

Modelowanie matematyczne roztwarzania substancji aktywnych zawartych w podziemnym składowisku odpadów z uwzględnieniem dyfuzji i kinetyki reakcji chemicznych

MARIUSZ R. SŁAWOMIRSKI

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

Streszczenie

Przedmiotem artykułu jest dynamika roztwarzania substancji aktywnych rozproszonych w postaci drobnych ziaren w ośrodku porowatym przez przepływający płyn. Roztworzenie ziaren substancji stałej przez ciecz potraktowano jako chemiczną reakcję heterogeniczną, w której istotną rolę odgrywają zjawiska na granicy faz ciecz-ciało stałe. Do opisu dynamiki przebiegu procesu roztwarzania zastosowano dwa podstawowe parametry: koncentrację substancji aktywnej w ośrodku porowatym G oraz koncentrację substancji aktywnej roztworzonej w poruszającym się płynie C . Każdy z tych parametrów potraktowano jako funkcję położenia x oraz czasu t . Modele idealnego roztwarzania (*progressive conversion model*, *unreacted core model*, *shrinking core model*) uzupełniono o sformułowaną hipotezę dyfuzyjnego transferu roztworzonej substancji przez okołoziarnową warstwę graniczną (18). Pociąga to za sobą modyfikację kinetyki roztwarzania uwzględniającą efekty związane z iloczynem rozpuszczalności R . Rozwiązanie sformułowanego nieliniowego zagadnienia początkowo-brzegowego (5), (18), (6), (7), (8) otrzymano w postaci przesuwej się z prędkością adwekcji u fali stężenia substancji aktywnej w roztworze przepływającym w ośrodku porowatym. Efekty związane z dyfuzją molekularną i dyspersją hydrodynamiczną powodują wyrównywanie się dramatycznych gradientów stężeń między płynem wypierającym a płynem wypieranym, w rezultacie czego przesuująca się fala ulega wygładzeniu i nie posiada charakteru ostrego skoku z nieciągłością pierwszej pochodnej przestrzennej.

Słowa kluczowe: roztwarzanie, rozpuszczalność, podziemne składowanie odpadów, kinetyka reakcji homogenicznych i heterogenicznych

1. Heterogeniczne roztwarzanie w warunkach dynamicznych

Roztworzenie substancji stałych przez przepływający płyn jest zjawiskiem powszechnie spotykanym w naturze oraz w wielu dziedzinach techniki, zwłaszcza w technologiach przemysłu chemicznego. Z fizykochemicznego punktu widzenia roztwarzanie różni się od rozpuszczania tym, że w trakcie procesu roztwarzania roztwarzana substancja ulega przemianom chemicznym (np. dysocjacji elektrolitycznej), natomiast w trakcie procesu rozpuszczania budowa molekularna cząsteczek rozpuszczanej substancji nie podlega w zasadzie modyfikacjom.

Niniejsza praca dotyczy roztwarzania substancji aktywnych rozproszonych w postaci drobnych ziaren w ośrodku porowatym. Przepływający płyn roztwarzający wypełnia wówczas całą przestrzeń porową ośrodka porowatego, a przepływ ma charakter przepływu naporowego (ang. *confined flow*). Z roztwarzaniem substancji aktywnych w takich warunkach spotykamy się w procesach hydrometalurgicznych, a także podczas powolnego wymywania substancji szkodliwych zawartych w postaci silnie rozproszonej w podziemnych składowiskach odpadów przemysłowych.

Z fizykochemicznego punktu widzenia roztwarzanie ziaren substancji stałej przez ciecz ma charakter reakcji heterogenicznej, w której istotną rolę odgrywają zjawiska na granicy faz ciecz-ciało stałe.

Do opisu dynamiki przebiegu procesu roztwarzania dogodnie jest używać dwóch podstawowych parametrów: koncentracji substancji aktywnej w ośrodku porowatym G oraz koncentracji substancji aktywnej

roztworzonej w poruszającym się płynie C . Każdy z tych parametrów zależy od położenia x oraz czasu t . Choć obydwie wymienione tutaj rodzaje koncentracji wyrażają się formalnie w tych samych jednostkach, tj. kg/m^3 lub mol/m^3 , w przypadku koncentracji substancji aktywnej w ośrodku porowatym G chodzi tutaj o ilość substancji w 1 m^3 ośrodka porowatego, natomiast w przypadku stężenia substancji aktywnej roztworzonej w poruszającym się płynie C – o ilość substancji w 1 m^3 roztworu.

Rozpuszczona (a częściej roztworzona) substancja aktywna podlega adwekcji, tj. unoszeniu przez przepływający płyn, z prędkością adwekcji u . Prędkość ta jest różna co do wartości od prędkości filtracji płynu w ośrodku porowatym v . Zależność między prędkościami u i v wyraża się wzorem (Bear, 1972; Collins, 1961):

$$v = \varepsilon u \quad (1)$$

gdzie ε jest porowatością ośrodka porowatego.

