

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ АТОМНОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



КУЦЕПАЛОВ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И РЕАБИЛИТАЦИИ СИЛЬНО
КОНТРАСТНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД**

Специальность 01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

г. Москва
2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте проблем безопасного развития атомной энергетики
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Матвеев Леонид Владимирович.

Официальные оппоненты: Борман Владимир Дмитриевич, доктор физико-
математических наук, профессор, НИЯУ МИФИ,
заведующий кафедрой.

Семенов Сергей Геннадьевич доктор технических
наук, начальника Управления «Реабилитация»
Курчатовского комплекса реабилитации и
нераспространения НИЦ «Курчатовский институт».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт геологии рудных
месторождений, петрографии, минералогии и
геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН),
г. Москва.

Защита состоится 1 июля 2021 года в 10:00 на заседании диссертационного
совета Д 002.070.01 при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте проблем безопасного развития атомной
энергетики Российской академии наук по адресу: 115191, г. Москва, ул. Б.
Тульская, д. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института проблем
безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук
<http://www.ibrae.ac.ru/contents/232/>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н.



В.Е. Калантаров

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Загрязнение окружающей среды является серьезной проблемой, приобретающей с каждым годом все большую актуальность. Вопросы экологии возникают практически во всех сферах человеческой деятельности, но особую роль они играют при решении проблемы безопасного развития атомной энергетики. Последнее связано с тем, что в процессе функционирования данной отрасли накоплено большое количество радиоактивных отходов, которые должны быть надежно изолированы от биосферы на временах, существенно превышающих периоды полураспада входящих в них радионуклидов. Здесь возникают две задачи: первая – это надо предотвратить загрязнение окружающей среды, и вторая – необходимо провести реабилитацию уже имеющихся загрязненных территорий.

Если говорить о процессах, приводящих к распространению загрязнений, а именно процессах миграции радионуклидов в сильно неоднородных геологических средах, то здесь принципиальным является то, что необходимо описывать процессы на очень больших временах (периоды полураспада могут достигать тысячи и более лет). Поэтому особую роль приобретают методы математического моделирования переноса в сильно неоднородных геологических средах. То же касается и описания процессов очистки, где площади загрязненных территорий могут быть масштаба нескольких и более квадратных километров, при сравнительно медленных скоростях процессов переноса в геологических формациях характерные времена очистки могут быть также очень велики.

Хотя математическому моделированию процессов переноса посвящено очень большое число работ, тем не менее, остаётся масса нерешенных задач. К таким задачам относится и задача влияния слабопроницаемого барьера окружающего источник радионуклидов на характер переноса радионуклидов во внешней геологической среде, в частности на его замедление. С другой стороны необходимо дальнейшее исследование процессов, способных привести к ускорению переноса во внешней среде, например, за счет адсорбции на коллоидах. При рассмотрении процессов реабилитации в последнее время большое внимание уделяется развитию такого метода очистки загрязненной территории, как вымывание примеси из грунта путем прокачки флюида с дальнейшим извлечением данного флюида и обработкой его на поверхности земли. И здесь до конца остаются невыясненными вопросы описания динамики вымывания, особенно в средах с дупористой структурой. Также представляет интерес разработка методов, способных повысить эффективность процесса

вымывания. Поскольку очистка загрязненных территорий методом прокачки воды может оказаться экономически не очень эффективной, в ряде случаев рассматривается вариант предотвращения дальнейшего распространения загрязнения путем установки по ходу течения грунтовых вод Проницаемых Химически-Активных Барьеров, при прохождении которых грунтовые воды будут очищаться. И здесь существует ряд вопросов, нуждающихся в решении.

Перечисленные выше вопросы являются темой диссертации, что и определяет ее актуальность.

Цель диссертационной работы

Целью работы является теоретическое исследование процессов, приводящих к ускорению либо замедлению распространения загрязнений в сильно неоднородных геологических средах, в том числе, определяющих эффективность реабилитации загрязненных территорий.

Задачами работы являются:

1. Исследование влияния диффузионного барьера со случайными проколами на процессы распространения загрязнений в статистически однородных двупористых средах.
2. Исследование влияния двупористой структуры геологической среды на динамику вымывания загрязнений.
3. Исследование влияния наличия во флюиде коллоидов, способных адсорбировать примесь, на эффективность вымывания загрязнений из геологической среды.
4. Анализ ограничений и оптимизация свойств проницаемого сорбирующего барьера для очистки грунтовых вод, в том числе с учетом особенностей его микроструктуры.

Научная новизна работы

Автором впервые:

1. Проанализированы особенности процесса переноса примеси в статистически-однородной двупористой среде, обусловленные наличием случайно-неоднородного диффузионного барьера.
2. Рассмотрена кинетика процесса очистки загрязненной геологической среды путем вымывания загрязнений в случае, когда среда обладает двупористой структурой.
3. Исследован способ увеличения скорости очистки загрязненной области путем вымывания загрязнений за счет добавления в прокачиваемый

флюид коллоидных частиц, способных адсорбировать примесь.

4. Проанализированы структурные факторы, определяющие эффективность действия проницаемого сорбирующего барьера, и рассмотрен возможный способ повышения эффективности за счет наполнения барьера веществом с двупористой структурой.

Научная и практическая значимость

Результаты исследования носят общезначимый характер и могут быть использованы для решения широкого перечня задач о переносе загрязнений в сильно контрастных геологических средах. Разработанные модели дают возможность проведения улучшенных оценок переноса радионуклидов и других загрязнений в геологических средах, в том числе при наличии коллоидных частиц, и могут служить основой для создания численных кодов, предназначенных для обоснования надежности подземных захоронений РАО. Моделирование процессов очистки окружающей среды позволяет оценить эффективность реабилитирующих мероприятий и подобрать параметры сорбирующих барьеров для повышения эффективности процесса очистки.

