

УДК 532.546:541.1

© 2001 г. М.Г. ХРАМЧЕНКОВ

**ДИСПЕРСИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ**

Рассматривается влияние химических реакций на процесс переноса примеси фильтрационным потоком. На ряде примеров показано, что коэффициент дисперсии зависит от константы скорости химической реакции.

Явление дисперсии примеси фильтрационным потоком аналогично турбулентной диффузии. Физическая сущность перемешивания в обоих случаях одна и та же – корреляция флуктуаций концентрации и скорости несущего потока. В случае фильтрации последние обусловлены сложной геометрией порового пространства.

Существуют два подхода к математическому описанию дисперсии. Один из них основан на осреднении уравнения конвективной диффузии [1], другой использует методы физической стохастики [2–4]. При использовании простых (идеальных) моделей пористой среды оба подхода позволяют вычислить матрицу коэффициентов дисперсии [4, 5]. "Мостиком" между ними является тот известный факт, что концентрация примеси и плотность вероятности для частиц удовлетворяют одному и тому же уравнению [6].

Химические реакции вызывают свои локальные флуктуации поля концентраций и тем самым могут влиять на дисперсию. Подход [2–4] позволяет эффективно учесть это влияние.

В качестве модели пористой среды принимается цепочка ячеек идеального перемешивания. Основным является уравнение для вероятности пребывания частицы примеси в ячейке. Предполагается, что события в разных ячейках статистически независимы. Эффект дисперсии определяется результатом прохождения частицей достаточно большого числа ячеек.

В рамках описанного подхода ниже рассматриваются необратимая и обратимая химические реакции первого порядка. Получена зависимость коэффициента дисперсии от константы скорости реакции.

**1. Необратимая реакция первого порядка.** Рассмотрим необратимую реакцию первого порядка  $A \rightarrow B$ , скорость  $\xi$  которой описывается уравнением  $\xi = -kC$ , где  $C$  – концентрация реагента (вещества  $A$ ),  $k$  – константа скорости реакции. Понятно, что уравнение для процесса в ячейке определяет дополнительную вероятность для частицы исчезнуть из ячейки за счет химической реакции. Поэтому основное кинетическое уравнение [7] для плотности распределения времени пребывания частиц в ячейке  $f$  примет вид

$$V \frac{df}{dt} = -qf - kf \quad (1.1)$$

Здесь  $V$  – объем ячейки;  $q$  – объемный поток, проходящий через ячейку.

Решение уравнения (1.1) с учетом условия нормировки имеет вид

$$f(t) = \frac{(q+k)}{V} \exp\left[-\frac{(q+k)t}{V}\right]$$

С помощью процедуры, изложенной в [2–4], можно найти среднее время пребывания частицы в ячейке  $\bar{t} = V/(q+k)$  и среднее квадратичное отклонение  $\sigma^2 = V^2/(q+k)^2$ .

Уравнение конвективной диффузии в этом случае примет вид [8]

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \xi, \quad U = \frac{ql}{V} \quad (1.2)$$

Здесь  $D$  – коэффициент гидродисперсии,  $U$  – средняя скорость течения в ячейках,  $l$  – протяженность ячейки.

Его решение для случая мгновенного точечного источника в начале координат известно [7]:

$$C(x,t) = \frac{M_0 l e^{-kt}}{V \sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[ -\frac{(x-Ut)^2}{4Dt} \right] \quad (1.3)$$

Здесь  $M_0$  – начальное количество частиц, введенных в первую ячейку. Физический смысл соотношения (1.3) следующий: в каждый момент времени примесь распределена по нормальному закону, а множитель  $e^{-kt}$  описывает убыль общего числа частиц за счет реакции.

Возвращаясь к модели ячеек идеального перемешивания и используя центральную предельную теорему теории вероятностей, приходим к выводу, что в случае химической реакции первого порядка концентрация частиц, выходящих из  $n$ -той ячейки, изменяется со временем по закону

$$C(n,T) = \frac{M_0 e^{-kt}}{q \sqrt{2\pi n \sigma^2}} \exp \left[ -\frac{(T-\bar{T})^2}{2n\sigma^2} \right] \quad (1.4)$$

Сравнивая (1.3) и (1.4), аналогично случаю пассивной примеси [2–4] получаем для  $D$

$$D = \frac{Ul}{2} \frac{1}{(1+k/q)^2} = \frac{D_0}{(1+k/q)^2}, \quad D_0 = \frac{Ul}{2} \quad (1.5)$$

Соотношение (1.5) показывает, что протекание химической реакции в фильтрующем растворе приводит к уменьшению коэффициента гидродисперсии.

**2. Обратимая мономолекулярная химическая реакция.** Рассмотрим более сложный случай, когда в растворе протекает мономолекулярная обратимая химическая реакция  $A \leftrightarrow B$ . Примем для концентрации вещества  $A$  обозначение  $a$ , вещества  $B$  –  $b$ , а плотности распределений будем пометать соответствующим индексом.

