

УДК 556.388.001.57

Ю.В. Федорова

МОДЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИГРАЦИИ ПРОМСТОКОВ В ГЕТЕРОГЕННО-СЛОИСТОЙ СРЕДЕ¹

Развита модель влияния совместной диффузии макро- и микросолей на миграцию модельного промстока в гетерогенно-слоистой среде (переслаивание песчаных и глинистых пород). Показано, что диффузия микросоли в блоки будет минимальной при существовании ее в природных условиях. В предпосылке совместной диффузии и сорбции изотопов как одного химического вещества блоки глинистых пород «запираются» за счет диффузии макросолей, и радионуклиды в них практически не проникают.

Ключевые слова: многокомпонентная диффузия, миграция промстоков, моделирование переноса.

The model of micro- and macrocomponent combined diffusion effect on waste migration in heterogenic medium (alternation of sandy layers and clay layers) is developed. It is shown, that microcomponent diffusion into clay layers is minimally, if it contains in groundwater. In case of combined diffusion and sorption of isotopes, as one chemical agent, clay layers «locked» because of macrocomponent diffusion.

Key words: multicomponent diffusion, waste migration, transport modelling.

Введение. Диффузия — важный процесс установления баланса масс в природных системах. Большинство природных сред имеет гетерогенно-блоковое строение. Вещества в проницаемых каналах переносятся преимущественно посредством конвекции, а в менее проницаемых блоках основным механизмом миграции служит диффузия. Простейшая модель одномерной диффузии одного мигранта при низкой концентрации описывается законом Фика, определяющим линейную зависимость потока массы от градиента концентрации.

При рассмотрении миграции промстоков в подземных водах необходимо учитывать их многокомпонентный состав и высокую концентрацию компонентов. Обычно в составе отходов выделяется основная соль — макрокомпонент, определяющий его минерализацию (для радиоактивных промстоков чаще всего это NaNO_3 , для промстоков некоторых химических производств, фильтратов свалок — NaCl), — и ряд примесей-микрокомпонентов (радионуклиды, тяжелые металлы). Но в подземной воде присутствуют такие же примеси в микроконцентрациях — это стабильные изотопы радионуклидов и некоторые тяжелые металлы. Таким образом, возникает необходимость изучать процессы миграции при условии, что основная соль определяет среду диффузии для примесей, которые в первом приближении мигрируют независимо и присутствуют в стоке и в природной воде. Традиционные аналитические модели диффузии в этом случае не дают удовлетворительного решения.

Теоретическое обоснование. Объекты приложения моделей миграции — различные источники загрязнения подземных вод. Крупными источниками загрязнения являются полигоны захоронения жидких радиоактивных промстоков (в России это полигоны Сибирского химического комбината в г. Томске, Горно-химического комбината в г. Красноярск-26, НИИ атомных реакторов в г. Димитровграде и др.).

В статье рассматривается миграция в гетерогенно-слоистой среде. Такая схема среды характерна для осадочных пород и в целом соответствует строению полигонов закачки промстоков, где проницаемые песчаные каналы чередуются со слабопроницаемыми глинистыми блоками, все слои имеют примерно одинаковую мощность. В каналы внедряется промсток, его компоненты конвективно переносятся по каналам и диффундируют из них в блоки. Модель объекта включает элемент среды, состоящий из половины блока и половины граничного с ним канала (рис. 1).

Процессы массопереноса сопряжены с процессами обмена массой растворенных веществ между подземными растворами и породами. Промстоки представляют собой смесь соединений, которую можно разделить на макрокомпоненты, представленные обычно нитратом натрия (основная соль) в концентрации 30—300 г/л, и микрокомпоненты — соли радиоактивных и природных изотопов стронция, цезия и др. В технологическом цикле участвуют воды природного происхождения, что и обуславливает

¹ Работа выполнена при поддержке гранта CRDF (RUG2-2821-MO-06).

