = \frac{V_R L}{S} \cdot tg \alpha, \quad n = \frac{6Dt^o}{L^2} = \frac{6V_R t^o}{SL} \cdot tg \alpha. \quad (I.29)$$

Преложен также метод определения миграционных параметров в образцах горных пород в двухкамерном приборе [29]. В специальную капсулу, закрытую пористыми крышками, помещается испытуемый образец породы, который предварительно насыщается водой (или раствором концентрации C_2^o). Толщину образца породы рекомендуется выбирать равной 1 см [29]. В первую камеру объемом V_1 заливается раствор с исходной концентрацией C_1^o . Во вторую камеру объемом V_2 заливается пресная вода (или раствор с исходной концентрацией C_2^o). Растворы в камерах периодически перемешиваются специальными мешалками.

В результате диффузии через образец породы концентрации растворенного вещества в камерах C_1 и C_2 будут меняться во времени. Для условий квазистационарного режима диффузии зависимости для концентраций и разности концентраций в камерах от времени могут быть записаны в виде

$$C_i = C_i^0 + (-1)^i \frac{V_i}{V_1 + V_2} (C_1^0 - C_2^0) (1 - e^{-d\tau}), \quad d = \frac{\pi S L}{V_1 + V_2},$$

$$C_1 - C_2 = (C_1^0 - C_2^0) e^{-d\tau}, \quad (I.80)$$

где τ — выражается второй формулой (I.26); L и S — толщина и площадь поперечного сечения образца породы; d — отношение объема порового пространства породы к суммарному объему камер $i = 1, 2$ (как видно из (I.80) концентрации в камерах C_1 и C_2 не зависят от активной пористости породы).

Для определения эффективного коэффициента диффузии отбираются пробы реагтора из камер через определенное время после начала опыта (через 20–30 сут) [29]. По величинам концентраций C_1 и C_2 производится расчет по формуле

$$D = \frac{(V_1 + V_2)L}{St} \cdot 2,3 \lg \frac{C_1^0 - C_2^0}{C_1 - C_2}. \quad (I.81)$$

Для более надежного определения эффективного коэффициента диффузии следует периодически измерять концентрации в камерах (о этой цели могут быть использованы, например, датчики электропроводности, монокомплектные электроды или отбираться микропробы на количественный анализ). При этом обрабатывать опытные данные удобнее по разнице концентраций в камерах $C_1 - C_2$. В соответствии с

третьей формулой (I.80) для обработки опытных данных рассчитывается относительная разность концентраций в камерах $\bar{C} = (C_1 - C_2)/(C_1^0 - C_2^0)$ и строится график ее зависимости от времени в полулогарифмических координатах ($\lg \bar{C}$ от t) (рис.2). Этот график имеет вид прямой, по тангенсу угла наклона которой по первой формуле (I.80) (где вместо V_A подставляется сумма $V_1 + V_2$) рассчитывается эффективный коэффициент диффузии.

График зависимости $\lg \bar{C}$ от t не попадает в точку начала координат, так как квазистационарный режим, описываемый зависимостью (I.80), устанавливается только при условии $\tau > 8,5$. Более точное выражение

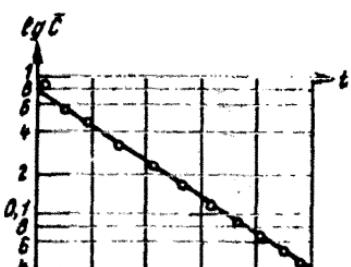


Рис.2. Обработка опытных данных по диффузии в двухкамерном приборе

для разницы концентраций в камерах показывает, что величина отрезка, отсекаемого на оси $\lg \bar{C}$, равна $\lg(1 - \frac{d}{\delta})$ (для малых значений d величина этого отрезка равна $0,072d$) (см. рис. 2). По величине этого отрезка и соответствующему значению d можно рассчитать активную пористость образца n по формуле^{*}

$$n = \frac{V_1 + V_2}{SL} d . \quad (I.32)$$

Достаточно простым лабораторным прибором для определения параметров молекулярной диффузии в образцах пород является цилиндрическая трубка, изолированная снизу. В такой однокамерный прибор помещается образец породы, который предварительно высушивается водой (или раствором с концентрацией C_0). Образец прикрывается пористой прокладкой. В верхнюю камеру заливается определенный объем раствора V с концентрацией C^0 , который затем периодически перемещается мешалкой. Автоматическими датчиками (или путем отбора микропроб на количественный анализ) производится измерение концентрации раствора в камере во времени (например, один раз в сутки).

Изменение концентрации растворенного вещества для условий квазистационарного режима ($t' > 8,5$) описывается зависимостью

$$C \approx C_0 + \frac{C^0 - C_0}{d+1} \left\{ 1 + d \exp[-2(d+1)t'] \right\} , \quad (I.33)$$

где t' – определяется второй формулой (I.26) (точное решение задачи имеется, например, в [21]).

График зависимости относительной избыточной концентрации в камере ($\bar{C} = (C - C_0)/(C^0 - C_0)$) от времени имеет вид кривой, которая asymptotically стремится к постоянному значению $\bar{C}' = \bar{C}(t \rightarrow \infty) = 1/(d+1)$. По величине предельной относительной избыточной концентрации может быть оценена активная пористость по формуле

$$n = \frac{V}{SL} \left(\frac{1}{\bar{C}'} - 1 \right) = \frac{V}{SL} \frac{C^0 - C'}{C' - C_0} . \quad (I.34)$$

Для определения эффективности коэффициента диффузии необходимо построить график зависимости $\bar{M} = \frac{C - C_0}{1 - \bar{C}} \cdot \bar{C}'$ от времени в полулогарифмических координатах ($\lg \bar{M}$ от t'), который имеет вид прямой. По величине тангенса угла наклона рассчитывается эффективный коэффициент молекулярной диффузии по формуле (I.29), где вместо величины V_A следует подставить значение $0,5V(1 - \bar{C}')$.

^{*} Надежное определение активной пористости таким способом выражено, если величина d составляет по крайней мере 0,3–0,6.

Описанные методы позволяют при квазистационарном режиме диффузии определять оба миграционных параметра. Эти методы отличаются оперативностью и простотой интерпретации результатов. Недостатком этих методов является невозможность изучения диффузии при неполном насыщении.

Для определения миграционных параметров при нестационарном режиме удобен описанный выше однокамерный прибор. Образец при этом, должен иметь достаточно большую толщину, которая определяется из условия $\tau > 0,04$, т.е. $L > 5\sqrt{Dt/\pi}$ (t – полное время опыта). Например, при $D = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сут}$, $\pi = 0,25$ и $t = 10 \text{ сут}$, $L > 10 \text{ см}$, а при тех же параметрах, но при $t = 100 \text{ сут}$, $L > 82 \text{ см}$. Если в процессе опыта такие условия выполняются, то концентрация в камере равна [21]:

$$C = C_0 + (C^0 - C_0) F_1(z), \quad F_1(z) = e^z erfc(\sqrt{z}), \quad z = d^2 \tau, \quad (I.85)$$

где $erfc(\sqrt{z}) = 1 - erf(\sqrt{z})$, $erf(\sqrt{z})$ – интеграл вероятности. Таблицы этой функции имеются в работах [82, 46, 49].

Из (I.85) следует, что по данным измерения концентрации в камере в условиях нестационарной диффузии нельзя определить оба миграционных параметра, так как $d^2 \tau = n D s^2 t / V^2$. Определяется лишь комплексный параметр Dn . Для обработки опытных данных используется следующий способ. Рассчитывается относительная избыточная концентрация в камере $\bar{C} = (C - C_0) / (C^0 - C_0)$ и строится график зависимости $\ln f_1(\bar{C})$ от времени, где $\ln f_1(\bar{C})$ – функция, обратная функции $F_1(z)$. Для ее определения предварительно для разных значений z рассчитывается $F_1(z)$ по второй формуле (I.85) и далее по известному экспериментальному значению \bar{C} отыскивается величина $z = \ln f_1(\bar{C})$. График такой зависимости имеет вид прямой, по тангенсу угла наклона которой

$$nD = \frac{V^2}{S^2} \operatorname{tg} \alpha \quad (I.86)$$

При условии $d^2 \tau < 0,08$ функция $F_1(z) \approx 2d\sqrt{\tau/\pi}$. В этом случае строится график зависимости $1 - \bar{C}$ от $\sqrt{\tau}$, который имеет вид прямой. По тангенсу угла наклона этой прямой рассчитывается комплексный параметр Dn по формуле

$$Dn = \frac{V^2 \pi}{4 S^2} \operatorname{tg}^2 \alpha \quad (I.87)$$

Для определения миграционных параметров D и n могут быть использованы данные послойного определения содержания растворен-

ного вещества в образце породы. С этой целью цилиндр, в который помещается образец, должен изготавливаться из разборных колец [29]. Для обработки опытных данных может использоваться следующее решение задачи:

$$C = C_0 + (C^0 - C_0) F_2(\lambda, \eta), \quad F_2(\lambda, \eta) = e^{-\lambda} F_1(\eta), \quad \lambda = \frac{\bar{x}}{4d^2 t}, \quad (I.88)$$

$$\eta = \frac{(0,5\bar{x} + d^2 t)^2}{d^2 t}, \quad \bar{x} = \frac{\pi b}{V} \cdot x,$$

где x – расстояние от верхней границы образца породы.

Поскольку величина $d^2 t^0$ может быть определена по данным замеров концентрации в камере на последний момент времени ($d^2 t^0 = \ln F_1(\bar{C})$ при $x = 0$), то, представив ее в формулу (I.88), можно для заданных значений \bar{x} рассчитать $F_2(\lambda, \eta)$, как функцию одной переменной \bar{x} . Далее, по данным об относительной избыточной концентрации \bar{C} , что соответствует относительному избыточному содержанию в единице объема или массы породы, определяется соответствующее ему значение аргумента x . График зависимости \bar{x} от расстояния x имеет вид прямой, по тангенсу угла наклона которого определяется активная пористость образца и эффективный коэффициент диффузии по формулам:

$$n = \frac{V}{S} \operatorname{tg} \alpha, \quad D = \frac{V}{S t^0} \frac{\ln F_1(\bar{C})}{\operatorname{tg} \alpha}, \quad (I.89)$$

где t^0 – время опыта, $\ln F_1(\bar{C})$ определяется по концентрации в камере на момент окончания опыта.

Большое распространение в практике лабораторных исследований получил так называемый метод "тонкого слоя" [18, 29, 48, (Затенская Н.П., Сафохина И.А., 1968)], который впервые применен при изучении диффузии в почвах (Чернов В.А., 1939). Опыты проводятся в достаточно длинной цилиндрической трубке. Условием применимости описанной методики является, как и ранее, $t' < 0,04$ или $L > 5\sqrt{Dt}/n$. Трубка состоит из разборных колец или имеет специальные прорези, позволяющие после окончания опыта послойно отбирать пробы [29]. В трубку помещается предварительно насыщенный водой (или раствором концентрации C_0) образец породы. На одной из границ трубки в начале опыта создается "тонкий слой" раствора, т.е. заливается раствор объемом V и концентрацией C^0 . Распределение концентрации в породе на момент времени t' будет подчиняться зависимости [18]:

$$C = C_0 + (C^0 - C_0) \frac{V}{S} 0,5 \sqrt{\frac{\pi}{\pi D t'}} \exp\left(-\frac{x^2 \pi}{4 D t'}\right). \quad (I.40)$$

Как видно из формулы (I.40) распределение концентрации в данном случае зависит от комплексного параметра D/p . Для определения этого параметра строится график зависимости относительной избыточной концентрации $\bar{C} = (\bar{C} - C_0)/(C^* - C_0)$ от квадрата расстояния x^2 в полулогарифмических координатах ($\lg \bar{C}$ от x^2). График имеет вид прямой. По тангенсу угла наклона α этой прямой или по величине отрезка A , отсекаемого на оси $\lg \bar{C}$ (этому отрезку соответствует относительная избыточная концентрация \bar{C}' на границе образца), определяется комплексный параметр D/p по одной из формул:

$$\frac{D}{p} = \frac{0,109}{t \cdot \operatorname{tg} \alpha} = \frac{4}{\pi t} \left(\frac{V}{C^* S^1} \right)^2 . \quad (I.41)$$

Такая методика обработки опытных данных применялась В.А.Черновым (1989). Однако рекомендации данные им и использовавшиеся в многочисленных последующих публикациях, не отвечают граничному условию, для которого получено решение (I.40). В.А.Чернов рекомендует на одной из границ образца создать слой соли в таком количестве, чтобы в процессе всего опыта на границе поддерживалась постоянная концентрация, равная растворимости соли в воде C^* . При таком условии определение концентрации по образцу породы будет подчиняться зависимости [6, 21]:

$$C = C_0 + (C^* - C_0) \operatorname{erfc} \left[0,5x \sqrt{\frac{D}{Dt}} \right] . \quad (I.42)$$

Для определения комплексного параметра D/p следует построить график зависимости $\operatorname{Infcgfc}(\bar{C})$ от расстояния x , где $\bar{C} = (C - C_0)/(C^* - C_0)$, $\operatorname{Infcgfc}(\bar{C})$ — функция, обратная функции $\operatorname{erfc}(z)$. График $\operatorname{Infcgfc}(\bar{C})$ от x имеет вид прямой, по тангенсу угла наклона которой рассчитывается комплексный параметр D/p по формуле

$$\frac{D}{p} = \frac{1}{4t \cdot \operatorname{tg}^2 \alpha} . \quad (I.43)$$

Приведенные решения для двух последних методов, отвечающие граничному условию первого рода, свидетельствуют о том, что в таких опытах нельзя определить оба миграционных параметра D и p . Для их раздельного определения может быть использован описанный выше однокамерный прибор, в котором на границе образца и раствора выполняется граничное условие третьего рода. Однако этот метод не может быть использован (без специального технического переоснащения) для изучения диффузии в образцах пород при неполном насыщении.

В заключении этого раздела остановимся на методике изучения осмотической фильтрации в образцах пород. Этот вопрос до настоя-

шаго времени не разработан в должной мере. В литературе, посвященной лабораторным методам исследования осмоса в образцах горных пород [29, 81, (Рельтов Б.В., Новицкая Н.А., 1954)], имеются в целом весьма общие рекомендации.

Для изучения осмотической фильтрации в образцах принципиально применимы приборы, которые используются для изучения диффузии. Так при незначительном техническом переоснащении может успешно использоваться диффузионная ячейка [29]. С этой целью к трубке, через которую периодически сливается раствор при промывках диффузионной ячейки, с помощью гибкого шланга подсоединяется горизонтальный капилляр сечением S_H . Поскольку под действием капиллярной силы в процессе опыта будет возникать фильтрация, то следует первоначально установить необходимый перепад напоров между осью капилляра и уровнем раствора в эжекторе. С этой целью предварительно изучается зависимость скорости движения мениска в капилляре от перепада напоров для "чистой" воды. Нулевая скорость будет иметь место при определенном перепаде напоров $\Delta H'$. После этого вода в эжекторе заменяется исследуемым раствором, а ось капилляра устанавливается таким образом, чтобы между ней и уровнем раствора в капилляре существовал перепад напоров, равный $\Delta H = \Delta H' \rho_0 / \rho$ (где ρ и ρ_0 плотности раствора и воды при данных условиях).

