

Symulacja numeryczna roztwarzania substancji podczas filtracji płynu w ośrodkach porowatych

MARIUSZ R. SŁAWOMIRSKI

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

Streszczenie

Rozważono problem roztwarzania substancji aktywnych rozproszonych w postaci drobnych ziaren w szkielecie ośrodka porowatego. Przyjęto, że płyn przepływający przez ośrodek porowaty roztwarza rozproszone w szkielecie substancje i unosi je z sobą z prędkością adwekcji u różną od prędkości filtracji v . Założono, że roztwarzaniu towarzyszą dodatkowe procesy jak adwekcja, dyspersja hydrodynamiczna, dyfuzja mikroskalowa (dyfuzja okołozarnowa) oraz dyfuzja w skali makro. Proces roztwarzania potraktowano jako reakcję chemiczną przebiegającą alternatywnie w sposób zgodny z trzema modelami roztwarzania (*progressive conversion model*, *unreacted core model*, *shrinking core model*). Modele idealnego roztwarzania uzupełniono o sformułowaną w innej pracy autora, opartą na prawie Ficka hipotezę dyfuzyjnego transferu roztworzonej substancji przez okołozarnową warstwę graniczną. Hipoteza ta uwzględnia zarazem wpływ iloczynu rozpuszczalności na kinetykę zjawiska roztwarzania. Proces roztwarzania z towarzyszącymi mu zjawiskami równoległymi opisano używając równań różniczkowych cząstkowych, w których dwa podstawowe parametry, koncentrację substancji aktywnej w ośrodku porowatym G oraz koncentrację substancji aktywnej roztworzonej w poruszającym się płynie C potraktowano jako funkcje położenia x i czasu t . Ze względu na istniejące nieliniowości i sprzężenie równań do rozwiązywania ich zastosowano metodę różnic skończonych. W celu spełnienia wymagań dotyczących stabilności i zbieżności procedur numerycznych starano się sformułować algorytm możliwie głęboko *implicite*. Zastosowano linearyzację członów nieliniowych opartą na 'obcięciu' wyrażen drugiego i wyższych rzędów ze względu na krok czasowy obliczeń. Tak sformułowane dwa algorytmy (*semi-implicite* i *quasi-implicite*) prowadzą na każdym z kolejnych czasowych poziomów obliczeń do rozwiązywania równań macierzowych z wektorem niewiadomym zawierającym nieznanne wartości koncentracji w poszczególnych węzłach przestrzennej siatki numerycznej.

Słowa kluczowe: roztwarzanie, kinetyka reakcji chemicznych, modelowanie numeryczne, metoda różnic skończonych

1. Wprowadzenie

Przepływowi płynu w ośrodkach porowatych towarzyszy często proces roztwarzania ziaren substancji stałych wbudowanych w szkielet ośrodka. Roztworzenie rozproszonych substancji aktywnych jest zjawiskiem powszechnie spotykanym zarówno w warunkach naturalnych jak i w rozmaitych urządzeniach technicznych. Roztworzenie substancji różni się od jej 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.

Roztworzenie przez przepływającą wodę ziaren substancji mineralnych połączone z wymianą jonową odgrywa decydującą rolę w chemicznych przemianach gleb. Ługowanie substancji rozproszonych występuje w wielu procesach technologicznych inżynierii chemicznej. Realizowana drogą roztwarzania drobnych ziaren ekstrakcja substancji aktywnej rozproszonej w masie wydobytej i przemielonej surowej rudy jest podstawą procesów hydrometalurgicznych.

Roztworzenie silnie rozproszonych substancji aktywnych i przechodzenie ich do roztworu stanowi jeden z poważniejszych problemów inżynierii środowiska. Ze względu na wysoki stopień toksyczności substancje takie, zwłaszcza w postaci roztworów stanowiąc mogą zagrożenie dla zwierząt, ludzi, a nawet całych ekosystemów. Sytuacja w tej materii jest szczególnie drastyczna w rejonach starych hałd i wysypisk,

stanowiących pozostałości po nieistniejących już zakładach przemysłowych rozwijających ‘pełnię mocy produkcyjnych’ w epoce, gdy nie obowiązywały restrykcyjne przepisy ekologiczne.

Celem przedstawianej pracy jest prezentacja i analiza numerycznych metod modelowania procesu roztwarzania substancji aktywnych rozproszonych w materiale szkieletu ośrodka porowatego podczas wolnej filtracji płynu. Przyjmuje się, że przepływający płyn wypełnia całą przestrzeń porową ośrodka, tj. transport płynu odbywa się w reżimie naporowym. Tego typu roztwarzanie występuje powszechnie w procesach hydrometalurgicznych. Analiza takiego roztwarzania posiada również istotne znaczenie dla oceny zagrożeń związanych z filtracją wód przez podziemne składowiska odpadów.

W analizie dynamiki przebiegu procesu roztwarzania dogodnie jest używać dwóch podstawowych parametrów: koncentracji substancji aktywnej w ośrodku porowatym G oraz koncentracji substancji aktywnej rozтворzonej w poruszającym się płynie C . Obydwa te parametry wyrażone są formalnie przy pomocy tych samych jednostek, tj. kg/m^3 lub mol/m^3 . Należy mieć jednak na uwadze, że koncentracja substancji aktywnej w ośrodku G odnosi się do 1 m^3 ośrodka, natomiast koncentracja substancji aktywnej w roztworze C odnosi się do 1 m^3 płynu. Ponieważ płyn wypełnia całą przestrzeń porową, objętość której równa jest iloczynowi objętości ośrodka porowatego i jego porowatości ε , dlatego też w warunkach statycznych (tj. gdy płyn jest nieruchomy i nie zachodzą żadne procesy poza roztwarzaniem) spadek koncentracji substancji aktywnej w ośrodku porowatym równy jest iloczynowi wzrostu koncentracji substancji aktywnej w płynie i porowatości ośrodka, tj:

$$-dG = \varepsilon dC \quad (1)$$

Odnosząc zmiany koncentracji do czasu t , w warunkach statycznych będziemy mieć:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2)$$

Natomiast w warunkach dynamicznych, w których następuje stały dopływ płynu z prędkością adwekcji u pochodną koncentracji substancji w płynie względem czasu należy zastąpić pochodną substancjalną, tj:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \varepsilon \left(\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

gdzie x jest położeniem danego punktu w przestrzeni (w tym przypadku jedno-wymiarowej).

