

УДК 532.546

© 1994 г. А. А. БАРИН, Д. И. ГАРАГАШ

## О ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С УЧЕТОМ АДсорбЦИИ ПРИМЕСИ НА СКЕЛЕТ

Изучается перенос примеси в пористой среде, насыщенной несжимаемым раствором, с учетом равновесной адсорбции примеси на скелет. Используемая постановка учитывает влияние межфазного обмена примесью (адсорбции) как на перенос примеси, так и на движение фаз.

Рассматриваемая задача связана со многими физическими явлениями, происходящими как в природных, так и в искусственных условиях. Среди них распространение токсичных и радиоактивных примесей с подземными водами [1], процессы, происходящие в нефтегазовых пластах [2], в химическом производстве [3] и т. д.

Традиционный подход [3—6] к формулировке модели процессов переноса в многофазных системах заключается в том, что концентрации примесей считаются малыми и на этом основании пренебрегается влиянием межфазного обмена примесью на движение фаз, которое полагается заданным или находится из решения задачи в отсутствие примеси. Ниже рассмотрен перенос примеси в пористой среде, насыщенной несжимаемым раствором, с учетом равновесной адсорбции примеси на скелет и для ряда изотерм адсорбции показана некорректность традиционного подхода применительно к этой задаче. Эта некорректность состоит в том, что решение более общей модели, учитывающей влияние адсорбции примеси на динамику фаз, не имеет предельного перехода к аналогичному решению традиционной модели при стремлении концентрации примеси к нулю. Поэтому учет влияния межфазного обмена примесью на движение фаз необходим для правильного описания динамики примеси даже при малых ее концентрациях.

Построено общее решение системы уравнений рассматриваемой модели в одномерном случае. Сформулированы две краевые задачи и найдены их непрерывные решения в общем виде, основанные на предложенной процедуре сведения интегродифференциального краевого условия к обыкновенному дифференциальному уравнению. Рассмотрены разрывные решения, условия эволюционности разрывов и задача о структуре разрыва, обусловленной молекулярной, конвективной диффузией примеси [7] и неравновесностью адсорбции. Рассмотрены задачи о движении фронта концентрации, о распространении центрированной волны Римана и о релаксации скачка.

1. **Постановка задачи.** Рассматривается задача о фильтрации однофазного двухкомпонентного (жидкий растворитель и примесь) раствора в пористой среде с учетом адсорбции примеси на скелете пористой среды.

Предполагается, что раствор примеси несжимаем и находится в локальном термодинамическом равновесии со скелетом, диффузионный транспорт примеси пренебрежимо мал по сравнению с конвективным (крупномасштабное приближение) и пористая среда однородна в отсутствие примеси. Уравнения баланса массы раствора, примеси, скелета, уравнение изотермы адсорбции и закон движения Дарси имеют вид

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}(u) = -\frac{\partial S_s c_s}{\partial t}, \quad S = \Phi \rho \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial S c}{\partial t} + \operatorname{div}(cu) = -\frac{\partial S_s c_s}{\partial t}, \quad S_s = (1 - \Phi) \rho_s \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial S_s}{\partial t} = \frac{\partial S_s c_s}{\partial t}, \quad c_s = f(c) \quad (1.3)$$

$$u = Sv = -K\nabla p, \quad K = k\rho\mu^{-1} \quad (1.4)$$

Здесь  $\Phi$  — пористость,  $\rho$  и  $\rho_s$  — плотность раствора и скелета соответственно,  $p$  — давление,  $k$  — проницаемость среды,  $\mu$  — вязкость раствора,  $u$  — скорость раствора,  $c$  и  $c_s$  — концентрации примеси в растворе и на скелете,  $S$  и  $S_s$  — истинные плотности фаз. Величины  $\rho$ ,  $\rho_s$  и  $K$  есть либо функции концентрации раствора  $c$ , либо константы.

Рассматриваемая постановка отличается от традиционной [3—5], в которой полагают  $c \ll 1$  и  $c_s \ll 1$ , тем что адсорбция учитывается не только в уравнении баланса примеси (1.2), но и в уравнениях баланса массы всего раствора (1.1) и скелета (1.3). Формально рассматриваемая модель включает в себя традиционную как предел при  $c \rightarrow 0$  (малые концентрации), когда в (1.1) и (1.3) пренебрегают правой частью. Однако, как будет показано ниже, для большого класса изотерм предельный переход решений одной модели в решения другой при  $c \rightarrow 0$  не имеет места. Это указывает на некорректность традиционной модели для таких изотерм.

2. Интегрирование системы уравнений в одномерной постановке и сопоставление с традиционной моделью. Проинтегрировав уравнение баланса скелета (1.3), получим

$$S_s (1 - c_s) = A(x) = (S_s (1 - c_s))_{t=0} \quad (2.1)$$

Неоднородность пористой среды может быть обусловлена только неоднородностью начального распределения примеси  $c_s(x, t=0)$ . Всегда можно задать такие граничные условия для системы (1.1)—(1.4), что неоднородное начальное распределение примеси  $c_s(x, t=0)$  за конечное или бесконечное время  $t_0$  эволюционирует к однородному распределению  $c_s(x, t_0) = \text{const}$ . Поэтому из (2.1) следует, что  $A(x) = \text{const}$  и

$$(1 - c_s) S_s = S_{s0} = \text{const}, \quad c_s = 1 - \frac{S_{s0}}{S_s} < 1, \quad S_{s0} = (S_s)_{c=0} \quad (2.2)$$

Из (2.2) следует ограничение на изотерму адсорбции, которое в случае  $\rho_s = \text{const}$  может быть усилено  $c_s < (\Phi)_{c=0} < 1$ . Далее изотермы адсорбции  $c_s = f(c)$  будут рассматриваться при значениях  $c$ , удовлетворяющих предыдущему неравенству. Перейдем в уравнениях (1.1)—(1.4) и (2.2) к безразмерным величинам

$$x \rightarrow lx, \quad t \rightarrow Tt, \quad p \rightarrow Pp, \quad v \rightarrow \frac{l}{T} v, \quad k \rightarrow k(c=0)k, \quad \mu \rightarrow \mu(c=0)\mu$$

$$S \rightarrow S_{s0}S, \quad S_s \rightarrow S_{s0}S_s, \quad \rho \rightarrow S_{s0}\rho, \quad \rho_s \rightarrow S_{s0}\rho_s, \quad \frac{TP}{\rho} \left( \frac{k}{\mu} \right) (c=0) = 1$$

где  $l$ ,  $T$  и  $P$  — характерные линейный размер, время и давление. Уравнения (1.1)—(1.4) при этом не изменяются, а (2.2) примет вид

$$S_s = \frac{1}{1 - c_s} \quad (2.3)$$

Исключив из уравнений (1.1) и (1.2) члены, содержащие производную по времени, и домножив получившееся уравнение на интегрирующий множитель, получим (2.4). Затем, используя (2.4), преобразуем (1.1) к виду (2.5)

$$\operatorname{div} (u_{\text{eff}}) = 0, \quad u_{\text{eff}} = a(c) u \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + L(c) (u_{\text{eff}}, \nabla c) = 0 \quad (2.5)$$

$$a(c) = \exp \left[ - \int \frac{A(c)}{S + Q(c)} dc \right], \quad L(c) = (a(c) (S + Q(c)))^{-1} \quad (2.6)$$

$$Q(c) = (1 - c) S_s', \quad A(c) = (S + S_s)', \quad L'(c) = \frac{-(1 - c) (S_s)'' + 2 (S_s)'}{Q^2(c) a(c)}$$

Здесь штрих означает производную по  $c$ . Уравнения (2.4), (2.5) отличаются от соответствующих уравнений в традиционной модели выражением для характеристической скорости  $L(c)$  и заменой потока на эффективный  $u_{\text{eff}}$ .

