

Моделирование в задаче предотвращения распространения токсичных загрязнений с помощью защитного барьера.

Токмачев М.Г.¹, Тихонов Н.А.¹, В.А.Никашина², Банных Л.Н.²

¹ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Аннотация

В работе определена математическая модель, описывающая процесс сорбции вещества на природном цеолитовом барьере в условиях переменной скорости движения раствора. Критерием выбора модели являлось попадание результатов расчета в 10% интервал среднеквадратичного отклонения экспериментальных данных.

Введение.

Во многих случаях загрязнения от некоторого техногенного объекта распространяются вместе с грунтовой водой, и важной экологической задачей является предотвращение распространения этих загрязнений. Одним из возможных способов решения этой задачи в случае, когда загрязняющее вещество токсично, но его концентрация невелика, является создание очистительного барьера, который представляет собой некоторый слой – траншею, расположенную перпендикулярно направлению движения воды, заполненную сорбентом. Вода проходит сквозь слой, а загрязняющие вещества остаются в сорбенте.

Очевидно, что при проектировании такого очистительного барьера необходимо, во-первых, знать гидрологические условия – режим, направление и объемы проходящей грунтовой воды, и во-вторых, имея характеристики движения воды, уметь рассчитывать процесс распространения целевого загрязняющего компонента по сорбционному барьеру.

В данной работе изучали последний вопрос. Естественным путем расчета динамики переноса целевого компонента является математическое моделирование. Отличительной чертой рассматриваемой задачи, по сравнению, например, с задачей промышленной водоподготовки, является то, что движение воды через барьер не постоянно и может изменяться в широких диапазонах от высоких скоростей в период паводка весной до малых скоростей вплоть до полного прекращения фильтрации в период засухи или зимний период. Поэтому в задаче моделирования важным вопросом становится выбор модели и соответствующих ей параметров сорбента.

Как известно, динамику сорбции можно описывать различными моделями, которые отличаются учетом большего или меньшего числа физических факторов. К таким факторам относятся наличие макро- и микропор в сорбенте, различие коэффициентов

диффузии ионов в них, влияние сорбции на поверхности и в глубоких слоях сорбента и т.д. При этом учет большего количества факторов не означает улучшения модели. Чем больше факторов, тем больше неизвестных коэффициентов, которые нужно определить по опытным данным, перед тем как рассчитывать экологический процесс. Увеличение числа искомых параметров ведет к неустойчивости их определения и, как следствие, к ошибкам при прогнозе процесса в существенно переменных условиях движения воды.

Таким образом, главной и самой трудной задачей моделирования является следующая обратная задача: на основе экспериментальных данных установить функциональную структуру модели и значение всех ее коэффициентов. Модель, с одной стороны, должна иметь, по возможности, меньшее число параметров, подлежащих определению; с другой стороны, при одних и тех же коэффициентах описывать опытные данные, полученные в различных режимах движения воды (с остановками и без них), при различной величине зерен сорбента и при различных концентрациях целевого компонента.

Одним из известных и весьма распространенных природных сорбентов является клиноптилолит. В настоящей работе исследована указанная выше обратная задача на примере сорбции стронция на клиноптилолите из модельного раствора природной питьевой воды. Такая задача возникает при проектировании реального барьера для защиты реки Марха от радиоактивных ионов цезия и стронция, источником которых является техногенный объект в Якутии (объект ПЯВ "Кратон-3") [1, 2].

Экспериментальные данные.

В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН была проведена серия экспериментов. Во-первых, была определена изотерма сорбции стронция на исследуемом клиноптилолите из модельного раствора природной воды. Изотерма представлена на рис.1 и выражает связь между концентрацией c стронция в растворе и его концентрацией a в сорбенте в условиях равновесия.

Затем была проведена серия динамических экспериментов. С этой целью через колонку, заполненную клиноптилолитом определенного зёрнения, с заданной скоростью пропускали модельный раствор природной воды, содержащий стронций. Периодически измеряли концентрацию стронция на выходе из колонки. В таблице 1 представлены условия экспериментов.