Положения, выносимые на защиту

1. На временах, много меньших характерного времени диффузии примеси через слабопроницаемый диффузионный барьер, окружающий источник загрязнения, происходит значительное замедление режимов переноса примеси во внешней среде, так что перенос описывается теми же закономерностями, что и в безбарьерной задаче, но с заменой реального времени на эффективное. Также, границы интервалов, определяющих режимы переноса, смещаются в сторону больших значений.
2. При вымывании загрязнений из геологической среды, обладающей двупористой структурой, на временах, превышающих пороговое значение, размер очищенной от примеси области растет со временем по линейному закону. Сама область состоит из двух подобластей: подобласти полной очистки, внутри которой содержание примеси экспоненциально мало, и переходной подобласти, внутри которой концентрация падает от первоначальной величины до экспоненциально малых значений. Размер этой области растет пропорционально корню из времени.
3. Наличие коллоидов в прокачиваемом флюиде может существенно ускорить процесс очистки, а именно, возрастает скорость роста полностью очищенной области, а переходная область сужается. Коэффициент, определяющий возрастание скорости роста очищенной области, равен

отношению концентрации примеси адсорбированной на коллоидах к концентрации примеси в растворе.

4. Для случая однородного плоского сорбирующего барьера показано, что требование к величине проницаемости барьера приводит к ограничению удельной сорбционной поверхности вещества барьера и, следовательно, к ограничению на минимальную толщину барьера. Однако, использование барьера с двупористой структурой позволяет сильно смягчить данные ограничения.

Достоверность результатов

Достоверность результатов базируется на применении современных методов теоретической и математической физики и согласии результатов диссертации с экспериментальными данными. Результаты диссертации неоднократно докладывались на семинарах Теоретической лаборатории ИБРАЭ и на международных конференциях.

Личный вклад автора

Автором лично:

1. Получены режимы переноса примеси в статистически однородных двупористых средах для случая, когда источник примеси отделен от основной среды случайно неоднородным диффузионным барьером.
2. Построена модель выщелачивания примеси в статистически однородной двупористой среде.
3. Установлено ускорение процесса выщелачивания примеси введением во флюид коллоидов, способных адсорбировать примесь.
4. Установлено, что на малых временах при распространении загрязнений в статистически однородной двупористой среде появляются предвестники, обусловленные существованием проколов в диффузионном барьере.
5. Определены ограничения для параметров сорбирующего барьера. Выполнена оценка эффективности сорбирующего барьера на больших временах.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на ежегодных научных конференциях для молодых ученых ИБРАЭ РАН (Москва, 2014, 2016, 2018), 62-ой Международной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2019), International Conference on Statistical Physics 7-11 July 2014, Rhodes-Greece, Семинарах

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 3 печатные работы в ведущих реферируемых иностранных и отечественных журналах из списка, рекомендованного ВАК Минобрнауки России.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников из 86 библиографических ссылок, содержит 19 иллюстрации. Общий объем диссертации составляет 103 страницы.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, изложены основные цели и задачи исследования. Приведен краткий обзор работ по теме исследования.

В главе 1 исследуется влияние слабопроницаемого барьера на перенос загрязнений в статистически однородной двупористой среде (см. Рис. 1).

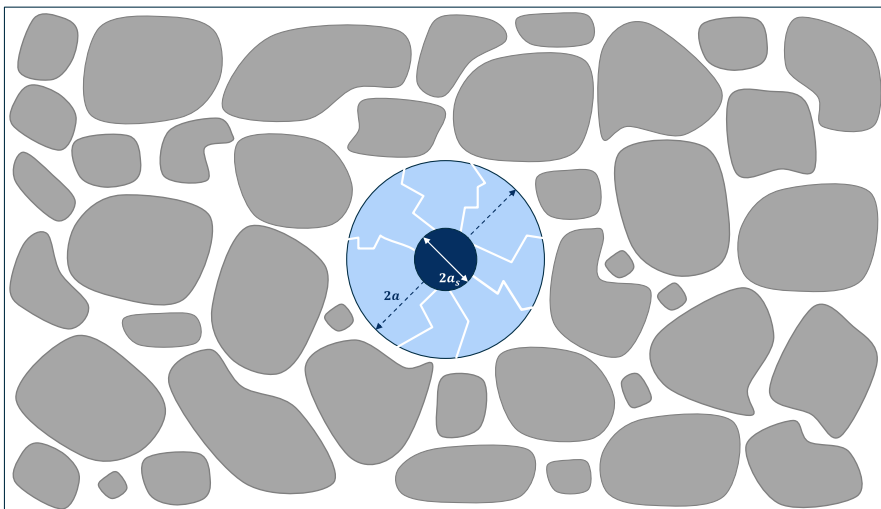


Рис. 1 Диффузионный барьер, защищающий источник загрязнений от выхода в двупористую среду.

В разделе 1.1 описаны особенности переноса примеси в резко контрастных средах, проанализирована степень изученности проблематики.

В разделе 1.2 сформулирована постановка задачи и приведен вывод основных соотношений. Полагается, что изначально сосредоточенная вблизи начала координат примесь окружена слабопроницаемым барьером сферической формы с внешним a и внутренним a_s радиусами, так что $a \gg a_s$. Барьер имеет очень малую, но конечную проницаемость, которая обусловлена либо диффузией через матрицу барьера с очень низким коэффициентом d_m , либо диффузией по очень редким проколам, но с коэффициентом диффузии $d_p \gg d_m$. В итоге, частицы примеси, постепенно выходящие за пределы барьера, формируют зависящий от времени источник во внешней среде $Q(t)$.