Należy mieć jednak na uwadze, że w warunkach dynamicznych, spotykanych zarówno w procesach hydrometalurgicznych jak i w podziemnych składowiskach odpadów roztwarzaniu towarzyszą dodatkowe zjawiska, których uwzględnienie nie może być pominięte. Generalnie można przyjąć, że substancja roztwarzana podlega następującym, równocześnie zachodzącym procesom:

- roztwarzaniu,
- adwekcji,
- dyfuzji molekularnej,
- dyspersji hydrodynamicznej.

Procesy te w większym lub mniejszym stopniu modyfikują przebieg roztwarzania, decydują też o rozprzestrzenianiu się roztwarzanej substancji poza jej początkowe miejsce ‘składowania’.

2. Kinetyka roztwarzania w warunkach dynamicznych

Roztworzenie traktować można z fizykochemicznego punktu widzenia jako homogeniczną lub częściową heterogeniczną reakcję chemiczną, w której istotną rolę odgrywają zjawiska na granicy faz ciec-ciało stałe. W reakcji tej płyn wchodzi w kontakt z ciałem stałym, reaguje z nim i przekształca go w produkt reakcji.

W zależności od zjawisk zachodzących na granicy faz roztwarzanie przebiegać może w rozmaity sposób. Zgodnie z danymi literaturowymi (Lavenspiel, 1972) przyjmuje się, że roztwarzanie zachodzi zgodnie z jednym z następujących trzech modeli:

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

Zgodnie z modelem stopniowego przekształcania reakcja zachodzi równocześnie w całej objętości ziarna. W warunkach statycznych można zatem przyjąć, że szybkość reakcji roztwarzania, tj. ujemna pochodna koncentracji w ośrodku porowatym względem czasu, jest wprost proporcjonalna do koncentracji substancji aktywnej w tym ośrodku, tj.:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \lambda G \quad (4)$$

gdzie λ jest stałą szybkości reakcji roztwarzania. Równanie kinetyczne roztwarzania (2) odpowiada reakcji pierwszego rzędu. Rozwiązanie równania (4) z warunkiem początkowym

$$G(t)|_{t=0} = G_o \quad (5)$$

ma postać:

$$G(t) = G_o \exp(-\lambda t) \quad (6)$$

Rozwiązanie wskazuje, że w warunkach statycznych koncentracja substancji roztwarzanej w ośrodku spadać będzie wykładniczo w czasie, dążąc asymptotycznie do wartości zerowej.

Zgodnie z modelem nieprzereagowanego rdzenia reakcja roztwarzania zachodzi jedynie na powierzchni międzyfazowej. Powierzchnia reakcji, oddzielająca nieprzereagowany rdzeń od tzw. 'popiołu poreakcyjnego', nie pozostaje statyczna, lecz w miarę upływu czasu przesuwa się w głąb ziarna. W warunkach statycznych można zatem przyjąć, że szybkość reakcji roztwarzania (tj. ujemna pochodna koncentracji w ośrodku porowatym względem czasu) jest wprost proporcjonalna do powierzchni właściwej ziaren, tj.:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \eta \frac{S}{V} \quad (7)$$

gdzie S jest powierzchnią ziaren substancji aktywnej, V – ich objętością, a η – stałą szybkości reakcji roztwarzania. Zakładając regularny (np. kulisty) kształt ziaren można wykazać (p. np. Sławomirski, 2005e), że założenie (7) prowadzi do następującego równania kinetycznego w warunkach statycznych:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \lambda G^{2/3} \quad (8)$$

gdzie λ jest nową stałą szybkości reakcji roztwarzania. Równanie kinetyczne (8) odpowiada reakcji chemicznej rzędu 2/3. Rozwiązanie równania (8) z warunkiem początkowym (5) jest jak następuje:

$$G(t) = \begin{cases} (\sqrt[3]{G_o} - \frac{1}{3}\lambda t)^3 & \text{dla } 0 \leq t < t_L \\ 0 & \text{dla } t \geq t_L \end{cases} \quad (9)$$

gdzie t_L jest czasem roztwarzania równym

$$t_L = \frac{3}{\lambda} \sqrt[3]{G_o} \quad (10)$$

Rozwiązanie (9) wskazuje, że dla modeli nieprzereagowanego rdzenia i kurczącego się rdzenia czas roztwarzania jest skończony i określony formułą (10).

Model kurczącego się rdzenia stanowi odmianę modelu nieprzereagowanego rdzenia, w której popiół poreakcyjny jest natychmiast rozpuszczany po przereagowaniu. W warunkach statycznych przebieg procesu roztwarzania dla modelu kurczącego się rdzenia opisany jest analogicznymi równaniami jak dla modelu nieprzereagowanego rdzenia.

Pomimo teoretycznej poprawności przedstawionych tutaj równań należy mieć na uwadze, że w rzeczywistości roztwarzanie substancji nie może zachodzić w sposób nieograniczony, gdyż jej stężenie w roztworze ograniczone jest przez związany z roztwarzaniem parametr zwany iloczynem rozpuszczalności.

Iloczyn rozpuszczalności substancji o wzorze stechiometrycznym $A_\alpha B_\beta$ jest wielkością zdefiniowaną w sposób:

$$R = [A]^\alpha [B]^\beta \quad (11)$$

gdzie $[A]$ jest stężeniem składnika A , natomiast $[B]$ – stężeniem składnika B w roztworze. Dla każdej rozpuszczalnej substancji istnieje maksymalna wartość iloczynu rozpuszczalności, po osiągnięciu której proces rozpuszczania praktycznie ustaje, a ściślej mówiąc ustala się stan równowagi między ilością roztwarzanej substancji a ilością tej substancji wytrącającej w postaci osadu. Maksymalna wartość iloczynu rozpuszczalności dla danej substancji może być określona jedynie doświadczalnie. Dla niemal wszystkich substancji wartość ta rośnie z temperaturą roztworu.