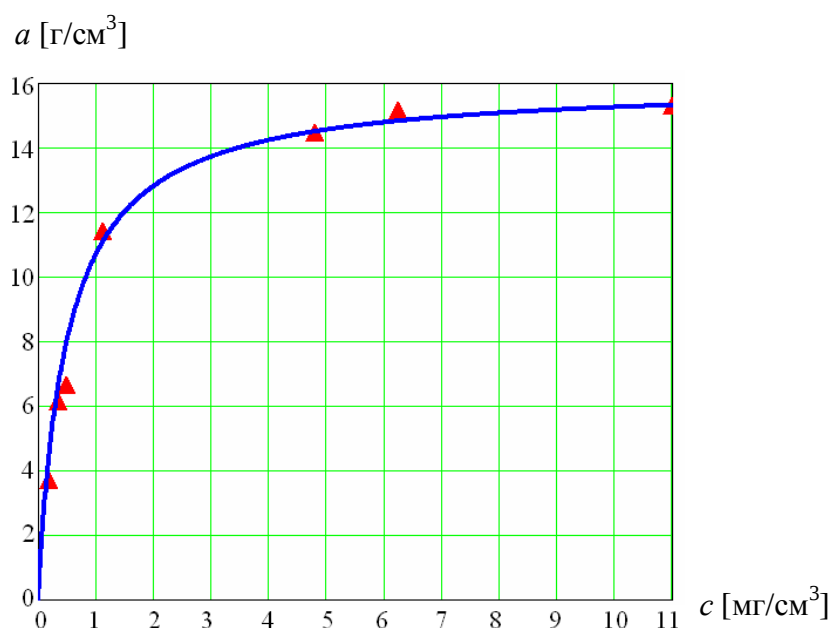


Рис. 1. Изотерма сорбции стронция.

Таблица 1. Экспериментальные данные.

	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5	Exp6	Exp7	Exp8	Exp9	Exp10
M [g]	5	5	2	3	1	1	10	10	10	5
L [см]	8.5	8.5	3.36	5	1.68	1.68	5	1.73	4.2	4.45
S [см ²]	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	2.23	6.8	2.77	1.25
R [мм]	0.5	0.5	0.275	0.5	0.3	0.3	0.5	0.55	0.7	0.4
v [см/сек]	0.11	0.09	0.106	0.116	0.012	0.021	0.0037	0.0014	0.039	0.064
c_0 [мг/л]	6	6	6	3.6	7	6	6	6	9.99	7.75
$T_{\max}$ [ч]	37	821	9	9.5	184	103	1012	256	1240	243
ε [-]	0.3	0.3	0.36	0.36	0.4	0.42	0.3	0.4	0.4	0.4

Здесь M – масса сорбента, г; L – длина сорбента, см; S – площадь поперечного сечения сорбента, см²; R – радиус зерна сорбента, мм; v – линейная скорость пропускания раствора через слой сорбента в начале эксперимента, см/сек; c_0 – концентрация стронция в исходном растворе, мг/л; $T_{\max}$ – длительность эксперимента, ч; ε – порозность сорбента.

В ходе выполнения экспериментов №1, 2, 9, 10 скорость пропускания раствора через слой сорбента изменялась, как это показано в Таблице 2. Это связано с моделированием 2-х режимов работы барьера - фильтрование раствора через барьер, затем его прерывание на определенный промежуток времени и последующее возобновление процесса фильтрования. В остальных экспериментах скорость потока раствора через сорбент поддерживалась постоянной.

Таблица 2. Зависимость скорости потока от времени

Exp1		Expr2		Expr10	
v [см/сек]	t [сек]	v [см/сек]	t [сек]	v [см/сек]	t [сек]
0.11	$0 < t < 25260$	0.09	$0 < t < 1320$	0.064	$0 < t < 4320$
0	$25260 < t < 111400$	0	$1320 < t < 865200$	0	$4320 < t < 868400$
0.11	$111400 < t < 132000$	0.097	$865200 < t < 866800$	0.066	$868400 < t < 873500$
Expr9		0	$866800 < t < 1560000$	0	$873500 < t < 1653000$
v [см/сек]	t [сек]	0.27	$1560000 < t < 1563000$	0.06	$1653000 < t < 168000$ 0
0.013	$0 < t < 47400$	0	$1563000 < t < 2168000$		
0	$47400 < t < 4464000$	0.1	$2168000 < t < 2174000$		
0.003	$4464000 < t < 450000$ 0	0	$2174000 < t < 2952000$		
		0.095	$2952000 < t < 3000000$		

Результаты моделирования.