Уравнения (2.4), (2.5) и (1.4) в одномерном случае в декартовых ( $n = 1$ ), цилиндрических ( $n = 2$ ) и сферических ( $n = 3$ ) координатах приводятся к следующим:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + L(c) \frac{\partial c}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = \frac{1}{n} x^n \quad (2.7)$$

$$a(c) u = \frac{d\tau(t)}{dt} x^{1-n}, \quad u = -K \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.8)$$

Решение уравнения (2.7)  $c = G(\xi - L(c) \tau(t))$ ,  $G$  — произвольная функция и выражение (2.8) представляют общее решение системы (1.1) — (1.4) относительно  $c$  и  $u$  в одномерном случае. Это решение описывает волны, распространяющиеся во «времени»  $\tau$  и пространстве  $\xi$  с характеристической скоростью  $L(c)$ . Из (2.8) следует, что  $\tau = \tau(t)$  — монотонная функция для течений со знакопостоянной скоростью.

Согласно (2.6),  $a^{-1}(c)$  возрастает для возрастающей изотермы  $c_s = f(c)$ , если  $A(c) \geq 0$ . Функция  $A(c)$  неотрицательна, например при  $\rho/\rho_s = \text{const} \leq 1$  и  $\rho' \geq 0$ . Последнее условие выполнено, когда плотности фаз не зависят от концентрации примеси и  $\rho \leq \rho_s$ . При этом по (2.8) поток  $u = \Phi \rho v$  увеличивается с ростом концентрации  $c$ .

Произвольный начальный профиль концентрации в соответствии с (2.7) деформируется по-разному в зависимости от знака  $L'(c)$ . При  $L'(c) > 0$  опрокидываются волны концентрирования, а при  $L'(c) < 0$  — волны разбавления, при знакопеременной функции  $L'(c)$  начальный профиль концентрации распадается на некоторую конфигурацию опрокидывающихся и размазывающихся волн. Сопоставим характер поведения волн в рассматриваемой и традиционной моделях. Уравнение переноса примеси в традиционной модели получается из (1.2), если положить  $u$ ,  $S$ ,  $S_s$  константами

$$\frac{\partial c}{\partial \tau_T} + L_T(c) \frac{\partial c}{\partial \xi} = 0, \quad L_T(c) = \frac{1}{\omega + c_s'}, \quad \omega = \frac{S}{S_s}, \quad \xi = \frac{1}{n} x^n, \quad \tau_T = ut \quad (2.9)$$

Согласно (2.9), (2.6) и (2.3) имеем

$$\operatorname{sign} (L_T'(c)) = \operatorname{sign} (-c_s'') \quad (2.10)$$

$$\operatorname{sign} (L'(c)) = \operatorname{sign} (-(1 - c) (S_s)'' + 2 (S_s)') =$$

$$= \text{sign} \left( -c_s'' + \frac{2}{1-c} c_s' - \frac{2}{1-c_s} (c_s')^2 \right) \quad (2.11)$$

В выражении (2.11) по сравнению с (2.10) появилось два члена, содержащих  $c_s'$ , первый из которых возникает за счет учета адсорбционного притока массы в уравнении баланса массы всего раствора (1.1), а второй — в уравнении баланса массы скелета (1.3). Для произвольных изотерм адсорбции  $c_s'(c) > 0$  и  $c_s < 1$ , согласно (2.2). Поэтому второй член в (2.11) всегда положителен, а третий — всегда отрицателен.

Для изотермы Ленгмюра [8, 9],  $c_s = f(c) = NBc/(1 + Bc)$ ,  $f'(c) < 0$ , (применима для значений  $c$ , при которых выполнено неравенство (2.2)).  $L'(c) > 0$  при  $f(1) = NB/(1 + B) < 1$ ,  $L'(c) < 0$  при  $f(1) > 1$  и  $L'(c) = 0$  при  $f(1) = 1$ ;  $L_T'(c) > 0$  при любых  $N > 0$  и  $B > 0$ . Поэтому при  $f(1) < 1$  волны концентрирования опрокидываются, а волны разбавления размазываются в обоих моделях. При  $f(1) > 1$   $L'(c) < 0$  и  $L_T'(c) > 0$  и конфигурации волн, составляющих решение, для двух моделей будут полностью противоположны. При  $f(1) = 1$  для рассматриваемой модели начальный профиль перемещается поступательно, а для традиционной модели волны концентрирования опрокидываются, а волны разбавления размазываются. Различие между моделями при  $NB \geq 1 + B$  не устраняется при предельном переходе  $c \rightarrow 0$ .

В случае линейной изотермы  $c_s = f(c) = Kc$ :  $L_T'(c) = 0$  и  $\text{sign}(L'(c)) = 1 - K$ . Поэтому  $L'(c) > 0$ , если  $f(1) = K < 1$ , и  $L'(c) < 0$ , если  $f(1) > 1$ . Т. е. для традиционной модели начальный профиль перемещается поступательно, а для рассматриваемой модели волны концентрирования опрокидываются, а волны разбавления размазываются при  $K < 1$  и, наоборот, при  $K > 1$ . Это различие между решениями моделей не устраняется при  $c \rightarrow 0$ , поскольку согласно (2.6)  $L'(0) \neq 0$ , если  $K \neq 1$ .

Для вогнутых,  $f'(c) > 0$ , и смешанных ( $f''(c)$  — знакпостоянна) изотерм  $c_s = f(c)$  поведение профилей может быть также различным. Например, для изотермы Фрейндлиха:  $c_s = f(c) = Kc^m$  с  $m > 1$  имеем  $L'(c) \leq 0$ ,  $c \in [0, 1]$  при  $f(1) = K \geq 1$  и  $L'(c) \leq 0$ ,  $c \in [0, c_1]$ ,  $L'(c) > 0$ ,  $c \in (c_1, 1]$  при  $0 < K < 1$ . Тогда как  $L_T'(c) < 0$  при произвольных  $K > 0$ . Поэтому в случае  $K \geq 1$ :  $L'(c) L_T'(c) > 0$  при всех значениях концентрации, а в случае  $0 < K < 1$ :  $L'(c) L_T'(c) > 0$  при  $c \in [0, c_1]$  и  $L'(c) L_T'(c) < 0$  при  $c \in (c_1, 1)$ . Так как при малых концентрациях заведомо выполняется  $c < c_1$ , то предельный переход при  $c \rightarrow 0$  от рассматриваемой модели к традиционной есть.