Iloczyn rozpuszczalności modyfikować może w wielu przypadkach przebieg procesu roztwarzania. Zależy to w dużym stopniu od początkowej koncentracji substancji aktywnej w ośrodku porowatym, a także od maksymalnej wartości iloczynu rozpuszczalności. W warunkach dynamicznych, tj. w warunkach filtracji płynu przez ośrodek porowaty pewne znaczenie posiadać mogą ponadto zjawiska zachodzące w pobliżu roztwarzanego ziarna substancji – w okołoziernowej warstwie granicznej.

Koncentracja roztworzonej substancji w zasadniczym strumieniu płynu jest na ogół mniejsza od koncentracji na ściance roztwarzanego ziarna, a przenoszenie substancji w warstwie granicznej odbywa się drogą dyfuzji. 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 równania kinetyki roztwarzania zmodyfikowane przez efekty związane z iloczynem rozpuszczalności (Sławomirski, 2005a).

Dla modelu stopniowego przekształcania równanie to ma postać:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \lambda \left(1 - \frac{C}{R}\right) G \quad (12)$$

natomiast dla modeli nieprzereagowanego rdzenia i kurczącego się rdzenia przybiera ono następującą formę:

$$-\frac{\partial G}{\partial t} = \lambda \left(1 - \frac{C}{R}\right) G^{2/3} \quad (13)$$

Wychodząc z powyższych równań i zakładając warunki statyczne można wykazać (Sławomirski, 2005a), że w przypadku substancji o niskiej rozpuszczalności, gdy iloczyn rozpuszczalności jest dużo mniejszy od początkowej koncentracji substancji aktywnej w złożu porowatym ($R \ll \varepsilon G_o$), stężenie substancji aktywnej w płynie C rosnąć może powoli w czasie, a jego górnym ograniczeniem jest wartość R . W warunkach dynamicznych stale filtrującego płynu wartość ta nie jest w praktyce nigdy osiągnięta, a sam proces roztwarzania znajduje się permanentnie w stanie nierównowagowym. Zjawisko roztwarzania jest tutaj procesem powolnym, a o jego przebiegu decyduje kinetyka, choć iloczyn rozpuszczalności wpływa na jej postać.

Natomiast w przypadku substancji o wysokiej rozpuszczalności, tj. gdy iloczyn rozpuszczalności jest dużo większy od początkowej koncentracji substancji aktywnej w złożu porowatym ($R \gg \varepsilon G_o$), stężenie substancji aktywnej w płynie C osiągnie szybko jego maksymalną wartość wynikającą z początkowej koncentracji w złożu, na ogół niższą od wartości R . Iloczyn rozpuszczalności nie modyfikuje tutaj kinetyki – wpływa jedynie nieznacznie na wartość stałej szybkości reakcji λ . Inaczej mówiąc, w omawianym przypadku w krótkim czasie całość substancji zawartej początkowo w złożu przejdzie do roztworu, a proces roztwarzania osiągnie stan równowagowy wynikający z ‘wyczerpania zasobów’ substancji zdolnej do roztwarzania.

Mamy tym samym dwie skrajne sytuacje związane z procesem roztwarzania: powolne roztwarzanie zdeterminowane kinetyką procesu oraz szybkie roztwarzanie zdeterminowane iloczynem rozpuszczalności. Pierwszy z powyższych przypadków dotyczy trudno rozpuszczalnych substancji, w tym także tych o wysokiej toksyczności; posiada więc istotne znaczenie z punktu widzenia ochrony środowiska. Drugi z przypadków odnosi się do łatwo rozpuszczalnych, powszechnie występujących soli (np. NaCl), o niewielkiej na ogół szkodliwości. Z ekologicznego punktu widzenia posiada on znaczenie jedynie w warunkach wylugowywania dużych ilości substancji.

3. Adwekcja, dyfuzja i dyspersja

W warunkach dynamicznych rozpuszczona (a częściowo roztworzona) substancja aktywna podlega adwekcji, tj. unoszeniu przez przepływający płyn. Adwekcja jest zjawiskiem hydrodynamicznym podle-

gającym prawom mechaniki płynów. Jej podstawowym parametrem jest prędkość adwekcji u . W ośrodku porowatym prędkość adwekcji jest identyfikowana z lokalnie średnią prędkością poruszania się cząstek płynu. Prędkość adwekcji u jest identyczna co do kierunku lecz różna co do wartości w odniesieniu do prędkości filtracji płynu w ośrodku porowatym v . Zależność między prędkościami u i v wyraża się wzorem (Bear, 1972; Collins, 1961):

$$v = \varepsilon u \quad (14)$$

gdzie ε jest porowatością ośrodka porowatego.

Obecność adwekcji powoduje, że w bilansie molowym roztwarzanej substancji pojawia się pochodna substancjalna (p. równ. (3)).

Dyfuzja jest zjawiskiem molekularnym prowadzącym do wyrównywania różnic stężeń substancji występujących w obszarach sąsiednich. Przyjmuje się powszechnie, że dla niezbyt dużych stężeń procesy dyfuzyjne podlegają prawu Ficka, zgodnie z którym wektor gęstości strumienia dyfuzji jest wprost proporcjonalny do wziętego ze znakiem ujemnym gradientu koncentracji substancji dyfundującej. Prawo Ficka prowadzi do parabolicznego równania dyfuzji, w którym parametrem fizycznym charakteryzującym proces dyfuzji jest współczynnik dyfuzji D_d .