Ponadto w odniesieniu do roztworzonej substancji zawartej w przepływającym płynie zachodzą procesy dyfuzji molekularnej i dyspersji hydrodynamicznej. Dyfuzja jest zjawiskiem molekularnym prowadzącym do wyrównywania stężeń w sąsiadujących obszarach o różnej koncentracji substancji aktywnej. Przyjmuje się powszechnie, że dla niezbyt dużych stężeń przebieg dyfuzji określony jest prawem Ficka. Natomiast dyspersja hydrodynamiczna polega na odchyłce rzeczywistego przemieszczania się płynu w stosunku do wartości średniej na skutek topologicznej struktury przestrzeni porowej. Przyjmuje się, że dyspersję opisać można takimi samymi równaniami matematycznymi jak dyfuzję molekularną, a obydwie procesy traktuje się często łącznie, przy czym dla ośrodków porowatych uogólniony współczynnik dyfuzji-dyspersji κ wyrazić można wzorem (Bear, 1972):

$$\kappa = D_u + \theta D \quad (2)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji molekularnej, D_u – współczynnikiem dyspersji hydrodynamicznej, a θ – tzw. krętością kanałów porowych (ang. *tortuosity*) zdefiniowaną przez Carmana (1937) w sposób:

$$\theta = \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 \quad (3)$$

przy czym L_e jest długością osi kanału porowego, a L – mierzona w linii prostej odległością między początkiem i końcem tego samego kanału porowego.

Transport zawierającego substancję aktywną roztworu w ośrodku porowatym z uwzględnieniem procesów adwekcji, dyfuzji molekularnej, dyspersji hydrodynamicznej i heterogenicznego roztwarzania opisany jest następującym równaniem różniczkowym (Sławomirski, 2000, 2002a, 2005a) :

$$\varepsilon \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] + \frac{\partial G(x,t)}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left[\kappa \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] \quad (4)$$

gdzie ε jest porowatością ośrodka porowatego.

W przypadku, gdy procesy dyfuzji molekularnej i dyspersji hydrodynamicznej nie odgrywają istotnej roli, równanie powyższe może być uproszczone do postaci:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial G(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

Każde z równań (4) lub (5) musi być uzupełnione warunkami początkowo-brzegowymi. Jeśli w chwili początkowej $t=0$ koncentracje substancji aktywnej w roztworze oraz w ośrodku porowatym taktujemy jako znane, wówczas sformułować można następujące warunki początkowe:

$$C(x,t)|_{t=0} = C_o(x) \quad (6)$$

$$G(x,t)|_{t=0} = G_o(x) \quad (7)$$

Wielkości początkowe C_o i G_o traktować można zazwyczaj jako stałe. Jeśli do brzegu ośrodka porowatego (np. do brzegu podziemnego składowiska) dopływa woda zawierająca substancję aktywną o stężeniu C_b , wówczas warunek brzegowy będzie:

$$C(x,t)|_{x=0} = C_b(t) \quad (8)$$

Równanie (4) lub (5) z warunkami (6), (7), (8) nie stanowi jeszcze zagadnienia początkowo-brzegowego, gdyż w równaniu (4) lub (5) występują nie jedna, lecz dwie niewiadome funkcje $C(x,t)$ oraz $G(x,t)$. Sformułowanie zagadnienia początkowo-brzegowego będzie jednak możliwe, gdy uzupełnione zostaną dodatkowe informacje dotyczące kinetyki procesu heterogenicznego roztwarzania.

2. Modele idealnego roztwarzania

Z fizykochemicznego punktu widzenia proces roztwarzania jest heterogeniczną reakcją chemiczną, w której płyn kontaktuje się z powierzchnią ziarna substancji aktywnej, reaguje z nią i przekształca w produkt reakcji. Zgodnie z danymi literaturowymi (Lavenspiel, 1972) reakcja roztwarzania zachodzić może według jednego z trzech alternatywnych modeli:

- modelu stopniowego przekształcania (ang. *progressive conversion model*),
- modelu nieprzereagowanego rdzenia (ang. *unreacted core model*),
- modelu kurczącego się rdzenia (ang. *shrinking core model*).

Zgodnie z modelem stopniowego przekształcania płyn wchodzi w reakcję z całą objętością substancji roztwarzanej. Można więc przyjąć, że szybkość roztwarzania jest wprost proporcjonalna do koncentracji substancji aktywnej w ośrodku porowatym G , tj.:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \lambda G \quad (9)$$

gdzie λ jest stałą szybkości reakcji roztwarzania. W takiej sytuacji równanie kinetyczne roztwarzania odpowiada reakcji pierwszego rzędu. Rozwiązanie równania (9) z warunkiem początkowym (7) ma postać wykładniczą:

$$G(t) = G_o \exp(-\lambda t) \quad (10)$$

Rozwiązanie powyższe wskazuje, że koncentracja substancji aktywnej rozproszonej w ośrodku porowatym G , poczynając od wartości początkowej G_o maleje monotonicznie w czasie i dąży do asymptotycznej wartości równej zeru.

Przebieg czasowy zmian koncentracji substancji aktywnej w płynie $C(t)$ może być łatwo wyznaczony z równania (5) i warunku początkowego (6) dla przypadku, gdy adwekcja nie występuje, tj. $u = 0$. Otrzymujemy wówczas:

$$C(t) = C_o + \frac{G_o}{\varepsilon} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (11)$$

Rozwiązanie powyższe wskazuje, że stężenie substancji aktywnej w płynie rośnie monotonicznie w czasie, poczynając od wartości początkowej C_o i dąży do asymptotycznej wartości równej $C_o + G_o/\varepsilon$.

Zgodnie z modelem nieprzereagowanego rdzenia reakcja roztwarzania zachodzi jedynie na powierzchni ziarna substancji aktywnej. Powierzchnia reakcyjna nie pozostaje statyczna, lecz z upływem czasu przesuwana się w głąb ziarna oddzielając nieprzereagowany rdzeń substancji od tzw. popiołu poreakcyjnego. Model kurczącego się rdzenia stanowi właściwie wariant modelu nieprzereagowanego rdzenia polegający na natychmiastowym rozmywaniu popiołu poreakcyjnego.