Для вогнутой быстровозрастающей изотермы  $c_s(c) = N(\exp(Kc) - 1)$ ,  $L_T'(c) < 0$ , а  $L'(c) > 0$  при  $c \in [0, 1]$  при значениях коэффициента  $N < N_0$ ,  $N_0 = 1/K - 1/2$ . Поэтому конфигурации волн, составляющих решение, для двух моделей будут полностью противоположны. При увеличении  $N$  ( $N_0 < N < N_1$ ,  $N_1 = (\exp(K) - 1)^{-1}$ ) возникает область  $c \in [0, c_0]$ , в которой  $L'(c) < 0$ . При  $N > N_1$   $L'(c) < 0$  всюду на отрезке  $[0, 1]$  и конфигурации волн, составляющих решение, для двух моделей качественно одинаковы.

Профиль концентрации двигается поступательно в традиционной модели для линейной изотермы, а в рассматриваемой модели для  $c_s = f(c) = mc/(1 - (1 - m)c)$ , где  $m$  — произвольная константа.

Таким образом, учет адсорбции в законах сохранения массы фаз для широкого класса изотерм приводит к качественно отличному процессу распространения начального возмущения. Так, вместо гладкого решения в упрощенной модели возникают разрывы (опрокидывание профиля) и наоборот. Это качественное отличие сохраняется и при стремлении концентрации примеси к нулю, т. е. нет предельного перехода от настоящей модели к упрощенной, рассматриваемой ранее.

Использование традиционной модели может привести к серьезным ошибкам в практических задачах. Так, например, в задачах о распространении химических загрязнений с подземными водами адсорбцию вредной примеси на скелет принято моделировать линейной изотермой  $c_s = f(c) = Kc$  [1]. В лабораторных условиях на песках для адсорбции фенолов получено  $K = 1-2$ , для поверхностно-активного вещества некаля (дибутилнафталинсульфонат)  $K \simeq 0, 1$  [1]. Таким образом, для

традиционной модели начальный непрерывный профиль концентрации примеси движется поступательно, тогда как в более точной модели профиль концентрирования размазывается для фенолов ( $K > 1$ ) и опрокидывается для некаля ( $K < 1$ ). Поэтому в первом случае традиционная модель завышает потенциальную опасность (скорость распространения профиля  $U_T$  в традиционной модели больше скорости образующейся волны разбавления в рассматриваемой модели на 30%), а во втором — занижает ее ( $v_T$  меньше скорости образующегося в рассматриваемой модели фронта на 3—5%), и существенно, что в традиционной модели профиль распространяется без изменения формы, а в рассматриваемой модели в профиле образуется скачок концентрации.

3. Соотношения на разрыве. Эволюционность и структура разрыва. Используя обычную процедуру, выпишем соотношения на разрыве для системы (1.1)—(1.2)

$$v_s [S_c + S_s] = [cu], \quad v_s [S + S_s] = [u], \quad v_s = \frac{dx_s}{dt} \quad (3.1)$$

Здесь  $[A]$  — скачок величины  $A$ ,  $x_s$  — координата скачка. В системе координат, связанной с разрывом, уравнения (3.1) приводятся к виду

$$[q(1 - c)] = 0, \quad [q - S_s(c)] = 0, \quad q = S(v/v_s - 1) \quad (3.2)$$

Здесь  $q$  — относительный поток жидкой фазы через разрыв и  $-S_s(c)$  (истинная плотность скелета) — поток твердой фазы через разрыв. Соотношения (3.2) могут быть разрешены относительно  $q$

$$q_{\pm} = (1 - c_{\mp}) \frac{[S_s]}{[c]} \quad (3.3)$$

Видно, что  $q_{\pm}$  является разностным аналогом функции  $Q(c)$  из (2.6) на разрыве, поскольку  $q_{\pm} \rightarrow Q(c_{\pm})$  при  $c_{\pm} \rightarrow c_{\pm}$ . Уравнения (3.2) задают на плоскости  $(c, q)$  две кривые

$$q = q_a(c) = \frac{B_1}{1 - c}, \quad q = q_e(c) = B_2 + S_s(c) \quad (3.4)$$

$$B_1 = q_{-}(1 - c_{-}), \quad B_2 = (q - S_s)_{-}$$

которые проходят через заданное состояние перед разрывом  $c_{-}$ ,  $q_{-}$ , а другие точки пересечения этих кривых задают возможные состояния за разрывом. Так как  $q_e'(c) > 0$ , то для существования более одной точки пересечения кривых (3.4) необходимо  $q_a'(c) > 0$  и, следовательно,  $q_{+} > 0$ . Поэтому скорость разрыва меньше, чем скорость среды по обе стороны от него. Т. е. разрыв распространяется по частицам среды навстречу потоку. Если это неравенство невыполнено, то разрывного решения не существует. Исключая из (3.1)  $q_{+}$  и используя зависимость  $S_s$  от концентрации  $c_s$  (2.3), получим соотношения на разрыве в плоскости концентраций

$$c_s = f_a(c) = 1 - \frac{1 - c}{B_1 - B_2(1 - c)}, \quad c_s = f(c) \quad (3.5)$$

При задании значения концентрации перед разрывом  $c_{-}$  кривая  $c_s = f_a(c)$  согласно определению  $B_1$ ,  $B_2$  в (3.4) зависит от  $q_{-}$ , как от параметра, а точки ее пересечения с изотермой адсорбции  $c_s = f(c)$  определяют возможные значения концентрации примеси за разрывом, зависящие от  $q_{-}$ .

Рассмотрим условия эволюционности разрыва. Число соотношений на разрыве равно двум, а система (2.5)—(2.6) располагает двумя семействами характеристик:  $\xi - L(c) \tau(t) = \text{const}$ ;  $t = \text{const}$ . Характеристики второго семейства — всегда уxo-

дящие в области перед и приходящие за разрывом, следовательно, для эволюционности характеристики первого семейства должны быть приходящими

$$d\xi_+ < d\xi_+, \quad d\xi_- > d\xi_- \quad (3.6)$$

где  $d\xi_{\pm} = d\xi(x_{\pm})$  — изменение пространственной координаты вдоль характеристик первого семейства в области за и перед разрывом. Используя общий интеграл (2.8), преобразуем соотношения на разрыве (3.1) к виду

$$d\xi_{\pm} = D_+ d\tau_+ = D_- d\tau_-, \quad \xi_{\pm} = \frac{1}{n} x_{\pm}^n, \quad D_{\pm} = \frac{1}{a(c_{\pm})(S+q)_{\pm}} \quad (3.7)$$

Подобно тому как  $q_{\pm}$ , (3.3) являются разностными аналогами функции  $Q(c)$ , исходя из (2.6) и (3.7)  $D_{\pm}$  являются разностными аналогами характеристической скорости  $L(c)$  на разрыве,  $D_{\pm} \rightarrow L(c_{\pm})$ . С другой стороны, согласно (3.7), разрыв распространяется со скоростью  $D_+$  относительно времени «переноса» в области за разрывом  $\tau_+$  и со скоростью  $D_-$  относительно времени «переноса» в области перед разрывом  $\tau_-$ .