W niniejszej pracy w zagadnieniu roztwarzania substancji rozproszonych w szkielecie ośrodka porowatego przez filtrujący płyn wyróżnia dyfuzję mikroskalową oraz dyfuzję makroskalową. Oczywiście, chodzi o jedno i to samo zjawisko dyfuzji – rozróżnienie występuje jedynie w odniesieniu do skali odległości, na której ujawnia się proces dyfuzji. Przez dyfuzję mikroskalową rozumiany jest tutaj proces dyfuzji zachodzący w bezpośrednim otoczeniu roztwarzanego ziarna. Stanowi ona zasadniczy mechanizm transferu roztworzonej substancji przez warstwę graniczną, od ścianki ziarna, gdzie stężenie roztworzonej substancji jest większe, do zasadniczego strumienia płynu, gdzie stężenie roztworzonej substancji jest mniejsze. Obecność dyfuzji mikroskalowej uwzględniona jest w równaniach (12) i (13) modyfikujących kinetykę roztwarzania substancji aktywnych. Występowanie dyfuzji okołoziarnowej nie ujawnia się natomiast w makroskalowym bilansie molowym, gdyż nie obejmuje on procesów mikroskalowych.

W równaniu transportu roztworzonej substancji powinny być natomiast uwzględnione efekty związane z dyfuzją w skali makro. Dyfuzję tę charakteryzuje współczynnik dyfuzji D_d .

Fizyczny obraz efektów dyfuzyjnych w skali makro jest bardzo podobny do efektów związanych z dyspersją hydrodynamiczną. W przeciwieństwie do dyfuzji będącej zjawiskiem molekularnym, dyspersja jest efektem hydrodynamicznym związanym w ośrodku porowatym z kształtem przestrzeni porowej. Dyspersja hydrodynamiczna polega na odchyłce rzeczywistego przemieszczania się płynu w stosunku do wartości średniej na skutek topologicznej struktury przestrzeni porowej. Dyspersja podłużna jest wynikiem różnic między średnicami kanałów porowych, w rezultacie czego transport płynu w kanałach o większych średnicach odbywa się szybciej niż w kanałach o mniejszych średnicach. Dyspersja poprzeczna jest związana z odchyleniem kierunku kanałów od kierunku lokalnie średniego gradientu ciśnienia, w rezultacie czego pojawia się 'rozmyty' przepływ poprzeczny. W przeciwieństwie do dyfuzji dyspersja związana jest ściśle z przepływem i zanika, gdy tylko przepływ ustaje.

Dyspersja opisana jest takim samym równaniem parabolicznym jak dyfuzja. Odpowiednikiem współczynnika dyfuzji D_d jest współczynnik dyspersji D_u . Makroskopowe obrazy dyfuzji i dyspersji w warunkach dynamicznych są niemal identyczne, mimo iż fizyczne przyczyny tych zjawisk są zupełnie różne. Często odróżnienie obydwu procesów jest praktycznie niemożliwe bez szczegółowej ich analizy na poziomie mikro. Dlatego też w makroskopowych modelach fenomenologicznych obydwie zjawiska opisuje się często łącznie używając jednego wspólnego współczynnika dyfuzji-dyspersji κ . Dla ośrodków porowatych współczynnik ten zdefiniowany jest jako suma ważona współczynnika dyfuzji i współczynnika dyspersji (Bear, 1972):

$$\kappa = D_u + \theta D_d \quad (15)$$

gdzie θ jest tzw. krętością kanałów porowych (ang. *tortuosity*) zdefiniowaną przez Carmana (1937) w sposób:

$$\theta = \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 \quad (16)$$

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

Biorąc pod uwagę superpozycję procesów roztwarzania, dyfuzji molekularnej i dyspersji hydrodynamicznej otrzymuje się oparte na bilansie molowym (lub masowym) następujące różniczkowe równanie transportu roztwarzanej substancji aktywnej zawierające dwa podstawowe parametry procesu, tj. koncentrację substancji aktywnej w ośrodku porowatym G oraz koncentrację substancji aktywnej roztworzonej w poruszającym się płynie C (Sławomirski, 2000, 2002a, 2005a):

$$\varepsilon \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] + \frac{\partial G(x,t)}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left[\kappa \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] \quad (17)$$

Dla przepływów dwu- i trójwymiarowych równanie (17) może być łatwo uogólnione do postaci:

$$\varepsilon \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \vec{u} \text{grad} C(x,t) \right] + \frac{\partial G(x,t)}{\partial t} = \varepsilon \text{div} [\kappa \text{grad} C(x,t)] \quad (18)$$

Równanie (17) wraz z równaniem kinetyki (12) lub (13) tworzy zamknięty układ równań nieliniowych opisujący roztwarzanie substancji rozproszonej w ośrodku porowatym wraz z adwekcją, dyfuzją i dyspersją. Jednoznaczność rozwiązania takiego układu równań wymaga dołączenia warunków granicznych w postaci warunków początkowych i brzegowych. Warunki początkowe dla koncentracji substancji w złożu i w przepływającym płynie określają koncentracje w płynie i w złożu w chwili początkowej $t = 0$:

$$C(x,t)|_{t=0} = C_o(x) \quad (19)$$

$$G(x,t)|_{t=0} = G_o(x) \quad (20)$$

Wielkości początkowe C_o i G_o traktować można niekiedy jako stałe, choć w ogólnym przypadku są one funkcjami położenia. Warunek brzegowy

$$C(x,t)|_{x=0} = C_b(t) \quad (21)$$

określa stężenie substancji roztwarzanej w płynie dopływającym przez brzeg $x = 0$ rozpatrywanego obszaru. Wielkość G_b jest w ogólnym przypadku funkcją czasu t . W przypadku, gdy do obszaru roztwarzania dopływa czysty, nieskażony płyn, można przyjąć $G_b = 0$.

Układ równań (17), (12) lub (17), (13) z warunkami granicznymi (19), (20), (21) tworzy zagadnienie początkowo-brzegowe. Zagadnienie to jest nieliniowe – można go więc rozwiązać metodami numerycznymi.

4. Różnicowa metoda rozwiązywania zagadnienia roztwarzania w warunkach adwekcji, dyfuzji i dyspersji

Numeryczna metoda różnic skończonych polega na dyskretyzacji operatorów kontinualnych zawartych w równaniach. Prowadzi to do aproksymacji równań różniczkowych równaniami różnicowymi, linearyzacji członów nieliniowych, zamiany równań różnicowych na równania macierzowe i rozwiązania ich metodami algebry liniowej. Rozpatrywany obszar problemu dzieli się na prostokątne zazwyczaj bloki przy pomocy siatki numerycznej, a obliczenia wykonuje się na kolejnych poziomach czasowych $n = 1, 2, 3, \dots$. Poziom początkowy $n = 0$ traktuje się jako zadany warunkami początkowymi.

