

Modelowanie numeryczne transportu substancji aktywnych z uwzględnieniem sorpcji i reakcji chemicznych w oparciu o równania różniczkowe adwekcji i kinetyki procesów

MARIUSZ R. SŁAWOMIRSKI

Instytut Mechaniki Górotworu PAN, ul. Reymonta 27; 30-059 Kraków

Streszczenie

Słowa kluczowe: propagacja skażeń, podziemne składowanie odpadów, przepływy w ośrodkach porowatych, hydrologia, metody numeryczne, różnice skończone

1. Postawienie problemu

Transport adwekcyjny substancji (tj. ich unoszenie przez przepływające płyny) jest naturalnym zjawiskiem w ośrodkach porowatych, powszechnie występującym w skali lokalnej, a niekiedy nawet regionalnej, w podziemnych warstwach wodonośnych. Zagadnienie unoszenia rozpuszczonych substancji aktywnych przez przepływające płyny nabiera szczególnego znaczenia w zagadnieniach podziemnego składowania szkodliwych odpadów przemysłowych w starych zrobach i pustkach poeksploatacyjnych likwidowanych kopalń węgla i rud metali. Przepływające przez składowisko wody podziemne rozpuszczają mogą substancje toksyczne zawarte w odpadach, a następnie transportować je w postaci roztworów na znacznych obszarach, co prowadzić może do skażenia zasobów wód podziemnych.

Transportowi adwekcyjnemu towarzyszą zazwyczaj dodatkowe zjawiska, jak dyfuzja molekularna, dyspersja hydrodynamiczna, sorpcja przez minerały zawarte w skałach górotworu, wymiana jonowa, przemiany chemiczne (np. rozpad) zachodzące w samym roztworze. Zjawiska te modyfikują wielkość koncentracji substancji rozpuszczonej w przestrzeni i w czasie. Równocześnie następuje często 'przechwytywanie' uwodnionych jonów substancji aktywnych przez niektóre minerały, zwłaszcza ilaste (w szczególności wermikulit i montmorylonit) na drodze sorpcji lub wymiany jonowej.

Transport substancji aktywnych w ośrodku porowatym może być opisany przy pomocy rozmaitych modeli matematycznych. Jeden z bardziej efektywnych modeli wykorzystuje dwa podstawowe parametry procesu: – koncentrację substancji aktywnej w przepływającym płynie F oraz koncentrację tej substancji zasorbowanej w skałach górotworu Φ . Obydwa te parametry traktowane są jako funkcje położenia przestrzennego x i czasu t . Czasowo-przestrzenne zmiany wartości tych parametrów dają obraz propagacji substancji aktywnej w roztworze.

W przypadku jednowymiarowym transport substancji aktywnej w warunkach superpozycji adwekcji, dyfuzji, dyspersji, sorpcji, wymiany jonowej i rozpadu chemicznego może być opisany następującym układem równań różniczkowych nieliniowych składających się z równania transportu:

$$\frac{\partial F(x,t)}{\partial t} + u \frac{\partial F(x,t)}{\partial x} + \chi F(x,t) + \frac{1}{m} \frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(x) \frac{\partial F(x,t)}{\partial x} \right] \quad (1)$$

oraz równania kinetyki wymiany w układzie roztwór-skały górotworu, które w ogólnej postaci zapisać można w sposób:

$$\frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial t} = \alpha \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right) F(x,t) - \beta \Phi(x,t) \quad (2)$$

gdzie:

u – prędkością adwekcji;

m – porowatością ośrodka;

K – współczynnikiem dyfuzji-dyspersji;

χ – stałą reakcji chemicznej;

α – współczynnikiem sorpcji;

β – współczynnikiem desorpcji;

Φ_m – maksymalną pojemnością sorpcyjną ośrodka porowatego.

Parametry $u, m, \chi, \alpha, \beta$ oraz funkcja $K(x)$ traktowane są jako znane.