Исходя из соотношений на разрыве в виде (3.7), уравнения характеристики и выражения (2.6) для  $Q(c)$ , условия эволюционности (3.6) могут быть преобразованы к виду

$$q_+ > Q(c_+), \quad q_- < Q(c_-) \quad (3.8)$$

или с учетом выражения  $q_{\pm}$  через концентрации  $c_{\pm}$  на разрыве (3.3):

$$[c] > (1 - c_-) \left( 1 - \frac{[S_s]/[c]}{(S_s')_+} \right), \quad [c] > (1 - c_-) \left( 1 - \frac{(S_s')_-}{[S_s]/[c]} \right)$$

Непосредственной проверкой устанавливается, что условия эволюционности в виде (3.8) эквивалентны следующим условиям:

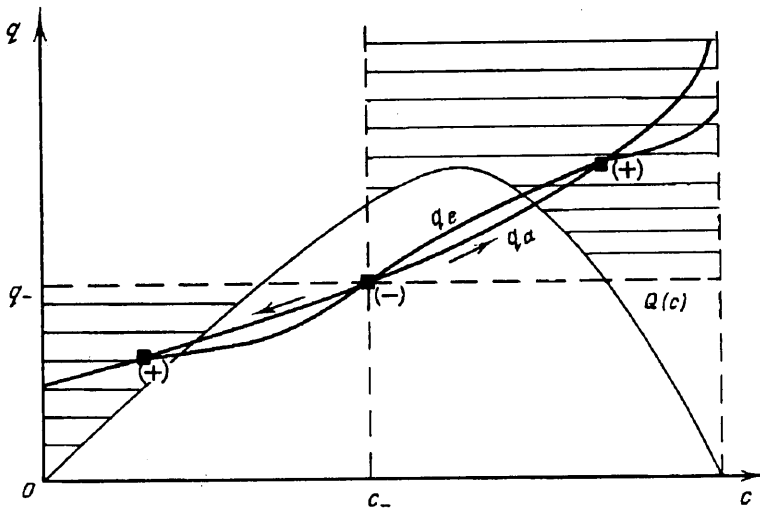
$$q_a'(c_+) > q_e'(c_+), \quad q_a'(c_-) < q_e'(c_-) \quad (3.9)$$

$$\text{или } f_a'(c_+) > f'(c_+), \quad f_a'(c_-) < f'(c_-)$$

Из (3.8) следует, что разрыв эволюционен тогда и только тогда, когда состояние за разрывом ( $c_+$ ,  $q_+$ ) расположено выше, а состояние перед разрывом ( $c_-$ ,  $q_-$ ) — ниже кривой  $q = Q(c)$  на плоскости  $(c, q)$ . Эту кривую составляют точки Жуге, в которых скорость разрыва совпадает с характеристической скоростью по одну из сторон разрыва. Можно показать, что в авторемодельной постановке кривая  $q = Q(c)$  является интегральной кривой волны Римана на плоскости  $(c, q)$ . На фиг. 1 изображена кривая  $q = Q(c)$  для изотермы Фрейндлиха и два эволюционных разрыва из одного состояния  $c_-$ ,  $q_-$ .

Эволюционность разрыва полностью определяется значениями концентрации на нем. Из (3.9) следует, что для эволюционности разрыва необходимо и достаточно, чтобы гипербола  $c_s = f_a(c)$  ( $q = q_a(c)$ ) имела больший наклон в точке  $c_+$  и меньший — в точке  $c_-$ , чем изотерма  $c_s = f(c)$  ( $q = q_e(c)$ ) на плоскости  $c, c_s(c, q)$ .

Из (3.9) видно, что для изотерм адсорбции  $c_s = f(c)$ , при которых  $S_s = (1 - c_s)^{-1}$  — выпуклая или линейная функция, эволюционны скачки концентрирования  $[c] > 0$ . По сравнению с традиционной моделью, где условие выпуклости изотермы,  $f'' < 0$ , обеспечивает единственность и эволюционность скачка концентрирования, в рассматриваемой модели для этого требуется выпуклость  $S_s(c)$  или условие «сильной» выпуклости изотермы адсорбции:  $f' < -(f'')^2/(1-f)$ . Для изотерм адсорбции, при которых  $S_s(c)$  — вогнутая функция, могут быть эволюционными как скачки концентрирования  $[c] > 0$ , так и



Фиг. 1

скачки разбавления  $[c] < 0$ . Вогнутость изотермы,  $f''(c) > 0$ , означает вогнутость  $S_s(c)$ , а выпуклость изотермы,  $f''(c) < 0$ , необязательно влечет за собой выпуклость  $S_s(c)$ . Так, для изотермы Ленгмюра:  $S_s(c)$  — выпукла при  $f(1) < 1$  и эволюционные скачки концентрирования  $[c] > 0$ ,  $S_s(c)$  — линейная функция при  $f(1) = 1$  и эволюционные скачки  $[c] > 0$  и  $S_s(c)$  — вогнута при  $f(1) > 1$  и эволюционные скачки разбавления  $[c] < 0$ .

На плоскости концентраций  $(c, c_+)$  были исследованы свойства разрывов в зависимости от характера изотермы адсорбции  $c_+ = f(c)$  и состояния перед разрывом при естественных ограничениях  $f(0) = 0$ ,  $f(1) < 1$ ,  $f'(c) > 0$  при  $c \in [0, 1)$ . Предполагалось, что заданное состояние перед разрывом  $c_-, q_-$  удовлетворяет условию эволюционности  $q_- < Q(c_-)$ . При анализе использовалась плоскость параметров  $\alpha = (q/S_s)_- \geq 0$  (отношение потоков фаз через разрыв),  $\beta = f(c_-)/c_- \geq 0$  (отношение концентраций в фазах), точке которой соответствует определенная гипербола  $c_+ = f_\alpha(c)$ .