Opierając się na koncepcji nieprzereagowanego rdzenia i kurczącego się rdzenia można przyjąć, że szybkość roztwarzania jest wprost proporcjonalna do wielkości powierzchni właściwej substancji aktywnej, tj.:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \eta \frac{S}{V} \quad (12)$$

gdzie S jest powierzchnią ziaren substancji aktywnej, V – ich objętością, a η – stałą szybkości reakcji roztwarzania. Przyjmując regularny kształt ziaren substancji aktywnej można wykazać (patrz np. Sławomirski, 2005b), że założenie (12) prowadzi do równania kinetycznego reakcji roztwarzania rzędu 2/3, tj.:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \lambda G^{2/3} \quad (13)$$

gdzie λ jest nową stałą szybkości reakcji roztwarzania. Rozwiązanie równania (13) z warunkiem początkowym (7) jest jak następuje:

$$G(t) = \begin{cases} \left(\sqrt[3]{G_o} - \frac{1}{3}\lambda t\right)^3 & \text{dla } 0 \leq t < t_L \\ 0 & \text{dla } t \geq t_L \end{cases} \quad (14)$$

gdzie t_L jest czasem roztwarzania

$$t_L = \frac{3}{\lambda} \sqrt[3]{G_o} \quad (15)$$

Rozwiązanie powyższe wskazuje, że czas trwania procesu ługowania jest skończony i równy wartości t_L , a koncentracja substancji aktywnej rozproszonej w ośrodku porowatym G począwszy od wartości początkowej G_o maleje monotonicznie w czasie osiągając wartość równą zero po czasie t_L .

Podobnie jak dla modelu stopniowego przekształcania przebieg czasowy zmian koncentracji substancji aktywnej w płynie $C(t)$ może być w bieżącym przypadku łatwo wyznaczony z równania (5) i warunku początkowego (6) dla przypadku, gdy adwekcja nie występuje, tj. $u = 0$. Otrzymujemy wówczas:

$$C(t) = \begin{cases} C_o + \frac{G_o}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon} \left(\sqrt[3]{G_o} - \frac{1}{3}\lambda t\right)^3 & \text{dla } 0 \leq t < t_L \\ C_o + \frac{G_o}{\varepsilon} & \text{dla } t \geq t_L \end{cases} \quad (16)$$

3. Wpływ iloczynu rozpuszczalności na kinetykę roztwarzania

Opisane w poprzednim rozdziale idealne modele procesu roztwarzania są w rzeczywistości modyfikowane przez efekty związane z iloczynem rozpuszczalności. Iloczyn rozpuszczalności substancji o wzorze stechiometrycznym $A_\alpha B_\beta$ jest wielkością zdefiniowaną w sposób:

$$R = [A]^\alpha [B]^\beta \quad (17)$$

gdzie $[A]$ oznacza stężenie składnika A, natomiast $[B]$ – stężenie składnika B w roztworze. Dla każdej substancji określona jest maksymalna wartość iloczynu rozpuszczalności; po jej osiągnięciu dalsze roztwarzanie substancji stałej jest niemożliwe, a ściślej mówiąc ustala się wówczas stan równowagi między molekułami składników przechodzących z fazy stałej do roztworu oraz molekułami składników przechodzących z roztworu do osadu. Konkretnie wartości maksymalnego iloczynu rozpuszczalności dla poszczególnych czystych substancji wyznaczane są doświadczalnie i można je znaleźć w odpowiednich tablicach chemicznych.

Iloczyn rozpuszczalności odgrywa ogromną rolę w roztwarzaniu układów wieloskładnikowych. Jeśli w układzie znajdują się substancja o wysokiej oraz o niskiej rozpuszczalności, posiadające ten sam składnik jonowy, wówczas, na skutek istnienia maksymalnej wartości iloczynu rozpuszczalności, substancja o wyższej rozpuszczalności redukuje o co najmniej kilka rzędów wielkości rozpuszczalność substancji o niższej rozpuszczalności. Fakt ten posiada istotne znaczenie z ekologicznego punktu widzenia, gdyż rozpuszczanie się w wodzie soli metali ciężkich (np. $PbSO_4$) prowadzące do skażenia wody silnie toksycznymi jonami (np. jonem ołowiowym Pb^{2+}) jest 'blokowane' przez rozpuszczanie się znacznie łatwiej rozpuszczalnych nietoksycznych soli metali alkalicznych (np. gipsu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Iloczyn rozpuszczalności substancji może w sposób istotny wpłynąć na kinetykę jej roztwarzania. Zakładając, że w bezpośredniej bliskości ziarna stężenie substancji aktywnej w płynie równe jest iloczynowi jej rozpuszczalności R oraz przyjmując, że transport rozpuszczonej substancji z powierzchni ziarna poprzez

warstwę graniczną do zasadniczego strumienia płynu odbywa się drogą dyfuzji podlegającej prawu Ficka, zaproponować można następujące równanie kinetyki roztwarzania według modelu stopniowego przekształcania zmodyfikowane przez efekty związane z iloczynem rozpuszczalności (Sławomirski, 2005a):

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \lambda \left(1 - \frac{C}{R}\right) G \quad (18)$$

Dla przypadku zdegenerowanego ($u = 0$) rozwiązanie układu równań (5), (18) z warunkami początkowymi (6), (7) jest jak następuje (Sławomirski, 2005a):

$$C(t) = C_o + \frac{G_o}{\varepsilon} \frac{1 - \exp\left[-\lambda \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o t}{R\varepsilon}\right]}{1 - \frac{G_o}{(R - C_o)\varepsilon} \exp\left[-\lambda \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o t}{R\varepsilon}\right]} \quad (19)$$

$$G(t) = G_o \frac{1 - \frac{G_o}{(R - C_o)\varepsilon}}{1 - \frac{G_o}{(R - C_o)\varepsilon} \exp\left[-\lambda \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o t}{R\varepsilon}\right]} \exp\left[-\lambda \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o t}{R\varepsilon}\right] \quad (20)$$