Перед началом опыта мениск в капилляре устанавливается на определенной отметке, а перед каждой промывкой диффузионной ячейки снимается отсчет продвижения мениска по капилляру. Таким образом, за время Δt происходит смещение мениска в капилляре на величину $\Delta \ell$. В соответствии с (I.25) и формулой (I.9) и при условии, что средняя плотность раствора в диффузионной ячейке равна $\rho = \rho_0 + 0,5\beta C' V_p / V_A$ (или при достаточно малом времени Δt , $\rho \approx \rho_0$) выражение для скорости осмотической фильтрации будет иметь вид (см. раздел I.2):

$$\frac{\Delta \ell S_H}{\Delta t s} = K'_{oc} \frac{C^0 V_A - 0,5 C' V_p}{L V_A}, \quad K'_{oc} = V_A \frac{(1-\beta) D'_2 - D'_1}{\rho_0 V_A + 0,5 \beta C' V_p} \approx \frac{(1-\beta) D'_2 - D'_1}{\rho_0}. \quad (I.44)$$

В соответствии с формулой (I.44) по скорости осмотической фильтрации можно рассчитать коэффициент K'_{oc} . С другой стороны, определенный по диффузионному выносу в ячейку эффективный коэффициент диффузии растворенного вещества D , для данных условий равен (см. I.8):

$$D_1 = \frac{0,5 C' V_{\eta} D'_1 + [\rho_0 V_{\eta} - 0,5(1-\beta)C' V_{\eta}] (1-\beta) D'_2}{\rho_0 V_{\eta} + 0,5 \beta C' V_{\eta}} \approx (1-\beta) D'_2 . \quad (I.45)$$

Поэтому по скорости осмотической фильтрации и эффективному коэффициенту диффузии можно определить парциальные коэффициенты D'_1 и D'_2 по формулам:

$$D'_1 = D_1 + 0,5 \kappa'_{OC} C' \frac{V_{\eta}}{V_{\eta}} \approx D_1, \quad D'_2 = D_2 - \kappa'_{OC} [\rho_0 - 0,5(1-\beta)C' \frac{V_{\eta}}{V_{\eta}}] \approx D_2 - \kappa'_{OC} \rho_0 . \quad (I.46)$$

Обработка опытных данных по осмотической фильтрации при квазистационарном режиме, а также, например, в двухкамерном приборе [29] производится также как и в случае диффузии, а по величинам коэффициентов D_1 и κ'_{OC} в соответствии с формулой (I.46) рассчитываются парциальные коэффициенты диффузии.

2. Методы изучения гетерогенных процессов в горных породах

2.I. Теоретические представления о закономерностях гетерогенных процессов в горных породах

Рассмотренные в разделе I.2 теоретические представления о закономерностях молекулярной диффузии справедливы лишь в случае, когда между жидкой и твердой фазами не происходит физико-химическое взаимодействие. Это, например, имеет место при миграции водорастворимых солей в кварцевых песках. Однако во многих исследованиях (в зависимости от свойств мигрирующих растворов, состава пород) необходимо в той или иной мере учитывать процессы межфазового взаимодействия – гетерогенные процессы. Среди этих процессов выделяются [18]: адсорбция, ионный обмен и химические реакции.

Адсорбция представляет собой вид сорбционного концентрирования (или поглощения) вещества из раствора на поверхности твердой фазы (скелета породы). Именно этот вид сорбции характерен для горных пород (особенно глин), в которых при малых размерах частицы обладают большой внешней поверхностью [95, 49, 50, 79]. В агрегированных породах существенное значение может иметь также адсорбция внутри агрегатов (Philip J.R., 1968). Различают физическую и химическую (хемосорбцию) адсорбцию [13]. Физическая адсорбция происходит за счёт нескомпенсированных электростатических сил, возникающих на границе раздела фаз, не изменяет природы адсорбирующегося вещества и является обратимым процессом (т.е. сопровождается десорбцией). При равенстве скоростей адсорбции и десорбции

устанавливается динамическое равновесие, которое при данных физико-химических условиях характеризуется изотермой адсорбции. Согласно [35, 48] физическая адсорбция характерна для нефтепродуктов, пестицидов, бензола и т.п. Хемосорбция связана с образованием поверхностных химических соединений и по сути своей представляет собой химическую реакцию, которая протекает на поверхности адсорбента (твердой фазы). Хемосорбция требует активации и поэтому проходит медленнее. Провести четкую границу между этими видами адсорбции в ряде случаев трудно [66, (Трепнел В.М., 1958)]. Хемосорбция часто является необратимой [42]. Она характерна для металлоорганических соединений, а также для тяжелых металлов при низких концентрациях их в растворе [35, 48, 50, 59, 80].

Для характеристики сорбционных процессов, прежде всего, важно понятие предельной сорбционной емкости породы N , которая представляет собой предельное количество адсорбирующегося вещества в поглощенной фазе в данных физико-химических условиях, выраженное в эквивалентных массовых единицах на единицу объема породы (во многих работах расчет предельной сорбционной емкости производится на единицу массы сухой или воздушно-сухой породы). Можно полагать, что предельная сорбционная емкость зависит от степени дисперсности породы и при прочих равных условиях пропорциональна удельной поверхности породы. Существенное значение при этом может иметь содержание органических веществ [59] и гидроокислов в породе [41, 80].

Концентрация вещества в сорбированной фазе α (имеет ту же размерность, что и предельная сорбционная емкость N) зависит от величины предельной сорбционной емкости и концентрации вещества в растворе (для многокомпонентных растворов и от его состава и концентраций других веществ). Принято считать, что при сравнительно небольших концентрациях вещества в растворе C (т.е. при условии, что концентрация α на много меньше предельной сорбционной емкости N) справедлив закон действующих масс. Тогда равновесные условия характеризуются изотермой Генри

$$\alpha = K_r C , \quad (2.1)$$

где K_r — константа Генри. Простота изотермы (2.1) и линейность уравнений миграции при ее применении предопределили широкое ее использование при решении практических задач [2, 3, 13, 82, 85, 43, 46, 59, 65].

Другой вид изотермы (Ленгмюра) может быть получен из законов формальной кинетики в предположении конечности величины предельной сорбционной ёмкости, а также при ряде других предположений [I7, 42]. Пусть скороость адсорбции V_f пропорциональна концентрации в растворе и числу занятых мест в поглощенной фазе (т.е. $V_f = K_1 C(N-a)$, где K_1 - константа скорости адсорбции), а скорость десорбции V_d пропорциональна концентрации вещества в поглощенной фазе, т.е. $V_d = K_2 a$, где K_2 - константа скорости десорбции. Тогда уравнение кинетики адсорбции и соответствующая ему изотерма, характеризующая равновесное состояние ($V_f = V_d$), будут иметь вид

$$\frac{da}{dt} = V_f - V_d = K_1 C(N-a) - K_2 a, \quad a = N \frac{C}{C + \bar{K}}, \quad \bar{K} = \frac{K_2}{K_1}. \quad (2.2)$$

Поскольку изотерма адсорбции Ленгмюра выведена при весьма общих предположениях, она безусловно является теоретической, хотя и весьма полезной абстракцией [I7, 42]. В ряде случаев показана ее практическая применимость [I8, 35, 48]. Из второго ур-ния (2.2) следует, что при малых концентрациях ($C < 0,1\bar{K}$) изотермы Ленгмюра и Генри совпадают. При этом константа Генри равна $K_H = N/\bar{K}$. Другим предельным видом изотермы Ленгмюра является прямоугольная изотерма ($a = N$ при $C > 0$), которая очевидно может использоваться для больших концентраций вещества в растворе (при $C > 10\bar{K}$).

Представления Ленгмира могут быть использованы при изучении многокомпонентной адсорбции. Так, при адсорбции n компонентов, число свободных мест в поглощенной фазе пропорционально $N - \sum a_i$ (a_i - концентрация i -го компонента в поглощенной фазе). Тогда уравнение кинетики i -го компонента и изотерма многокомпонентной адсорбции имеют вид

$$\frac{da_i}{dt} = V_{if} - V_{id} = K_{1i} C_i (N - \sum a_i) - K_{2i} a_i, \quad \sum a_i = N \frac{\sum (C_i / \bar{K}_i)}{1 + \sum (C_i / \bar{K}_i)}, \quad \bar{K}_i = \frac{K_{2i}}{K_{1i}}. \quad (2.3)$$

Аналогичным образом для i -го компонента и распределения концентраций i -го и j -го компонентов в поглощенной фазе

$$a_i = N \frac{C_i / \bar{K}_i}{1 + \sum (C_i / \bar{K}_i)}, \quad \frac{a_i}{a_j} = \bar{K}_{j,i} \frac{C_i}{C_j}, \quad \bar{K}_{j,i} = \frac{\bar{K}_j}{\bar{K}_i}. \quad (2.4)$$

Для описания равновесной адсорбции используются также эмпирические изотермы Френдлиха и логарифмическая [I8, I7, 35, 43, 62].

Особым видом адсорбции является ионный (катионный) обмен, который в тонкодисперсных породах (глинах) протекает в основном на поверхности твердых частиц [35, (Уолтон Г., 1951)]. При этом

принято считать, что породы обладают некоторой предельной емкостью поглощения N (сорбционной способностью по терминологии других авторов [35]), выражаемой в эквивалентных массовых единицах на единицу объема породы (часто на единицу массы сухой породы [35, (Аринушкина Е.В., 1961)]). Эта емкость полностью несытна теми или иными катионами. В [85] приводится сводка данных по величинам емкости поглощения различных минералов, основанная на материалах большой группы исследователей. Максимальной емкостью поглощения обладают цеолиты (до 5,8 мг·экв/г). Емкость поглощения таких минералов, как монтмориллонит, нонtronит, вермикулит, гидроокислы трехвалентного железа достигает 1,7 мг·экв/г. По данным [5] емкость поглощения бентонитов достигает 2,0 мг·экв/г и коррелирует с величиной удельной поверхности пород. Весьма существенная емкость поглощения у глауконита (0,12–0,25 мг·экв/г) и сравнительно невелика для таких минералов как каолинит, мусковит, биотит, кварц, гематит, гидрогематит, гидроокислы двухвалентного железа (0,02–0,12 мг·экв/г) [85]. Существуют данные, свидетельствующие о том, что предельная емкость поглощения существенным образом зависит от составе раствора и концентраций содержащихся в нем ионов [35, (Уолтон Г., 1951)].

Для характеристики равновесия при обменных процессах используется изотермы ионного обмена. Достигаемое при экспериментальных исследованиях стабильное состояние часто является псевдоравновесным (Уолтон, 1951). Это связано с тем, что свойства и структура тонкодисперсных пород существенным образом зависят от состава и содержания находящихся в них катионов.

Наблюдаемый в опытах гистерезис особенно характерен при обмене одновалентных ионов на одновалентные или двухвалентные и, в меньшей степени, при обмене двухвалентных ионов на двухвалентные. Истинное равновесие достигается после достаточно длительного времени, в течение которого должны произойти структурные изменения в породе.

Для обоснования изотермы ионного обмена необходимо учитывать, что обмен происходит в эквивалентных соотношениях. Тогда по закону действующих масс

$$\frac{A_{1R}}{A_{2R}} = K_{12} \frac{A_1}{A_2}, \quad (2.5)$$

где A_{1R} и A_{2R} – активности ионов типа I и 2 в сорбированной фазе; A_1 и A_2 – их активности в растворе; K_{12} – константа равновесия.

сия. Достаточно просто вычислить активности ионов в растворе при известной его ионной силе. Для слабых растворов активности ионов в растворе практически равны их мольным концентрациям ($A_1 \approx C_1$, и $A_2 \approx C_2$). При условии, что активности ионов в поглощенной фазе равны их мольным концентрациям в единице объема породы ($A_{1R} \approx m_1$, и $A_{2R} \approx m_2$), изотерма ионного обмена будет иметь вид [18, (Уолтон Г., 1951)]:

$$\frac{m_1}{m_2} \approx K_{12} \frac{C_1}{C_2} . \quad (2.6)$$

Изотерма (2.6) удовлетворительно описывает обмен ионов одинаковой валентности, например $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ в бентонитах и почвенных коллоидах (Уолтон Г., 1951). При обмене разновалентных ионов применяют [18, (Уолтон Г., 1951)] изотермы Керра или Никольского (Никольский Б.П., 1989):

$$\frac{m_1^{z_2}}{m_2^{z_1}} = K_{12} \frac{C_1^{z_2}}{C_2^{z_1}}, \quad \frac{m_1^{1/z_1}}{m_2^{1/z_2}} = K \frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}}, \quad (2.7)$$

где z_1 и z_2 - валентности ионов типа I и 2.

Форма записи изотерм ионного обмена (2.6) и (2.7) позволяет заменить концентрации m и C , выраженные в молях, на концентрации a и c , выраженные в эквивалентах на единицу объема породы. В любом случае при выводе изотермы предполагается, что активности ионов в поглощенной фазе пропорциональны числу ионов в единице объема (или массы) породы. Однако считая, что ионы поглощенной фазы образуют непрерывную область твердых растворов, можно принять, что активности ионов пропорциональны их молярным долям. Тогда справедлива изотерма Венседоу (Уолтон Г., 1951):

$$\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^{z_2} : \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^{z_1} = \frac{m_1}{m_2} (m_1 + m_2)^{z_2 - z_1} = K_{12} \frac{C_1^{z_2}}{C_2^{z_1}} . \quad (2.8)$$

Для процесса обмена ионов одинаковой валентности изотермы (2.6) и (2.8) идентичны (при соответствующей замене константы равновесия). Для разновалентных ионов изотерма (2.8) неидентична изотерме (2.7). Это связано с тем, что число ионов в поглощенной фазе при обмене разновалентных ионов непостоянно (т.е. $m_1 + m_2 \neq const$, хотя $a_1 + a_2 = N = const$).

Другой подход, который в большей степени применим к тонкодисперсным породам (Уолтон Г., 1951), основан на рассмотрении кинетики реакций ионного обмена. Так, например, для одновалентных ионов скорости адсорбции и десорбции i -го катиона равны

$v_i^+ = \kappa_{1i}(N - a_i)c_i$ и $v_i^- = \kappa_{2i}a_i(c_a - c_i)$, где κ_{1i} и κ_{2i} – константы скоростей адсорбции и десорбции i -го катиона; c_a – эквивалентная концентрация аниона в растворе. Поэтому кинетика реакции может быть описана уравнением

$$\frac{da_i}{dt} = v_i^+ - v_i^- = \kappa_{1i}(N - a_i)c_i - \kappa_{2i}a_i(c_a - c_i) \quad (2.9)$$

По условию электронейтральности раствора и поглощенной фазы $c_a = c_1 + c_2$, $N = a_1 + a_2 = \text{const}$ и $\frac{\partial N}{\partial t} = 0$ необходимо, чтобы в процессе ионного обмена константа скорости адсорбции одного иона была равна константе скорости десорбции другого ($\kappa_{11} = \kappa_{22}$ и $\kappa_{12} = \kappa_{21}$). Отсюда следует уравнение изотермы ионного обмена

$$a_1 = N \frac{c_1}{(1-\bar{\kappa})c_1 + \bar{\kappa}c_a}, \quad a_2 = N \frac{\bar{\kappa}c_2}{(\bar{\kappa}-1)c_2 + c_a}, \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{1}{\bar{\kappa}} \frac{c_1}{c_2}, \quad \bar{\kappa} = \frac{\kappa_{21}}{\kappa_{11}}. \quad (2.10)$$

Аналогичным образом Гапоном введена изотерма обмена разновесленных ионов [18, (Уолтон Г., 1951)]:

$$\frac{a_1}{a_2} = \kappa_{12} \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}}. \quad (2.11)$$

При практических расчетах используются также эмпирические изотермы ионного обмена (аналогичные изотермам адсорбции Френделльса-логарифмической и Ленгмиора). Существуют также более строгие теоретические исследования, учитывающие диффузионный характер адсорбционного слоя катионов. Основанные на этих теоретических соображениях изотермы хорошо отражают экспериментально наблюдаемые качественные закономерности ионного обмена в глинах. Их недостатком, однако, является неопределенность входящих в них величин (Уолтон Г., 1951).

В работе [85] приводится сводка величины "кающихся" констант равновесия ионного обмена, вычисленных по изотерме Никольского с учетом коэффициентов активности ионов в растворе. Эти данные, несмотря на все разнообразие исследовавшихся образцов пород и катионов, участвовавших в обменных реакциях, показывают, что величина κ во втором выражении (2.7) изменяется в весьма узких пределах (от 0,2 до 2,0) существенное увеличение константы равновесия (до II) отмечено для Ca -гумбрине, Ca -каолина и M -каолина.

Помимо процессов адсорбции и ионного обмена между раствором и породой могут протекать и другие гетерогенные реакции (растворение и осаждение, восстановление и окисление, выщелачивание и т.п.). Несмотря на все многообразие гетерогенных реакций, они име-

ют общие фундаментальные закономерности [18, 16, 17]. В отличие от гомогенных (например, в однородном растворе) гетерогенные реакции протекают только на контакте между жидким и твердой фазами в весьма незначительной по толщине зоне, которую принято называть фронтом реакции [16]. В связи с этим важнейшей особенностью гетерогенных реакций является то, что их скорость обусловлена не только (чаще даже не только) собственно кинетикой элементарного химического акта, но и скоростью подвода и отвода вещества от фронта реакции. Поэтому гетерогенные реакции являются многостадийными и включают, по крайней мере три стадии: 1) подвод вещества к фронту реакции, 2) акт химического взаимодействия, 3) отвод продуктов реакции от фронта реакции [13, 16, 17].