Скорость реакции  $\zeta$  описывается уравнением

$$\zeta = -k_1 a + k_2 b$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно. Плотности соответствующих распределений в ячейке при тех же предположениях находятся из системы уравнений

$$V \frac{df_i}{dt} = -qf_a \mp k_1 f_a \pm k_2 f_b \quad (i = a, b)$$

где верхние знаки соответствуют  $i = a$ , нижние –  $i = b$ .

Суммарная плотность распределения времени пребывания в ячейке частиц обоих сортов  $f = f_a + f_b$  подчиняется уравнению для химически пассивной примеси [2–4], поэтому в уравнении конвективной диффузии для суммарной концентрации частиц обоих сортов  $S = a + b$  коэффициент гидродисперсии равен  $D_0 = \frac{1}{2} Ul$ .

Введем новую переменную  $z = -\zeta$ . Плотность распределения для нее удовлетворяет уравнению (1.1) при  $k = k_1 + k_2$ . Повторяя рассуждения разд. 1, приходим для  $z$  к выражению

$$z(x, t) = \frac{M_0 k_1 e^{-k_1 t}}{V \sqrt{4\pi D t}} \exp\left[-\frac{(x - Ut)^2}{4Dt}\right], \quad D = \frac{D_0}{(1 + k/q)^2}$$

Для  $a$  имеем

$$a = \frac{M_0 t}{V(k_1 + k_2)} \left\{ \frac{k_2}{\sqrt{4\pi D_0 t}} \exp\left[-\frac{(x - Ut)^2}{4D_0 t}\right] + \frac{k_1 e^{-k_1 t}}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left[-\frac{(x - Ut)^2}{4Dt}\right] \right\} \quad (2.1)$$

При  $k_2 = 0$  (обратная реакция  $B \rightarrow A$  не идет) приходим к разд. 1.

Для больших значений константы скорости реакции  $k = k_1 + k_2$  второе слагаемое в (2.1) со временем стремится к нулю. Это означает, что в каждой точке устанавливается химическое равновесие, так что  $b/a = K$ ,  $K = k_1/k_2$  – константа равновесия реакции  $A \leftrightarrow B$ , и приходим к локально-равновесному описанию процесса ( $a$  описывается при этом только первым слагаемым (2.1)).

**Закключение.** Включение в процесс переноса примеси фильтрационным потоком дополнительного фактора – химического взаимодействия – приводит к ослаблению дисперсии. Физически это означает, что флуктуации, вносимые химическими реакциями в поле концентраций, коррелируют с флуктуациями, вносимыми случайным полем скоростей. На это же указывает и отсутствие ослабления дисперсии для локально-равновесного процесса, когда прямая и обратная реакции протекают быстро.

Экспериментальные факты, качественно подтверждающие зависимость дисперсии от протекающих химических реакций, можно найти в [9]. Теоретическую неразработанность данного вопроса отмечали авторы [10, с. 58].

Уравнение кинетики вида (1.1) описывает достаточно широкий класс процессов – радиоактивный распад, биодеструкцию, необратимую адсорбцию [9, 10]. Последний из приведенных примеров показывает, что развиваемый метод можно распространить и на гетерогенные реакции. Особенно легко это сделать в случае, если их кинетика подчиняется линейному закону. К таким реакциям относится, например, простое физическое растворение с законом  $\zeta = k(C_s - C)$ , где  $C_s$  – растворимость вещества. Данный случай сводится к разд. 1 заменой  $C_s - C = \varphi$ .

Работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ № 714.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаевский В.Н. Конвективная диффузия в пористых средах // ПММ. 1959. Т. 23. Вып. 6. С. 1042–1050.
2. Левич В.Г., Маркин В.С., Чизмаждев Ю.А. О гидродинамическом перемешивании в модели пористой среды с застойными зонами // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 6. С. 1401–1404.
3. Левич В.Г., Маркин В.С., Чизмаждев Ю.А. Исследование продольного гидродинамического перемешивания в пористых средах с застойными зонами с помощью гармонического сигнала // ДАН СССР. 1966. Т. 168. № 6. С. 1364–1366.
4. Чизмаждев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). М.: Наука, 1971. 363 с.
5. Панфилов М.Б., Панфилова И.В. Осредненные модели фильтрационных процессов с неоднородной внутренней структурой. М.: Наука, 1996. 383 с.
6. Einstein A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen // Ann. Phys. 1905. B. 17. S. 549–560.

7. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высш. шк., 1990. 376 с.
8. Bear J., Verruijt A. Modelling Groundwater Flow and Pollution. Dordrecht: D. Reidel Publ. Comp., 1987. 414 p.
9. Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. Изучение загрязненных подземных вод в горнодобывающих районах. Л.: Недра, 1988. 279 с.
10. Гензель Г.Н., Карачевцев Н.Ф., Коносавский П.К. и др. Решение задач охраны подземных вод на численных моделях / Под ред. В.А. Мироненко. М.: Недра, 1992. 240 с.

Казань

Поступила в редакцию  
7. XII.1999