При анализе выявлено три различных случая. Первый — существует и единствен скачок концентрирования  $[c] > 0$ . Второй — существует эволюционный скачок концентрирования  $[c] > 0$  и возможно существование  $n$  пар точек, которым соответствует  $(n + 1)^2$  эволюционных скачков. Если при этом существует точка  $c_* \in (c_-^0, c_+^0)$ ,  $L'(c_*) = 0$ , то возможно расщепление начального разрыва концентрирования  $c_-^0, c_+^0$  на два разрыва концентрирования  $c_-^0, c_+^1$  и  $c_-^1, c_+^0$ , где  $c_+^1 \leq c_* \leq c_-^1$ . И третий случай, когда из одного состояния перед разрывом существуют два эволюционных скачка  $[c] > 0$ ,  $[c] < 0$ . На фиг. 1 заштрихованы области эволюционных состояний за разрывом и проведена кривая Жуге  $q = Q(c)$ , которая отделяет области эволюционных состояний за и перед разрывом и имеет здесь немонотонный вид. Если  $L'(c_-) > 0$  (или  $c_- > c_*$ ), то скачок  $[c] < 0$  может быть только конечной интенсивности, а  $[c] > 0$  — бесконечно малым, и если  $c_- < c_*$ , то наоборот. Также возможно существование  $2n$  точек типа (+) и  $2n - 1$  точек типа (-).

Для выпуклых изотерм,  $f'' < 0$ , при значении параметров  $\alpha < 1$ ,  $\beta > \alpha$  реализуется первый случай, при  $\alpha > 1$ ,  $\beta < \alpha$  реализуется второй и при  $\alpha > 1$ ,  $\beta > \alpha$  — третий случай. При значении параметров  $\alpha < 1$ ,  $\beta < \alpha$  для выпуклых изотерм скачков не существует.

Для вогнутых изотерм,  $f'' > 0$ , при значении параметров  $\alpha < 1$ ,  $\beta > \alpha$  реализуется второй и при  $\alpha < 1$ ,  $\beta < \alpha$  — третий случаи. И при  $\alpha > 1$  для вогнутых изотерм скачков не существует.

Рассмотрим структуру разрыва. Система исходных уравнений с учетом молекулярной и конвективной диффузий примеси [7] и неравновесности адсорбции имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}(u) &= -\frac{\partial S_s c_s}{\partial t} \\ \frac{\partial S c}{\partial t} + \operatorname{div}(cu - \operatorname{Sh} S \nabla c) &= -\frac{\partial S_s c_s}{\partial t} \\ \frac{\partial S_s c_s}{\partial t} &= \frac{S_s}{\tau} (f(c) - c_s) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Здесь  $\tau$  — время релаксации,  $\operatorname{Sh} = D(T/\ell^2)$  — число Шмидта,  $D$  — коэффициент диффузии и дисперсии. Согласно постановке задачи,  $\operatorname{Sh} \ll 1$  и  $\tau \ll 1$ . Это позволяет исследовать внутреннюю структуру разрыва, перейдя к координатам внутри разрыва:  $t \rightarrow t \operatorname{Sh}$ ,  $x \rightarrow x \operatorname{Sh}$ . В этих координатах внутренней структуре разрыва соответствует решение системы (3.10) в виде бегущей волны

$$c = c(\zeta), \quad v = v(\zeta), \quad \zeta = v_s t - x; \quad \zeta \rightarrow \pm \infty, \quad c \rightarrow c_{\pm}, \quad v \rightarrow v_{\pm} \quad (3.11)$$

где  $c_{\pm}$  и  $v_{\pm}$  — величины на скачке и  $v_s$  — скорость разрыва.

Подставив (3.11) в (3.10) и проинтегрировав 1 раз, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих структуру разрыва

$$S \frac{dc}{d\eta} = (1-c)q - B_1, \quad (\gamma S_s) \frac{dc_s}{d\eta} = f(c) - c_s, \quad q = S_s + B_2 \quad (3.12)$$

$$q = S \left( \frac{v}{v_s} - 1 \right), \quad \eta = v_s \zeta, \quad \gamma = \frac{\tau v_s^2}{\operatorname{Sh}}$$

где для  $S_s$  верно выражение (2.3) через концентрацию примеси на скелете  $c_s$ , а  $B_1$  и  $B_2$  — константы интегрирования, которые выражаются через параметры на разрыве в виде (3.4).

Гипербола  $c_s = f_a(c)$  ( $q = q_a(c)$ ) и изотерма  $c_s = f(c)$  ( $q = q_e(c)$ ) являются вертикальной и горизонтальной изоклинами системы (3.12) на плоскости  $c, c_s$  ( $c, q$ ) соответственно. Решением задачи о структуре разрыва будет интегральная кривая, соединяющая две особые точки. Обычный анализ дает, что особая точка системы (3.12) будет устойчивым узлом при  $f_a'(c) > f'(c)$  ( $q_a'(c) > q_e'(c)$ ) или седлом при  $f_a'(c) < f'(c)$  ( $q_a'(c) < q_e'(c)$ ) (фиг. 2). Поэтому решением, описывающим структуру разрыва, будет сепаратриса, выходящая из седловой точки и входящая в устойчивый узел. Условия, что состояние перед волной соответствует седлу, а за волной — устойчивому узлу, совпадают с условиями эволюционности в виде (3.9).

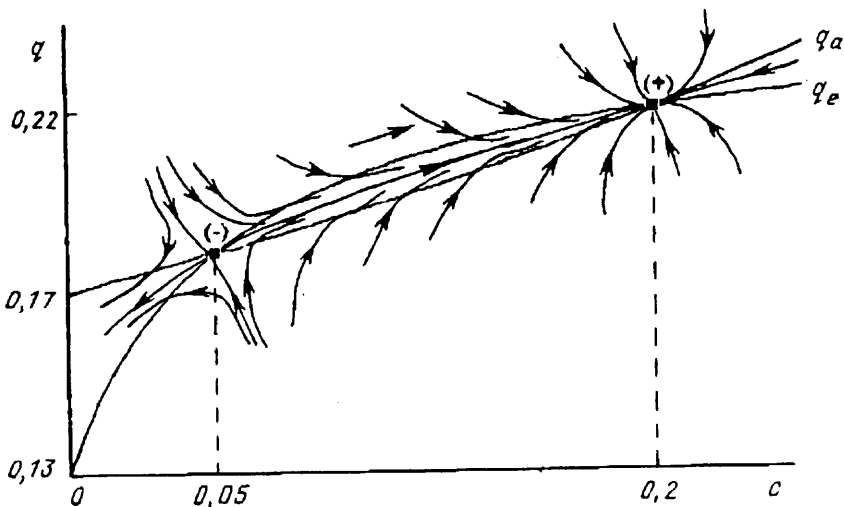
Фазовый портрет интегральных кривых для случая двух особых точек изображен на фиг. 2 на примере изотермы Ленгмюра  $f(c) = NBc/(1+Bc)$  при  $N < 1 + 1/B$ . Как следует из соотношений на разрыве, возможно существование более трех особых точек и согласно анализу структуры их тип чередуется. Поскольку особые точки, соответствующие состоянию перед разрывом (—), — седло, а состоянию за разрывом (+) — устойчивый узел, то существование интегральной кривой, которая соединяла бы точку типа (—) с несоседней точкой типа (+) и оставалась в квадрате  $0 \leq c \leq 1$ ,  $0 \leq c_s \leq 1$ , невозможно.