Нами был изучен ряд моделей различной сложности и в рамках этих моделей проведено сравнение результатов расчетов с указанными экспериментами. Мы считали, что среднеквадратичная относительная ошибка экспериментальных данных, порожденная вариабельностью среды, не должна превышать 10%. Было установлено, что наилучший результат, в плане поставленной выше задачи, получается, если описывать процесс на базе математической модели, представляющей сорбент как бипористую (двухзонную) среду. В соответствии с этой моделью в сорбенте имеется «легко доступная» для сорбции зона, включающая в себя макро- и мезопоры, по которым происходит диффузия вещества внутрь зерна, и окружающие их стенки, на которых происходит сорбция. Время сорбции ионов из внутреннего раствора поры на окружающие ее стенки много меньше характерного времени всего процесса. Поэтому считаем жидкую и сорбированную фазы находящимися в локальном равновесии. В дальнейшем, для краткости всю «легко доступную» зону будем называть макропорами. Поскольку концентрация раствора невелика, а основное количество компонента внутри зерна находится в сорбированном состоянии, то описываем локальную суммарную концентрацию обеих фаз компонента в макропорах единым показателем $a(t, x, r)$, мг/см³. Здесь t – время, сек, r – радиальная координата в зерне, см, x – координата вдоль сорбционной колонки, см. Кроме макропор в зерне имеется «труднодоступная» зона, объединяющая микропоры и прилегающие к ним области. Обозначим локальную суммарную концентрацию в этой зоне как $b(t, x, r)$. Между

зонами происходит диффузионный обмен. Получаем математическую модель, включающую следующие соотношения:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = \beta \cdot (\phi(\bar{a}) - c) \quad (1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D \cdot \Delta a + \frac{\gamma}{F_a} \cdot (b - a) \quad (2)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = \frac{\gamma}{F_b} \cdot (a - b) \quad (3)$$

$$\beta \cdot (c - \phi(\bar{a})) = 3 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{D}{r} \cdot \frac{\partial \bar{a}}{\partial r} \text{ при } r=R \quad (4)$$

$$\frac{\partial a}{\partial r} = \frac{\partial b}{\partial r} = 0 \text{ при } r=0 \quad (5)$$

$$a=b=c=0 \text{ при } t=0, c=c_0, x=0 \quad (6)$$

$$\beta = 4.86 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon \cdot d} \right)^{1.53} \cdot p \cdot v^{0.47} \frac{1}{\text{сек}} \quad (7)$$

Для случая обмена Sr^{2+} - Na^{+} коэффициент $p=6.32$, а в общем случае

$$p = \left(\frac{z_1}{\lambda_1} + \frac{z_2}{\lambda_2} \right)^{-2/3}, \text{ где } \lambda_1 \text{ и } \lambda_2 - \text{электропроводность обмениваемых ионов, см}^2/\text{Ом, } z_1 \text{ и } z_2 - \text{их заряды.}$$

В соотношениях (1)-(7):

β – внешнедиффузионный кинетический коэффициент, характеризующий скорость подвода иона к поверхности сорбента, 1/сек;

γ – кинетический коэффициент массопереноса в микропорах, 1/сек;

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial r}$ - оператор Лапласа в радиально-симметричном случае,

ε – порозность колонны;

$v(t)$ – линейная скорость раствора в колонне, см/сек;

$\phi(a)$ – функция, обратная к изотерме сорбции, приведенной на рис.1;

$a(t,x,r)$ – концентрация стронция в макропорах сорбента, мг/см³;

$\bar{a}(t,x)=a(t,x,R)$ – концентрация стронция a на поверхности зерна, мг/см³;

$b(t,x,r)$ – концентрация стронция в микропорах сорбента, мг/см³;

$c(t,x)$ – концентрация стронция в растворе в колонне, мг/см³;

$c_0(t)$ – концентрация стронция на входе в колонку при $x=0$, мг/см³;

d – диаметр зерна сорбента, см;

D – коэффициент диффузии стронция в макропорах сорбента, см²/сек;

e_p – доля объема макропор относительно общего объема гранулы сорбента;

$F_a = (1 - \varepsilon) \cdot e_p$ – доля объема макропор сорбента от общего объема колонны;

$F_b = (1 - \varepsilon) \cdot (1 - e_p)$ – доля объема микропор сорбента от общего объема колонны;

r – радиальная координата внутрь зерна, см;

R – радиус зерна сорбента, см;

t – время, сек;

x – продольная координата вдоль сорбционной колонки, см;

Уравнение (1) описывает перенос вещества по колонке; (2) – изменение концентрации в макропорах; (3) – в «труднодоступной» зоне, включающей микропоры и прилегающие к ним области; (4), (5), (6) – граничные и начальные условия, (7) – выражение для внешнедиффузионного коэффициента [3]. В формуле (4) коэффициент $\frac{R}{3 \cdot (1 - \varepsilon)}$ появился в результате учета площади поверхности зерен сорбента, приходящейся на единицу длины сорбционной колонны.