Układ równań (1), (2) z niewiadomymi funkcjami $F(x,t)$, $\Phi(x,t)$ uzupełniony warunkami początkowo-brzegowymi:

$$F(x,t)|_{t=0} = F_o(x) \quad (3)$$

$$\Phi(x,t)|_{t=0} = \Phi_o(x) \quad (4)$$

$$F(x,t)|_{x=0} = F_b(t) \quad (5)$$

tworzy nieliniowe zagadnienie początkowo-brzegowe. Ze względu na stopień złożoności oraz nieliniowość układ ten można rozwiązać w postaci ogólnej jedynie metodami numerycznymi.

2. Metoda różnic skończonych

Numeryczna metoda różnic skończonych w odniesieniu do równań różniczkowych cząstkowych polega na aproksymacji równań różniczkowych równaniami różnicowymi, przekształceniu otrzymanych równań różnicowych w równania macierzowe i rozwiązaniu ich metodami algebry liniowej. Cały przestrzenny obszar zagadnienia dzieli się przy pomocy siatki na bloki obliczeniowe. Startując z warunku początkowego, traktowanego jako poziom zerowy, obliczenia przeprowadza się na kolejnych poziomach czasowych, uzyskując rozwiązanie zagadnienia początkowo-brzegowego w postaci dyskretnej dla kolejnych poziomów czasowych $n = 1, 2, 3, \dots$

W odniesieniu do układu równań (1), (2) zastosowano aproksymację różnicową typu semi-implicite z aproksymacją członów parabolicznych typu implicite oraz aproksymacją członów hiperbolicznych realizowaną zgodnie z zasadą upstream weighting. Daje to następujący schemat różnicowy w odniesieniu do równań (1) i (2):

$$\begin{aligned} & \frac{F_j^{n+1} - F_j^n}{\delta t} + u \frac{F_j^n - F_{j-1}^n}{\delta x} + \chi F_j^{n+1} + \\ & + \frac{1}{m} \frac{\Phi_j^{n+1} - \Phi_j^n}{\delta t} = \frac{K_{j-1/2} F_{j+1}^{n+1} - (K_{j-1/2} + K_{j+1/2}) F_j^{n+1} + K_{j+1/2} F_{j+1}^{n+1}}{(\delta x)^2} \end{aligned} \quad (6)$$

oraz

$$\frac{\Phi_j^{n+1} - \Phi_j^n}{\delta t} = \alpha m \left(1 - \frac{\Phi_j^n}{\Phi_m} \right) F_j^{n+1} - \beta \Phi_j^{n+1} \quad (7)$$

gdzie indeks dolny j odnosi się do j -tego przestrzennego bloku obliczeniowego, indeks górny n odnosi się do n -tego poziomu czasowego, δx jest wymiarem bloku obliczeniowego, δt jest wielkością kroku czasowego obliczeń. Aproksymacja taka jest numerycznie stabilna dla kroków czasowych $\delta t \leq \delta x/u$ a ponadto unika występowania obciążenia rozwiązań na siatce obliczeniowej.

Układ równań różnicowych (6), (7) może być rozwiązany sekwencyjnie poprzez wyrugowanie wielkości Φ_j^{n+1} i sprowadzenie go do układu równań algebraicznych dla poszukiwanych wielkości F_j^{n+1} :

$$\{A_j^n F_{j-1}^{n+1} + B_j^n F_j^{n+1} + C_j^n F_{j+1}^{n+1} = R_j^n\}_{j=1,2,3,\dots} \quad (8)$$

Układ ten zapisać można w postaci równania macierzowego:

$$D^n F^{n+1} = R^n \quad (9)$$

gdzie D^n jest trójdiagonalną macierzą współczynników wyznaczanych na każdym kolejnym poziomie czasowym, F^{n+1} – wektorem (macierzą jednokolumnową) wielkości F_j^{n+1} , a R^n – wektorem (macierzą jednokolumnową) wyrazów wolnych R_j^n wyznaczanych na każdym kolejnym poziomie czasowym. Równanie macierzowe (9) rozwiązuje się metodami algebry liniowej. Wielkości Φ_j^{n+1} wyznacza się bezpośrednio z równania (7).