Jak widać z powyższych rozwiązań koncentracja substancji aktywnej rozproszonej w złożu porowatym G asymptotycznie maleje z upływem czasu, natomiast stężenie tej substancji w roztworze C rośnie monotonicznie do pewnej wartości asymptotycznej. Wyrażenia (19), (20) są jednak znacznie bardziej skomplikowane od prostych formuł (11), (10) nie uwzględniających efektów iloczynu rozpuszczalności. Pochodna czasowa funkcji $G(t)$ danej wzorem (20) wyraża się formułą:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\lambda G_o \left(1 - \frac{C}{R}\right) \frac{[G_o - (R - C_o)\varepsilon]^2 \exp\left[-\lambda \frac{G_o - (R - C_o)\varepsilon}{R\varepsilon} t\right]}{G_o^2 \left[1 - \frac{(R - C_o)\varepsilon}{G_o} \exp\left\{-\lambda \frac{G_o - (R - C_o)\varepsilon}{R\varepsilon} t\right\}\right]^2} \quad (21)$$

Rozważenia wymagają teraz dwa interesujące przypadki odnoszące się do substancji o niskiej oraz do wysokiej rozpuszczalności.

Dla substancji o słabej rozpuszczalności, w sytuacji, gdy iloczyn rozpuszczalności jest dużo mniejszy od początkowej koncentracji substancji aktywnej w złożu porowatym ($R\varepsilon \ll G_o$), stężenie substancji aktywnej w płynie C rośnie monotonicznie w czasie dążąc asymptotycznie do wartości równej iloczynowi rozpuszczalności R . Wartość ta różni się i jest wyraźnie mniejsza od wartości asymptotycznej $C_o + G_o/\varepsilon$ wynikającej formuły (11) odnoszącej się do sytuacji, gdy efekty związane z istnieniem iloczynu rozpuszczalności nie są uwzględniane. Dla rozpatrywanego tutaj przypadku $R\varepsilon \ll G_o$ koncentracja substancji aktywnej w złożu porowatym G maleje asymptotycznie, ale nie do zera jak w przypadku wyidealizowanym, lecz zgodnie z otrzymanym wzorem (20) do wartości $G_o - (R - C_o)\varepsilon$. Można ponadto zauważyć, że dla $R\varepsilon \ll G_o$ pochodna funkcji $G(t)$ dana będzie wzorem przybliżonym:

$$\frac{\partial G}{\partial t} \cong -\lambda G_o \left(1 - \frac{C}{R}\right) \left[1 - \frac{(R - C_o)\varepsilon}{G_o}\right]^2 \exp\left[-\lambda \frac{G_o - (R - C_o)\varepsilon}{R\varepsilon} t\right] \quad (22)$$

W przypadku przeciwnym, tj. dla substancji o dużej rozpuszczalności, w sytuacji gdy iloczyn rozpuszczalności jest dużo większy od początkowej koncentracji substancji aktywnej w złożu porowatym ($R\varepsilon \gg G_o$) nietrudno zauważyć, że mianowniki we wzorach (19), (20) dla funkcji $C(t)$, $G(t)$ nieznacznie różnią się od jedności. Prowadzi to do przybliżonych formuł:

$$C(t) \cong C_o + \frac{G_o}{\varepsilon} \left[1 - \exp\left\{-\lambda \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o t}{R\varepsilon}\right\}\right] \quad (23)$$

$$G(t) \cong G_o \left[1 - \frac{G_o}{(R - C_o)\varepsilon} \right] \exp \left[-\lambda \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o t}{R\varepsilon} \right] \quad (24)$$

Natomiast pochodna funkcji $G(t)$ może być wyrażona następującym przybliżonym wzorem:

$$\frac{\partial G}{\partial t} \cong -\lambda G_o \left(1 - \frac{C}{R} \right) \left[1 - \frac{G_o}{(R - C_o)\varepsilon} \right]^2 \exp \left[-\lambda \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o t}{R\varepsilon} \right] \quad (25)$$

Przybliżone formuły (23), (24) jedynie nieznacznie różnią się od wzorów (10), (11) dla roztwarzania idealnego. Wskazuje to, że dla substancji o dużej rozpuszczalności efekty związane z obecnością iloczynu rozpuszczalności nie zmieniają kinetyki procesu roztwarzania – mogą jedynie modyfikować i to w ograniczonym stopniu wartość stałej reakcji chemicznej.

4. Roztworzenie we warunkach adwekcji substancji roztwarzanej

Przybliżone równania opisujące proces roztwarzania w warunkach przepływu roztworu zawierającego substancję roztwarzaną może być otrzymane poprzez podstawienie uzyskanej w rozdziale poprzednim formuły na pochodną funkcji $G(t)$ do równania transportu (5). Należy tutaj rozpatrzeć dwa istotne przypadki: substancji o wysokiej rozpuszczalności oraz substancji o niskiej rozpuszczalności.