В разделе 1.3 получено выражение для эффективной мощности источника примеси. Перенос примеси во *внешней* двупористой среде обусловлен адвекцией по хорошо проницаемой сетке каналов, и также имеет место обмен примесью между каналами и окружающим их пористыми блоками. Так как блоки имеют слабую проницаемость, адвекцией в них пренебрегается. Рассматриваются времена, когда облако примеси во внешней среде существенно превышает размер a , так что мы можем рассматривать источник $Q(t)$ точечным, и, учитывая линейность задачи, для концентрации примеси в каналах имеем

$$c(\mathbf{r}, t) = \int_0^t dt' Q(t-t') G(\mathbf{r}, t'), \quad (1)$$

где $G(\mathbf{r}, t)$ есть решение задачи переноса во внешней среде с мгновенным точечным источником:

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{v}G - D\nabla G) = -q + \delta(\mathbf{r})\delta(t). \quad (2)$$

Здесь q определяется обменом примесью между каналами и блоками, вид которой конкретизирован в следующем разделе. Учитывая два механизма проникновения примеси через барьер, источник разбивается на две части: за счет диффузии через матрицу барьера $Q_m(t)$, и определяемую проколами $Q_p(t)$. Вклад матрицы определяется выражениями

$$Q_m \cong 4N_0 \sqrt{\frac{t_m^3}{\pi t^5}} e^{-\frac{t_m}{t}}, \quad t \ll t_m, \quad (3)$$

$$Q_m \cong N_0 \frac{\pi^2}{2t_m} e^{-\frac{\pi^2 t}{4 t_m}}, \quad t \gg t_m.$$

где $t_m = \frac{a^2}{d}$ - характерное время диффузии примеси через барьер. Вклад

проколов на малых временах $t \ll t_p$, где $t_p = s_0/4d$, s_0 - диаметр прокола, можно представить в общем виде

$$Q_p(t) \propto \exp(-F(t)), \quad (4)$$

где $F(t)$ определяется функцией распределения проколов по размерам и соотношением между размерами оптимальных проколов и площадью барьера. На временах $t \gg t_p$ источник $Q_p(t)$ выходит на насыщение, а затем начинает постепенно убывать.

В разделе 1.4 представлена модель статистически однородной двупористой среды и описаны режимы переноса примеси в задаче с начальным условием в отсутствие барьера. Режимы переноса описаны зависимостями от времени следующих величин: полным числом частиц в каналах $\tilde{N}(t)$, средним смещением частиц $\langle r \rangle$ и продольной (вдоль средней скорости) σ_{\parallel}^2 и поперечной σ_{\perp}^2 дисперсией частиц. Важными параметрами, определяющими поведение примеси, являются характерные времена t_v , t_a , t_b . В интервале $t \ll t_a$ реализуется обычный режим адвекции-диффузии, когда

$$\langle r \rangle \approx vt, \quad \sigma_{\parallel}^2 \sim \sigma_{\perp}^2 \sim Dt, \quad N(t) \approx \text{const}. \quad (5)$$

В интервале $t_a \ll t \ll t_b$ реализуется режим квазидиффузии, когда

$$\langle \tilde{r}_{\parallel} \rangle \cong \sqrt{D_v t}, \quad \tilde{\sigma}_{\parallel}^2 \cong D_v t, \quad \text{где } D_v = v^2 t_a, \quad \tilde{\sigma}_{\perp}^2 \cong D \sqrt{t_a t}, \quad \tilde{N} \cong \sqrt{\frac{t_a}{\pi t}}, \quad (6)$$

а при $t \gg t_b$ - режим замедленной адвекции диффузии, при котором

$$\tilde{N} \cong \sqrt{\frac{t_a}{t_b}}, \quad \langle \tilde{r}_{\parallel} \rangle \cong v \sqrt{\frac{t_a}{t_b} t}, \quad \tilde{\sigma}_{\perp}^2 \cong \tilde{\sigma}_{\parallel}^2 \cong 2D \sqrt{\frac{t_a}{t_b} t}. \quad (7)$$

В разделе 1.5 рассмотрены режимы переноса в основной области локализации примеси в задаче с барьером. На больших временах $t \gg t_m$, поведение примеси описывается замедленной адвекцией-диффузией, как и в безбарьерной задаче. То есть действием барьера на этих временах можно пренебречь. На временах $t \ll t_m$ перенос формально описывается теми же закономерностями, что и в безразмерном случае, (5)-(7), но с заменой в формулах обычного времени t на эффективное

$$t_{eff}(t) = \frac{t^2}{t_m}, \quad (8)$$

причем $t_{eff}(t) \ll t$, так что действие барьера приводит к существенному замедлению переноса в окружающей среде. Границы интервалов, при которых происходит смена режимов смещаются в сторону больших времен: $t_a \rightarrow \sqrt{t_a t_m}$, $t_b \rightarrow \sqrt{t_b t_m}$. Наличие проколов приводит также к появлению предвестников на малых временах.

В разделе 1.6 рассмотрено поведение примеси в задаче с барьером на асимптотически далеких расстояниях. Показано, что из-за действия проколов возникают дополнительные ступени на сверхдалеких расстояниях, либо очень малых временах.

В разделе 1.7 сформулированы ключевые результаты.

В главе 2 исследуются процессы реабилитации загрязненных территорий путем вымывания загрязнений из двупористых сред.

В разделе 2.1 кратко рассмотрены различные способы реабилитации загрязненных территорий. Описаны основные способы очистки загрязненных территорий, которые можно разделить на физические, биологические и химические.