3. Program obliczeniowy

Program komputerowy dla realizacji obliczeń zgodnie z algorytmem omówionym w punkcie poprzednim napisany został w języku FORTRAN90 na komputerowa stację roboczą *Digital AlphaStation* typu RISC. Rozwiązanie równania macierzowego (9) przeprowadzono wykorzystując metodę Thomasa. Polega ona na faktoryzacji trójdiagonalnej macierzy współczynników na D^n na dwie macierze: trójkątną dolną L^n i trójkątną górną U^n , przy czym macierz U^n na głównej diagonalu zawiera same jedynki:

$$D^n = L^n U^n \quad (10)$$

Równanie (9) przyjmuje wówczas postać:

$$L^n U^n F^{n+1} = R^n \quad (11)$$

Mnożąc to równanie przez macierz odwrotną $(L^n)^{-1}$ otrzymamy:

$$(L^n)^{-1} L^n U^n F^{n+1} = (L^n)^{-1} R^n \quad (12)$$

lub równoważnie:

$$U^n F^{n+1} = Q^n \quad (13)$$

gdzie

$$Q^n = (L^n)^{-1} R^n \quad (14)$$

Zagadnienie rozwiązuje się sekwencyjnie, faktoryzując najpierw macierz D^n zgodnie z równaniem (10), obliczając następnie wektor Q^n zgodnie z formułą (14) i w końcu wyznaczając wektor F^{n+1} z równania (13). Mimo pozornie skomplikowanej metody, algorytm ten można zaprogramować w postaci niezbyt długiej procedury. Ostatnim etapem obliczeń na danym poziomie czasowym jest wyznaczenie wielkości Φ_j^{n+1} bezpośrednio z równania (7). Obliczenia przeprowadza się na kolejnych poziomach czasowych $n = 1, 2, 3, \dots$. Na każdym z poziomów czasowych otrzymuje się rozwiązanie w postaci dyskretnej.

4. Przykładowe rozwiązanie

Przykładowe obliczenia przeprowadzone zostały na komputerowej stacji roboczej *Digital AlphaStation*. Do obliczeń przyjęto następujące parametry wejściowe:

Stan początkowy:

koncentracja substancji aktywnej w przepływającym płynie w chwili początkowej:

$$F = 0.0 \text{ [mol/m}^3\text{]} \text{ (wartość taka sama we wszystkich węzłach siatki)}$$

koncentracja substancji aktywnej zasorbowanej w skałach górotworu w chwili początkowej:

$$\Phi = 0.0 \text{ [mol/m}^3\text{]} \text{ (wartość taka sama we wszystkich węzłach siatki)}$$

Warunek brzegowy:

koncentracja substancji aktywnej w przepływającym płynie w punkcie $x = 0$:

$$F = 2.0 \times 10^{-6} \text{ [mol/m}^3\text{]} \text{ (wartość stała w czasie)}$$

Prędkość adwekcji :

$$u = 1.0 \text{ [m/d]}$$

Porowatość ośrodka skalnego:

$$m = 0.2 \text{ [-]}$$

Współczynnik dyfuzji-dyversji:

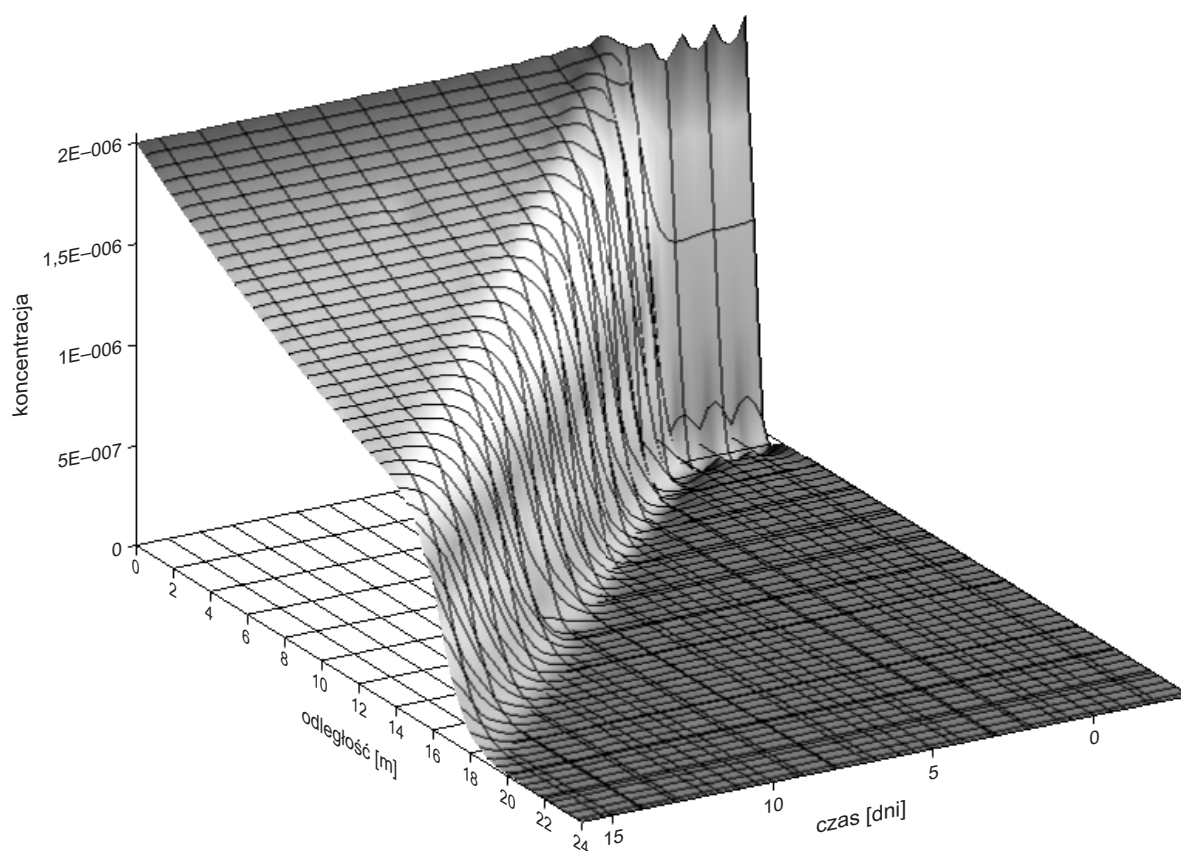
$$K = 5.0 \times 10^{-7} \text{ (wartość taka sama we wszystkich węzłach siatki)}$$

Rząd reakcji rozpadu chemicznego:

$$\nu = 1 \text{ [-]}$$

Stała reakcji chemicznej:

$$\chi = 5.0 \times 10^{-6} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$



Rys. 1. Wynik symulacji numerycznej przedstawiającej obraz propagacji (w postaci czasowo-przestrzennego rozkładu stężenia) substancji aktywnej w wodzie wypływającej z podziemnego składowiska odpadów. Czas $t = 0$ przyjęto jako chwilę początkową procesu propagacji. Dane do symulacji zestawione są w rozdziale 4

Współczynnikiem sorpcji

$$\alpha = 5.0 \times 10^{-7} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Współczynnik desorpcji:

$$\beta = 5.0 \times 10^{-7} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Maksymalną pojemność sorpcyjną ośrodka:

$$\Phi_m = 1.0 \times 10^{-5} \text{ [mol/m}^3\text{]}$$

Długość przestrzennego boku obliczeniowego:

$$\delta x = 1.0 \text{ [m]}$$

Długość kroku czasowego:

$$\delta t = 86400 \text{ [s]} = 1.0 \text{ [d]}.$$

Wyniki przykładowych obliczeń pokazane są na rys. 1. Przedstawia on czasowo-przestrzenny rozkład koncentracji substancji aktywnej w przepływającym płynie. Wyniki zostały zobrazowane graficznie przy pomocy programu SURFER. Z rysunku widać wyraźnie, że rozwiązanie postawionego na wstępie problemu początkowo-brzegowego ma postać fali koncentracji przesuwanej się z prędkością adwekcji u . Ruch fali rozpoczyna się w chwili początkowej $t = 0$. Z upływem czasu i odległości wysokość fali koncentracji ulega nieznacznemu, lecz systematycznemu zmniejszaniu na skutek procesów sorpcji, wymiany jonowej i rozpadu chemicznego unoszonej substancji aktywnej. Ostra krawędź fali koncentracji ulega stopniowemu ‘rozmywaniu’ w wyniku zjawisk dyfuzyjno-dyspersyjnych.

Artykuł niniejszy jest rezultatem pracy statutowej Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, nr T02/Z1/P1/2004.