Aproksymacja różnicowa równań różniczkowych nie jest jednoznaczna, tj. istnieje wiele aproksymacji różnicowych danego równania różniczkowego. Jednakże jedynie nieliczne z nich prowadzą do poprawnych rezultatów. Przyczyną niepowodzenia pozostałych aproksymacji jest niekorzystna kumulacja błędów, zaburzająca w sposób drastyczny otrzymane rozwiązanie.

Poprawność, a raczej ‘skuteczność’ lub też ‘efektywność’ aproksymacji różnicowej zależy od wielu czynników, z których najważniejszą rolę odgrywają (Collaz 1955a, 1955b; John, 1952, 1953; Lax, 1953, 1956; Richmyer i Morton, 1967):

- poprawność postawienia,
- konsystentność,
- stabilność,
- zbieżność.

Poprawność postawienia (ang. *proper posedness*) stanowi fundamentalny warunek, naruszenie którego powoduje całkowitą nieefektywność obliczeń numerycznych nawet w przypadku spełnienia wszelkich pozostałych warunków efektywności.

Zgodnie z koncepcją Hadamarda zagadnienie początkowe jest postawione poprawnie, jeśli istnieje rodzina jednostajnie ograniczonych operatorów (rozdzielanych za pomocą parametru rzeczywistego identyfikowanego z czasem t), takich, że klasa tych operatorów transformuje warunek początkowy w rozwiązanie problemu w dowolnej chwili t , przy czym domena każdego z operatorów w obrębie klasy jest gęsta w odpowiedniej przestrzeni Banacha.

Konsystentność aproksymacji (ang. *consistency*) związana jest ze kompatybilnością formalnej postaci aproksymacji różnicowej z wyjściowym równaniem różniczkowym.

Aproksymacja różnicowa jest konsystentna z układem równań różniczkowych jeśli granica różnicy między układem równań różniczkowych a jego aproksymacją różnicową zdoła do zera przy zdążających do zera wymiarach bloków obliczeniowych oraz wielkościach kroków czasowych.

Ponieważ stosuje się niemal wyłącznie aproksymacje konsystentne, problem konsystentności aproksymacji posiada znaczenie z bardziej teoretycznego niż praktycznego punktu widzenia.

Zbieżność aproksymacji (ang. *convergency*) jest własnością asymptotyczną związaną z wielkością stosowanych kroków czasowych obliczeń numerycznych δt .

Rozwiązanie równań różnicowych jest zbieżne do rozwiązania układu równań różniczkowych, jeśli dla dowolnej lecz ustalonej chwili t rozumiana w sensie normy różnica między rozwiązaniem przybliżonym a dokładnym zmierza do zera przy zwiększaniu do nieskończoności liczby kroków, na które podzielony został całkowity czasowy interwał obliczeń.

W przeciwieństwie do konsystentności i zbieżności stanowiących własności asymptotyczne, stabilność aproksymacji (ang. *stability*) dotyczy zachowania się błędu aproksymacji różnicowej. Błąd taki, zwany błędem obcięcia (ang. *truncation error*) powstaje zawsze, gdy kontinualne operatory różniczkowania zastępujemy różnicami skończonymi. W aproksymacjach stabilnych błąd ten nie ulega wzmocnieniu, tj. powiększaniu w sensie normy, na kolejnych czasowych poziomach obliczeń. W aproksymacjach niestabilnych kumulujące się błędy przewyższają wielkość właściwego rozwiązania, co w rezultacie prowadzi do otrzymania bezsensownych wyników obliczeniowych.

W metodach różnicowych stabilność jest parametrem 'krytycznym', decydującym często o efektywności zastosowanej aproksymacji różnicowej.

Dla rozwiązywania układów równań różniczkowych cząstkowych metodą różnic skończonych fundamentalne znaczenie posiada następujące twierdzenie sformułowane i udowodnione przez Laxa (1953):

„Dla poprawnie sformułowanego zagadnienia początkowego i odpowiadającej mu aproksymacji różnicowej spełniającej wymagania konsystentności stabilność jest warunkiem koniecznym i wystarczającym uzyskania poprawnego rozwiązania.”

Badanie stabilności różnicowych aproksymacji układów równań różniczkowych cząstkowych jest operacją dość skomplikowaną. Spośród metod badania stabilności największe znaczenie posiada metoda analizy harmonicznej sformułowana przez von Neumanna i rozwinięta przez O'Brien et al. (1950). Metoda ta polega na badaniu zachowania się harmonicznych reprezentacji błędów aproksymacji na kolejnych czasowych poziomach obliczeń. Podstawiając jednoczesnościowe rozwinięcie błędu aproksymacji w zespolony szereg Fouriera do układu równań dla różnicowej aproksymacji błędu otrzymuje się związek między wektorami amplitud rozwinięć błędów na następujących po sobie poziomach czasowych. Związek ten zawiera w sobie macierzowy operator amplifikacji transformujący wektor amplitud błędów na poziomie czasowym n w wektor amplitud błędów na poziomie czasowym $n + 1$. Warunkiem stabilności aproksymacji różnicowej jest aby norma wektora amplitud błędów aproksymacji zmniejszała się na kolejnych poziomach czasowych. Jest to możliwe wtedy i tylko wtedy, gdy norma zespolonego macierzowego operatora amplifikacji jest mniejsza od jedności dla wszystkich rzeczywistych wartości częstotliwości falowych rozwinięć fourierowskich ω oraz na wszystkich czasowych poziomach obliczeń.

W celu oszacowania wielkości normy operatora amplifikacji wykorzystuje się jej związek z promieniem spektralnym tego operatora. Promień spektralny jest promieniem najmniejszego koła centralnego na płaszczyźnie zespolonej, w którym mieszczą się wszystkie rzeczywiste i zespolone wartości własne tego operatora. Norma operatora jest równa jego promieniowi spektralnemu między innymi wtedy, gdy operator ten komutuje ze swoim sprzężeniem hermitowskim, lub też jeśli składowe operatory tworzą klasę operatorów jednostajnie ograniczonych dla wszystkich rzeczywistych wartości częstotliwości falowych ω .