Скорость гетерогенной реакции определяется скоростями ее отдельных стадий. При существенном различии скоростей отдельных стадий суммарная скорость определяется скоростью наиболее медленной стадии. Если же скорости отдельных стадий соизмеримы, то суммарная скорость не обязательно равна скорости самой медленной стадии, поскольку более быстрые стадии могут оказывать влияние на скорость медленных стадий. При описании гетерогенных реакций выделяют кинетическую и диффузионную области (в зависимости от того, какая из стадий — кинетическая или диффузионная является лимитирующей). Диффузионная область в свою очередь подразделяется на внешнедиффузионную и внутридиффузионную в зависимости от того, где протекает реакция — на внешней или внутренней поверхности породы, а в общем случае в зависимости от соотношения скоростей подвода вещества к поверхности и в зерно [18, 17]. Исследования гетерогенных процессов в горных породах показали, что, как правило, скорость элементарного акта химического взаимодействия значительно выше скоростей транспорта вещества к фронту реакции и отвода продуктов реакции от фронта. Поэтому кинетика гетерогенных реакций в этом случае лежит в диффузионной области [13].

Теория диффузионной кинетики основана на представлениях, развитых для кинетики растворения твердого тела в жидкости Нернштейном. На основе этой теории, например, скорость внешней диффузии, которая определяется количеством прореагированного (или поглощенного при адсорбции и ионном обмене) вещества определяется уравнением [17]

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \alpha (C - C_r) , \quad (2.12)$$

где α – коэффициент массообмена; C и C_f – концентрация реагирующего (поглощаемого) вещества в растворе и на границе раздела фаз. Величина C_f определяется характером химического взаимодействия. Например, для процессов адсорбции величина C_f связана с концентрацией вещества в поглощенной фазе изотермой адсорбции. Коэффициент массообмена зависит от коэффициента диффузии, толщины диффузионного слоя и геометрических характеристик частиц породы, а при наличии фильтрации также и от скорости потока.

Выделяются ряд признаков, позволяющих определить условия протекания процессов во внешнедиффузионной области [17]: 1) коэффициент массообмена зависит от скорости фильтрации и не зависит от пористости частиц породы; 2) диффузионное сопротивление не зависит от времени; 3) если процесс прерывается и возобновляется в тех же условиях, то его кинетика будет характеризоваться теми же параметрами, что и до перерыва; 4) скорость процесса сравнительно мало зависит от температуры.

Более сложным представляется гетерогенный процесс, протекающий во внутридиффузионной области. Отличительными признаками таких процессов являются [17]: 1) скорость реакции, не зависящая от скорости движения жидкости; 2) скорость, существенно зависящая от пористости частиц породы; 3) рост диффузионного сопротивления во времени. Для описания кинетики внутридиффузионного процессов предлагается уравнение типа (2.12), в котором, однако, коэффициент массообмена имеет иной смысл [18]. Кроме того, такое уравнение принципиально применимо при решении задач сорбции и ионного обмена, но только в случае линейной изотермы.

Энергия активации химической реакции обычно значительно больше, чем диффузии. Поэтому при низких температурах гетерогенные процессы могут лежать в кинетической области, признаками которой являются [17]: 1) скорость реакции, не зависящая от величины зерен породы, поскольку процесс развивается во всем объеме зерна; 2) скорость реакции, не зависящая от скорости потока; 3) скорость реакции, заметно растущая с увеличением температуры.

2.2. Методы определения параметров гетерогенных процессов в горных породах

Гетерогенные процессы (адсорбция и ионный обмен) прежде всего характеризуются параметрами равновесия, которые обобщенно

представляются в виде соответствующей изотермы. Для получения изотермы обычно проводятся статические опыты, сущность которых сводится к следующему. В сосуд помещается навеска породы и заливается вода. Образующаяся суспензия перемешивается мешалкой до установления равновесия в системе порода-вода. Далее в сосуд впрыскивается определенное количество реагента. Специальной пипеткой отбираются пробы, которые тут же подвергаются отфильтровыванию или центрифугированию и анализу [5]. Для отбора проб могут использоваться также керамические фильтры (бактерфильтры). Полученные таким образом зависимости концентрации реагентов во времени, позволяют изучить кинетику процесса (соответственно определить кинетические параметры) и контролировать время наступления равновесного состояния. Проведя опыт при различных начальных концентрациях реагента, легко получить соответствующую изотерму по данным о равновесном состоянии.

Остановимся на методике обработки опытных данных во времени. Поскольку в условиях такого опыта подвод вещества к фронту реакции обеспечивается механическим перемешиванием суспензии, то лимитирующим звеном гетерогенной реакции будет кинетика химического взаимодействия. Так для адсорбции уравнение кинетики имеет вид (2.2). Поскольку масса адсорбирующегося вещества m в суспензии является постоянной и равна $m = \alpha \rho_H / \gamma \cdot CV$ (где α и C – концентрации адсорбирующегося вещества в твердой фазе и жидкой; ρ_H и γ – масса и плотность (скелета) навески породы; V – объем раствора), то из (2.2) следует

$$\frac{dC}{dt} = A + BC - \kappa_1 C^2, \quad A = \frac{\kappa_2 m}{V}, \quad B = \frac{\kappa_1 m}{V} - \kappa_2 - \frac{\kappa_1 N \rho_H}{\gamma V}. \quad (2.13)$$

Решая уравнения (2.13) при начальном условии $C(0) = C^0 = m/V$, получим

$$\frac{C^0 - C}{C - C_\infty} = \frac{\kappa_1(C_0 + C_\infty) - B}{2\kappa_1 C_\infty - B} \left\{ \exp[(2\kappa_1 C_\infty - B)t] - 1 \right\}, \quad C_\infty = C(t \rightarrow \infty) = \frac{B + \sqrt{4\kappa_1 + B^2}}{2\kappa_1}. \quad (2.14)$$

Для наиболее полной обработки опытных данных (2.14) можно использовать способ эталонных кривых. Для этого строится график зависимости $\lg \bar{C}$ от $\lg t$ и эталонный график $\lg F$ (где $F = \exp(\tau) - 1$) от $\lg \tau$. Накладывая эталонный график на экспериментальный, можно найти величины κ_1 и B . Далее по величинам κ_1 , B и C_∞ могут быть найдены параметры κ_2 и N .

Для малых моментов времени график зависимости \bar{C} от t имеет вид прямой, тангенс угла наклона которой соответствует комп-

леконому параметру $\kappa_1(C_0 - C_{\infty}) - B$. Для больших моментов времени обработку опытных данных можно производить путем построения графика $\lg \bar{C}$ от t , который имеет вид прямой. По тангенсу угла наклона прямой и величине относительной концентрации \bar{C}' , соответствующей отрезку, отсекаемому на оси $\lg \bar{C}$, можно рассчитать величины κ_1 и B по формулам:

$$\kappa_1 = \frac{\bar{C}'-1}{C_0 - C_{\infty}} \operatorname{tg} \alpha, \quad B = \left[\frac{2(\bar{C}'-1)}{C_0 - C_{\infty}} - 1 \right] \operatorname{tg} \alpha \quad (2.15)$$

и далее найти параметры κ_2 и N .

Изотерма адсорбции может быть получена из следующих соображений. Поскольку общее количество адсорбирующегося вещества в системе является постоянной величиной, равной m , то, получив в статических опытах предельное значение концентрации в растворе C_{∞} при различных начальных концентрациях $C^0 = m/V$, можно построить график зависимости $a = f(C_{\infty})$, где $a = \gamma V(C^0 - C_{\infty})/P_H$.

Ионный обмен изучается по аналогичной методике [5]. В соответствии с уравнением кинетики ионного обмена (2.9) и с учетом того, что количество ионов типа i в системе является постоянной величиной ($m_i = a_i P_H / \gamma + c_i V$) так же, как и общее количество катионов в системе ($m = m_1 + m_2 = N P_H / \gamma + c_A V$), уравнение кинетики ионного обмена имеет вид (2.18). Так что, например для адсорбирующегося иона, константы A и B соответственно равны

$$A = \frac{\kappa_2 m c_a}{V}, \quad B = \frac{(\kappa_1 + \kappa_2)m}{V} - \kappa_2 c_a - \frac{\kappa_1 N P_H}{\gamma V}, \quad (2.16)$$

а вместо κ_1 , при C^2 , следует подставить сумму $\kappa_1 + \kappa_2$.

Таким образом, для обработки опытных данных по концентрации ионов применимы способы, изложенные выше. Следует отметить также, что максимальная емкость поглощения может быть определена независимым методом (Аринушкине Е.В., 1961).

Для построения изотермы ионного обмена определяются предельные концентрации $C_{1\infty}$ и $C_{2\infty}$, а концентрация адсорбированных катионов рассчитываются соответственно по формуле $a_i = \gamma V(C_i^0 - C_{i\infty})/P_H$.

Результаты определения кинетических параметров в статических условиях безусловно позволяют оценить значимость кинетики в тех или иных процессах миграции, однако, следует иметь в виду, что (как это показано в разделе 2.1) в реальных условиях гетерогенные процессы могут протекать не в кинетической, а в диффузионной области. Поэтому для окончательного решения вопроса о роли кинетики, необходима постановка специальных экспериментальных исследований в динамических условиях [18].

2.8. Теоретические представления о закономерностях гетерогенных процессов при диффузии в горных породах и методы определения параметров

Для описания процессов диффузии, в соответствии с представлениями о кинетике гетерогенных процессов (см. ур-ние (2.12)) можно использовать следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \pi \frac{\partial C}{\partial t} + \alpha(C - C_r) = D_C \operatorname{div}(\nabla C), \quad D_C = \frac{\bar{D}_C \pi}{\varepsilon} D_0, \\ \frac{\partial a}{\partial t} = \alpha(C - C_r) + D_a \operatorname{div}(\nabla a), \quad a = f(C_r), \quad D_a = \frac{\bar{D}_a \theta_0}{\varepsilon} D_0, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где D_C и D_a – коэффициенты молекулярной диффузии в свободном реоствре и в поглощенной фазе; \bar{D}_C и \bar{D}_a – соответствующие относительные подвижности; π и θ_0 – активная пористость и относительный объем связанный воды; C_r – концентрация растворенного вещества на границе раздела фаз, связанная с концентрацией в адсорбированной фазе a изотермой адсорбции.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что скорость процессов адсорбции и ионного обмена значительно выше скорости диффузии, так что в любой точке и в любой момент времени между концентрацией C в поровом пространстве и концентрацией a в поглощенной фазе существует равновесие, характеризующееся изотермой адсорбции. В этом случае справедливо уравнение

$$\pi_3 \frac{\partial C}{\partial t} = D_3 \operatorname{div}(\nabla C), \quad \pi_3 = \pi + f'(C), \quad D_3 = D_C + D_a f'(C), \quad f'(C) = \frac{\partial a}{\partial C}, \quad (2.18)$$

где π_3 и D_3 – эффективные пористость и коэффициент молекулярной диффузии в гетерогенной среде.

Из второго соотношения (2.18) видно, что даже при $D_C \gg D_a$ диффузия в поглощенной фазе может иметь даже более существенное значение, чем диффузия в поровом пространстве. Это может иметь место при $f'(C) \gg 1$ [30, 36].

В частном случае, при линейной изотерме адсорбции (изотерма Генри (2.1)) выражения для эффективных коэффициентов примут вид [30]:

$$\pi_3 = \pi + M_r, \quad D_3 = D_C + D_a M_r. \quad (2.19)$$

В связи с этим ур-ние (2.18) при линейной изотерме адсорбции остается линейным и следовательно все решения задачи диффузии и методы определения параметров, изложенные в разделе I.3, спроведливы в отношении эффективных величин (2.19).

Остановимся далее на методах определения параметров гетерогенных процессов при молекулярной диффузии. Принципиально все изложенные в разделе I.8 методы определения параметров применимы и для этого случая. Однако при этом надо иметь в виду следующее. Определяемый по формулам стационарной диффузии эффективный коэффициент диффузии D_g , представляет собой средненитегральную величину при данной разнице концентраций в экскикаторе и в диффузионной ячейке ΔC (точнее $D_g = D_C + D_A \Delta a / \Delta C$, где величина Δa определяется в соответствии с изотермой адсорбции). Поэтому для изучения вопроса о роли диффузии в поглощенной фазе и установления зависимости эффективного коэффициента диффузии от характера изотермы адсорбции, необходимо провести серию экспериментов при различных значениях концентрации раствора в экскикаторе.

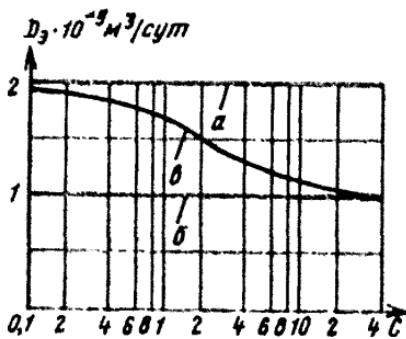


Рис.9. Зависимость эффективного коэффициента молекулярной диффузии при адсорбции для изотерм: а) линейной, б) прямоугольной, в) Ленгмюра

нелинейной изотермы не удается получить решение задачи в общем виде, поэтому для обработки опытных данных необходимо предварительно знать характер изотермы адсорбции, а саму обработку можно производить чиоленными методами.

Безусловный практический интерес может представлять случай, когда концентрация растворенного вещества столь велика, что можно считать справедливой прямоугольную изотерму адсорбции. Тогда вместо ур-ний (2.17) можно записать (для одномерной задачи) [18]:

$$\pi \frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad a=N, \quad 0 \leq x \leq \ell(t); \quad C=0, \quad x > \ell(t). \quad (2.20)$$

В качестве примера для оценки роли диффузии в поглощенной фазе рассчитаем эффективный коэффициент молекулярной диффузии, приняв $D_C = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сут}$, $D_A = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сут}$, $N_f = N/k = 100$, $K = 2$. На рис.9 предоставлены графики зависимости эффективного коэффициента диффузии для линейной, прямоугольной изотерм и изотермы Ленгмюра.

Определение параметров при квазистационарной и нестационарной диффузии в значительной мере осложняется наличием нелинейности уравнения диффузии (2.18). В случае

где π - активная пористость; V - скорость фильтрации. При наличии процессов адсорбции и ионного обмена активная пористость π заменяется эффективной величиной π_3 (при равновесной сорбции). Это уравнение справедливо и при неполном насыщении (тогда вместо π подставляется объемная влажность породы θ). При этом следует учитывать, что скорость изменения влажности равна отрицательному градиенту скорости влагопереноса, а параметры θ и V являются функциями координат и времени и должны находиться из соответствующих решений уравнений влагопереноса [88].

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования (обзоры таких работ см. в [7, 10, 28, 56, 57, 69, 79]) показывают, что в реальных условиях процесс массопереноса не подчиняется схеме поршневого вытеснения. Это связано с тем, что локальные скорости движения частиц в пористой среде могут существенно отличаться от средней величины, соответствующей действительной скорости фильтрации $U = V/\pi$. Первые представления о закономерностях массопереноса в пористых средах связаны с капиллярными моделями [7, 44, (Николаевский В.Н., 1959; Aris R., 1956; Danel F., 1952; Rifai M.N.E. et al., 1956; Saffman P.G., 1959, 1960; Van Deemter J.S., 1950) и др.], в которых среда представляется в виде пучка капилляров, имеющих различные диаметры и форму поперечного сечения. Фактически эти исследования восходят к анализу, проведенному Тейлором (Taylor G.I., 1958) для задачи массопереноса в трубе с параболическим распределением скорости. Анализ показал, что для описания массопереноса в такой среде применима дисперсионная модель, описывающаяся уравнением конвективной диффузии [44, (Коллинз Р., 1964)]:

$$\pi \frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \tilde{D} = D + \delta, \quad V^2, \quad \delta = \kappa \frac{\pi^2}{D}, \quad (8.2)$$

где \tilde{D} и D - коэффициенты микродисперсии и молекуллярной диффузии в пористой среде, π - радиус капилляра, δ , и κ - структурные параметры. По данным Эрисса (Aris R., 1956) κ изменяется в зависимости от формы поперечного сечения капилляра в диапазоне $0,0086 < \kappa < 0,021$.