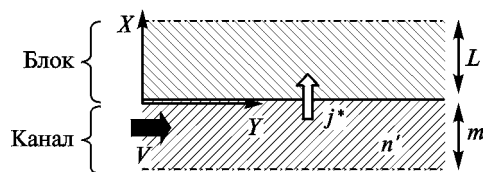


Рис. 1. Модель миграции в гетерогенно-слоистой среде

возможность наличия нерадиоактивных изотопов. В подземных водах горизонтов закачки содержатся аналогичные нерадиоактивные изотопы. Общая минерализация подземных вод много меньше минерализации радиоактивных отходов (< 1 г/л).

В работе промсток моделировали в виде раствора двух солей. Основная соль (NaNO_3) имеет высокую концентрацию и определяет свойства системы раствор—порода (далее индекс M). Вторая соль имеет низкую концентрацию и не вносит практических изменений в свойства раствора (далее S). Она состоит из нитратов стронция или цезия, при этом часть катиона второй соли может быть радиоактивной. Природная вода на этом этапе исследований содержат те же две соли, но радионуклидов в ней нет. Породы — глины и пески — сорбируют микросоль. Предполагается линейная связь (изотерма) между активностью катиона микросоли в твердой фазе N с его активностью в растворе. При этом учитывается комплексообразование катиона микросоли с основным и единственным анионом (нитрат). Термоэффекты и радиоактивный распад не учитываются.

Коэффициенты диффузии мигрантов записываются с использованием следующих выражений. Закон Фика определяет линейную зависимость потока массы от градиента концентрации:

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x},$$

где j_i — поток иона i , D_i — коэффициент диффузии, c_i — концентрация (молярность). С другой стороны, в качестве движущей силы диффузии выступает химический потенциал [Эрдеи-Груз, 1956]:

$$j_i = -L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x},$$

где L_i — феноменологический коэффициент Онзагера; μ_i — химический потенциал, который рассчитывается через активность мигранта i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i; \quad a_i = \gamma_i m_i,$$

где γ_i — коэффициент активности, а m_i — моляльность мигранта i . Коэффициенты активности определяются с помощью уравнения Дебая—Хюккеля (третье приближение, для высоких ионных сил) [Де Гроот, 1956]. Окончательные выражения для коэффициентов диффузии в растворе записываются в терминах активности. Коэффициент диффузии для пористых пород определяется через коэффициент диффузии в воде [Шестаков, 1995]

$$D = D_0 n \chi \eta,$$

где D_0 — коэффициент диффузии в сплошном растворе, n — пористость, χ — коэффициент извилистости, η — коэффициент подвижности мигранта в пористой среде по сравнению с раствором.

Результаты моделирования. Рассматривалась диффузия макро- и микросолей в глинистый слой (блок—пластина) толщиной $2b$, значения концентрации компонентов на границе (в канале) рассчитывались по уравнению конвективного переноса в канале (с учетом сорбции). Диффузионный поток поступает в блок с двух его поверхностей, поэтому посередине блока принято условие непроницаемой границы:

Таблица 1

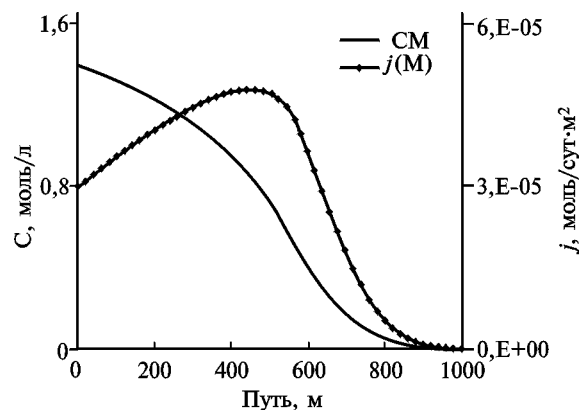
Состав модельной гидрогеохимической системы (по [Рыбальченко и др., 1994])

Роль	Вещество	C , моль/л	$D^0 \cdot 10^5$, ($C \rightarrow 0$), $\text{см}^2/\text{с}$
Растворитель	H_2O	55,45—55,55	2,57
Макросоль	NaNO_3	0,4—4,1	1,57
Микросоль Sr	$^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$1,6 \cdot 10^{-6}$ — $2,0 \cdot 10^{-4}$	1,29
	$^{88}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	1,29
Микросоль Cs	$^{137}\text{CsNO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-7}$ — $1,7 \cdot 10^{-5}$	1,97
	$^{133}\text{CsNO}_3$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	1,97