Dla substancji o niskiej rozpuszczalności, gdy iloczyn rozpuszczalności jest znacznie mniejszy od początkowej koncentracji substancji aktywnej w złożu porowatym ($R\varepsilon \ll G_o$), podstawienie przybliżonej formuły (22) do równania (5) daje:

$$\varepsilon \left(\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \lambda G_o \left(1 - \frac{C}{R} \right) \left[1 - \frac{(R - C_o)\varepsilon}{G_o} \right]^2 \exp \left[-\lambda \frac{G_o - (R - C_o)\varepsilon}{R\varepsilon} t \right] \quad (26)$$

Rozwiązanie powyższego równania z warunkiem początkowym (6) oraz warunkiem brzegowym (8) jest jak następuje (Sławomirski, 2005a):

$$C(t) = \begin{cases} C_o + \frac{G_o a}{\varepsilon b} [1 - \exp(-\lambda b t)] & \text{dla } t < \frac{x}{u} \\ C_b \left(t - \frac{x}{u} \right) + \frac{G_o a}{\varepsilon b} \left[1 - \exp \left(-\lambda b \frac{x}{u} \right) \right] \exp \left[-\lambda b \left(t - \frac{x}{u} \right) \right] & \text{dla } t > \frac{x}{u} \end{cases} \quad (27)$$

gdzie

$$a = \left(1 - \frac{G_o}{R} \right) \left[1 - \frac{(R - C_o)}{G_o} \right]^2 \quad (28)$$

$$b = \frac{G_o - (R - C_o)\varepsilon}{R\varepsilon} \quad (29)$$

Korzystając z równania kinetyki (18) można stąd otrzymać następujący przybliżony przebieg zmian koncentracji substancji aktywnej w złożu porowatym:

$$G(t) = \begin{cases} G_o \exp \left[-\lambda \left(1 - \frac{C_o}{R} - \frac{G_o a}{R\varepsilon b^2} \right) t - \frac{G_o a}{R\varepsilon b^2} (1 - e^{-\lambda b t}) \right] & \text{dla } t < \frac{x}{u} \\ G_o \exp \left[-\lambda t + \frac{G_o a}{R\varepsilon b^2} \left\{ \exp \left(\lambda b \frac{x}{u} \right) - 1 \right\} (1 - e^{-\lambda b t}) \right] & \text{dla } t > \frac{x}{u} \end{cases} \quad (30)$$

Dla substancji o wysokiej rozpuszczalności, gdy iloczyn rozpuszczalności jest znacznie większy od początkowej koncentracji substancji aktywnej w złożu porowatym ($R\varepsilon \ll G_o$), podstawienie przybliżonej formuły (25) do równania (5) daje:

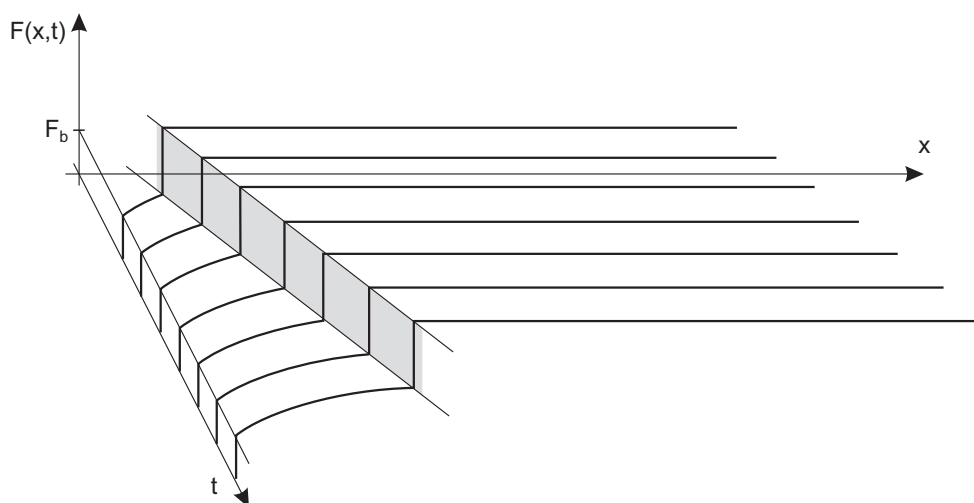
$$\varepsilon \left(\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \lambda G_o \left(1 - \frac{C}{R} \right) \left[1 - \frac{G_o}{(R - C_o)\varepsilon} \right]^2 \exp \left[-\lambda \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o}{R\varepsilon} t \right] \quad (31)$$

Rozwiązanie układu równań (31), (18) z warunkami początkowo-brzegowymi (6), (7), (8) ma postać analogiczną jak w sytuacji poprzedniej (wzory (27), (30)), z tym, że współczynniki a , b w przypadku bieżącym zdefiniowane są w sposób:

$$a = \left(1 - \frac{C_o}{R} \right) \left[1 - \frac{G_o}{(R - C_o)\varepsilon} \right]^2 \quad (32)$$

$$b = \frac{(R - C_o)\varepsilon - G_o}{R\varepsilon} \quad (33)$$

Otrzymane w niniejszym rozdziale rozwiązania mają postać przesuwającej się fali zmian koncentracji substancji aktywnej. Fala ta ma charakter skokowy, przy czym w punkcie skoku występuje nieciągłość rozwiązania przesuwająca się poczynając od brzegu ośrodka porowatego z prędkością adwekcji u (rys. 1).