Literatura

1. Bear J.: *Modelling of Contaminant Transport in Fractured Rocks, in Flow of Contaminant Transport in Fractured Rocks*, edited by J. Bear, Chin-Fu-Tsang, and G. De Marsily, Academic Press, San Diego–New York–Berkeley–Boston–Sydney–Tokio, (1973).
2. Lavenspiel O.: *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York, (1972).
3. Lax P.D.: *Seminar held at Courant Institute of Mathematical Sciences*, New York University, (1953).
4. Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Tajduś T.: *Lokowanie odpadów w kopalniach podziemnych*, Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej, Kraków, (1997).
5. Palarski J., Plewa F.: *Lokowanie odpadów energetycznych w wyrobiskach podziemnych*, Międzynarodowa Konferencja IV Szkoła Geomechaniki, Ustroń, 18-22 X 1999.
6. Palarski J., Plewa F., Babczyński W.: *Modelowanie migracji zanieczyszczeń wymywanych z podziemnych składowisk odpadów*, Wydawnictwo Politechniki Gliwickiej, Gliwice, (2002).
7. Peaceman D.W.: *Fundamental of Petroleum Reservoir Simulation*, Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York, (1977).
8. Plewa F., Mysiek Z.: *Zagospodarowanie odpadów w podziemnych technologiach górniczych*, Wydawnictwo Politechniki Gliwickiej, Gliwice, (2001).
9. Richtmyer R.D., Morton K.W.: *Difference Methods for Initial Value Problems*, Interscience, New York–London–Sydney, (1967).
10. Sławomirski M.R.: *Jednowymiarowa propagacja uczestniczących w reakcji następczej substancji unoszonych przez wodę przepływającą w skalach porowatych*, Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, 2, 121, (2000).
11. Sławomirski M.R.: *The Balance Equations for Chemically Active Substances Flowing through Porous Media*, Bulletin of Polish Academy of Sciences, Series Earth Sciences, 50, 1, (2002).
12. Sławomirski M.R.: *One-Dimensional Migration of an Active Substance Involving Advection, Diffusion and Sorption Phenomena*, Archives of Mining Sciences, 47, 521, (2002).
13. Sławomirski M.R.: *The Balance Equations for Chemically Active Substances Flowing through Porous Media*, Bulletin of Polish Academy of Sciences, Series Earth Sciences, 51, 43, (2003).
14. Sławomirski M.R.: *Modelowanie matematyczne przepływów w ośrodkach porowatych substancji aktywnych podlegających sorpcji i reakcjom chemicznym o kinetyce pierwszego i wyższych rzędów*, Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, 4, 433, (2003).

15. Sławomirski M.R.: *The Modelling of Dissolution of Active Substances Contained in Underground Depository of industrial Waste Materials*, Hydrometallurgy, vol. 77, no. 1-2 [w druku].
16. Smith M.J.: *Chemical Reaction Kinetics*, McGraw-Hill, New York, (1956).
17. Stoch L.: *Minerały ilaste*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.

Numerical Simulation of the Transfer of Active Substances Subjected to the Sorption and Chemical Reactions, Applying Differential Equations of Advection and Kinetics of Processes

Abstract

The problem of transfer of active substances dissolved from underground depository of industrial waste materials by subsurface water has been considered. It is assumed that the advection of dissolved active substance is modified by diffusion, sorption, and chemical reactions occurring in the solution. The problem has been described by the system of non-linear partial differential equations. The system of equations has been solved applying the finite difference technique. The original semi-implicite finite difference algorithm has been implemented within the computer program for the Digital AlphaStation RISC type computer. The solution of the problem is represented by the single concentration wave which moves from the boundary of depository with the advection velocity (cf. Fig. 1). The magnitude of the concentration wave is progressively decreased in distance from the boundary of the depository owing to sorption, ion exchange, and chemical disintegration of the active substance. The sharp edge of the wave is gradually 'flattened' as the result of diffusion and dispersion effects.

Keywords: propagation of contaminantants, underground deposition of waste materials, flow through porous media, hydrology, numerical methods, finite differences, mathematical modelling

Recenzent: Prof. nzw. *Tadeusz Pyrcioch*, Prywatna Wyższa Szkoła Ochrony Środowiska, Radom