Oszacowanie normy operatora amplifikacji sprowadza się wówczas do wyznaczenia jego wartości własnych oraz promienia spektralnego.

Jak widać z powyższych uwag praktyczne przeprowadzenie badania stabilności różnicowej aproksymacji układu równań różniczkowych cząstkowych jest dość skomplikowane i wymaga dobrej znajomości analizy funkcjonalnej oraz teorii funkcji zespolonych. Pozwala jednak na określenie warunków, które muszą być spełnione odnośnie wielkości bloków obliczeniowych oraz kroków czasowych, aby obliczenia numeryczne prowadziły do poprawnych rezultatów.

W odniesieniu do układu równań opisujących roztworzenie substancji aktywnych rozproszonych w ośrodku porowatym przy równoczesnej obecności adwekcji, dyfuzji i dyspersji przeanalizowano kilka ‘obiecujących’ aproksymacji różnicowych. Starano się przy tym stosować aproksymacje możliwie głęboko implicite, aby zapewnić wymagania dotyczące stabilności.

W odniesieniu do równań różniczkowych transportu (17) najprostszą wydaje się być aproksymacja typu *explicite*:

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\delta t} + u_{i-1/2}^n \frac{C_i^n - C_{i-1}^n}{\delta x} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{G_i^{n+1} - G_i^n}{\delta t} = \frac{\kappa_{i-1/2} C_{i-1}^n - (\kappa_{i-1/2} + \kappa_{i+1/2}) C_i^n + \kappa_{i+1/2} C_{i+1}^n}{(\delta x)^2} \quad (22)$$

gdzie parametr i wyznacza położenie bloku obliczeniowego na siatce numerycznej, parametr n określa poziom czasowy obliczeń, δx jest długością bloku obliczeniowego, a δt jest wielkością kroku czasowego.

Powyższy schemat różnicowy w połączeniu z aproksymacją równania kinetyki (12) typu *explicite*

$$-\frac{G_i^{n+1} - G_i^n}{\delta t} = \lambda \left(1 - \frac{C_i^n}{R} \right) G_i^n \quad (23)$$

pozornie umożliwia wyznaczenie nieznanymi wielkośćmi G_i^{n+1} , C_i^{n+1} w prosty sposób. Koncentracja G_i^{n-1} na nowym poziomie czasowym $n + 1$ w każdym z i -tych boków obliczeniowych mogłaby być wyznaczona z równania (23), a następnie podstawiona do równania (22). Równanie to umożliwiłoby wówczas bezpośrednie wyznaczenie koncentracji C_i^{n-1} w i -tym bloku na nowym poziomie czasowym $n + 1$.

Pomimo prostoty i pozornej oczywistości algorytm taki nie prowadziłyby jednak do poprawnych wyników, gdyż aproksymacja (22), (23) jest numerycznie niestabilna, a kumulujące się błędy spowodowałyby ‘katastrofę obliczeniową’.

Znacznie lepszym sposobem w odniesieniu do równania transportu (17) jest zastosowanie aproksymacji *explicite* dla członów hiperbolicznych i *implicite* dla członów parabolicznych:

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\delta t} + u_{i-1/2}^n \frac{C_i^n - C_{i-1}^n}{\delta x} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{G_i^{n+1} - G_i^n}{\delta t} = \frac{\kappa_{i-1/2} C_{i-1}^{n+1} - (\kappa_{i-1/2} + \kappa_{i+1/2}) C_i^{n+1} + \kappa_{i+1/2} C_{i+1}^{n+1}}{(\delta x)^2} \quad (24)$$

Z punktu widzenia stabilności najlepszym wariantem wydaje się być połączenie aproksymacji (24) dla równania transportu (17) z aproksymacją w pełni *implicite* dla równania kinetyki (12):

$$-\frac{G_i^{n+1} - G_i^n}{\delta t} = \lambda \left(1 - \frac{C_i^{n+1}}{R} \right) G_i^{n+1} \quad (25)$$

Jednakże taka aproksymacja prowadzi do powstania nieliniowego wyrażenia typu $C_i^{n+1} G_i^{n+1}$, które uniemożliwia dalsze stosowanie metod algebry liniowej w rozwiązaniu problemu. Najbardziej efektywnym sposobem rozwiązania tego problemu jest linearyzacja prawej strony wyrażenia (25).

Linearyzacja polegająca na zastąpieniu aproksymacji *implicite* (25) aproksymacją *explicite* (23) wydaje się być niezbyt atrakcyjna ze względu na możliwość pojawienia się niestabilności. Niestety, nie udało się uzyskać ogólnego warunku stabilności dla aproksymacji (24), (23) nawet w sensie lokalnym z powodu trudności matematycznych.

Linearyzacja typu

$$\left(1 - \frac{C_i^{n+1}}{R} \right) G_i^{n+1} \cong \left(1 - \frac{C_i^n}{R} \right) G_i^{n+1} \quad (26)$$

jest również dość ryzykowna, gdyż podobnie jak w przypadku poprzednim nie udało się tutaj uzyskać ogólnego warunku stabilności dla aproksymacji (24), (26).