Rys. 1. Obraz zmian koncentracji rozтворzonej substancji aktywnej reprezentowany przez falę stężenia przesuwającą się z prędkością adwekcji u . Występowanie ostrego skoku wyrażającego wypieranie zajmującej przestrzeń porową wody 'skażonej' przez dopływającą z zewnątrz wodę 'świeżą' związane jest z pominięciem zjawisk dyfuzji molekularnej i dyspersji hydrodynamicznej

Z fizykalnego punktu widzenia skok koncentracji reprezentuje zjawisko wypierania wody 'skażonej' znajdującej się pierwotnie w przestrzeni porowej ośrodka przez wodę pierwotnie czystą dopływającą do obszaru roztwarzania przez jego brzeg $x = 0$. Jeśli czas t jest zbyt krótki, aby woda pierwotnie czysta lecz ulegająca stopniowemu 'skażaniu' osiągnęła punkt x , wówczas punkt ten znajduje się jeszcze w obszarze wody pierwotnie 'skażonej', w której koncentracja substancji aktywnej reprezentowana jest przez górny wiersz rozwiązania (27). Jeśli natomiast czas t jest wystarczająco długi, aby woda pierwotnie czysta lecz ulegająca stopniowemu 'skażeniu' osiągnęła punkt x , wówczas punkt ten znajduje się już w obszarze ulegającej stopniowemu 'skażeniu' wody pierwotnie czystej, w której koncentracja substancji aktywnej reprezentowana jest przez dolny wiersz rozwiązania (27).

Z matematycznego punktu widzenia nieciągłość rozwiązań związana jest z hiperbolicznym charakterem zagadnień początkowo-brzegowych (26), (18), (6), (7), (8) oraz (31), (18), (6), (7), (8). Układy równań hiperbolicznych dopuszczają bowiem istnienie rozwiązań nieciągłych, jeśli nieciągłość pojawia się w warunkach początkowych lub brzegowych.

5. Roztwarzanie z uwzględnieniem adwekcji, dyfuzji i dyspersji

Jeśli oprócz adwekcji uwzględnić chcemy również efekty związane z dyfuzją molekularną i dyspersją hydrodynamiczną, wówczas punktem wyjścia musi być ogólne równanie transportu (4), w nie jego uproszczona wersja (5). Podstawiając do równania (4) pochodną funkcji $G(t)$ daną przybliżoną formułą (22) otrzymamy:

$$\varepsilon \left(\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \varepsilon \kappa \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \lambda G_o \left(1 - \frac{C}{R} \right) \left[1 - \frac{(R - C_o) \varepsilon}{G_o} \right]^2 \times \exp \left[-\lambda \frac{G_o - (R - C_o) \varepsilon}{R \varepsilon} t \right] \quad (34)$$

lub w skróconej postaci:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = \kappa \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + h \exp(-\lambda b t), \quad C \ll R \quad (35)$$

gdzie b jest parametrem stałym danym formułą (29), a h traktowane jest jako wielkość w przybliżeniu stała zdefiniowana w sposób:

$$h = \lambda G_o \left(1 - \frac{C}{R} \right) \left[1 - \frac{(R - C_o) \varepsilon}{G_o} \right]^2 \quad (36)$$

Niejednorodne równanie (35) z warunkiem początkowym (6) i brzegowym (8) może być rozwiązane metodą transformacji całkowych. Transformacja Carsona-Laplace'a funkcji $C(x,t)$ zdefiniowana jest w sposób:

$$\bar{C}(x, p) = \mathcal{T}[C(x, t)] = p \int_0^{\infty} C(x, t) \exp(-pt) dt \quad (37)$$

Funkcja $C(x,t)$ może być otrzymana z jej transformaty $\bar{C}(x,p)$ przy pomocy tzw. formuły na odwrócenie (twierdzenia Riemanna-Mellina-Bromwicha):

$$C(x, t) = \mathcal{T}^{-1}[\bar{C}(x, p)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{g-i\infty}^{g+i\infty} \frac{\bar{C}(x, p) \exp(pt)}{p} dp \quad (38)$$

gdzie stałą rzeczywistą g powinna być dobrana w ten sposób, aby wszystkie punkty osobliwe funkcji podcałkowej leżały w płaszczyźnie zespolonej na lewo od prostej $\text{Re}\{p\} = g$.

Stosując transformację Carsona-Laplace'a do obydwóch stron równania (35) i uwzględniając stały warunek początkowy (6) otrzymuje się:

$$p\bar{C} - pC_o + u \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = \kappa \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + h \frac{p}{p + \lambda b} \quad (39)$$

Rozwiązanie powyższego równania z uwzględnieniem warunku brzegowego (8) jest jak następuje:

$$\bar{C}(x, p) = C_o + \frac{h}{p + \lambda b} + \left(\bar{C}_b(p) - C_o - \frac{h}{p + \lambda b} \right) \exp \left(\frac{u}{2\kappa} x - \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \sqrt{p + \frac{u^2}{4\kappa}} x \right) \quad (40)$$

lub w równoważnym zapisie:

$$\begin{aligned}
\bar{C}(x,p) = & C_o + \frac{h}{p + \lambda b} \\
& + \left[\frac{1}{p} \bar{C}_b(p) \frac{p}{p + u^2/4\kappa} \left(p + \frac{u^2}{4\kappa} \right) \exp \left(-\frac{x}{\sqrt{\kappa}} \sqrt{p + \frac{u^2}{4\kappa}} \right) \right. \\
& - C_o \exp \left(-\frac{x}{\sqrt{\kappa}} \sqrt{p + \frac{u^2}{4\kappa}} \right) \\
& \left. - h \frac{1}{p} \frac{p}{p(p + \lambda b)} \frac{p}{p + u^2/4\kappa} \left(p + \frac{u^2}{4\kappa} \right) \exp \left(-\frac{x}{\sqrt{\kappa}} \sqrt{p + \frac{u^2}{4\kappa}} \right) \right] \exp \left(\frac{u}{2\kappa} x \right)
\end{aligned} \tag{41}$$