Другой подход к описанию процесса микродисперсии в пористой среде основан на идеи, что локальная скорость течения жидкости является случайной функцией координат. В таких условиях частицы в растворе перемещаются под действием выпущенной конвекции по определенной (хотя и носящей случайный характер) траектории, а

Система (2.20) представляет собой задачу стафановского типа [21, 26], а ее решение, например для трубы неограниченной длины, имеет вид

$$C = C_0 + (C^0 - C_0) \left\{ 1 - \frac{\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2} \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} \right)}{\operatorname{erf} \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\frac{\pi}{D}} \right)} \right\}, \quad \ell(t) = \beta \sqrt{t}, \quad \beta = \frac{(C^0 - C_0)}{N} \sqrt{\frac{D\pi}{\lambda}} \frac{\exp \left(\frac{\beta^2 \pi}{4D} \right)}{\exp \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\frac{\pi}{D}} \right)}, \quad (2.21)$$

где параметр β характеризует скорость движения границы с концентрацией $C = C_0$. Для обработки опытных данных по (2.21) удобнее применять способ эталонных кривых. С этой целью строится график зависимости $\lg \bar{C}$ (где $\bar{C} = (C^0 - C) / (C^0 - C_0)$) от $\lg t$, а эталонный график зависимости $\lg \operatorname{erf} \left(\frac{1}{\sqrt{\tau}} \right)$ (где $\tau = \frac{Dt}{4 \ln 2}$) от $\lg \tau$. Накладывая эталонную кривую на экспериментальную, можно определить комплексные параметры D/π и β , а в соответствии с третьей формулой (2.21) можно найти также комплексный параметр N/π .

Еще сложнее обработка опытных данных при ионном обмене, поскольку изотермы ионного обмена, описанные в отношении какого-либо одного катиона, зависят также от концентрации аниона в растворе (см. раздел 2.1). Поэтому описанные выше способы обработки опытных данных справедливы только для случаев $C_0 = \text{const}$. Обработка опытных данных, когда концентрация анионов в растворе изменяется, может быть произведена только численными методами. При этом следует иметь в виду, что параметры π и D_C могут быть определены по данным о диффузии анионов, так как это предложено в разделе I.3. Для определения же изотермы ионного обмена могут быть использованы данные послойного определения состава обменных катионов по обычной для этих целей методике (Аринушкина Е.В., 1961).

8. Методы изучения миграции при фильтрации в горных породах

8.1. Теоретические представления о закономерностях массопереноса в горных породах при фильтрации

Схематизация процессов массопереноса в горных породах при фильтрации приводит к уравнению поршневого вытеснения [46]:

$$\frac{\partial(pC)}{\partial t} + \nabla(vC) = 0, \quad (2.1)$$

также под действием молекулярной диффузии, контролирующей обмен частиц растворе между траекториями. Природа явления в целом определяется геометрией порового пространства и хаотическим характером молекулярной диффузии. Результатом такого подхода явилось статистические теории микродисперсии (конвективной диффузии) [7, 20, 44, 51, (Бан А. и др., 1962; Николаевский В.Н., 1959; De Josselin de Jong, 1958; Scheidegger A.E., 1954, 1958)]. Эти исследования приводят к диоперионной модели процесса, описываемой уравнением (8.2), в котором коэффициент микродисперсии представляется в виде [8, (Веригин Н.Н., 1953; Аверьянов С.Ф., 1978)]:

$$\tilde{D} = D + \delta_2 V , \quad (8.8)$$

где δ_2 - структурный параметр среды, имеющий смысл характерной длины [7, 20, 51, (Николаевский В.Н., 1959)].

Из статистических теорий следует, что коэффициент микродисперсии имеет тензорную природу и принимает разные значения при характеристике продольной (по направлению фильтрационного потока) или поперечной (перпендикулярно потоку) дисперсии [7, 20, 51]. Для продольной дисперсии многочисленными экспериментальными исследованиями [3, 28, 58, 54, 55, 56, 68, 66, 75, 78, 82, (Brigham W.E. et al., 1961)] определены величины параметра δ_2 . Так, например, по данным А.Е.Орадовской (1969) параметр δ_2 в песках составил $8-7 \cdot 10^{-4}$ м, в супеях $1,6-3,8 \cdot 10^{-3}$ м, а в гравии $2,4-8,3 \cdot 10^{-3}$ м. Из этих данных следует, что уже при сравнительно низких скоростях фильтрации ($V > 10^{-2}$ м/сут) микродисперсия становится соизмеримой с молекулярной диффузией. Детальные экспериментальные исследования показали, что процесс микродисперсии существенным образом зависит от различий в плотностях вытекающей и вытекающей жидкостей [71]. Интересны экспериментальные данные по дисперсии в трещинах [19] и ненасыщенных породах [70, 74, 75].

Таким образом, из развитых в различных работах представлений следует, что коэффициент микродисперсии существенно зависит от скорости фильтрации. При этом капиллярные модели дают квадратичную зависимость, а статистические - линейную. Можно полагать, что в реальных условиях в области преобладания микродисперсии будет иметь место степенная зависимость, в которой показатель степени изменяется от 1 до 2. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные [3, 54, 68, 69, (Brigham W.E. et al., 1961)]. Так

Блэквелл (Blackwell R.J., 1959) показал, что показатель степени примерно равен I,2, а согласно данным А.Е.Орадовской (1969) для образцов горных пород показатель степени составил I,44-I,81.

Следует обратить внимание на то, что все теоретические построения, приводящие к дисперсионной модели массопереноса, справедливы, вообще говоря, для неограниченной пористой среды, когда дисперсия происходит только в направлении потока (или перпендикулярно ему в двухмерном случае). Они неправильно описывают движение растворенных частиц против потока. Сами же построения часто не являются математически строгими. Так результат, полученный Тейлором (Taylor G.I., 1958) для дисперсии в трубе, основан в значительной мере на физической интуиции автора, что особенно проявляется при решении вопросов о возможности преобладания той или иной величины [37]. Можно ожидать, что микродисперсия, обусловленная процессом вынужденной конвекции, принципиально не сводится к процессу молекулярной диффузии. Об этом свидетельствуют ряд теоретических и экспериментальных работ, рассмотренных ниже.

Для выяснения физической сущности процесса одномерной дисперсии весьма плодотворной оказалась модель ячеек идеального перемешивания, рассмотренная в ряде работ [I, 22, 27, (Carberry J.J. 1958; Dankwerdt R.V., 1958; Крамер Н., 1958; Дильман В.В., 1967] и др.]. Такая модель представляется в виде цепочки ячеек, имеющих длину ℓ_1 и объем V_1 . Ячейки соединены узкими каналами длиной ℓ_2 и объемом V_2 . Предполагается, что, если в одну из ячеек вводится нейтральная примесь, то эта примесь частично вытесняет имеющийся в ячейке раствор и далее мгновенно перемешивается в объеме ячейки. Процесс вытеснения совершается непрерывно, как из ячейки входа, так и из всех последующих ячеек. Таким образом, концентрация примеси в ячейке изменяется во времени и от ячейки к ячейке. Уравнение, характеризующее изменение концентрации в ячейке, центр которой расположен на расстоянии x от входной ячейки, может быть записано в виде

$$V_1 \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{V_1 + V_2}{\ell_1 + \ell_2} \left\{ D_0 \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \frac{\partial C(x - \ell_1 - \ell_2, t)}{\partial x} \right] - u [C(x, t) - C(x - \ell_1 - \ell_2, t - \Delta t)] \right\},$$

$$\varepsilon = \frac{(\ell_1 + \ell_2) \ell_1 V_2}{\ell_1^2 V_1 + \ell_2^2 V_2}, \quad \Delta t = \frac{(\ell_1 + \ell_2) V_2}{(V_1 + V_2) u}, \quad (3.4)$$

где D_0 и ε - коэффициенты диффузии и извилистости в свободном поровом пространстве; u - средняя действительная скорость течения жидкости в цепочке ячеек; Δt - время, за которое частицы жидкости проходят каналы, соединяющие ячейки.

Записав уравнения типа (8.4) для всех ячеек цепочки, получим систему, с помощью которой можно рассчитать распределения концентрации по ячейкам на любой момент времени. Так, например, если во входную ячейку в начальный момент времени вводится порция нейтральной примеси, то при $D_0 = 0$ такое распределение будет соответствовать пуссоновскому [7]. Далее обычно полагают, что для достаточно большого числа вытеснений и на достаточном удалении от входной ячейки в направлении потока это распределение может быть аппроксимировано нормальным законом. На этом основании делается вывод о том, что процесс может быть описан дисперсионной схемой (8.2). Действительно из ур-ния (8.4) можно получить ур-ние (8.2), если положить, что в пределах каналов, соединяющих ячейки, происходит только конвективный и диффузационный перенос, а дисперсия является результатом процесса перемешивания в ячейке. Далее разложим ур-ние (8.4) в ряд Тейлора по степени ℓ , (как это предполагается в [87] и ограничимся членами второго порядка малости. Однако в отличие от [87], будем считать $C(x, t)$ функцией двух переменных, поэтому разложение в ряд необходимо производить также по степеням Δt . При этом необходимо ограничиться здесь членами первого порядка малости. Результатом такой операции является ур-ние (8.2), в котором параметр $\theta_2 = \ell_1^2 / (2(\ell_1 + \ell_2))$. Такое выражение для параметра θ_2 , хотя и другими методами, получено Бэрром (Bear T., 1960).

Приведенные выше построения носят в значительной мере формальный характер. Легко убедиться в том, что вытеснение всегда происходит только в направлении движения жидкости. Таким образом процесс дисперсии охватывает только ячейки, расположенные по потоку от входной ячейки так, что при отсутствии молекулярной диффузии концентрация примеси в ячейках, расположенных до входной, остается неизменной. Однако из решений ур-ния (8.2) это не следует. Далее процесс дисперсии, который возникает в модели ячеек идеального перемешивания,носит чисто нестационарную природу и коэффициент микродисперсии \tilde{D} является нестационарным коэффициентом [1]. Следовательно ур-ние (8.2) не всегда может характеризовать переход системы к стационарному состоянию. Противоречия между системой уравнений типа (8.4) и ур-нием (8.2) имеют место при переменных граничных условиях [27, (Дильман В.В., 1967)], а также при начальных условиях, зависящих от координаты.

Для устранения этих противоречий рассмотрим вместо (8.4) следующее уравнение, которое учитывает, что время поступления и выноса частицы из ячейки является случайной величиной:

$$V_1 \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = V_1 + V_2 \int_{D_0} \left[\frac{\partial C\left(x + \frac{\ell_1 + \ell_2}{2}, t\right)}{\partial x} - \frac{\partial C\left(x - \frac{\ell_1 + \ell_2}{2}, t\right)}{\partial x} \right] - u \left[C\left(x + \frac{\ell_1 + \ell_2}{2}, t + \frac{\Delta t + \Delta t_1}{2}\right) - C\left(x - \frac{\ell_1 + \ell_2}{2}, t - \frac{\Delta t - \Delta t_1}{2}\right) \right], \quad \Delta t_1 = \frac{\ell_1^2}{\Delta t u^2}, \quad (8.5)$$

где Δt - отношение дисперсии времени пребывания частицы в ячейке к времени ее движения в канале.

Разложив ур-ния (8.5) в ряд Тейлора по степеням $(\ell_1 + \ell_2)/2$, $(\Delta t + \Delta t_1)/2$ и $(\Delta t - \Delta t_1)/2$ и ограничившись членами второго порядка малости, получим следующее уравнение микродисперсии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{p \delta_2}{\omega} \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial t} - \frac{p^2 \delta_2^2 (1-\omega)}{\omega v} \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}, \quad D = \frac{p D_0}{\varepsilon}, \quad \delta_2 = \frac{\ell_1^2}{2(\ell_1 + \ell_2)}, \quad \omega = \frac{V_1}{V_1 + V_2}, \quad (8.6)$$

где D - эффективный коэффициент молекулярной диффузии; δ_2 - структурный параметр микродисперсии; ω - относительный объем ячеек в объеме пор.

Ур-ние (8.6) представляет гетерогенную модель процесса микродисперсии. Такая модель очевидно является более общей в сравнении с дисперсионной моделью (8.2) и характеризуется четырьмя миграционными параметрами (p, ω, D и δ_2). В тех случаях, когда молекулярная диффузия мала в сравнении с микродисперсией, эта модель становится трехпараметрической и первый член правой части ур-ния (8.6) можно опустить.

Впервые уравнение массопереноса типа (8.6) получено Шайдеггером (Scheidegger A.B., 1958) на основе статистической модели, учитывающей эффект автокорреляции в потоке. Интересные представления разработаны также в работах [76, 77, Rifai M.N.E. e.a., 1956]. Авторы этих работ ввели предположение о том, что частицы при своем движении в направлении потока испытывают перемещения случайной длины, которые чередуются с периодами покоя случайной продолжительности. Таким образом эти исследования подводят стохастическую базу к модели среды, состоящей из проточных и застойных зон. В отличие от приведенных выше рассуждений, в этих исследованиях не учитывается молекулярная диффузия и объем пор, соответствующий проточным зонам. Анализ движения нейтральной примеси в такой модели приводит к распределению Релея-Райса, которое характеризуется только двумя параметрами λ и λ_2 . Это распределение может быть получено и из решения ур-ния (8.6), если в нем принять $D = 0$.

и $\omega = 1$ (при этом параметры распределения будут соответственно равны $\lambda_1 = v/\delta_2$; $\lambda_2 = \pi/\delta_2$; $\lambda_1/\lambda_2 = v/\pi$). Результаты экспериментальных исследований, приведенные в [76], хорошо подтверждают теоретические выкладки автора. Вместе с тем, модели, исследованные в этих работах, не противоречат и другим экспериментальным исследованиям, которые хорошо подтверждают дисперсионную модель. Связано это с тем, что при постепенных граничных и начальных условиях, не зависящих от координаты, для неограниченной среды (при $x \rightarrow \infty$ и $t \rightarrow \infty$) уравнение (8.6) переходит в уравнение (8.2) с коэффициентом дисперсии (3.8). Эти условия автоматически выполнялись в большинстве экспериментальных работ, поэтому исследователи не обратили внимание на различие двух моделей микродисперсии.

Другая модель пористой среды с застойными зонами основана на предположении, что в пределах проточных зон дисперсия подчиняется уравнению (3.2). Впервые такая модель рассмотрена Л.Б.Дворкимым (1968) и Коатсом и др. (Coats K.H., Smith B.D., 1964). Экспериментальные и теоретические результаты приводятся также в работах [53, 67, 68, 74, 75]. Физическая картина явления анализируется в [12]. Модель сводится к следующей системе уравнений, характеризующей закономерности изменения концентрации в проточных зонах C и застойных C' волнах:

$$\frac{\pi(1-\omega_1)}{\partial t} \frac{\partial C}{\partial t} + \pi\omega_1 \frac{\partial C'}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \pi\omega_1 \frac{\partial C'}{\partial t} = \alpha(C - C'), \quad (3.7)$$

где α — коэффициент массообмена между проточными и застойными зонами; ω_1 — относительный объем застойных зон в объеме пор.

Для сопоставления этой модели, с приведенными выше, преобразуем (3.7) (отбросив член третьего порядка малости) следующим образом:

$$\pi \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\pi\omega_1 v}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial t} - \frac{\pi^2(1-\omega_1)\omega_1}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}. \quad (3.8)$$

Отметим, как и ранее, что при больших x и t (при постоянных граничных и начальных условиях, не зависящих от координаты) уравнение (3.8) переходит в (3.2) с коэффициентом дисперсии, определяемым второй формулой (3.2), где $\delta_2 = \omega_1^2/\alpha$, а вместо D следует подставить $D + \delta_2 v$. Однако более общее представление о закономерностях процесса массопереноса в среде с застойными зонами дает гетерогенная модель (3.6), в которой вместо структурного параметра δ_2 используется величина $\delta_2 + v\omega_1^2/\alpha$. Отсюда следует, что параметр микродисперсии в общем случае должен зависеть от скорости

фильтрации. Естественно ожидать, что коэффициент массообмена в свою очередь зависит от скорости, причем характер последней зависимости существенно определяется режимом течения (возможно, что со скоростью могут изменяться и коэффициенты ω и ω_1).