Параметры ε , v , R , $F_a(\varepsilon, e_p)$, $F_b(\varepsilon, e_p)$ и функция $\phi(a)$ – известны. Таким образом, в модели неизвестными величинами, которые и определялись из эксперимента, являлись D , γ и e_p .

Результаты сопоставления расчета и эксперимента представлены на рис.2 и 3. На них показаны типичные выходные кривые, где в виде кружков приведены опытные данные по концентрации стронция в различные моменты времени на выходе из сорбента, а сплошной линией представлена расчетная кривая.

По оси Ot на графиках отложено время, в течение которого происходило движение раствора, т.е. $v > 0$. Периоды, когда движение раствора не происходило, соответствуют одной и той же абсциссе t . Таким образом, когда $v = 0$, график изменений концентрации сжат по оси Ot и представляет собой вертикальные отрезки. Например, на рис. 1 часть кривой, показанная на графике после времени $t = 25260$ сек, соответствует выходным данным, полученным при $t > 111400$ сек (см. Таблицу 2).

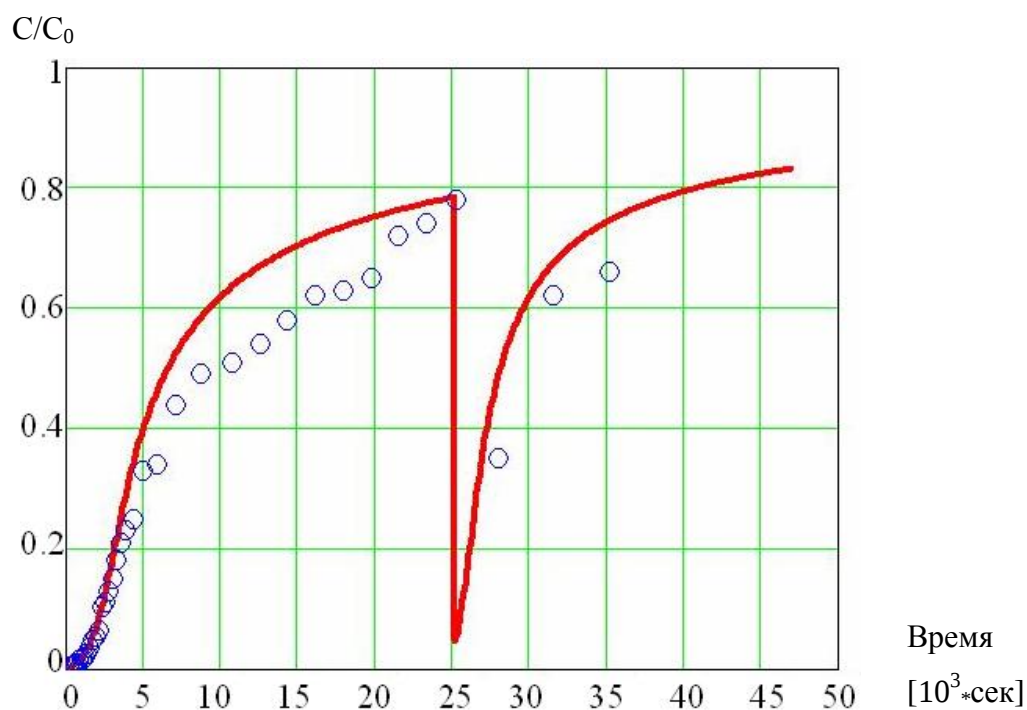


Рис.2. Выходная концентрационная кривая стронция в эксперименте 1.