gdzie

$$\bar{C}_b(p) = \mathcal{T}[C_b(t)] \tag{42}$$

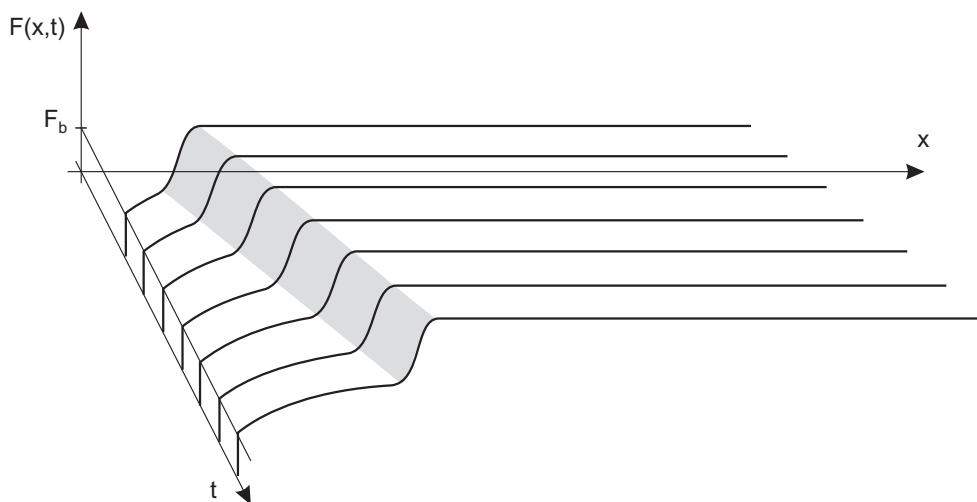
Korzystając z tablic Batemana i Erdelyi'ego (1954) lub alternatywnie wykonując całkowanie w przestrzeni zespolonej z ominięciem punktu rozgałęzienia w celu uzyskania w sposób podany przez Carslaw'a i Jaegera (1949) transformaty odwrotnej

$$\mathcal{T}^{-1}[p \exp(-\beta\sqrt{p})] = \frac{\beta}{2\sqrt{\pi}t^{3/2}} \exp\left(-\frac{\beta^2}{4t}\right) \tag{43}$$

oraz stosując szereg twierdzeń dotyczących transformat (m.in. twierdzenie o przesunięciu, twierdzenie o całce, twierdzenie o splocie) podanych w monografiach, Wagnera (1960) i Osiewskiego (1965, 1971) uzyskano oryginał, tj. funkcję $C(x,t)$ z jej transformaty $\bar{C}(x,p)$ w następującej postaci finalnej:

$$\begin{aligned}
C(x,t) = & C_o + \frac{h}{\lambda b} (1 - e^{-\lambda bt}) \\
& + \frac{x}{2\sqrt{\pi\kappa}} \left[\int_0^t \frac{C_b(t-\tau)}{\tau^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\kappa\tau}\right) \exp\left(-\frac{u^2}{4\kappa}\tau\right) d\tau \right. \\
& - \frac{h}{\lambda b} \int_0^t \frac{1 - \exp\{-\lambda b(t-\tau)\}}{\tau^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\kappa\tau}\right) \exp\left(-\frac{u^2}{4\kappa}\tau\right) d\tau \\
& - C_o \left\{ \exp\left(-\frac{u^2}{4\kappa}t\right) \int_0^t \frac{1}{\tau^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\kappa\tau}\right) d\tau \right. \\
& \left. \left. + \frac{u^2}{4\kappa} \int_0^t \int_0^\vartheta \frac{1}{\tau^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\kappa\tau}\right) \exp\left(-\frac{u^2}{4\kappa}\tau\right) d\tau d\vartheta \right\} \right] \exp\left(\frac{u}{2\kappa}x\right)
\end{aligned} \tag{44}$$

Uzyskane rozwiązanie końcowe ma postać skomplikowaną i niedogodną dla praktycznych obliczeń. Nietrudno jednakże zauważyć, że w rozwiązaniu (44) nie występuje wyraźna granica między skażoną wodą wypieraną z ośrodka porowatego a wodą wypierającą dopływającą jako woda czysta do brzegu ośrodka. Sytuacja taka jest rezultatem istnienia zawierającego współczynnik dyfuzji-dyversji κ parabolicznego członu w równaniu (34). Efekty związane z dyfuzją molekularną i dyspersją hydrodynamiczną powodują wyrównywanie dramatycznych gradientów stężeń substancji roztwarzanej na granicy między wodą wypierającą i wypieraną. W rezultacie przesuwaną się pojedyncza fala stężenia ulega 'złagodzeniu'. Nie posiada już ona charakteru ostrego skoku z nieciągłością pierwszej pochodnej przestrzennej, lecz jej krawędzie zostały 'wygładzone', a czoło fali uległo nieznacznemu pochyleniu (rys. 2). Skala wygładzenia oraz stopień pochylenia czoła fali zależne są od wielkości współczynnika dyfuzji-dyversji κ .



Rys. 2. Obraz zmian koncentracji rozтворzonej substancji aktywnej reprezentowany przez falę stężenia przesuwaną się z prędkością adwekcji u i modyfikowaną przez dyfuzję i dyspersję. Wyrażną zmianę koncentracji wyrażającą wypieranie wody 'skażonej' przez wodę 'świeżą' jest 'rozmywana' przez zjawisko dyfuzji molekularnej i dyspersji hydrodynamicznej

Podziękowanie

Publikacja niniejsza została sporządzona w 2005 roku w ramach realizacji pracy statutowej Instytutu Mechaniki Górnotworu PAN, nr T01/Z2/P1.