Для изучения применимости дисперсионной модели при переменных граничных условиях проведены эксперименты, в которых концентрация индикатора на входе в колонну изменялась по синусоидальному закону (Crawlers H., Alberda G., 1953). По данным изменения амплитуды и сдвига фазы определялись два коэффициента дисперсии: "амплитудный" \tilde{D}_A и "фазовый" \tilde{D}_Φ . Исследования привели к неожиданному результату: \tilde{D}_A оказалось на треть меньше \tilde{D}_Φ . Этот вопрос был подвергнут теоретическому анализу [27]. В отличие от дисперсионной модели, модель ячеек идеального перемешивания с застойными зонами, которая приводится к обобщенной гетерогенной модели (при $D = 0$ и $\omega = \omega_1$), дает следующие выражения для коэффициентов дисперсии \tilde{D}_A и \tilde{D}_Φ :

$$\tilde{D}_A = \delta_2 v + \frac{\omega^2}{\alpha} v^2, \quad \tilde{D}_\Phi = \delta_2 v \sqrt{\frac{2}{3} + \frac{\omega^2 v}{\delta_2 \alpha} + \frac{\omega^3 v^2}{2\delta_2^2 \alpha^2}}. \quad (8.9)$$

Из формул (8.9) следует, что при малых α , когда процесс дисперсии полностью зависит от скорости массообмена между застойными и проточными зонами, соотношение между двумя коэффициентами дисперсии равно $\tilde{D}_A/\tilde{D}_\Phi \approx \sqrt{2}\omega$. Из (3.9) следует еще один неожиданный результат, когда даже в отсутствие застойных зон ($\omega = 0$) соотношение коэффициентов дисперсии не равно единице, а именно $\tilde{D}_A/\tilde{D}_\Phi = \sqrt{3/2}$ [27]. Приведенные результаты показывают, что в зависимости от скорости массообмена и относительного объема застойных зон приведенные соотношения могут быть, как больше, так и меньше единицы. Авторы [27] приходят к выводу, что дисперсионная модель неудовлетворительно описывает процесс, поэтому предпочтение следует отдавать дисперсионной модели с застойными зонами (8.7) (двухфазной модели в терминологии работы [27]).

Таким образом, для описанных процессов массопереноса в горных породах при фильтрации могут быть применимы две модели. Очевидно, что дисперсионная модель является менее общей и вопрос о ее применимости при переменных во времени граничных условиях и начальных условиях, зависящих от координаты, а также при малой длине образцов породы, нуждается в экспериментальном обосновании. Гетерогенная модель является более общей, но для ее использования требуется определение четырех миграционных параметров, хотя при

определенных режимах один (D) или два (D и ω) параметра могут вырождаться (т.е., $D \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow 1$). Окончательное решение вопроса о применимости той или иной модели, а также о количестве миграционных параметров их определяющих может быть сделано только по результатам экспериментальных исследований.

8.2. Методы определения миграционных параметров при фильтрации в горных породах

Обычно лабораторные опыты по определению миграционных параметров горных пород при фильтрации проводятся в специальной колонне, в которой размещается исследуемая порода [47]. В нижней части колонны устанавливается гидравлическое сопротивление (например, из керамических пластин), обеспечивающее постоянный расход раствора при постоянном перепаде излоров, который поддерживается с помощью сосуда Мериотта. После достижения постоянной скорости фильтрации воды в колонне в нее по той или иной схеме подается индикатор (раствор нейтральной примеси — электролит, радиоактивный изотоп и т.п.). Профильтровавшийся раствор собирается на выходе из трубы в сосуд и подвергается в дальнейшем химическим анализам. Контроль за концентрацией раствора может осуществляться и непосредственно в колонне по ее длине. С этой целью используются датчики концентрации (например, датчики электропроводности, ионоселективные электроды и т.п.).

По способом введения индикатора в колонну различают: 1) импульсный, когда в колонну кратковременно подается определенная порция индикатора, а затем продолжает подаваться вода; 2) непрерывный, когда в процессе всего опыта постоянно подается раствор индикатора постоянной концентрации; 3) периодический, когда на входе колонны специальными приспособлениями обеспечивается изменение концентрации индикатора по синусоидальному закону при постоянном расходе (модификацией этого способа является периодическая подача импульсов индикатора прямоугольной формы).

При импульсном способе в течение времени Δt в колоннуводится индикатор концентрации C^0 . Распределение индикатора для дисперской модели будет подчиняться следующему закону:

$$c = c_0 + (C^0 - c_0) \frac{x \Delta t}{2t} \sqrt{\frac{\pi}{\nu' dt}} \exp \left[-\frac{(nx - vt)^2}{4\nu' dt} \right], \quad (5.10)$$

где C_0 - начальная концентрация раствора; t - время, отсчитываемое от конца периода запуска индикатора; x - расстояние от входа в колонну.

Из выражения (8.10) можно найти время t_m , соответствующее максимуму концентрации индикатора C_m . Величина этого времени зависит от диффузионного критерия Рекле ($Pe = Vx/\tilde{D}$) [14]. Если считать (см. раздел 8.1), что для достаточно больших скоростей фильтрации $\tilde{D} \approx \delta_2 V$, то $Pe \approx x/\delta_2$. Поскольку $x \gg \delta_2$, то $Pe \gg 1$ и, следовательно, время прохождения максимума практически не зависит от величины коэффициента дисперсии и равно $t_m \approx px/V$. Тогда для максимальной концентрации C_m из (8.10) получим

$$C_m = C_0 + 0,5 Vat (C^0 - C_0) \frac{1}{\sqrt{\pi \tilde{D} t_m}} \quad (8.11)$$

Обработку опытных данных удобнее вести по времени прохождения максимума концентрации t_m и по величине этого максимума C_m . Миграционные параметры π и δ_2 (или \tilde{D}) определяются по формулам:

$$\pi = \frac{Vt_m}{x}, \quad \delta_2 = 0,25 \left(\frac{C^0 - C_0}{C_m - C_0} \right)^2 \frac{at^2 x}{\pi t_m^2}, \quad \tilde{D} = 0,25 \left(\frac{C^0 - C_0}{C_m - C_0} \right)^2 \frac{Vat^2 x}{\pi t_m^2}. \quad (8.12)$$

Аналогичным образом решение такой задачи для гетерогенной модели (при $D = 0$) можно записать в виде [24, 76]:

$$C = C_0 + (C^0 - C_0) at \sqrt{\frac{\lambda_1 \lambda_2 x}{t'}} \exp(-\lambda_1 t' - \lambda_2 x) I_1(2\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 t' x}), \quad \lambda_1 = \frac{Vw}{\pi \delta_2}, \\ \lambda_2 = \frac{\omega^2}{\delta_2}, \quad t' = t - (1-\omega) \frac{px}{V}, \quad (8.13)$$

где $I_1(z)$ - модифицированная функция Бесселя первого рода первого порядка [49].

Для достаточно больших значений x и t вместо (8.13) можно записать

$$C \approx C_0 + 0,5 (C^0 - C_0) \frac{at}{t' \sqrt{\pi}} \sqrt{\lambda_1 \lambda_2 t' x} \exp[-(\sqrt{\lambda_1 t'} - \sqrt{\lambda_2 x})^2]. \quad (8.14)$$

Анализ выражения (8.14) показывает, что при условии $x \gg \delta_2$ максимум концентрации индикатора как и для дисперсионной модели, соответствует времени $t_m \approx px/V$. Поэтому по величине максимума концентрации C_m и соответствующему ему времени t_m могут быть определены два миграционных параметра π и δ_2 . Для этого используются первые две формулы (8.12).

Таким образом, как и следовало ожидать (см. раздел 8.1) такая постановка опыта и такой способ обработки опытных данных не позволяют отличить одну схему процесса от другой. Однако в ряде случаев ответ на вопрос о применимости той или иной модели процесса может дать анализ кривых $C(t)$ (или $C(x)$). Так, например,

на рис.4 приведены выходные кривые (кривые зависимости C от t на выходе из колонны) для дисперсионной и гетерогенной схем. Кривая, соответствующая дисперсионной схеме (1), имеет сравнительно симметричный характер. Кривые для гетерогенной схемы отличаются

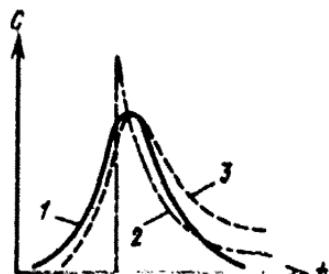


Рис.4. Характерные выходные кривые при импульсном запуске индикатора: 1) дисперсионная модель, 2) гетерогенная модель при $\omega \rightarrow 0,8$) гетерогенная модель при $\omega \rightarrow 1$

заметной асимметрией и их характерной особенностью является продолжительный и устойчивый "хвост" в конце выходной кривой. Асимметрия выходных кривых существенным образом зависит от величины параметра ω . При $\omega \rightarrow 0$ характер кривой претерпевает коренные изменения. Рост концентрации здесь происходит практически мгновенно и максимум не совпадает с максимумом дисперсионной схемы ни по времени, ни по величине концентрации. С увеличением длины колонны различия в характере выходных кривых постепенно исчезают (это, однако, не говорит о том, что эти модели становятся тождественными). Поэтому параметр гетерогенной модели

ω может быть определен только в сравнительно небольших по длине колоннах. В связи со сказанным, после определения параметров p и δ_2 по формулам (8.12) необходимо провести расчет распределения концентрации индикатора по теоретической зависимости (8.10). Если при этом обнаруживается заметное различие между экспериментальными и теоретическими результатами, то рассчитывается серия кривых $C(t)$ по формуле (8.18) для различных значений ω . Эти эталонные кривые строятся на кальке в том же масштабе, что и опытные данные. Далее определяется параметр ω по эталонной кривой, имеющей наилучшее совпадение с экспериментальной. Для количественной оценки различий между двумя моделями микродисперсий обработка опытных данных производится методом моментов [10, 63]. Однако эти различия могут быть установлены только по величине третьего момента, который определяется недостаточно надежно [63].

Что касается способов обработки опытных данных при непрерывном запуске индикатора, то решение такой задачи для дисперсионной модели получено Бреннером Н. (1962) и Л.Б.Дворкиным (1965). Оно учитывает конечную длину колонны и является достаточно слож-

ным. Принято считать, что при достаточно больших Pe это решение совпадает с решением для бесконечной колонны, которое можно записать в виде [7, 18, 21, 82, 44, 46]:

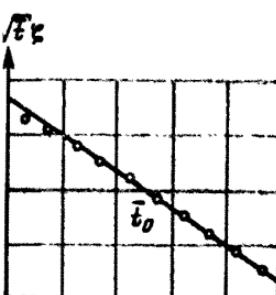
$$\bar{C} = \frac{C - C_0}{C^0 - C_0} \approx 0,5 \left[erfc\left(\frac{\xi}{\sqrt{2}}\right) + \exp(Re) erfc\left(\frac{\xi}{\sqrt{2}} + \sqrt{2}\right) \right], \quad \xi = \frac{\pi L - vt}{2\sqrt{Dnt}}, \quad Re = \frac{vL}{D}, \quad r = \frac{v^2 t}{nD}, \quad (3.15)$$

где L — длина колонны (или расстояние от входа до точки измерения концентрации в колонне). Исследования [38, (Забродин Н.И. и др., 1968)] показывают, что при определенных условиях можно пренебречь вторым членом в формуле (3.15). При таких условиях для

обработки опытных данных может быть применен весьма удобный способ. По опытным данным рассчитывается относительная избыточная концентрация \bar{C} и определяется аргумент $\xi = ln \bar{C} erfc(1-2\bar{C})$. Далее в соответствии со вторым выражением (3.15) строится график зависимости $\sqrt{\xi}$ от t (где $\xi = vt/L$ — отношение профильтровавшегося через колонну объема раствора к объему колонны). Этот график при больших значениях Pe [88] имеет вид прямой (рис.5), пересекающей ось t в точке \bar{t}_0 . По величине отрезка \bar{t}_0 и тангенсу угла наклона прямой могут быть рассчитаны параметры n и δ_2 (или D) по формулам:

$$n = \bar{t}_0, \quad \delta_2 = \frac{0,25L}{\bar{t}_0 t g^2 \alpha}, \quad D = \frac{0,25 v L}{\bar{t}_0 t g^2 \alpha} \quad (3.16)$$

Рис.5. Обработка опытных данных для дисперсионной модели по приближенной зависимости (3.15)



Предложенный способ обработки опытных данных к сожалению не является универсальным и в ряде случаев может приводить к заметным ошибкам при определении параметров [38]. Однако в работе [58] подмечена следующая особенность точного решения задачи, которое получено Бреннером (Brenner H., 1962). Авторы [58] построили графики зависимости \bar{C} от t на вероятностной бумаге и убедились, что эти графики во всем диапазоне, имеющем практический интерес, являются прямыми линиями. Эта особенность графиков, которая по мнению авторов [72], является "курвilinearной", использовалась в [72] для обоснования методики обработки опытных данных. Действительно можно доказать, что при $Pe > 2$ точное решение задачи сводится к следующей приближенной зависимости:

$$\bar{C} \approx 0,5 erfc(\xi_1), \quad \xi_1 = -A \ln \left(\frac{\bar{t}}{n} \right) - B, \quad A \approx \frac{\sqrt{Pe}}{2} \exp\left(\frac{1}{4Pe}\right) \approx \frac{\sqrt{Pe}}{2}, \quad B \approx \frac{1}{2\sqrt{Pe}} \exp\left(\frac{1}{4Pe}\right) \approx \frac{1}{2\sqrt{Pe}}, \quad (3.17)$$

где A и B некоторые константы. На основе численных расчетов авторы [72] установили зависимости констант A и B от числа Re .

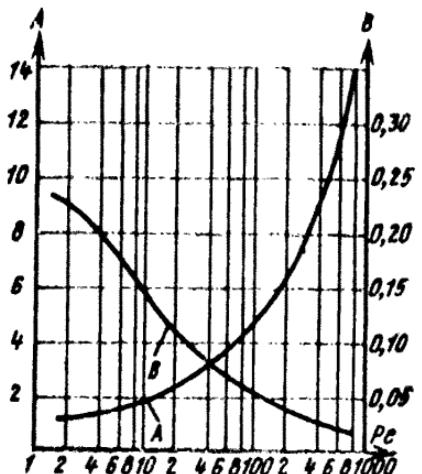


Рис. 6. Зависимость констант A и B в ур-нии (3.17) от числа P_C

Эти зависимости изображены на графике (рис. 6). Для больших Re аналитические выражения для констант A и B даются третьей и четвертой формулами (8.17), (первые асимптотики дают погрешность менее 3% при $Re > 20$, а вторые при $Re > 50$).

В свете полученных результатов разложим аргумент ξ , по степени t при больших значениях Pt :
 $\xi \approx (Pt - vt) \sqrt{vL} / 2vt\sqrt{D}$, а при $vt \approx Pt$,
 $\xi \approx \xi_0$. Это свидетельствует о том, что решение (3.15) является асимптотикой решения (3.17).

Для обработки опытных данных рассчитывается относительная избыточная концентрация \bar{C} и по таблицам интеграла вероятности определяется аргумент $\xi = \text{inverf}(1-2\bar{C})$.