Nieźłym rozwiązaniem jest natomiast linearyzacja typu semi-implicite

$$\lambda \left(1 - \frac{C_i^{n+1}}{R}\right) G_i^{n+1} \cong \lambda \left(1 - \frac{C_i^n}{R}\right) G_i^{n+1} \quad (27)$$

prowadząca do następującej aproksymacji zmodyfikowanego równania kinetyki:

$$-\frac{G_i^{n+1} - G_i^n}{\delta t} = \lambda \left(1 - \frac{C_i^n}{R}\right) G_i^{n+1} \quad (28)$$

Wyrażając z równania (28) nieznaną wielkość koncentracji G_i^{n+1} przy pomocy wielkości znanych na poziomie czasowym n

$$G_i^{n+1} = \frac{G_i^n}{1 + \lambda \delta t \left(1 - \frac{C_i^n}{R}\right)} \quad (29)$$

i podstawiając to wyrażenie do aproksymacji (24) otrzymuje się:

$$\frac{\kappa_{i-1/2} C_{i-1}^{n+1} - (\kappa_{i-1/2} + \kappa_{i+1/2}) C_i^{n+1} + \kappa_{i+1/2} C_{i+1}^{n+1}}{(\delta x)^2} = \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\delta t} + u_{i-1/2}^n \frac{C_i^n - C_{i-1}^n}{\delta x} - \frac{G_i^n}{\varepsilon \delta t} \left[1 - \frac{1}{1 + \lambda \delta t (1 - C_i^n/R)}\right] \quad (30)$$

Relację powyższą sprowadzić można łatwo do postaci:

$$\{L_i^< C_{i-1}^{n+1} + L_i^* C_i^{n+1} + L_i^> C_{i+1}^{n+1} = Q_i^n\}_{i=1,2,3,\dots} \quad (31)$$

gdzie wielkości $L_i^<$, L_i^* , $L_i^>$, Q_i^n są znane na poziomie czasowym n , a równanie odnosi się do wszystkich węzłów siatki numerycznej $i = 1, 2, 3, \dots$

Układ (31) może być zapisany w postaci jednego równania macierzowego:

$$\mathbf{L}^n \mathbf{C}^{n+1} = \mathbf{Q}^n \quad (32)$$

gdzie \mathbf{C}^{n+1} jest poszukiwanym wektorem nieznanych na poziomie $n + 1$ wielkości koncentracji C_i^{n+1} , \mathbf{Q}^n jest wektorem wyrazów wolnych Q_i^n , a \mathbf{L}^n jest macierzą współczynników znanych na poziomie n . W przypadku jednowymiarowym, gdy macierz współczynników \mathbf{L}^n ma postać trójdiagonalną, równanie macierzowe (32) rozwiązać można szybko stosując metodę faktoryzacyjną opartą na algorytmie Thomasa.

Wielkości koncentracji w ośrodku porowatym na poziomie $n + 1$ w poszczególnych blokach obliczeniowych G_i^{n+1} wyznaczyć można z formuły (29), lepiej jednak skorzystać z następującego wzoru związanego z aproksymacją implicite:

$$G_i^{n+1} = \frac{G_i^n}{1 + \lambda \delta t \left(1 - \frac{C_i^{n+1}}{R}\right)} \quad (33)$$

Poczynając od poziomu zerowego obliczenia powtarzane są na kolejnych poziomach czasowych $n = 1, 2, 3, \dots$, przy czym na każdym z poziomów rozwiązywane jest równanie macierzowe (32), a wielkości koncentracji w ośrodku porowatym w poszczególnych blokach obliczeniowych G_i^{n+1} obliczane są ze wzoru (33).

Omawiana aproksymacja semi-implicite (27) stanowi przybliżenie aproksymacji implicite (25) z dokładnością rzędu $O(\delta t)$, przy czym $O(\dots)$ jest tzw. dużym symbolem Landaua. Wielkość $f(\zeta)$ jest rzędu $O(\zeta)$ jeśli granica stosunku tej wielkości do jej argumentu jest stała, tj.:

$$f(\zeta) = O(\zeta) \Leftrightarrow \lim_{\zeta \rightarrow 0} \frac{f(\zeta)}{\zeta} = \text{const.} \quad (34)$$

W celu uzyskania linearyzacji aproksymacji implicite (25) o większej dokładności niż $O(\delta t)$ proponuje się następujące przybliżenie:

$$C_i^{n+1} G_i^{n+1} \cong C_i^{n+1} G_i^n + C_i^n G_i^{n+1} - C_i^n G_i^n \quad (35)$$

Podstawienie reprezentacji (35) do aproksymacji (25) daje:

$$-\frac{G_i^{n+1} - G_i^n}{\delta x} = \lambda \left[G_i^{n+1} - \frac{1}{R} (C_i^{n+1} G_i^n + C_i^n G_i^{n+1} - C_i^n G_i^n) \right] \quad (36)$$

Dokładność przybliżenia (35) oszacować można w następujący sposób: Rozważmy rozwinięcia Taylora dla wielkości C_i^{n+1} oraz G_i^{n+1} :

$$C^{n+1} = C^n + \frac{\delta t}{1!} C^{(n)} + \frac{\delta t^2}{2!} C^{(n)} + O(\delta t^3) = C^n + C^{(n)} \delta t + O(\delta t^2) \quad (37)$$

$$G^{n+1} = G^n + \frac{\delta t}{1!} G^{(n)} + \frac{\delta t^2}{2!} G^{(n)} + O(\delta t^3) = G^n + G^{(n)} \delta t + O(\delta t^2) \quad (38)$$

Iloczyn rozwinięć C_i^{n+1} oraz G_i^{n+1} będzie:

$$C^{n+1} G^{n+1} = [C^n + C^{(n)} \delta t + O(\delta t^2)][G^n + G^{(n)} \delta t + O(\delta t^2)] \quad (39)$$

$$C^{n+1} G^{n+1} = C^n G^n + C^n G^{(n)} \delta t + C^{(n)} G^n \delta t + O(\delta t^2) \quad (40)$$

Równocześnie mamy:

$$C^n G^{n+1} = C^n G^n + C^n G^{(n)} \delta t + O(\delta t^2) \quad (41)$$

$$C^{n+1} G^n = C^n G^n + C^{(n)} G^n \delta t + O(\delta t^2) \quad (42)$$

Porównując wyrażenia (40), (41), (42) otrzymujemy:

$$C^{n+1} G^{n+1} = C^{n+1} G^n + C^n G^{n+1} - C^n G^n + O(\delta t^2) \quad (43)$$

Linearyzacja (36) aproksymacji w pełni implicite (25) realizowana jest z dokładnością większą niż w przypadku linearyzacji (27), gdyż błąd linearyzacji jest rzędu $O(\delta t^2)$.