**4. Краевые задачи.** Поскольку второе семейство характеристик вырождено, то задачу Коши для системы (1.1), (1.2) поставить невозможно. Рассмотрим смешанные краевые задачи для полосы  $x \in (x_0, x_1)$  при  $t \geq 0$ . Положим без ограничения общности, что  $v \geq 0$ . Первая краевая задача формулируется следующим образом:

$$u(x_0, t) = u_0(t); \quad c(x_0, t) = c_0(t) \quad (4.1)$$

$$c(x, 0) = c^0(x); \quad p(x_0, t) = p_0(t)$$





Фиг. 2

Во второй краевой задаче вместо граничного условия на поток  $u$  задаются два граничных условия на  $p$

$$p(x_0, t) = p_0(t); \quad p(x_1, t) = p_1(t); \quad c(x_0, t) = c_0(t); \quad c(x, 0) = c^0(x) \quad (4.2)$$

Общее непрерывное решение первой краевой задачи в декартовых ( $n=1$ ), цилиндрических ( $n=2$ ) и сферических ( $n=3$ ) координатах имеет вид

$$c(\xi, t) = c_0 \left( \tau^{-1} \left( \frac{\xi_0 - \xi}{L(c)} + \tau(t) \right) \right), \quad \xi \leq \xi_0 + L_0 \tau(t)$$

$$c(\xi, t) = c^0(\xi - L(c) \tau(t)), \quad \xi > \xi_0 + L_0 \tau(t); \quad L_0 = L(c^0(x_0)) \quad (4.3)$$

$$u = a^{-1}(c) \frac{d\tau(t)}{dt} x^{1-n}; \quad p(x, t) = p_0(t) - \int_{x_0}^x \frac{u}{K(c)} dx$$

$$\tau(t) = x_0^{n-1} \int_0^t u_0(\theta) a(c_0(\theta)) d\theta \quad (4.4)$$

Формулы (4.3) справедливы и для второй краевой задачи, а  $\tau(t)$  определяется из нелинейного интегродифференциального уравнения, которое получается при интегрировании (2.8) по  $x$

$$\delta p(t) = p_0(t) - p_1(t) = \int_{x_0}^{x_1} \frac{d\tau(t)}{dt} b(c) \frac{dx}{x^{n-1}}, \quad b(c) = \frac{1}{K(c) a(c)} \quad (4.5)$$

Рассмотрим плоские волны:  $n=1$ . При фиксированном  $t$  разобьем область интегрирования  $(x_0, x_1)$  точкой  $X$  на область влияния границы  $x=x_0$  ( $x_0, X$ ) и область влияния начальных условий  $(X, x_1)$ , тогда

$$\int_{x_0}^{x_1} \frac{d\tau(t)}{dt} b(c) dx = \frac{d\tau_+(t)}{dt} \int_{x_0}^X b(c) dx + \frac{d\tau_-(t)}{dt} \int_X^{x_1} b(c) dx \quad (4.6)$$

Пусть течение непрерывно при  $t \geq 0$  и поэтому поле характеристик первого семейства взаимнооднозначно ставит в соответствие интервалу  $(x_0, x_1)$  интервалы на прямых  $x=x_0$  и  $t=0$ . Воспользовавшись этим, в интегралах правой части

уравнения (4.6) произведем замены переменных, соответствующие спуску по характеристикам первого семейства на прямые  $x = x_0$  и  $t = 0$  соответственно

$$x \rightarrow t', \quad x \in [x_0, X], \quad x = x_0 + L(c_0(t'))(\tau(t) - \tau(t')) \quad (4.7)$$

$$x \rightarrow x', \quad x \in [X, x_1], \quad x - L(c^0(x'))\tau(t) = x' \quad (4.8)$$

Здесь  $x_1'$  — образ  $x_1$  при замене (4.8) является функцией от  $\tau(t)$ . Тогда интегралы в (4.6) преобразуются к виду

$$\int_{x_0}^x b(c) dx = \int_t^0 b(c_0(t')) \frac{d}{dt'} (L(c_0(t'))(\tau(t) - \tau(t'))) dt' \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \int_x^{x_1} b(c) dx &= \int_{x_0}^{x_1'} b(c^0(x')) dx' + \tau(t) \int_{c^0(x_0)}^{c^0(x_1')} b(\theta) L'(\theta) d\theta = \\ &= J_1(\tau(t)) - (Lb)(c_0(0))\tau(t) \end{aligned}$$

Исключая  $\tau(t')$  дифференцированием по  $t$  из-под знака интеграла в (4.9), окончательно получим искомое дифференциальное уравнение с начальными условиями

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\delta p(t)}{d\tau/dt} \right) = \left( \frac{dJ_1(\tau)}{d\tau} + J_2(t) \right) \frac{d\tau}{dt} \quad (4.10)$$

$$J_2(t) = \int_{c_0(0)}^{c_0(t)} L(\theta) b'(\theta) d\theta, \quad \tau(0) = 0, \quad \frac{d\tau}{dt}(0) = \delta p(0) \left( \int_{x_0}^{x_1} b(c^0(x)) dx \right)^{-1}$$

Рассмотрим частные случаи уравнения (4.10). Пусть  $c^0(x) = c^0 = \text{const}$  (распространение возмущения  $c_0(t)$  на границе  $x = x_0$  по первоначально однородной среде), тогда  $J_1(\tau) = 0$  и уравнение (4.10) интегрируется в квадратурах

$$\tau(t) = \int_0^t d\varphi \delta p(\varphi) \left( 2 \int_0^\varphi J_2(\theta) \delta p(\theta) d\theta + (b(c^0)(x_1 - x_0))^2 \right)^{-1/2}$$

Пусть  $c_0(t) = c_0 = \text{const}$  (эволюция первоначальной пространственной неоднородности  $c^0(x)$  при постоянном значении концентрации  $c_0$  на границе  $x = x_0$ ), тогда  $J_2(t) = 0$  и уравнение (4.10) также интегрируется в квадратурах и определяет  $\tau(t)$  в неявном виде

$$\int_0^{\tau(t)} J_1(\theta) d\theta = \int_0^t \delta p(\varphi) d\varphi$$

Для цилиндрических ( $n = 2$ ) и сферических ( $n = 3$ ) волн предложенная выше процедура сведения краевого условия (4.5) к обыкновенному дифференциальному уравнению не действует из-за наличия под знаком интеграла в (4.5) функции  $x^{1-n}$ .