далее строится график зависимости ξ_1 от $t\bar{t}$. Этот график имеет вид прямой (рис.7). По тангенсу угла наклона этой прямой рассчитывается константа $A = 0,434 t \operatorname{tg} \alpha$. Далее по графикам (рис.6) определяется соответствующее данному A значение числа Re и константы B . Отрезок величины B откладывается на оси ξ_1 (рис.7) и проводится прямая, параллельная оси ξ_1 , до пересечения с графиком. Точка пересечения соответствует значению \bar{t}_0 . По величинам \bar{t}_0 и Re определяются параметры n и δ_2 (или \tilde{D}) по формулам:

$$n = \bar{t}_0, \delta_2 = \frac{L}{\rho\rho}, \tilde{D} = \frac{\nu L}{\rho\rho} . \quad (8.18)$$

Рис.7. Обработка опытных данных для дисперсионной модели по зависимости (5.17)

Решение такой задачи для гетерогенной модели (при $D = 0$) можно записать в виде [13, 24, 32, 46]:

$$\bar{C} = \frac{C - C_0}{C_0 - C_0} = J(\lambda_1 t', \lambda_2 L) = 1 - \lambda_1 \int_0^{t'} \exp(-\lambda_2 L - \lambda_1 t') I_0(2\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 t' L}) dt, \quad (8.19)$$

где λ_1 , λ_2 и t' определяются в соответствии с формулами (8.18); $I_0(z)$ — модифицированная функция Бесселя первого рода нулевого порядка [49]; $J(z_1, z_2)$ — специальная функция, таблицы которой имеются в [24, 82]. Для обработки опытных данных по зависимости (8.19) обычно применяется способ эталонных кривых. Более простой случай имеет место при больших значениях L . Так Томасом (Томас Г., 1951) предложена следующая асимптотика решения (8.19):

$$\bar{C} \approx 0.5 \operatorname{erfc}(\xi_2), \xi_2 = \sqrt{\lambda_2 L} - \sqrt{\lambda_2 t'} = \sqrt{\frac{\omega L}{\delta_2}} \left[\sqrt{\omega} - \sqrt{\frac{t'}{L} + \omega - 1} \right], \xi = \frac{vt}{L}. \quad (8.20)$$

Для обработки опытных данных по формуле (8.20) рассчитывается относительная избыточная концентрация \bar{C} и аргумент $\xi_2 = \operatorname{erfc}^{-1}(1-2\bar{C})$.

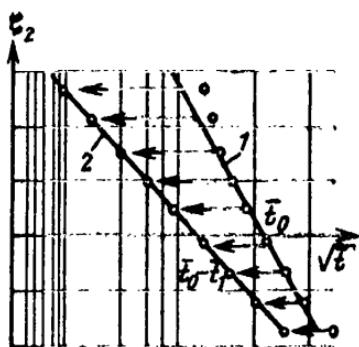


Рис.8. Обработка опытных данных для гетерогенной модели по приближенной зависимости (8.20)

1 — график зависимости ξ_2 от $\sqrt{t'}$;
2 — перестроенный график зависимости ξ_2 от $\sqrt{t'} - \bar{t}$,
 $\bar{t}' = \bar{t} - \bar{t}_0$) так, что точки смещаются влево (рис.8, график 2). Такая перестройка графика осуществляется до тех пор, пока он не превратится в прямую, пересекающую ось $\sqrt{t'}$ в точке, где $\bar{t}' = \bar{t}_0 - \bar{t}$. По тангенсу угла наклона этой прямой и величинам \bar{t}_0 и \bar{t} , определяются миграционные параметры n , ω , δ_2 по формулам:

$$n = \bar{t}_0, \quad \omega = \frac{\bar{t}_0 - \bar{t}_1}{\bar{t}_0}, \quad \delta_2 = \frac{(\bar{t}_0 - \bar{t}_1)L}{\bar{t}_0 \operatorname{tg}^2 \alpha}. \quad (3.21)$$

К сожалению рассмотренный выше способ обработки опытных данных для гетерогенной модели применим только для сравнительно боль-

шего строится график зависимости ξ_2 от $\sqrt{t'}$, который в общем случае не является прямой (рис.8, график I). Как следует из (8.20), этот график должен быть прямолинейным только при $\omega = 1$. Особенностью сильно отклоняются от прямой начальные и конечные точки графика $\xi_2(\sqrt{t'})$. Характерной точкой этого графика является точка пересечения его с осью $\sqrt{t'}$, где $\bar{t} = \bar{t}_0$. Дальнейшая обработка опытных данных производится методом последовательных приближений. С

этой целью задается серия значений $\bar{t}_0 = n(\bar{t} - \omega)$ и график переоткрывается в координатах ξ_2 от $\sqrt{t'}$ (где

$\bar{t} = \bar{t}_0 - \bar{t}_1$)

так, что точки смещаются влево (рис.8, график 2). Та-

кая перестройка графика осуществляется до тех пор, пока он не

превратится в прямую, пересекающую ось $\sqrt{t'}$ в точке, где $\bar{t}' = \bar{t}_0 - \bar{t}$.

По тангенсу угла наклона этой прямой и величинам \bar{t}_0 и \bar{t} , опреде-

ляются миграционные параметры n , ω , δ_2 по формулам:

$$n = \bar{t}_0, \quad \omega = \frac{\bar{t}_0 - \bar{t}_1}{\bar{t}_0}, \quad \delta_2 = \frac{(\bar{t}_0 - \bar{t}_1)L}{\bar{t}_0 \operatorname{tg}^2 \alpha}. \quad (3.21)$$

К сожалению рассмотренный выше способ обработки опытных дан-

ных для гетерогенной модели применим только для сравнительно боль-

шой длины колонны L . Однако, как это следует из раздела 8.1, благодаря более общему характеру гетерогенной модели для нее должен существовать и более общий способ обработки опытных данных, аналогичный способу, основанному на формуле (8.17). Анализ решения (8.19) показывает, что для большого диапазона безразмерного комплекса $R = \lambda_2 L = \omega^2 L / \delta_2$ справедливо следующее приближенное решение:

$$\bar{C} \approx 0,5 \operatorname{erfc}(\xi_3), \quad \xi_3 = -A_1 \operatorname{Erf}\left[0,5\left(\frac{\bar{t}'}{\omega p} + 1\right)\right] - B_1, \quad \bar{t}' = \bar{t} - (1-\omega)p, \quad A_1 \approx \sqrt{R}, \quad B_1 \approx \frac{1}{\sqrt{R}}, \quad (3.22)$$

где A_1 и B_1 являются константами, зависящими только от безразмерного комплекса R . На рис.9 приведены зависимости констант A_1 и B_1 от комплекса R , установленные путем численных расчетов. При

больших значениях R ($R > 25$) эти зависимости могут быть выражены аналитически (четвертая и пятая формулы (3.22)).

Если разложить аргумент (3.22) в ряд по степеням \bar{t} , то получим $\xi_3 \approx \approx (vt - pL)/2\sqrt{L\delta_2 p^2}$ или при $vt \approx pL$, $\xi_3 \approx \xi_2 \approx \xi$ (последнее обстоятельство свидетельствует о том, что при больших R решение для гетерогенной модели практически совпадает с решением для дисперсионной модели).

Опытные данные обрабатываются путем вычисления аргумента $\xi_3 = i \operatorname{erfc}(\bar{t} - 2\bar{C})$ и построения графика зависимости ξ_3 от $\lg(\bar{t} + \bar{t}_1)$. Этот график в общем случае не является прямолинейным (рис.10, график I). При этом, если $\omega < 0,5$, начальные и конечные точки графика отклоняются вправо от прямой, а при $\omega > 0,5$ — влево, и лишь при $\omega = 0,5$ он превращается в прямую. Если график $\xi_3(\lg(\bar{t} + \bar{t}_1))$ заметно отклоняется от прямой, параметры определяют методом последовательных приближений. С этой целью для серии значений $\bar{t}_1 = (2\omega - 1)/p$ график перестраивается в координатах ξ_3 от $\lg(\bar{t} + \bar{t}_1)$ так, что при $\omega < 0,5$ график смещается влево, а при $\omega > 0,5$ вправо. Добавившись максимального спрямления графика (рис.10, график 2) по тангенсу угла наклона прямой, определяется константа $A_1 = 0,434 t \operatorname{da}$. По величине A_1 по графикам (рис.9) определяются величины R и B_1 . Далее,

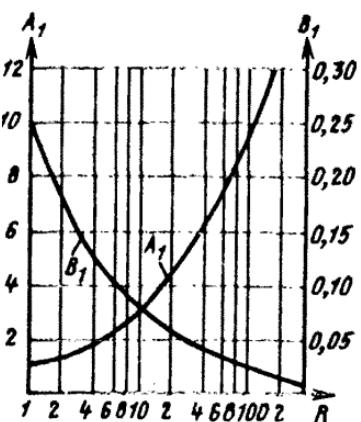


Рис.9. Зависимости констант A_1 и B_1 в ур-ии (3.22) от безразмерного комплекса R

наклоняются вправо от прямой, а при $\omega > 0,5$ — влево, и лишь при $\omega = 0,5$ он превращается в прямую. Если график $\xi_3(\lg(\bar{t} + \bar{t}_1))$ заметно отклоняется от прямой, параметры определяют методом последовательных приближений. С этой целью для серии значений $\bar{t}_1 = (2\omega - 1)/p$ график перестраивается в координатах ξ_3 от $\lg(\bar{t} + \bar{t}_1)$ так, что при $\omega < 0,5$ график смещается влево, а при $\omega > 0,5$ вправо. Добавившись максимального спрямления графика (рис.10, график 2) по тангенсу угла наклона прямой, определяется константа $A_1 = 0,434 t \operatorname{da}$. По величине A_1 по графикам (рис.9) определяются величины R и B_1 . Далее, на оси ξ_3 графика $\xi_3(\lg(\bar{t} + \bar{t}_1))$ откладывается отрезок B_1 и проводится

дится прямая параллельная оси $\lg(\bar{t} - \bar{t}_1)$, до точки пересечения с графиком рис. 10. По этой точке определяется величина \bar{t}_0 . Затем по значениям \bar{t}_0 , \bar{t}_1 и R определяются три миграционных параметра n_1 , ω и b_2 по формулам:

$$n = \bar{t}_0, \quad \omega = \frac{\bar{t}_0 + \bar{t}_1}{2\bar{t}_0}, \quad b_2 = \frac{(\bar{t}_0 + \bar{t}_1)^2 L}{4\bar{t}_0^2 R}. \quad (8.28)$$

Изложенная методика обработки опытных данных при непрерывном запуске индикатора представляется наиболее общей, поскольку

она позволяет диагностировать применимость той или иной модели процесса микродисперсии и определять все необходимые параметры, характеризующие эти модели.

Перейдем к третьему способу запуска индикатора. Пусть на входе в колонну при постоянном расходе подается раствор индикатора, концентрация которого изменяется по синусоидальному закону с круговой частотой W . Амплитуда входного сигнала составит при этом $0,5(C^0 - C_0)$. Опыт может быть технически упрощен, если в течение некоторого достаточно малого времени Δt , с интервалами

Рис. 10. Обработка опытных данных для гетерогенной модели по зависимости (8.22) графики зависимости: 1 - ξ_3 от $\lg t$; 2 - ξ_3 от $\lg(t + \bar{t}_1)$

ми Δt_2 , в колонну вводить раствор индикатора концентрацией C^0 , а в промежутках между этими запусками в колонну о тем же расходом вводится раствор с фоновым содержанием индикатора C_0 . Амплитуда сигнала при этом составит $(C^0 - C_0)\Delta t_1/\Delta t_2$.

Для дисперсионной модели концентрация на выходе из колонны будет подчиняться следующему закону [27]:

$$C = C_0 + 0,5(C^0 - C_0)E \sin(\omega t - \varphi), \quad E = \exp\left(-\frac{\bar{D}n^2 L W^2}{v^3}\right), \quad \varphi = \frac{\pi L W}{v} \left(1 - \frac{2\bar{D}n^2 W^2}{v^4}\right), \quad (3.24)$$

где $-E$, φ — относительная амплитуда изменения концентрации и фазовый сдвиг на выходе из колонны.

Для обработки опытных данных по выражению (3.24) необходимо определить амплитуду сигнала $E = 0,5\bar{C}_{\text{пп}}$ (где $\bar{C}_{\text{пп}} = (C_{\text{пп}} - C_0)/(C^0 - C_0)$) и $C_{\text{пп}}$ — максимальное значение концентрации на выходе из колонны) и сдвиг фазы φ . Рассчитав величины $\Phi = 0,5[\varphi + \sqrt{\varphi^2 + 8\bar{D}n^2 L^2/(v^4 E)}]$, можно определить параметры n и b_2 (или \bar{n}) по формулам:

$$n = \frac{v\phi}{wL}, \quad \delta_2 = \frac{L}{\phi^2}, \quad \tilde{D} = \frac{Lv}{\phi^2} \quad (8.25)$$

Аналогичным образом для гетерогенной модели концентрация индикатора на выходе из колонны будет подчиняться синусоидальному закону (первая формула) (8.24). Однако выражения для амплитуды E , и сдвига фазы φ будут иметь другой вид. Так, например, при $D = 0$

$$E_1 = \exp\left[-\frac{\delta_2 p^2 L \omega^2 w^2}{(vw)^2 + (wp\delta_2)^2}\right], \quad \varphi_1 = \frac{pLw}{v} \left[1 - \frac{\delta_2^2 p^2 \omega^2 w^2}{(vw)^2 + (wp\delta_2)^2}\right]. \quad (8.26)$$

Естественно, что по двум величинам (E_1 и φ_1) нельзя определить три миграционных параметра p , ω и δ_2 . Для определения всех параметров необходимо провести исследования по крайней мере при двух частотах w_1 и w_2 . При этом необходимо самым тщательным образом обосновать диапазон частот синусоидального сигнала. Так, например, при малых частотах ($w \ll \omega v / p\delta_2$) выражения для относительной амплитуды и фазы примут вид

$$E_1 \approx \exp\left[-\frac{\delta_2 p^2 L w^2}{v^2}\right], \quad \varphi_1 \approx \frac{pLw}{v} \left(1 - \frac{\delta_2^2 p^2 w^2}{v^2 \omega}\right) \quad (8.27)$$

Записав систему уравнений из формул (8.27) для двух частот w_1 и w_2 , можно определить три параметра p , ω и δ_2 , используя четвертое уравнение как контрольное.

Любопытно сопоставить выражения для амплитуды и фазы гетерогенной модели (8.27) с соответствующими выражениями для дисперсионной модели (8.24). Оказывается, что определяемые по амплитуде и фазе коэффициенты дисперсии \tilde{D}_A и \tilde{D}_Φ , так соотносятся с параметрами гетерогенной модели

$$\tilde{D}_A = \delta_2 v, \quad \tilde{D}_\Phi = \frac{\delta_2 v}{\sqrt{2\omega}} \quad (8.28)$$

При больших частотах ($w \gg \omega v / p\delta_2$) выражения (8.26) примут вид

$$E_1 \approx \exp\left(-\frac{L\omega^2}{\delta_2}\right), \quad \varphi_1 = \frac{pLw}{v} (1 - \omega) \quad (8.29)$$

Отсюда следует, что при больших частотах нельзя определить все три миграционных параметра гетерогенной модели (могут быть определены только параметр микродисперсии δ_2 и комплексный параметр $p(1-\omega)$, характеризующий пористость проточных зон). Путем сопоставления с дисперсионной моделью получим для \tilde{D}_A и \tilde{D}_Φ выражения:

$$\tilde{D}_A = \frac{\omega^2 v^3}{\delta_2 p^2 w^2}, \quad \tilde{D}_\Phi = \sqrt{\frac{\omega}{2}} \frac{v^2}{pw} \quad (8.30)$$

Для изучения закономерностей процесса целесообразно провести исследование в широком диапазоне частот. Тогда,

основываясь на (8.26), можно построить график зависимости $\xi_4 = -I/\delta g$ (I/E) от I/W^2 . Этот график имеет вид прямой, пересекающей ось ξ_4 в точке ξ_4^0 . По тангенсу угла наклона этой прямой и величине отрезка определяются параметры π и δ_2/ω по формулам:

$$\pi = \frac{v}{L\sqrt{\xi_4^0} 0,434 t g \alpha}, \quad \frac{\delta_2}{\omega} = 0,434 \xi_4^0 L. \quad (3.31)$$

Далее по известной величине параметра π рассчитывается $\xi_5 = \pi L W / (L W - v \varphi)$ и отрисовывается график зависимости ξ_5 от I/W^2 , который также имеет вид прямой, пересекающей ось ξ_5 в точке $\xi_5^0 = \omega$. Таким образом, могут быть определены все три миграционных параметра гетерогенной модели. Для контроля применимости гетерогенной модели и правильности определения миграционных параметров используется тангенс угла наклона прямой $\xi_5(I/W^2)$, который, как это следует из (3.26), равен $\omega v^2 / \delta_2^2 \pi^2$.