В разделе 2.2 описана постановка задачи вымывания загрязнений из среды, обладающей двупористой структурой (см. Рис. 2). Полагалось, что изначально примесь занимает некоторую область, причем концентрация примеси в растворе, заполняющим пустоты в геологической среде, одинакова и для хорошо проницаемой системы каналов (в дальнейшем обозначаемой как система трещин) и для пористой матрицы, занимающей остальное пространство. Процесс вымывания организован таким образом, что слева расположен ряд нагнетающих, а справа – ряд откачивающих скважин. Чистый флюид, поступая в загрязненную область из нагнетающих скважин, вытесняет растворенную примесь, находящуюся в трещинах. Проницаемость матрицы

мала, поэтому выход примеси из нее обусловлен молекулярной диффузией из объема матрицы в трещины и последующим вытеснением по трещинам. Рассматривается одномерная задача, а именно решается задача для концентрации, проинтегрированной в плоскости, перпендикулярной средней скорости флюида V . Целью является описание распределения концентрации примеси, остающейся в среде в зависимости от времени. Уравнение для усредненной по пространству концентрации примеси в трещинах имело вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = Q, \quad (9)$$

где пренебрегалось дисперсией примеси, а Q в правой части обусловлено выходом примеси из матричных блоков. На левой границе полагалось

$$c(t, x = 0) = 0, \quad (10)$$

и начальное условие имело вид

$$c(t = 0, 0 < x < L) = c_0 \quad (11)$$

где L - размер загрязненной области в направлении скорости, а c_0 - начальная концентрация примеси. Выражение для Q и для концентрации примеси в блоках рассчитывались для сферической формы блоков.

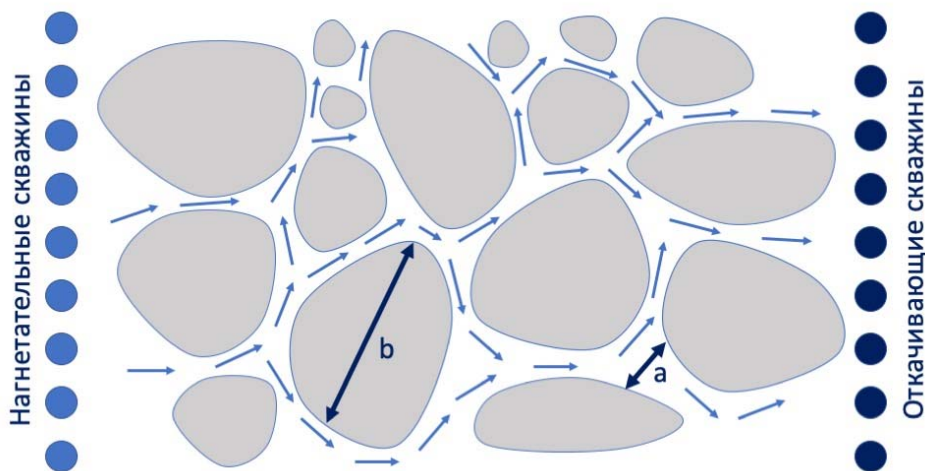


Рис. 2 Схематическое изображение процесса вымывания загрязнений из пористой среды

В разделе 2.3 изложены результаты, описывающие динамику вымывания примеси из трещин и пористых блоков. Эффективность очистки рассматриваемой области определяется динамикой изменения концентрации примеси в блоках.

Важными параметрами, описывающими поведение примеси являлись, как и в модели двупористой среды главы 1, характерные времена $t_b \approx \frac{b^2}{d}$ и

$t_a = \frac{t_b}{\alpha^2}$, где b - характерный размер матричных блоков, d - коэффициент молекулярной диффузии примеси в растворе, $\alpha = \varphi_b / \varphi_{fr}$, φ_b - пористость в блоках, φ_{fr} - трещиноватость среды. Так как $\alpha \gg 1$, имеем $t_a \ll t_b$.

Процесс вымывания примесей удобно описывать с помощью величины x_f , определяющей положение «фронта», при котором концентрация примеси в каналах равно половине исходной концентрации C_0 . Поведение x_f качественно различается для двух временных интервалов.

I. В интервале $t_a \ll t \ll t_b$ для положения фронта выщелачивания имеем $x_{f1} \approx \sqrt{D_V t}$,

где

$$D_V = V^2 t_a. \quad (13)$$

При этом концентрация в блоках описывается выражениями

$$N(t, x) \approx \begin{cases} n_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi t b}} \sqrt{t - \frac{x}{V}} \right), & x \ll \sqrt{D_V t} \\ n_0 \left(1 - \frac{8}{9} \sqrt{\frac{t}{t_b}} \left(\frac{x_{f2}}{x} \right)^3 \exp \left(-\frac{9x^2}{4x_{f2}^2} \right) \right), & \sqrt{D_V t} \ll x \ll Vt \end{cases} \quad (14)$$

Откуда следует, что (в силу $t \ll t_b$) за фронтом из пористых блоков вымывается лишь незначительная часть примеси.

II. В интервале $t \gg t_b$ фронт движется с постоянной скоростью V_1 , где

$$V_1 \approx \frac{V}{\alpha + 1} \quad (15)$$

Причем позади фронта концентрация плавно убывает до экспоненциально малых величин на расстояниях порядка

$$\Delta x \approx \sqrt{4\pi\gamma_1 V_1^2 t_b t} \quad (16)$$

где $\gamma_1 = \frac{3}{5} \frac{\alpha}{\alpha + 1}$. Учитывая, что на этих временах между примесью в каналах и в матрице устанавливается равновесие, это же справедливо и для примеси в матрице.

Таким образом, на временах $t \gg t_b$ появляется область, в которой имеет место практически полная очистка среды (как трещин, так и пористой матрицы) от примеси – ее концентрация в этой области экспоненциально мала.

В разделе 2.4 сформулированы ключевые результаты.

В главе 3 исследовано влияние коллоидных частиц, способных адсорбировать загрязняющее вещество, на процессы распространения и вымывания загрязнений.