Ponieważ wyrażenie (36) nie zawiera członów nieliniowych, algorytm postępowania oparty na linearyzacji quasi-implicite (36) jest bardzo podobny do omówionego uprzednio algorytmu postępowania dla linearyzacji semi-implicite (28). Zagadnienie, podobnie jak w przypadku omówionym uprzednio sprowadza się do rozwiązywania równania macierzowego (32) na kolejnych czasowych poziomach obliczeń.

Na podstawie skomplikowanych rozważań, których idee przedstawiono we wstępie do niniejszego rozdziału można wykazać, że aproksymacje różnicowe quasi-implicite (24), (28) oraz semi-implicite (24), (36) są stabilne lokalnie, jeśli spełniony jest warunek Couranta-Hilberta:

$$\delta t \leq \frac{\delta x}{u_{i+1/2}} \quad (44)$$

Należy się spodziewać, że stabilność aproksymacji quasi-implicite (36) powinna być nieco większa niż aproksymacji semi-implicite (28). Różnicy tej nie udało się uchwycić, gdyż badanie stabilności miało jedynie charakter lokalny.

Chociaż nie udowodniono dotąd, że stabilność lokalna aproksymacji różnicowych pociąga za sobą stabilność globalną, liczne eksperymenty obliczeniowe wykazały, że, poza nielicznymi wyjątkami, procedury

stabilnie lokalne są również stabilne globalnie. Dlatego też przedstawione tutaj metody różnicowe oparte na aproksymacjach semi-implicite oraz quasi-implicite stanowią efektywne metody symulacyjne dla zagadnienia roztwarzania substancji aktywnych rozproszonych w ośrodku porowatym w warunkach równoczesnej adwekcji, dyfuzji molekularnej i dyspersji hydrodynamicznej.

Podziękowanie

Publikacja niniejsza została sporządzona w 2006 roku w ramach realizacji pracy statutowej Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, nr T01/Z2/P1.

Literatura

- BACHMAT Y., BEAR J., (1964): *The General Equations of Hydrodynamic Dispersion*, Journal of Geophysical Research, **69**, (No. 12), 2561.
- BANACH S., (1932): *Theorie des operations lineaires*, Warszawa.
- BASIŃSKI A., (1968): *Kinetyka chemiczna*, (w:) Monografia: *Chemia Fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- 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.
- COLLAZ L., (1955a): *Numerische Behandlung von Differentialgleichungen*, Springer, Berlin–Goettingen–Heidelberg.
- COLLAZ L., (1955b): *Numerische und Graphische Methoden*, (w:) Handbuch der Physik, herausgegeben von S. FLUEGGE, Bd. II, Mathematische Methoden II, Springer, Berlin–Goettingen–Heidelberg.
- COLLINS R.E., (1961): *The Flow of Fluids through Porous Materials*, Van Nostrand, New York.
- JOHN F., (1952): Communications of Pure and Applied Mathematics, **5**, 155.
- JOHN F., (1953): Communications of Pure and Applied Mathematics, **8**, 591.
- LAVENSPIEL O., (1972): *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York.
- LAX P.D., (1953): Seminar held at Courant Institute of Mathematical Sciences.
- LAX P.D., RICHTMYER R.D., (1956): Communications of Pure and Applied Mathematics, **9**, 267.
- LUSTERNIK L.A., SOBOLEW I., (1959): *Elementy Analizy Funkcjonalnej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- MAURIN K., (1959): *Metody przestrzeni Hilberta*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- O'BRIEN, G.G., HYMAN M.A., KAPLAN S., (1950): Journal of Mathematical Physics, **29**, 233.
- RICHTMYER R.D., MORTON K.W., (1967): *Difference Methods for Initial Value Problems*, Interscience, New York–London–Sydney.
- 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 Górotworu 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 Górotworu, 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): *Modelowanie matematyczne roztwarzania substancji aktywnych zawartych w podziemnym składowisku odpadów z uwzględnieniem dyfuzji i kinetyki reakcji chemicznych*, Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, **7**, 283.
- SŁAWOMIRSKI M.R., (2005e): *Kinetyka homogenicznego i heterogenicznego roztwarzania substancji aktywnych*, Przegląd Naukowo-Dydaktyczny Prywatnej Wyższej Szkoły Ochrony Środowiska, **9**, 81.
- SŁAWOMIRSKI M.R., (2005f): *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 Matematico, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 10-21 January 2005.
- SMITH M.J., (1956): *Chemical Reaction Kinetics*, McGraw-Hill, New York.
- 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.

Numerical Simulation of Dissolution of Active Substances Accompanying the Flow of Fluids through Porous Media

Abstract

In the paper the author considered the problem of dissolution of active substances dispersed as small grains located in the skeleton of a porous material. It has been assumed that the fluid flowing through a porous medium dissolves substances embedded in the skeleton, and transfers them with advection velocity u different from the superficial flow velocity v . The dissolution process is regarded to be accompanied by advection, dispersion, micro-scale diffusion (diffusion in the vicinity of dissolving grain), and macro-scale diffusion. The dissolution process is regarded as the chemical reaction realised according to one of three alternative models: progressive conversion model, unreacted core model, and shrinking core model. The dissolution models have been completed with the Fick-law based hypothesis concerning the diffusion-type transfer of the dissolved substance through the grain boundary layer. The hypothesis involves the influence of the solubility ratio R on the kinetics of dissolution process. The dissolution process accompanied by advection, diffusion and dispersion have been described by means of the system of partial differential equations. Two principal parameters involved in the differential equations, the concentration of the active substance in a porous medium G , and the concentration of the active substance in the flowing fluid C are regarded as continuous functions of position x and time t . Taking into account the non-linearity of equations the finite difference technique has been applied. An attempt to apply implicit-type approximation to avoid instability problems has been undertaken. The author applied the linearization of non-linear terms based on truncation of second order terms with respect to time step. Two efficient computational algorithms, the semi-implicit algorithm, and the quasi-implicit algorithm imply to solve the matrix equation for successive computational time levels. In the matrix equation the components of the unknown vector represent the magnitudes of concentrations of the active substance for i -th computational blocks at the new $n + 1$ computational time level.

Keywords: dissolution, chemical reaction kinetics, numerical simulation, finite difference methods

Recenzent: Prof. dr hab. inż. *Stanisław Gumuła*, AGH