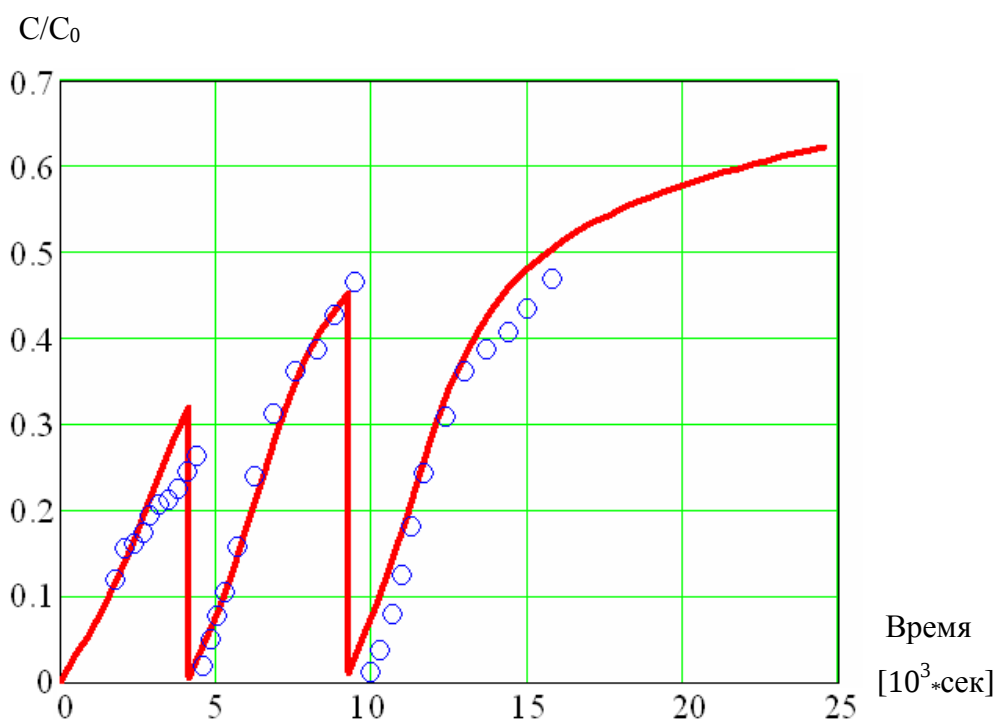


Рис. 3. Выходная концентрационная кривая стронция в эксперименте 10.

Как видно из рис. 2 и 3, на первом этапе фильтрования получали обычную выходную кривую стронция. Далее, по достижению определенного, заранее заданного момента времени (на первом графике – это 25260 сек) фильтрование раствора прекращали, т.е. моделировали "засуху" или зимний период. При этом внутри сорбента

происходило перераспределение вещества от краев к центру зерна, что отражено на выходной кривой стронция после перерыва в фильтровании.

В результате проведенных нами расчетов было установлено, что выходные кривые, полученные во всех 10 экспериментах, описываются в рамках модели (1)-(7), с указанной выше погрешностью ($\leq 10\%$), при $D=2 \cdot 10^{-10}$ см²/сек, $\gamma=7 \cdot 10^{-6}$ 1/сек и $e_p=30\%$. Тем самым, получено вполне удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента. В наилучшем случае (опыт 4) относительное среднеквадратичное отклонение расчетов от опытных данных составило 5%.

В то же время, любые дальнейшие упрощения модели (1)-(7) путем игнорирования действия какого либо фактора приводят к значительному увеличению ошибки моделирования. Таким образом, мы можем считать рассмотренную модель согласованной по сложности с опытным материалом и рассчитывать экологический процесс в рамках этой модели.

Моделирование показало, что за период перерыва в фильтровании вод через барьер ($v=0$), стронций диффундирует большей частью с поверхности зерна и из макропор в микропоры сорбента. Это в свою очередь означает, что в связи с большой обменной емкостью внутренних зон сорбента и при малых концентрациях токсичного компонента, барьер может эффективно очищать воды даже по прошествии десятков лет. Расчет показывает, что защитный сорбционный слой шириной 2 м при диаметре зерна сорбента, равном 0.4 мм, для максимальных скоростей потока $v=0.02$ см/сек и концентраций $c=0.1$ мг/л способен обеспечивать экологическую безопасность реки Марха в течение 20 лет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-01-00200).

Литература

[1] - К.И.Микуленко, А.И.Чомчоев, С.П.Готовцев Геолого-географические условия проведения и последствия подземных ядерных взрывов на территории Республики Саха (Якутия) // Изд-во ЯНЦ СО РАН, Якутск, 2006, с.65-73.

[2] – В.И.Сергеев, А.В.Савенко, Т.Г.Шимко Теория и практика создания искусственных геохимических барьеров для предотвращения загрязнения окружающей среды отходами топливно-энергетических предприятий // Тезисы докладов Научно-практической конференции «Экологические аспекты энергетической стратегии как фактор устойчивого развития России», Изд.Дом "Ноосфера", Москва, 2000, с.84-86.

[3]- Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред, Издательство «Наука», Москва, 1983.