В разделе 3.1 описана модель переноса в двупористых средах, учитывающая наличие коллоидных частиц (см. Рис.3). Структура двупористой среды та же, что и рассмотренная прежде. Если в среде присутствуют коллоидные частицы, то в силу их больших размеров (по сравнению с размерами пор в матрице) они не будут уходить из трещин в блоки, и их перенос будет полностью определяться адвекцией внутри системы хорошо проницаемых каналов. Тогда, если эти коллоиды способны адсорбировать на своей поверхности примесь, то эта примесь также не будет уходить в пористые блоки, тем самым ее перенос будет ускоряться (по сравнению со случаем без коллоидов).

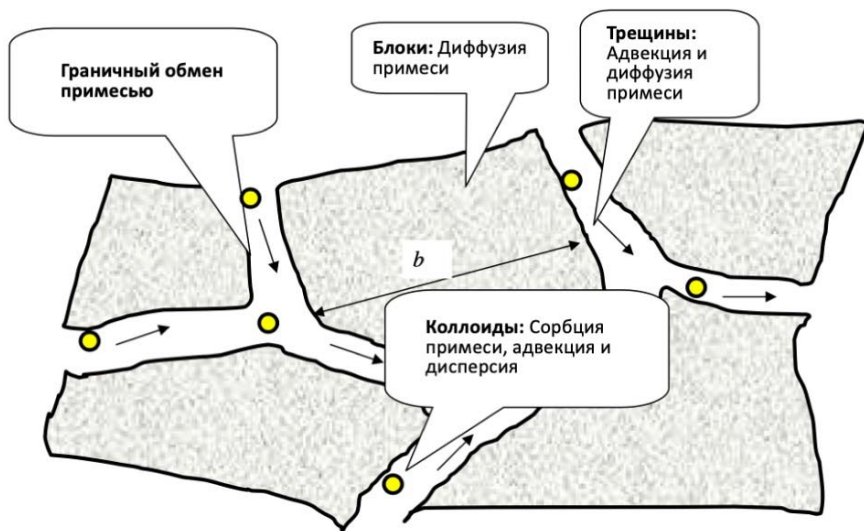


Рис. 3 Схематическое изображение среды с коллоидами и механизмов, определяющих перенос.

В разделе 3.2 описана постановка задачи. Для описания примеси в данном случае вводится две концентрации: c - концентрация примеси в растворе, и n - концентрация примеси, адсорбированной на коллоидах. Решается система уравнений

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} - D_s \nabla c = -Q - \tau^{-1} (c - \sigma n) \quad (17)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + V \frac{\partial n}{\partial x} - D_c \nabla n = \tau^{-1} (c - \sigma n) \quad (18)$$

где τ - время установления равновесия между примесью в растворе и адсорбированной на коллоидах, σ - коэффициент распределения, связывающий эти же концентрации при условии равновесия между ними. В свою очередь, эти величины можно выразить через такие параметры системы, как концентрация и средние размеры коллоидных частиц, сила сродства примеси к поверхности коллоидов.

В разделе 3.3 получены выражения для функции обмена примесью, позволяющие описать взаимодействие коллоидом, раствора и пористых блоков.

В разделе 3.4 выполнен расчет концентрации примеси, а в разделе 3.5 - расчет моментов функции распределения.

Система решается при начальных условиях

$$c(\vec{r}, t = 0) = N_0 \delta(\vec{r}), \quad n(\vec{r}, t = 0) = 0. \quad (19)$$

Здесь, наряду с временами t_a и t_b , появляются новые характерные времена

$$\tau_1 = \frac{\tau^2}{t_a} \text{ и } \tau_2 = \frac{t_b}{\sigma^2}. \quad (20)$$

В разделе 3.6 описаны режимы переноса примеси. Как показывает анализ, влияние коллоидов на динамику системы оказывается существенной, когда емкость коллоидной подсистемы достаточно велика, а именно, $\sigma \ll 1$. В этом случае основное влияние коллоидов сводится к следующему.

Существует сравнительно широкий интервал времени, вплоть до времен τ_2 , когда, несмотря на действие стоков, обусловленных пористыми блоками, практически вся примесь оказывается сосредоточена на коллоидах и переносится в режиме адвекции-диффузии со скоростью V . Заметим, что в силу $\sigma \ll 1$, имеем $\tau_2 \gg t_a$.

На временах бóльших τ_2 становится существенным процесс медленной десорбции примеси с поверхности коллоидов и их уход в матрицу. В итоге в интервале $\tau_2 \ll t \ll t_b$ перенос примеси происходит в режиме квазидиффузии, но в отличии от (6) имеем

$$\langle \tilde{r}_{\parallel} \rangle \cong \sqrt{\tilde{D}_v t}, \quad \tilde{\sigma}_{\parallel}^2 \cong \tilde{D}_v t, \quad \text{где } \tilde{D}_v = v^2 \tau_2, \quad \tilde{\sigma}_{\perp}^2 \cong D \sqrt{\tau_2 t}, \quad \tilde{N} \cong \sqrt{\frac{\tau_2}{\pi t}} \quad (21)$$

то есть перенос ускоряется в σ^{-1} раз.

На временах $t \gg t_b$ устанавливается равновесие между примесью в растворе в трещинах, адсорбированной на коллоидах и в матрице. При этом количество примеси в быстрой подсистеме и скорость ее переноса оказывается в σ^{-1} больше, по сравнению со случаем без коллоидов.

Для того, чтобы выполнялось условие $\sigma \ll 1$ необходимо, чтобы имело место следующее соотношение между параметрами: $\frac{\xi}{\rho^2 \eta} \ll 1$. Здесь ξ есть термодинамический параметр с размерностью обратной длины, характеризующий линейную зависимость концентрации примеси вблизи поверхности коллоидных частиц и адсорбированной на коллоидах примеси. Размеры коллоидов $\rho, \rho \ll \eta^{-1/3}$, а η – концентрация коллоидных частиц в пространстве.