Таким образом, исследования процессов massопереноса при фильтрации в горных породах при синусоидальном изменении концентрации на входе в колонну обладают широкими возможностями диагностики условий применимости той или иной модели процесса микродисперсии. Анализ амплитудно- и фазовочастотных характеристик позволяет также определить все необходимые параметры модели процесса.

Во всех приведенных в данном разделе способах обработки опытных данных (особенно это относится к гетерогенной модели) не учитывалась молекулярная диффузия. Как показано в разделе 8.1, это допустимо при скоростях фильтрации $v > 10^{-2} \text{ м}^2/\text{сут}$. Однако и при более низких скоростях фильтрации перечисленные способы обработки опытных данных могут успешно использоваться. Так для дисперсионной схемы определяемый по экспериментальным данным эффективный коэффициент дисперсии \tilde{D} является в общем случае функцией коэффициента молекулярной диффузии и скорооти фильтрации (при этом коэффициент дисперсии пропорционален скорости фильтрации, а при наличии зон пропорционален квадрату скорости фильтрации). Поэтому целью экспериментальных исследований является изучение зависимости \tilde{D}/v . Проведя исследования в широком диапазоне скоростей фильтрации, можно построить график зависимости \tilde{D} от v , экстраполяция которого на ось \tilde{D} (при $v \rightarrow 0$) позволяет определить значение D . Для выяснения характера зависимости \tilde{D}/v строится график \tilde{D}/v от v , который представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным ω_1^2/α и отрезком, отсекаемым на оси \tilde{D}/v и равным δ_2 . Аналогичным образом при изучении процесса в ре-

как гетерогенной модели определяется зависимость параметра микродисперсии δ_2 от скорости фильтрации. При существенной роли молекулярной диффузии в области низких скоростей фильтрации δ_2 становится обратно пропорциональным скорости фильтрации. Это означает, что в таких условиях гетерогенная модель вырождается в дисперсионную с коэффициентом дисперсии $\tilde{D}=D$. Можно ожидать, что для определения всех четырех параметров гетерогенной модели (в области, где параметры имеют существенное значение) особенно эффективным может оказаться периодический способ запуска индикатора в колонну.

3.8. Теоретические представления о закономерностях гетерогенных процессов при фильтрации в горных породах и методы определения параметров

Рассмотренные выше представления о закономерностях гетерогенных процессов в горных породах и о процессах микродисперсии позволяют рассмотреть систему уравнений, которая характеризует массоперенос неконоэрвативных примесей, вступающих в процессе фильтрации во взаимодействие с горной породой. Обычно такая система уравнений основывается на дисперсионной модели. Так, для процесса массопереноса при фильтрации в горных породах, осложненного адсорбцией растворенного вещества, применяется следующая система уравнений [18]:

$$\pi \frac{\partial C}{\partial t} + \alpha(C - C_r) + V \frac{\partial C}{\partial x} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \tilde{D} = D + \delta_2 V, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \alpha(C - C_r), \quad a = f(C_r), \quad (3.82)$$

где C_r – концентрация растворенного вещества на границе раздела фаз, связанная с концентрацией в поглощенной фазе a изотермой адсорбции; α – коэффициент массообмена между жидкой и твердой фазами. Второе уравнение (3.82) характеризует кинетику гетерогенного процесса (см. раздел 2.1). В нем в отличие от (2.17) не учитывается диффузия в поглощенной фазе.

Для линейной изотермы адсорбции в отсутствие процессов микродисперсии вместо (3.82) можно записать (Томас Г., 1951):

$$\pi \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \alpha \left(C - \frac{a}{K_r} \right). \quad (3.83)$$

Тогда из (8.98) можно получить уравнение для концентрации в жидкой фазе

$$\pi_3 \frac{dc}{dt} + v \frac{dc}{dx} = -\frac{\kappa_r p}{\alpha} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} - \frac{\kappa_r v}{\alpha} \frac{\partial^2 c}{\partial x \partial t}, \quad \pi_3 = p + \kappa_r, \quad (8.84)$$

где π_3 – эффективная пористость породы. Таким образом, оказывается, что гетерогенный процесс (при линейной изотерме адсорбции) описывается гетерогенной моделью (8.6) (при $D = 0$) с соответствующими параметрами. Если же при этом не пренебречь микродисперсией, то с точностью до членов второго порядка малости гетерогенный процесс может быть описан дисперсионной моделью с застойными зонами (8.8), в которой следует сделать следующие замены параметров $p \rightarrow \pi_3, p\omega \rightarrow \kappa_r, p(1-\omega) \rightarrow p$. Как и в случае дисперсионной модели с застойными зонами, в определенных условиях процесс может быть описан "чистой" дисперсионной моделью с эффективным коэффициентом дисперсии, равным $\tilde{D} = D + \delta_2 v + \kappa_r^2 v^2 / \alpha \pi_3^2$.

Если процесс микродисперсии может быть охарактеризован гетерогенной моделью (см. раздел 8.1), то гетерогенный процесс (при линейной изотерме адсорбции) в целом также может быть описан гетерогенной моделью, в которой вместо параметра микродисперсии следует подставить $\delta_2 \rightarrow \delta_2 + \kappa_r^2 v / \alpha \pi_3^2$.

Изложенные соображения позволяют считать, что при линейной изотерме адсорбции все способы определения миграционных параметров, рассмотренные в разделе 8.2, остаются справедливыми. Существенным при этом оказывается то, что вместо активной пористости p в процессе опытов должна определяться эффективная пористость. Более сложными оказываются также зависимости эффективного коэффициента дисперсии \tilde{D} и параметра микродисперсии δ_2 от скорости фильтрации. Последнее обстоятельство может иметь существенное значение только в неравновесных условиях, когда $\alpha \ll \kappa_r^2 v / \pi_3^2$. В случае, когда скорость кинетики гетерогенного процесса велика, в сравнении со скоростью подвода вещества к реакционной зоне, можно пренебречь кинетикой процесса, т.е. рассматривать равновесный процесс. Это означает, что все параметры (за исключением p) остаются такими же, как и при фильтрации консервативной примеси.

При нелинейной изотерме адсорбции рассмотренные выше модели становятся, вообще говоря, несправедливыми. Некоторые частные случаи нелинейных изотерм были рассмотрены в [16, (Рачинский В.В., 1964)]. Остановимся здесь только на примере равновесной динамики адсорбции при прямоугольной изотерме. При этом вместо системы (3.82) можно записать уравнение [18]:

$$\pi \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad a=N \quad 0 < x < \ell(t), \quad C=0 \quad x \geq \ell(t) . \quad (3.85)$$

В работе [18] рассмотрено приближенное решение задачи (8.85) для непрерывного запуска сорбирующегося вещества, когда фронт адсорбции движется достаточно медленно (это имеет место при условии $N/C^0 \gg 1$). Относительная концентрация вещества в растворе $\bar{C}=C/C^0$ будет определяться следующим приближенным выражением:

$$\bar{C} = \frac{\exp\left[\frac{v\ell(t)}{D}\right] - \exp\left(\frac{vx}{D}\right)}{\exp\left[\frac{v\ell(t)}{D}\right] - 1}, \quad 0 < x < \ell(t), \quad \ell(t) + \frac{D}{v} \exp\left[-\frac{v\ell(t)}{D}\right] = \frac{C^0}{N} \frac{vt}{\pi} + \frac{D}{v}. \quad (3.86)$$

Из (3.86) следует, что при $v\ell(t)/D > 8$ наступает режим параллельного переноса, когда кривая $\bar{C}(x)$ перемещается во времени параллельно самой себе. Тогда вместо (3.86) можно записать

$$\bar{C} = 1 - \exp\left[\frac{v}{D}\left(x - \frac{C^0}{N} \frac{vt}{\pi}\right) - 1\right]. \quad (3.87)$$

Поэтому для обработки опытной выходной кривой ($x=L$) строится график зависимости $\lg(1-\bar{C})$ от $\tilde{t} = vt/L$. Оттуда график при больших значениях t имеет вид прямой, отсекающей на оси \tilde{t} отрезок $\tilde{t} = \tilde{t}^0$. По отрезку \tilde{t}^0 и тангенсу угла наклона этой прямой определяются миграционные параметры \tilde{D} и πN по формулам:

$$\tilde{D} = \frac{vL}{(\tilde{t}^0 \cdot 0,434 \cdot \operatorname{tg} \alpha + 1)}, \quad \pi N = C^0 \frac{0,434 \tilde{t}^0 \cdot \operatorname{tg} \alpha + 1}{0,434 \cdot \operatorname{tg} \alpha}. \quad (3.88)$$

Представляет интерес также задача нестационарного массообмена при прямоугольной изотерме адсорбции, которая соответствует необратимой реакции первого порядка. Вместо системы (3.88) можно записать

$$\pi \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \alpha(N-a). \quad (3.89)$$

В отсутствии дисперсии ($\tilde{D} = 0$) при непрерывном запуске сорбирующегося вещества распределение концентрации в растворе выражается так [13]:

$$\bar{C} = \frac{C}{C_0} = \begin{cases} 1 + \frac{N}{\pi C^0} \left\{ \exp(-\alpha t) - \exp\left[\alpha\left(t - \frac{vx}{v}\right)\right] \right\} & \text{при } t \geq \frac{vx}{v} \\ 0 & t < \frac{vx}{v}. \end{cases} \quad (3.40)$$

Приближенное решение задачи с учетом дисперсии при низкой скорости массообмена $\alpha \ll v^2/D\pi$ можно записать в виде

$$\bar{C} \approx 0,5 \left(\frac{N}{\pi C^0} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{vx - vt}{2\sqrt{D\pi t}} \right] - 0,5 \frac{N}{\pi C^0} \exp\left[\alpha\left(t - \frac{vx}{v}\right)\right] \operatorname{erfc} \left[\frac{vx - vt}{2\sqrt{D\pi t}} \right] \frac{N}{\pi C^0} [1 - \exp(-\alpha t)]. \quad (3.41)$$

Формулы (3.40) и (3.41) могут быть использованы для определения миграционных параметров.

Остановимся далее на вопросах изучения процессов ионного обмена при фильтрации. Известно [18], что в ряде случаев кинетику ионного обмена можно описать как обратимую реакцию первого порядка. В таких условиях применимы рассмотренные выше модели адсорбции. В более общем случае кинетика ионного обмена рассматривается как обратимая гетерогенная реакция второго порядка (см. ур-ние (2.9)). Так Томасом (Томас Г., 1951) получены решения такой задачи для случая, когда $\bar{D} = 0$. Для непрерывного запуска раствора в колонку решение имеет вид

$$\frac{C}{C^0} = \frac{J(\lambda, t', \frac{\lambda_2}{\lambda} x)}{1 - J(\lambda, t', \frac{\lambda_2}{\lambda} x) + \exp[(\kappa-1)\lambda, t' + (\frac{1}{\lambda}-1)\lambda_2 x] J(\lambda, t', \frac{\lambda_2}{\lambda} x)}, \quad (8.42)$$

$\lambda_1 = \kappa_2 C_A$, $\lambda_2 = \kappa_1 A_B$, $t' = t - \pi x / v$, $\kappa = \kappa_2 / \kappa_1$,
где $J(z_1, z_2)$ — специальная функция, определяемая формулой (8.19). При $\kappa = 1$ решение (8.42) совпадает с (8.19) (при соответствующей замене комплексных параметров λ_1 и λ_2). Эти зависимости могут использоваться для определения миграционных параметров.

Таким образом, если в процессе фильтрации растворов возникают гетерогенные обратимые реакции первого порядка (или обратимые реакции второго порядка при равенстве констант скоростей прямой и обратной реакций), то для описания процессов массопереноса могут использоваться модели, рассмотренные в разделе 3.1 (при соответствующей замене параметров). Поэтому методы определения параметров, изложенные в разделе 8.2, применимы и в этом случае. Решения задач, характеризующихся нелинейной изотермой и (или) нелинейной кинетикой гетерогенной реакции, приводят к более сложным выражениям, которые, однако, также позволяют определять соответствующие миграционные параметры и диагностировать условия применимости основных моделей массопереноса.

Б а к л ю ч е н и е

В обзоре рассмотрены теоретические представления о закономерностях массопереноса в горных породах и физико-химических процессах, определяющих эти закономерности. Обоснованы основные модели миграции консервативных и неконсервативных примесей. На базе этих моделей рассмотрены основные принципы постановки экспериментальных лабораторных исследований и способы обработки опытных данных, показана возможность диагностики условий применимости теоретических моделей.

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что, несмотря на достаточно высокий уровень теоретических проработок, количество проведенных экспериментальных исследований явно недостаточно для выявления всех особенностей массопереноса в горных породах. Во многих случаях постановка экспериментов, а также способы интерпретации их результатов не позволяют сделать окончательный вывод о применимости используемых для обработки опытных данных моделей. В некоторых публикациях отмечается необоснованное применение отдельных решений задач массопереноса, которое приводит авторов к ошибочным выводам.

В целом же состояние вопроса позволяет подойти к обоснованной постановке лабораторных опытов с целью детального рассмотрения особенностей процессов массопереноса, диагностического анализа применимости и уточнения теоретических моделей и определения миграционных параметров.

Можно наметить ряд задач дальнейших исследований, представляющих несомненный интерес с точки зрения обоснования прогнозов качества подземных вод. Такими задачами прежде всего являются:

1. Изучение зависимости параметров молекулярной диффузии в горных породах от состава, микроструктурных характеристик, влажности и параметров физико-химического состояния.

2. Изучение роли осмотических процессов при миграции растворов в породах.

3. Изучение закономерностей гетерогенных процессов (адсорбции, ионного обмена, химических реакций) в зависимости от состава растворов и горных пород.

4. Оценка роли кинетики гетерогенных процессов в процессах массопереноса в горных породах и условий, при которых гетерогенные процессы могут рассматриваться, как равновесные.

5. Оценка роли процесса диффузии в поглощенной фазе в процессах массопереноса.

6. Изучение условий применимости различных моделей массопереноса при фильтрации в горных породах. Определение зависимостей миграционных параметров от скорости фильтрации.

7. Дальнейшее совершенствование методов экспериментальных лабораторных исследований, способов обработки опытных данных и их диагностики с точки зрения обоснования условий применимости теоретических моделей массопереноса в горных породах.

Л и т е р а т у р а

1. АЭРОВ М.В., ТОДЕС О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. - Л.: Химия, 1968. - 510 с.
2. БЕЛИЦКИЙ А.С. Охрана природных ресурсов при удалении промышленных жидких отходов в недра земли. - М.: Недра, 1976. - 145 с.
3. БОЧЕВЕР Ф.И., ОРАДОВСКАЯ А.Е. Гидрогеологическое обоснование защиты подземных вод и водозаборов от загрязнения. - М.: Недра, 1972. - 128 с.
4. БРИЛЛИНГ И.А., ВНАМЕНСКИЙ Е.Н., ИВАНОВ А.Н. Захоронение промышленных отходов в глинистых толщах. - В кн.: Взаимодействие поверхн. и подземн. стока. Вып. 8. - М.: Изд-во МГУ, 1976, с.62-65.
5. БРИЛЛИНГ И.А. Ионообменные свойства отечественных бентонитов. - В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Вып.2. - М.: Изд-во МГУ, 1972, с.92-42.
6. БРИЛЛИНГ И.А., РОШАЛЬ А.А., ЧИЧЕКИНА Л.А. Диффузия ионов и сопутствующие процессы в каолине. - Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол., 1978, № 8, с.86-98.
7. БЭР Я., ЗАСЛАВСКИ Д.. ИМРЕЙ С. Физико-математические основы фильтрации воды: Пер. с англ. - М.: Мир, 1971. - 452 с.
8. БЭТЧЕЛОР Дж. Введение в динамику жидкости: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. - 758 с.
9. ВАЛУКОНИС Г.Ю. О диффузионной гипотезе происхождения солености подземных вод. - Сов. геология, 1977, № 3, с.129-133.
10. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ и физико-химические свойства горных пород /Беригин Н.Н., Васильев С.В., Саркисян В.С., Шердуков Б.С.- М.: Недра, 1977. - 272 с.
11. ГОЛОВАНОВА Н.К. Определение параметров диффузии и массообмена по характерным точкам выходной кривой. - Тр. ВИИИ ВОДГЕО, 1977, № 70, с.88-95.
12. ГОЛУБЕВ В.С. Уравнение движения жидкости в пористой среде с застойными зонами. - Докл. АН СССР, 1978, т.238, № 6, с.1918-1920.
13. ГОЛУБЕВ В.С., ГАРИБЯНЦ А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. - М.: Недра, 1980. - 192 с.
14. ГУХМАН А.А. Применение теории подобия к исследованию процессов тепло-массообмена. - М.: Высшая школа, 1974. - 828 с.
15. ДВОРКИН Л.Б., ЗОЛОТАРЕВ Н.П., ЧУРАЕВ В.Н. Современные проблемы массопереноса в приложении к задачам гидрогеологических и почвенно-мелиоративных прогнозов. - В кн.: Тез. докл. 3-го Межвед. совещ. по вопр. прогнозир. гидрогеол., инж-геол. и почв.-мелиор. условий. Вып.1. - М., 1976, с.115-126.
16. ДЕЛЬМОН Б. Кинетика гетерогенных реакций: Пер. с франц. М.: Мир, 1972. - 354 с.
17. ЖУХОВИЦКИЙ А.А., ШВАРЦМАН Л.А. Физическая химия. - Ч.: Металлургия, 1976. - 544 с.