Таблица 2

Свойства пород

Характеристика	Пласт		Источник
	песчаный	глинистый	
Мощность (m), м	1,6	2,0	[Рыбальченко и др., 1994]
Пористость (n)	0,32	0,40	[Рыбальченко и др., 1994]
Извилистость (χ)	0,57	0,57	[Шестаков, 1995]
Доля взаимосвязанных пор (η)	1	0,6	[Шестаков, 1995]
K_d Cs ($\text{CM} \rightarrow 0$), л/кг	9	30	[Рыбальченко и др., 1994]
K_d Sr ($\text{CM} \rightarrow 0$), л/кг	6	20	[Рыбальченко и др., 1994]
Плотность (ρ), кг/л	1,8	2,0	[Рыбальченко и др., 1994]

Рис. 2. Распределение характеристик модельного промстока в канале на время 10 лет по длине пути миграции (для макросоли M)

$$\partial C_M(b,t)/\partial x = 0; \quad \partial C_S(b,t)/\partial x = 0.$$

Аналогичное условие для середины канала.

Состав подземных вод, промстоков (табл. 1) и свойства пород (табл. 2) выбраны осредненными по литературным данным. На рис. 2 представлено распределение концентрации и потока макросоли по длине канала полушириной $m = 0,8$ м через 10 лет после начала процесса при скорости фильтрации $v = 0,06$ м/сут и полуширине блока $b = 1,0$ м. Под потоком здесь понимается диффузионный поток массообмена между блоком и каналом (направлен по нормали к границе блок—канал). Макросоль при движении по каналу образует хорошо выраженный фронт миграции, диффузионный поток направлен из канала в блок. Максимальное значение потока наблюдается на фронте миграции и уменьшается по мере насыщения блока.

На рис. 3 и 4 показано распределение концентраций микросоли в растворенном и сорбированном виде, а также потоки и коэффициенты распределения по пути миграции в канале. Возможны два принципиальных варианта распределения концентрации в зависимости от соотношения начальной концентрации микросоли в природной воде и промстоке. Различное поведение примеси проявляется на входных участках кривых.

Коэффициент распределения микросоли в канале уменьшается при увеличении концентрации основной

соли так же, как и в глинистом блоке. Поэтому в канале сорбированная микросоль (которая находилась в равновесии с природными водами) переходит из сорбционной емкости в раствор и переносится конвективным потоком аналогично основной соли, образуя фронт миграции (в основной области миграции). Радиоактивная часть микросоли, имеющая небольшую концентрацию, переносится практически со скоростью переноса основной соли.

Скорость миграции радиоактивной части микросоли в блок снижается за счет наличия в блоке стабильного изотопа той же примеси. При увеличении концентрации радионуклида эффект торможения снижается. В случае когда концентрация радионуклида близка к концентрации стабильного изотопа примеси, в блоке радионуклид фиксируется в узкой полосе толщиной до 5—10 см около границы блок—канал. В зоне конвективного переноса в канале концентрация радионуклида невелика и диффузионный перенос в блок довольно слабый. В области входного участка диффузионный поток примеси направлен из блока в канал, поэтому радионуклид в блок не поступает. Со временем эта область расширяется и поступление радионуклида в блок прекращается. Получается, что емкость блока для радионуклида строго ограничена. В случае значительной концентрации радионуклида блок не «запирается», однако при наличии стабильного изотопа скорость потока примеси в блок снижается.