Выше были приведены непрерывные решения первой и второй краевых задач. Если же в течении образуется или уже существует разрыв и он удовлетворяет условиям эволюционности (3.8), то два условия на разрыве (3.2), два условия, приносимые на разрыв характеристиками первого семейства, и краевое условие (4.4) или (4.5) соответственно, позволяют сформулировать замкнутую систему уравнений для определения 5 параметров на разрыве:  $c_{\pm}$ ,  $\tau_{\pm}$  и  $x_{\pm}$  как функций времени  $t$ . Причем если для первой краевой задачи — это система двух обыкновенных дифференциальных уравнений, то для второй краевой задачи в систему

входит функциональное уравнение, появляющееся из условия, приносимого характеристикой из области за скачком. Этому осложнению можно избежать только, если концентрация на границе задается постоянной или кусочно-постоянной функцией.

5. Фронт концентрирования, волна Римана и релаксация скачка. Фронт концентрации. Рассмотрим обе краевые задачи (4.1), (4.2) при условии, что  $c^\circ(\xi) = c_- = \text{const}$ ,  $c_0(t) = c_+ = \text{const}$  и скачок  $[c]^\pm$  удовлетворяет условиям эволюционности (3.9). Для линейной изотермы и изотермы Ленгмюра условия эволюционности эквивалентны условию  $c_+ > c_-$  при  $f(1) < 1$  и условию  $c_+ < c_-$  при  $f(1) > 1$ . Поскольку  $c_+$  и  $c_-$  — постоянные, то уравнения на скачке (3.7) интегрируются

$$\xi_s = \xi_0 + D_+ \tau_+, \quad D_- \tau_- = D_+ \tau_+, \quad \xi = \frac{1}{n} x^n \quad (5.1)$$

Для первой краевой задачи решение завершает выражение (4.4) для  $\tau_+(t)$ . Для второй краевой задачи, дважды интегрируя (4.5), имеем

$$\left[ \Lambda(\xi) + \frac{\chi}{\alpha} \xi \right]_{\xi_0}^{\xi_s} = \Delta(t), \quad \Delta(t) = \frac{1}{\alpha} \int_0^t \delta p(\varphi) d\varphi \quad (5.2)$$

$$\Lambda(\xi) = 1/2 \xi^2 \quad (n=1); \quad 1/2 \xi (\ln \xi - 1) \quad (n=2); \quad -1/2 (3\xi)^{2/3} \quad (n=3)$$

$$\chi = \left( \frac{q}{K} \right)_- \Lambda'(\xi_s) - \left( \frac{q}{K} \right)_+ \Lambda'(\xi_0), \quad \alpha = \left[ \frac{q}{K} \right]$$

Уравнения (5.1) представляют линейную связь между траекторией разрыва  $\xi_s(t)$  и временами «переноса» за и перед разрывом  $\tau_\pm(t)$  для нахождения последних. Уравнение (5.2) в случае плоского движения ( $n=1$ ) представляет квадратное уравнение относительно  $\xi_s$  и траектория разрыва  $\xi_s = \xi_s(t)$  является параболой на плоскости  $(\xi, \Delta(t))$ . Для цилиндрических и сферических движений ( $n=2, 3$ ) траектория остается вогнутой кривой на плоскости  $(\xi, \Delta(t))$ .

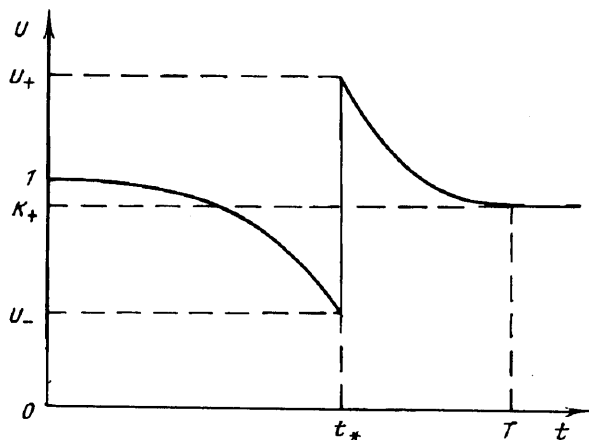
Адсорбция примеси влияет на динамику потока всей смеси, поэтому фронт концентрации возмущает скорость потока смеси, тогда как в традиционной модели она остается постоянной. Для относительного потока  $U = u/u_c$ , где  $u_c$  — стационарный поток при отсутствии примеси,  $c=0$ , в областях за и перед разрывом имеет место зависимость

$$U_\pm(t) = \frac{q_\pm}{\alpha \Lambda'(\xi_s) + \chi} > 0 \quad (5.3)$$

Согласно (5.3) относительный поток не зависит от пространственной координаты  $\xi$ , но меняется со временем. Поскольку  $\Lambda'(\xi)$  — возрастающая функция, то  $U_\pm(t)$  — возрастающая функция, если  $\alpha = [q/K] < 0$ , и  $U_\pm(t)$  — убывающая функция, если  $\alpha > 0$ . В случае, когда проницаемость и вязкость не зависят от концентрации,  $K=1$ ,  $\alpha = [q] = [S + S_s]$  и  $\rho_s' = \rho' = 0$ ,  $\rho_s > \rho$ , имеем  $\text{sign}([q]) = \text{sign}([c])$ . Поэтому функции  $U_\pm(t)$  и  $|[U(t)]^\pm|$  убывают для скачков концентрирования,  $[c] > 0$ , и возрастают для скачков разбавления,  $[c] < 0$ . Динамика потока при  $[c] > 0$  в некотором срезе  $\xi_*$  полосы  $(\xi_0, \xi_s)$  представлена на фиг. 3, где  $t_*$  — момент прихода фронта в точку  $\xi_*$  полосы.

Подстановкой  $\xi_s = \xi_s$  в (5.2) получим выражение для времени  $T$ , за которое фронт проходит полосу шириной  $l$ . Отнеся  $T$  к соответствующему значению для невозмущенного потока  $T_c$ , в случае  $n=1$  и  $\partial \delta p / \partial t = 0$  имеем

$$T = \left\langle \frac{q}{K} \right\rangle = \frac{1}{K_+ K_-} \left( \langle SK \rangle + \langle K - c \rangle \frac{[S_s]}{[c]} \right), \quad \langle a \rangle = \frac{1}{2} (a_+ + a_-) \quad (5.4)$$



Фиг. 3

Если не учитывать зависимость коэффициента фильтрации от концентрации ( $K_{\pm} = 1$ ), то время  $T$  убывает с ростом среднего значения концентрации  $\langle c \rangle$  на фронте, поэтому чем больше значение  $\langle c \rangle$ , тем больше средняя скорость продвижения фронта по пласту,  $l/T$ . Однако при больших значениях  $\langle c \rangle$  уже существенна зависимость проницаемости и вязкости от концентрации ( $K_{\pm} \neq 1$ ) и поэтому эффект увеличения скорости фронта с ростом  $\langle c \rangle$  будет нивелироваться. Для изотермы Ленгмюра и  $K(c) = 1 - c$  при малых  $\langle c \rangle$   $T(\langle c \rangle)$  убывает, а при  $\langle c \rangle$ , близких к единице, неограниченно возрастает и, следовательно, имеет минимум при некотором значении  $\langle c \rangle$ .