В разделе 3.7 развита модель Главы 2 с учетом добавления в прокачиваемый флюид сорбирующих примесь коллоидов (см. Рис. 4).

Как и в случае распространения примеси, наличие коллоидов, способных адсорбировать примесь, приводит к увеличению процесса, а именно, увеличению скорости роста очищенной области. Данное увеличение может быть весьма существенным. Именно, на временах $t \gg t_b$, когда формируется область, очищенная от примеси, скорость движения фронта очистки описывается уже новой скоростью

$$V_2 = \frac{V}{\alpha \sigma + 1} \quad (22)$$

Таким образом, скорость очистки возрастает в σ^{-1} раз.

Структура области, в которой концентрация убывает до экспоненциально малых величин, описанная в главе 2, остается прежней. При этом рост размера переходной области также описывается корневой

зависимостью от времени, хотя в формуле (16), определяющей скорость роста переходной области нужно сделать замену γ_1 на γ_2 , где

$$\gamma_2 \approx \begin{cases} \frac{3}{5} \frac{\alpha\sigma}{\alpha\sigma+1}, & \sigma t_b > \alpha\tau, \\ \frac{\alpha^2\tau}{2(\alpha\sigma+1)t_b}, & \sigma t_b < \alpha\tau. \end{cases} \quad (23)$$

Таким образом, можно утверждать, что наличие коллоидов в прокачиваемом флюиде может существенно ускорить процесс выщелачивания.

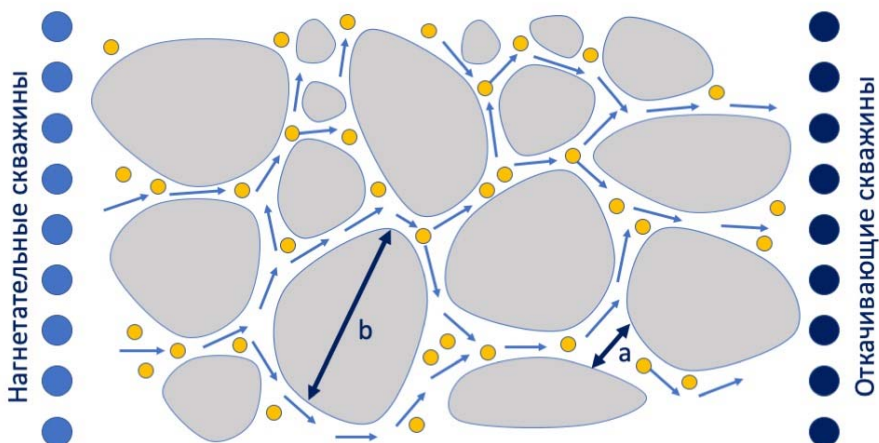


Рис. 4 Реабилитация загрязненной территории при наличии коллоидных частиц

В разделе 3.8 сформулированы ключевые результаты.

Глава 4 посвящена анализу возможности повышения эффективности действия проницаемого сорбирующего барьера (см. Рис. 5)

В разделе 4.1 представлен краткий обзор применения Проницаемых Химически-Активных Барьеров к проблеме реабилитации загрязненных территорий. Приведены примеры конструктивных решений при установке барьера.

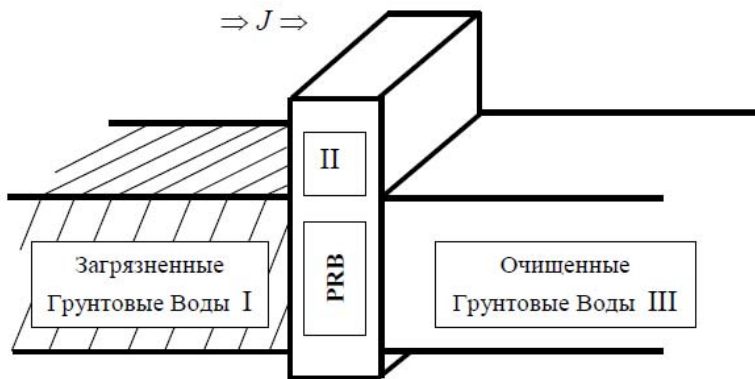


Рис. 5 Плоский однородный барьер

В разделе 4.2 описана постановка задачи очистки грунтовых вод при их фильтрации через проницаемый сорбирующий барьер. В качестве модельной анализировалась задача, когда имеется загрязненная область водоносного слоя протяженностью L , так что в начальный момент концентрация загрязнения в ней приблизительно постоянна, и поток грунтовых вод направлен вдоль оси Ox . На границе области вниз по течению расположен однородный плоский барьер толщиной M . Высота барьера перекрывает высоту водоносного слоя. Ширина барьера несколько больше ширины облака загрязнения.

Перенос загрязнений потоком грунтовых вод исследовался при следующих приближениях. Во-первых, рассматривался процесс в одномерной постановке. Для этого вводилась концентрация, проинтегрированная по поперечным координатам Oy и Oz (в плоскости перпендикулярной направлению потока). Во-вторых, на первом этапе исследования пренебрегалось расплыванием облака загрязнений вследствие молекулярной диффузии и гидродинамической дисперсии, полагая, что основной вклад в перенос дает адвекция. И в-третьих, считалось, что очистка фильтрующейся через барьер жидкости определяется сорбцией загрязняющего вещества на поверхности частиц, из которых состоит материал барьера, или, что то же

самое, на поверхности каналов, по которым грунтовые воды просачиваются через барьер.