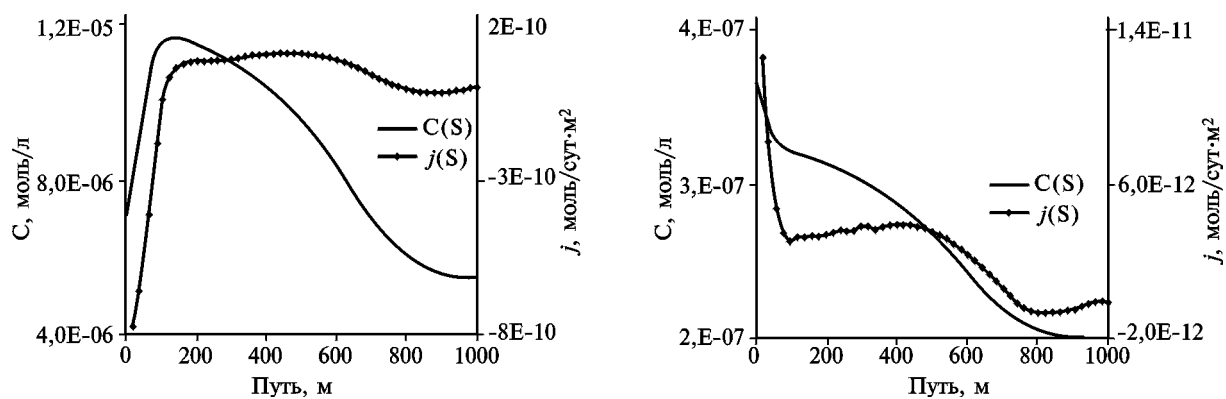


Рис. 3. Распределение характеристик модельного промстока в канале на время 10 лет по длине пути миграции (для растворенной части микросоли S)

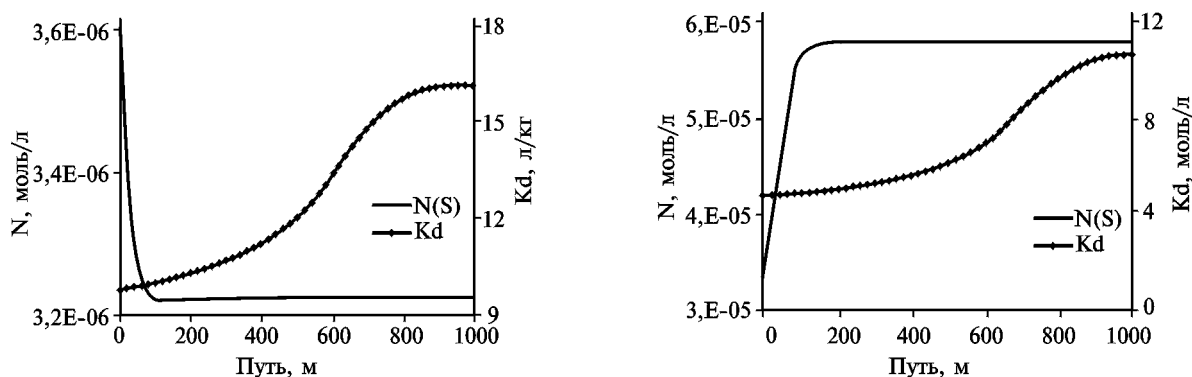


Рис. 4. Распределение характеристик модельного промстока в канале на время 10 лет по длине пути миграции (для сорбированной части микросоли S)

Заключение. В статье изложены результаты исследования основных закономерностей миграции макро- и микрокомпонентов в минерализованном растворе на основе численного моделирования диффузии промстоков в гетерогенно-слоистой среде. При подготовке модели были изучены основные разработки в области моделирования диффузии. На практике чаще всего используется закон Фика с табличными

значениями коэффициента диффузии, пригодными только для разбавленных растворов. Модели, построенные на более сложной термодинамической основе, показывают необычные результаты для микрокомпонентов при миграции минерализованных растворов. Результаты моделирования имеют хорошую сходимость с экспериментальными и опытными данными по миграции промстоков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Де Гроот С.Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: ГИТТЛ, 1956.

Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М.: ИздАТ, 1994.

Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
кафедра гидрогеологии, аспирантка,
e-mail: juliafedor@mail.ru

Шестаков В.М. Гидрогеодинамика. М.: Изд-во МГУ, 1995.

Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1956.

Поступила в редакцию
15.07.2008