Literatura

- Aris R., (1962): *Vectors, Tensors, and the Basic Equations of Fluid Mechanics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Bachmat Y., Bear J., (1964): *The General Equations of Hydrodynamic Dispersion*, Journal of Geophysical Research, **69**, (No. 12), 2561.
- Basiński A., (1968): *Kinetyka chemiczna*, w monografii *Chemia Fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- Bateman H., Erdelyi A., (1954): *Tables of Integral Transforms*, McGraw-Hill, New York – Toronto – London.
- Bear J., (1972): *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier, New York.
- Bear J., Bachmat Y., (1967): *A Generalised Theory of Hydrodynamic Dispersion in Porous Media*, I.A.H.S. Symposium on Artificial Recharge and Management in Aquifers, Haifa, Israel.
- Berkovitz B., Bear J., Braester C., (1998): *Continuum Model of Contaminant Transport in Fractured Porous Formations*, Water Resources Research, **24**, 1225.
- Carman P.C., (1937): *Fluid Flow through a Granular Bed*, Transactions of the Institute of Chemical Engineers London, **15**, 150.
- Carslaw H.S., Jaeger J.C., (1949): *Operatorial Methods in Applied Mathematics*, Oxford University Press, Oxford.
- Collins R.E., (1961): *The Flow of Fluids through Porous Materials*, Van Nostrand, New York.
- Lavenspiel O., (1972): *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York.
- Osiowski J., (1965): *Zarys rachunku operatorowego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Osiowski J., (1971): *Przekształcenia całkowe*, w monografii *Matematyka. Poradnik inżyniera*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Scheidegger A.E., (1960): *The Physics of Flow through Porous Media*, University of Toronto Press, Toronto.
- Sławomirski M.R., (2000): *Równanie migracji aktywnych substancji wynoszonych przez wody przepływające w skałach porowatych*, Prace Instytutu Mechaniki Górnotworu PAN, **2**, 107.
- Sławomirski M.R., (2002a): *The Balance Equations for Chemically Active Substances Flowing through Porous Media*, Bulletin of Polish Academy of Sciences, Series Earth Sciences, **50**, 1.

- Sławomirski M.R., (2002b): *One-Dimensional Migration of an Active Substance Involving Advection, Diffusion, and Sorption Phenomena*, Archives of Mining Sciences, **47**, 521.
- Sławomirski M.R., (2004a): *The Modelling of Certain Physicochemical Effects Accompanying Underground Deposition of Industrial Waste Materials*, Acta Metallurgica Slovaca, **10**, 249.
- Sławomirski M.R., (2004b): *Modelowanie hazardowych efektów ubocznych podziemnego składowania niebezpiecznych odpadów przemysłowych*, XVII Zimowa Szkoła Mechaniki Górniczej, vol.1, p. 109.
- Sławomirski M.R., (2005a): *The Modelling of Dissolution of Active Substances contained in the Underground Depository of Industrial Waste Materials*, Hydrometallurgy, **77**, 115.
- Sławomirski M.R., (2005b): *A Simple Phenomenological Model of Lixivitation of Active Substances Dispersed in a Porous Material. Part I: Progressive Conversion Approach*, Archives of Mining Sciences, **50**, 161.
- Sławomirski M.R., (2005c): *A Simple Phenomenological Model of Lixivitation of Active Substances Dispersed in a Porous Material. Part II: Shrinking Core Approach*, Archives of Mining Sciences, **50**, 250.
- Sławomirski M.R., (2005d): *The Analysis of the Dynamics of Leaching Process Applying Non-Linear Boundary Value Problem*, Pan-American Institute of Advanced Studies on Differential Equations and Non-Linear Analysis, Centro de Modelamiento Matemático, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 10,- 21 January 2005.
- Smith M.J., (1956): *Chemical Reaction Kinetics*, McGraw-Hill, New York.
- Tranter C.J., (1959): *Integral Transform Methods in Mathematical Physics*, Meuthen, London.
- Wagner K.W., (1960): *Rachunek operatorowy i przekształcenie Laplace'a*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- Walas S.M., (1963): *Kinetyka reakcji dla inżynierów chemików*, Warszawa.
- Worch E., (2004): *Modelling of the Solute Transport under Non-Equilibrium Conditions on the Basis of Mass Transfer Equations*, Journal of Contaminant Hydrology, **68**, 97.

Mathematical Modelling of Dissolution of Active Substances Contained in the Underground Waste Depository Involving Diffusion and Chemical Reaction Kinetics

Abstract

The article concerns the dynamics of dissolution of active substances dispersed in a porous medium by flowing fluid. The dissolution of solid grains is regarded as a heterogeneous chemical reaction for which the phenomena occurring at the liquid–solid interface are significant. For the description of the dissolution dynamics two principal parameters have been applied: the concentration of the active substance in porous material G , and the concentration of the active substance in flowing fluid C . Each of the parameters mentioned above is regarded as the function of position x and time t . The dissolution models (*progressive conversion model*, *unreacted core model*, *shrinking core model*) have been completed with the heuristic hypothesis concerning the diffusion type transfer of dissolved substance across the grain boundary layer (Eq. (18)). The hypothesis implies the modification of the dissolution kinetics and involves the effects related to the solubility product R . The solution of the initial – boundary value problem (5), (18), (6), (7), (8) referring to the dissolution problem has been obtained in the form of the wave of concentration of the active substance in flowing fluid. The wave velocity is identical with the advection velocity for the fluid flowing through a porous medium u . The diffusion and dispersion effects imply the reduction of extreme concentration gradients between the displacing and displaced fluids. Consequently, the translating concentration wave is smoothened, and it does contain a sharp jump representing the discontinuity of the spatial derivative $\partial C/\partial x$.

Keywords: dissolution, solubility, underground deposition of wastes, kinetics of homogeneous and heterogeneous reactions

Recenzent: Prof. dr hab. inż. *Janusz Roszkowski*, Akademia Górniczo-Hutnicza