18. ЗОЛОТАРЕВ П.П. О задаче равновесной динамики адсорбции для прямоугольной изотермы. - Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 8, с. 700-702.
19. ИЛЬИН Н.И., ЧЕРНЫШЕВ С.Н. Экспериментальные исследования конвективного рассеяния радиоактивного индикатора в одиночной трещине. - В кн.: Радиоизотоп. методы исслед. в гидрогеол. - Киев: Наук. думка, 1975, с. 122-129.
20. КАЗАНСКИЙ А.Б. Теория фильтрационной диффузии и приложение ее к задачам гидрогеологии и гидрологии. - М.: Наука, 1978. - 186 с.
21. КАРСЛОУ Г., ЕГЕР Д. Теплопроводность твердых тел: Пер. с англ. - М.: Наука, 1964. - 487 с.
22. КАФАРОВ В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. - М.: Химия, 1968. - 880 с.
23. КОЛБАСОВ А.М., АЛЕКСАНДРОВ А.В. Радиоиндикаторный метод определения пористостей и коэффициентов дисперсии грунтов. - В кн.: Изотопы в СССР. Научн.-техн. и произв. сб. № 50. - М.: Атомиздат, 1977, с. 29-33.
24. КОЮЛЬКОВ Б.Н. Специальные функции для исследования динамики нестационарного теплообмена. - М.: Наука, 1976. - 166 с.
25. КУЛЬЦИЦКИЙ Л.И. Роль в формировании свойств глинистых пород. - М.: Недра, 1975. - 212 с.
26. ЛЫКОВ А.В. Тепломассообмен: Справочник. - М.: Энергия, 1971. - 560 с.
27. МАКРОКИНЕТИКА процессов в пористых средах /Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. - М.: Наука, 1971. - 864 с.
28. МЕЛЬНИКОВА М.К., ВОЛКОВА В.Я. Гидродинамическая дисперсия как один из механизмов перемещения солей в почве. - Тр. по агрономич. физике. Агрофизич. НИИ, 1977, № 48, с. 159-168.
29. МЕТОДИЧЕСКОЕ пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород. Т.2. - М.: Изд-во МГУ, 1968. - 870 с.
30. НЕРИН С.В., ЧУДНОВСКИЙ А.Ф. Физика почвы. - М.: Наука, 1967. - 584 с.
31. ОГИЛЬВИ Н.А. Физические и геологические поля в гидрогеологии. - М.: Наука, 1974. - 160 с.
32. ОСНОВЫ гидрогеологических расчетов /Бочевер Ф.М., Гармонов И.В., Лебедев А.В., Шестаков В.М. 2 изд. - М.: Недра, 1969. - 357 с.
33. ПАШКОВСКИЙ И.С. Методы определения инфильтрационного питания по расчетам влагопереноса в зоне азрации. - М.: Изд-во МГУ, 1973. - 120 с.
34. ПОЛУБАРИНОВА-КОЧИНА П.Я. Теория движения грунтовых вод. - М.: Наука, 1977. - 664 с.
35. ПРОГНОЗ качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнения /Тютюнова Ф.И., Пантелеев И.Я., Пантелеева Т.И. и др. - М.: Наука, 1978. - 208 с.

86. РЕКС Л.М., СЕМИНА Л.Г. Некоторые вопросы использования математической теории диффузии в мелиоративных исследованиях. - Науч. тр. ВНИИ гидротехн. и мелиор., 1976, вып. 4, с. 152-160.
87. РОЗЕНБРОК Х., СТОРИ С. Вычислительные методы для инженеров-химиков: Пер. с англ. - М.: Мир, 1968. - 444 с.
88. РОШАЛЬ А.А., ШЕСТАКОВ В.М. К методике расчета коэффициента дисперсии и эффективной пористости по данным выходных кривых. - Журн. физ. химии, 1978, т. 67, № 1, с. 171-178.
89. СКВОРЦОВ И.П. Результаты физического моделирования процесса молекулярной диффузии в пеоочено-глинистых породах. - Тр. ВСЕГИНГЕО, 1978, № 121, с. 17-21.
90. СМИРНОВ С.И. Происхождение солености подземных вод землетрясения бассейнов. - М.: Недра, 1971. - 216 с.
91. СОРБЦИОННАЯ способность песчаных пород по отношению к олигократному раствору и ее роль в инъекционном процессе /Воронкевич С.Д., Голоднов В.М., Сергеев В.И., Чопова Е.Б. - В кн. : Вопр. инж. геол. и грунтовед. № 4. - М.: Изд-во МГУ, 1978, с. 210-215.
92. ТОМАС Дж., ТОМАС У. Гетерогенный катализ: Пер. с англ. - М.: Мир, 1969. - 452 с.
93. ТЮТЮНОВА Ф.И. Некоторые теоретические аспекты адсорбции миграционных форм подземных вод в связи с прогнозом их качества. - Тр. Промз. и НИИ по инж. изысканиям в стр-ве, 1976, № 58, с. 107-128.
94. ШЕЙДЕГГЕР А.Е. Физика течения жидкости через пористые среды: Пер. с англ. - М.: Гостоптехиздат, 1960. - 249 с.
95. ШЕСТАКОВ В.М., РЕКС Л.М. Методы прогноза водно-солевого режима и рассоления пород зоны аэрации. Мат-лы междунар. совещ. по вопр. прогнозир. гидрогеол. инж.-геол. и почв. мелиорат. условий. Вып. I. - М.: Всесо. науч.-исслед. ин-т гидротехн. и мелиорат., 1977, с. 64-74.
96. ШЕСТАКОВ В.М. Динамика подземных вод. - М.: Изд-во МГУ, 1978. - 827 с.
97. ШЕСТАКОВ В.М., ДРАВЧЕНКО И.Н., ПАПКОВСКИЙ И.С. Пректикум по динамике подземных вод. - М.: Изд-во МГУ, 1975. - 270 с.
98. Экспериментальные исследования движения влаги и солей в глинистых породах /Баревкина Г.М., Брилинг И.А., Корякина Н.С., Краснушкин А.В. - В кн. : Взаимодействие поверхн. и подземн. стоков. Вып. 4. - М.: Изд-во МГУ, 1976, с. 195-270.
99. ЯНКЕ Е., ФИЛДЕ Ф., ЛЕШ Ф. Специальные функции: Пер. с нем. - М.: Изд-во МГУ, 1977. - 842 с.
50. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals / Griffin R.A., Frost R.R., An K.K., Robinson G.D., Shimp H.E. P.2, Heavy-metal adsorption. - Environ. Geol. Notes. Ill. State Geol. Surv., 1977, № 79.
51. BACHMAT V. Hydrodynamic dispersion in a saturated homogeneous porous medium at low Peclet numbers and nonhomogeneous solution. - Water Resour. Res., 1969, vol. 5, N 1, p. 139-143.
52. BASAK P., MUTTY V.V.N. Nonlinear diffusion applied to groundwater contamination problems. - J. Hydrol., 1977, vol. 35, N 3-4, p. 357-363.

53. BOUMA J., ANDERSON J.L. Water and chloride movement through soil columns simulating pedal soils. - Soil Sci.Soc.Amer. J., 1977, vol.41, N 4, p.766-780.
54. BRUCH J.C. Two-dimensional dispersion experiments in a porous medium. - Water.Resour.Res., 1970, vol.6, N 3, p.791-800.
55. COLE J.A. Some interpretations of dispersion measurements in aquifers. - Groundwater Pollut.European Proc.Conf.Reading, 1972. Port Washington, N.Y., 1974, p.86-95.
56. FRIED J.J. Groundwater pollution. - N.Y.Elsevier. 1975.- 330 p.
57. FRIED J.J., COMBERNOUS M.A. Dispersion in porous media. - Advanc.Hydrose, 1971, vol.7, p.180-282.
58. HASHIMOTO I., DAHFANDE K.B., THOMAS H.C. Teclet numbers and retardation factors for ion exchange columns. - Industr.Engng. Chem.Fundamentals, 1964, vol.3, p.213-218.
59. KARICKNOFF S.W., BROWN D.S., SCOTT T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. - Water Resour.Res., 1979, vol.13, N 3, p.241-248.
60. LANDEL P., SAUTY J.P. Identification automatique du coefficient de dispersion longitudinale dans un aquifère à partir d'expériences de tracage. - Bull.Bur.rech.geol.et minieres, 1976, Seo.II, vol.44, N 1.
61. LEINUNDGUT C., LÜTHI B. Bestimmung des Seihvermögens von grundwasserleitern mittels Tracer. - In: Pap.3rd Int.Sympos.Underground Water Tracing /3 SUWT/, Ljubljana-Bled, 1976. Ljubljana 1976, p.141-148.
62. LIN SHENG H. Nonlinear adsorption in layered porous media flow. - J.Hydraul Div.Proc.Amer.Soc.Civ.Engng, 1977, vol.103, N 9, p.951-958.
63. MICHELL R.W., FUZZER I.A. Mixing in trickle flow through packed beds. - Chem.Engr.J., 1972, vol.4, N 1, p.53-63.
64. MILLINGTON R.J., SHEARER R.G. Diffusion in aggregated porous media. - Soil Sci., 1971, vol.III, N 6, p.372-378.
65. MOLINARI J., ROSHON J. Mesure des paramètres de transport de l'eau et des substance en solution en zone saturée. - Houille blanche, 1976, vol.31, N 3-4, p.223-242.
66. MURTY V.V.N., SCOTT V.H. Determination of transport model parameters in groundwater aquifers. - Water Resour.Res., 1977, vol.13, N 6, p.941-947.
67. PASSICOURA J.B. Hydrodynamic dispersion in aggregated media: 1.Theory. - Soil.Sci., 1971, vol.III, N 6, p.339-344.
68. PASSICOURA J.B., ROSE D.A. Hydrodynamic dispersion in aggregated media: 2.Effects of velocity and aggregate size. - Soil Sci., 1971, vol.III, N 6, p.345-351.
69. PERKINS T.K., JOHNSTON O.C. A review of diffusion and dispersion in porous media. - Soc.Petrol.Engrs J., 1963, N 3, p.70-84.
70. PROFFS H. Model experiments on salt displacement mechanisms in an unsaturated layered porous medium. - Syst.Simulat. Water Res., Amsterdam etc., 1976, p.303-312.

71. ROSE D.A., PASSIOURA J.B. Gravity segregation during miscible displacement experiments. - Soil Sci., 1971, vol.III, N 4, p.258-265.
72. ROSE D.A., PASSIOURA J.B. The analysis of experiments on hydrodynamic dispersion. - Soil Sci., 1971, vol.111, N 4, p.252-257.
73. SCHWARTZ P.W. Macroscopic dispersion in porous media: the controlling factors. - Water Resour.Res., 1977, vol.13, N 4, p.743-752.
74. Simulation of miscible displacement in unsaturated porous media / Vachaud G., Wierenga P.J., Gaudet J.P., Jeget H. - Syst.Simulat.Water Res. - Amsterdam etc., 1976, p.129-140.
75. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand / Gaudet J.P., Jégat H., Vachaud G., Wierenga P.J. - Soil Sci.Soc.Am.J., 1977, vol.41, N 4.
76. TODOROWIC P.A. A stochastic model of longitudinal diffusion in porous media. - Water Resour.Res., 1970, vol.6, N 1, p.211-222.
77. TODOROVIC P.A. A stochastic model of dispersion in a porous medium. - Water Resour.Res., 1975, vol.11, N 2, p.348-354.
78. Tritium as a tracer in hydrogeochemical studies of the unsaturated zone / Matthes G., Moser H., Pekdeger A. e.a. - In: Pap.3rd Int.Symp.Underground Water Tracing /3SUWT/, Ljubljana-Bled, 1976. - Ljubljana, 1976, p.146-156.
79. WOLSACK J. Exploitation et protection des eaux souterraines. - Bull.techn.génie rural, 1977, N 121.
80. WOOD W.W. Use of laboratory data to predict sulfate sorption during artificial ground-water recharge. - Ground Water, 1978, vol.46, N 1, p.22-31.
81. YOUNG A., LOW P.F. Osmosis in argillaceous rocks. - Bull Amer.Assoc.Petrol.Geologists, 1965, vol.49, N 7, p.1004-1008.
82. YULE D.F., GARDNER W.R. Longitudinal and transverse dispersion coefficients in unsaturated plainfield sand. - Water Resour.Res., 1978, vol.14, N 4, p.582-588.

О г л а з л е н и е

| | |
|--|----|
| Введение | I |
| I. Методы изучения молекулярной диффузии в горных породах | 2 |
| I.1. Теоретические представления о законо- мерностях молекулярной диффузии в ско- бодных растворах | 2 |
| I.2. Теоретические представления о законо- мерностях молекулярной диффузии в по- ристых средах | 7 |
| I.3. Методы определения параметров молеку- лярной диффузии в горных породах | 18 |
| 2. Методы изучения гетерогенных процессов в горных породах | 28 |
| 2.1. Теоретические представления о законо- мерностях гетерогенных процессов в горных породах | 28 |
| 2.2. Методы определения параметров гетеро- генных процессов в горных породах | 80 |
| 2.3. Теоретические представления о законо- мерностях гетерогенных процессов при диффузии в горных породах и методы определения параметров | 89 |
| 3. Методы изучения миграции при фильтрации в горных породах | 85 |
| 3.1. Теоретические представления о законо- мерностях массопереноса в горных поро- дах при фильтрации | 85 |
| 3.2. Методы определения миграционных па- раметров при фильтрации в горных породах | 48 |
| 3.3. Теоретические представления о законо- мерностях гетерогенных процессов при фильтрации в горных породах и методы определения параметров | 58 |
| Заключение | 56 |
| Литература | 58 |

Александр Афанасьевич Рощаль

Методы определения миграционных параметров

Редактор Е.А.Ананьев

Технический редактор И.Г.Орлова

Корректор Е.И.Статникова

Подписано к печати 26/III 1980 г. Т 08001

Формат 60×84/16 Печ. л. 4,0 №ч изд л. 8,8

Тираж 1000 экз. Заказ 655 Цена 57 коп.

ВИЭМС, 123853 Москва, 3 и Магистральная, 36.

ЭДЮН-ВИЭМС, 123242 Москва, б Грузинская, 16

УДК 596.8:532.546

Рошаль А.А. Методы определения миграционных параметров.- М., 1980. 62 с., ил. - (Гидрогеол. и инж. геология. Обзор /ВНИИ экон. минер. сырья и геол.-развед. работ. ВИЭМ'). - Библиогр.: 82 назв.

Важнейшей задачей прикладной гидрогеологии является составление прогнозов качества подземных вод, которые основываются на представлениях о закономерностях миграции в горных породах. В связи с этим возникает необходимость в определении миграционных параметров, позволяющих проводить количественную оценку процессов массопереноса. В обзоре обобщены и систематизированы сведения по вопросам постановки экспериментальных лабораторных исследований миграции, обработки опытных данных и диагностике условий применимости теоретических моделей массопереноса. Рассмотрены методы изучения молекулярной диффузии, гетерогенных процессов и массопереноса при фильтрации в горных породах.