Для описания эволюции концентрации примеси в среде и барьере решается система уравнений, описывающая перенос по исходной загрязненной среде (концентрация C), в области барьера (n) и в области за барьером (m):

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u_1 c) &= 0 \\ R \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u_2 n) &= 0 \\ \frac{\partial m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u_3 m) &= 0 \end{aligned} \quad (24)$$

Считается, что с учетом характерных времен задачи, сорбцию в барьере можно описывать в равновесном приближении, и характеризовать ее коэффициентом задержки R . Система дополняется начальным условием (загрязнение содержится только в области от барьера выше по течению), а также условием равенства потоков примеси на границах областей.

$$\begin{aligned} u_1 c &= u_2 n \quad x = L, \\ u_2 n &= u_3 m \quad x = L + M. \end{aligned} \quad (25)$$

В разделе 4.3 определяются параметры барьера. Обычно для создания барьера используются частицы сорбирующего вещества, характеризующиеся определенным размером. Данный размер также определяет характерный диаметр каналов, по которым течет жидкость, и, следовательно, проницаемость барьера. С другой стороны, размер частиц является важной величиной при определении удельной поверхности, на которой происходит адсорбция загрязнений, и, следовательно, коэффициента задержки.

Для эффективного функционирования барьера, чтобы исключить обтекание барьера грунтовыми водами, необходимо, чтобы его установка в среде не приводила к существенному нарушению течения грунтовых вод. В таком случае согласно закону Дарси при заданном градиенте напора $\nabla H \approx const$ следует, что должно выполняться условие на значения проницаемости геологической среды и барьера

$$K_1 \approx K_2 \quad (26)$$

или с учетом формулы для проницаемости, в рамках модели Кармана-Козени получаем связь параметров сред I и II:

$$\frac{d_{s1}^2 \varepsilon_1^3}{(1 - \varepsilon_1)^2} \approx \frac{d_{s2}^2 \varepsilon_2^3}{(1 - \varepsilon_2)^2}, \quad (27)$$

где d_s есть размер слагающих породу частиц, ε - пористость среды, индексы 1 и 2 относятся к исходной среде и барьеру, соответственно, а вязкость жидкости и геометрический фактор для обеих сред считаются постоянными.

Входящий в уравнение для переноса в барьере коэффициент задержки R выражается через коэффициент распределения k_D ($R = 1 + k_D$), связывающий концентрации растворенной и адсорбированной фракций. В свою очередь для k_D справедливо выражение

$$k_D = \frac{\sigma}{\varepsilon} s, \quad (28)$$

где σ - параметр, определяемый теплотой адсорбции, а s удельная площадь адсорбирующей поверхности. Далее рассмотрены два случая.

В первом случае в качестве материала барьера рассматривается простая пористая среда, для которой удельная площадь поверхности и, соответственно, коэффициент распределения имеют вид

$$s = \frac{6}{d_s} (1 - \varepsilon), \quad (29)$$

$$k_D = \frac{6\sigma}{d_s} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}, \quad (30)$$

причем на значения d_s и ε имеются ограничения, определяемые условием (27).

Во втором случае рассмотрено вещество барьера с двупористой структурой, для которого сами гранулы (размер которых d_s определяет проницаемость барьера) являются пористыми, причем размеры внутренних пор существенно меньше d_s . Для такого вещества выражения для величин удельной поверхности и коэффициента задержки принимают вид:

$$\tilde{s} = \frac{6\varphi}{\delta}, \quad (31)$$

$$\tilde{k}_D \approx \frac{6\sigma}{\delta} \frac{\varphi}{\varepsilon}. \quad (32)$$

где на пористость гранул φ и характерный размер пор δ указанного выше ограничения нет.

В разделе 4.4 рассчитано распределение концентрации загрязнений при фильтрации грунтовых вод в среде с барьером. Изменение профиля концентрации во времени схематически показано на Рис. 6. Из решения следует, что вся примесь перемещается в область барьера за время $t_1 = \frac{L}{u_1}$, а через время $t_2 = \frac{M}{\tilde{u}_2}$, где $\tilde{u}_2 = \frac{u_2}{R}$, примесь начинает выходить за пределы барьера.

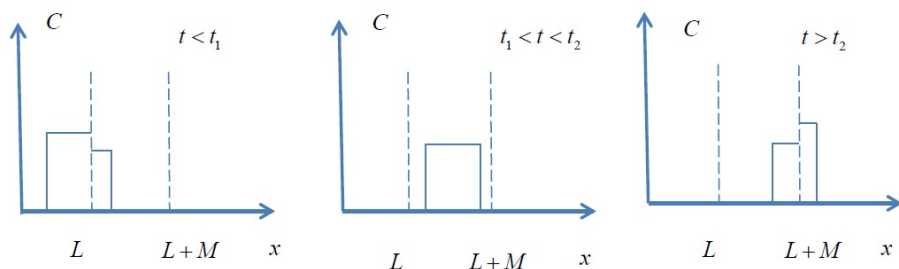


Рис. 6 Концентрация примеси

Отсюда следуют два вывода. Первый, состоит в том, что для того, чтобы исключить обратное выщелачивание загрязнения из барьера в окружающую среду, на временах $t > t_2$ следует либо удалить барьер с адсорбированной примесью, либо прекратить в него доступ грунтовых вод, например, поставив (в момент времени $t \approx t_2$) перед барьером (выше по течению) дополнительный непроницаемый барьер. Следует отметить, что в ряде случаев после извлечения вещества барьера возможна его очистка и повторное использование, как, например, для гранулированного активированного угля.

Второй вывод состоит в том, что для оптимизации расхода вещества барьера его толщина должна быть такова, чтобы $t_2 \approx t_1$. В этом случае вся загрязняющая грунтовые воды примесь сосредоточится в барьере, и после проведения мероприятий пункта 1 загрязнения не будут попадать в окружающую среду.