*Центрированная волна Римана.* Рассмотрим краевую задачу (4.2) при условии, что  $c^{\circ}(\xi) = c_-$ ,  $c_0(t) = c_+$  и  $L'(c) < 0$  при  $c \in (c_-, c_+)$ ,  $c_+ > c_-$  или  $L'(c) > 0$ , если  $c_+ < c_-$ . Тогда разрыв начального и граничного условий приводит к возникновению центрированной волны Римана. В случае плоских волн ( $n = 1$ ) имеем

$$c = c_-, \quad x \geq x_-(t); \quad c = c_+, \quad x \leq x_+(t)$$

$$c = L^{-1}((x - x_0)/\tau(t)), \quad x_-(t) \leq x \leq x_+(t); \quad x_{\pm}(t) = x_0 + L_{\pm}\tau(t)$$

где  $L^{-1}$  — обратная функция к  $L(c)$  и  $x_{\pm}(t)$  — границы волны Римана. Пусть  $t^{\circ}$  — момент времени, когда передний фронт волны достигает правой границы пласта  $x_1$ . Тогда аналогично разд. 4 интегриродифференциальное краевое условие (4.5) при  $t \leq t^{\circ}$  сводится к квадратному уравнению вида

$$\int_0^t \delta p(t) dt = [\psi] \frac{1}{2} \tau^2 + b_- \tau, \quad \psi(c) = \int_c^c L(\theta) b'(\theta) d\theta$$

При  $t = t^{\circ}$  правая граница волны Римана достигает правой границы полосы,  $x_1$  и волна начинает взаимодействовать с ней. Краевое условие (4.5) при  $t \geq t^{\circ}$  имеет вид

$$\delta p = \left\{ L_+ b_+ + \int_{x_0 + L_+ \tau}^{x_1} b \left( L^{-1} \left( \frac{x - x_0}{\tau} \right) \right) dx \right\} \frac{d\tau}{dt} \quad (5.5)$$

и может быть проинтегрировано при задании конкретного вида изотермы адсорбции.

Рассмотрим задачу о эволюции прямоугольного импульса концентрации, задаваемого на одной из границ пласта для случая плоских движений. Пусть  $L'(c) > 0$  при  $c \in (c_0, c_1)$  и скачок  $c_- = c_0$ ,  $c_+ \in (c_0, c_1]$  эволюционен. Тогда краевые условия формулируются в виде

$$c(0, t) = c_0(t) = c_0, \quad t < -t_0; \quad c_1, \quad t \in [-t_0, 0); \quad c_0, \quad t \geq 0 \quad (5.6)$$

$$c(x, -t_0) = c^0(x) = c_0, \quad p(0, t) = p_0(t), \quad p(1, t) = p_1(t), \quad p_0(t) \geq p_1(t)$$

Решение задачи можно получить с помощью процедуры, аналогичной предложенному в разд. 4 способу интегрирования краевого соотношения (4.5) для непрерывных движений.

Не приводя детального исследования задачи, определим из соотношений на скачке (3.7) поведение скачка в зависимости от времени «переноса» в области за скачком, начиная с момента времени  $t^*$ , когда правый фронт волны Римана догонит впереди идущий скачок. Подставляя выражение для координаты скачка  $x_s = L(c_+) \tau_+(t)$  в первое из соотношений на скачке (3.7), получим уравнение на  $c_+$

$$L'(c_+) \tau_+(t) \frac{dc_+}{d\tau_+} + L(c_+) = D_+ \quad (5.7)$$

Интегрируя (5.7), получим

$$\int_{c_+}^{c_1} Z(c) dc = \ln \left( \frac{\tau_+(t)}{\tau_+(t^*)} \right), \quad Z(c) = \frac{S(c) + w(c, c_-) - (1-c) S_s'' + 2S_s'}{S(c) + Q(c) \quad w(c, c_-) - Q(c)} \quad (5.8)$$

$$w(c_+, c_-) = (1 - c_-) \frac{[S_s]_+^+}{[c]_+^+}$$

Поскольку скачок  $c_- = c_0$ ,  $c_+ = c \in (c_0, c_1]$  эволюционен, то из (3.9) следует, что  $w(c, c_-) - Q(c) = 0$  тогда и только тогда, когда  $c = c_-$ . Поэтому в точке  $c_-$ , как следует из (5.8), подынтегральная функция  $Z(c)$  имеет единственную особенность вида  $(c - c_-)^{-1}$  и интеграл в левой части (5.8) стремится к бесконечности, если  $c_+$  устремить к  $c_-$ . То есть при больших временах, когда  $\tau_+ \rightarrow \infty$ , решение уравнения (5.8)  $c_+$  стремится к  $c_-$ . Таким образом, скачок релаксирует.

Оценим скорость релаксации скачка для линейной изотермы,  $f(c) = Kc$ , в приближении, не учитывающим зависимость пористости и плотностей фаз от  $c$ . Тогда  $Q(c) = 1 + K(1 - c)$ . Интегрируя (5.8), получим

$$\left( \frac{c_1 - c_-}{a_0 - c_1} \frac{a_0 - c_+}{[c]} \right)^2 = \frac{\tau_+(t)}{\tau_+(t^*)} : [c] \sim \tau_+^{-1/2}, \quad t \rightarrow \infty$$

Краевое условие (4.5) приводится к кубическому уравнению относительно  $(\tau_+ - \tau_+^*)^{1/2}$  со свободным членом, пропорциональным  $t$ . Поэтому при больших временах  $\tau_+^{1/2} \sim t^{1/3}$  при  $t \rightarrow \infty$ . Окончательно получаем:  $[c]_+^+ \sim t^{-1/3}$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Авторы признательны А. Г. Куликовскому, В. Н. Николаевскому и Г. Г. Цыпкину за полезное обсуждение работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-013-17622).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочевер Ф. М., Лапшин Н. Н., Орадовская А. Е. Защита подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1979. 254 с.
2. Сургучев М. Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1985. 308 с.
3. Венецианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 с.

4. Бондарев Э. А., Николаевский В. Н. Конвективная диффузия в пористых средах с учетом явления адсорбции//ПМТФ. 1962. № 5. С. 128—134.
5. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 2. М.: Наука, 1987. 359 с.
6. Bear J., Vachmat Y. Introduction to modeling of transport phenomena in porous media. Dordrecht et al.: Kluwer, 1990. 533 p.
7. Николаевский В. Н. Конвективная диффузия в пористых средах//ПММ. 1959. Т. 23. № 6. С. 1042—1050.
8. Абрамсон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия. 1981. 241 с.
9. Герасимов Я. И. Курс физической химии. М.: Химия, 1970. 592 с.

Москва

Поступила в редакцию  
29.VI.1993