Таким образом, наиболее эффективно вещество барьера будет использоваться при соблюдении условия $t_2 \approx t_1$, что для барьера с простой пористой структурой вещества с учетом равенства потока и выражения для коэффициента задержки приводит к соотношению для оптимального размера барьера

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{opt1} \approx \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{2\tau}{3\sigma} \sqrt{\frac{2K_1\nu}{\varepsilon_2 g}}, \quad (33)$$

причем, по крайней мере, должно выполняться очевидное дополнительное условие

$$\varepsilon_2 < 1. \quad (34)$$

Данная формула учитывает, что с одной стороны, для наибольшей эффективности барьера, площадь сорбирующей поверхности материала барьера должна быть максимальна, что требует, чтобы размеры пор были минимальны. Но с другой стороны, эти размеры не могут быть меньше определенной величины, чтобы обеспечить необходимое значение проницаемости.

Для случая, если среда барьера обладает двупористой структурой, получаем для оптимальной толщины барьера выражение

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{opt2} \approx \frac{\delta}{6\sigma} \frac{\varepsilon_1}{\varphi}, \quad (35)$$

где φ и δ уже никак не связаны с параметрами области I.

В разделе 4.5 проведены оценки того, к каким практическим результатам могут привести полученные модельные закономерности. Наряду с оценками из первопринципов, были использованы результаты работ, в которых адсорбционные и микроструктурные свойства измерялись экспериментально. На основе результатов экспериментов были получены оценки параметров модели, и рассчитаны соответствующие им минимальные толщины барьера, необходимые для адсорбции загрязнения с территории заданного размера, то

есть величина $\left(\frac{M}{L}\right)_{min}$. Так, при использовании в качестве материала барьера

смеси песка и грязи от водоочистных станций (которую предлагают применять для очистки грунтовых вод от ионов свинца) при проницаемости водоносного

слоя $K_1 \approx 1$ см/сек для оптимальной толщины барьера было получено

$$\left(\frac{M}{L}\right)_{\min 1} \approx 5 \cdot 10^{-4}.$$

С другой стороны, теоретические оценки для барьера с двупористой структурой показывают, что данная величина может быть уменьшена более чем на два порядка.

В конце раздела проведены оценки влияния диффузионного расплывания облака загрязнений на выводы модели.

В разделе 4.6 сформулированы ключевые результаты Главы 4.

В **Заключении** представлены основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Описаны режимы переноса примеси в статистически однородных двупористых средах для случая, когда источник примеси отделен от среды переноса случайно неоднородным барьером с очень низкой проницаемостью. Показано, что на временах меньших, чем диффузионное время преодоления примесью барьера, перенос в окружающей среде существенно подавлен, и описывается режимами аналогичными безбарьерному случаю, но с введением эффективного времени. При этом длительность реализации каждого из режимов существенно увеличивается. На временах, больших характерного диффузионного времени преодоления барьера, роль барьера сводится к модификации поведения примеси на асимптотически далеких расстояниях.
2. Построена модель очистки территории методом выщелачивания загрязнения за счет прокачки флюида через загрязненную область для случая, когда обрабатываемая среда имеет двупористую структуру. Показано, что на малых временах имеет место только частичная очистка среды. Начиная с некоторого времени очищаемую область можно разбить на две подобласти, одна из которых является полностью очищенной (с экспоненциальной степенью), а вторая – переходная, в которой происходит постепенное уменьшение степени загрязнения от первоначального уровня до очищенного состояния. Размер первой области растет линейно со временем, тогда как второй – по корневому от времени закону.
3. Продемонстрировано, что добавление в прокачиваемый флюид

коллоидных частиц способных адсорбировать загрязнения приводит к значительному повышению эффективности процесса очистки: скорость роста очищенной области возрастает, а толщина переходной области уменьшается по сравнению со случаем отсутствия сорбирующих коллоидов.

4. При использовании Проницаемых Химически-Активных барьеров показано, что требование необходимого уровня проницаемости барьера приводит к ограничению его сорбционной емкости, и, как следствие, уменьшению эффективности его применения. Этого, однако, можно избежать, если в качестве материала барьера использовать вещество с двупористой структурой. Также при использовании барьера необходимо учитывать, что на временах больше некоторого характерного времени необходимо прекратить контакт барьера грунтовыми водами, чтобы не допустить повторного загрязнения окружающей среды.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. V. A. Kutsepalov, L.V. Matveev, Non-classical regimes of colloid-facilitated impurity transport in statistically homogeneous double porosity media. *Chaos, Solitons & Fractals* 81, p. 480-486 (2015).
2. В. А. Куцепалов, Л. В. Матвеев, Коллоидно-усиленное выщелачивание примеси в статистически однородных двупористых средах, *ЖЭТФ* 153(6), стр. 1041-1050 (2018).
3. P. S. Kondratenko, V. A. Kutsepalov, L. V. Matveev, Effects of randomly inhomogeneous diffusion barrier on impurity transport in a double-porous medium. *The European Physical Journal B*, 92: 210 (2019).
4. V.A. Kutsepalov, L.V. Matveev, Non-classical regimes of colloid-facilitated impurity transport in statistically homogeneous double porosity media, *International Conference on Statistical Physics 7-11 July 2014, Rhodes-Greece*, p. 104.

Куцепалов Владимир Александрович

Особенности загрязнения и реабилитации сильно контрастных геологических
сред

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 28.04.2021 г.

Формат 60×84 1/16 . Усл. Печ. Л. 1,25. Уч.-изд. Л. 1,05.

Тираж 120 экз.

Печать на аппарате Rex-Rotary. ИБРАЭ РАН.

115191, Москва, ул. Б. Тульская, 52

Телефон: 8-495-955-22-66