

УДК 550.3: 532.685: 532.71

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ РАСТВОРОВ С УЧЁТОМ ОСМОТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

М. М. Рамазанов^{1,*}, А. В. Каракин², член-корреспондент РАН Л. И. Лобковский³

Поступило 06.05.2019 г.

Приводятся обобщённые уравнения движения растворов как в пористых средах, так и в полости, учитывающие осмотический эффект. Соответствующие поправки, которые обычно малы, в некоторых случаях играют ключевую роль, поскольку являются основной причиной движения раствора. На основе обобщённых уравнений было решено несколько задач, имеющих практическое значение. В силу ограниченности объёма работы ниже приводится лишь один самый простейший пример.

Ключевые слова: движение растворов, осмотический эффект, обобщённая математическая модель.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652489175-79>

ВВЕДЕНИЕ

Общепринятые дифференциальные уравнения движения растворов солей или других систем, в которых компоненты перемешаны на молекулярном уровне, не совсем точны. Например, эти уравнения не описывают хорошо известный из физики и химии осмотический эффект. Между тем важность этого явления не требует доказательств, поскольку человек в быту сталкивается с ним на каждом шагу. К этому можно добавить, что относительно недавно, 24 ноября 2009 г., в Норвегии вблизи города Тофте компанией “Statkraft” запущена первая в мире электростанция — прототип, использующая для выработки электричества явление осмоса. В ней явление осмоса развивается из-за разности концентрации солей в солёной морской воде и в пресной воде фьорда.

В работе [1] рассмотрено явление “непотопляемости” конкреций, которые не тонут в рыхлых осадочных слоях на дне океана на геологических масштабах времени [2, 3]. Авторы попытались объяснить это явление с помощью осмотического эффекта. При этом были сделаны соответствующие оценки на основе уравнения Вант-Гоффа. В последующем при попытке обосновать свои доводы с помощью решения соответствующей задачи матема-

тической физики оказалось, что имеющиеся уравнения движения растворов не описывают этот эффект. Дело в том, что обычно используемое уравнение сохранения импульсов для растворов или бинарных смесей не отличается от уравнения для чистой жидкости [4] и тем самым не учитывает влияние примеси. Распределение же концентрации соли входит лишь в уравнение диффузии с учётом её конвективного переноса потоком растворителя. Таким образом, влияние движения растворителя на распределение концентрации соли учитывается, а обратное влияние не учитывается, и в большинстве случаев это оправдано. Однако возможны случаи, когда градиенты концентрации соли велики, и особенно случаи, когда эти градиенты являются основным или даже единственным механизмом движения раствора. В этих случаях, очевидно, указанным влиянием пренебречь нельзя. Таким образом, в данной работе приводится обобщение уравнений (в частности, уравнения баланса импульсов), описывающих движение растворов как в пористых средах, так и в полости в указанном выше смысле. Также указаны естественные граничные условия на границах скачка концентраций соли.

Пусть рассматривается фильтрация раствора некоторой соли. Уравнение движения бинарной смеси или раствора в полости можно найти в [4]. Если в качестве уравнения баланса импульсов рассмотреть закон Дарси и для простоты пренебречь инерционными силами и сжимаемостью раствора, то можно записать эти уравнения в виде

$$-\frac{\eta}{k} \mathbf{v} - \nabla p + \mathbf{f} = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{v} = 0,$$

$$m \frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla c = D \Delta c, \quad C_m \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{v} \nabla T = \lambda \Delta T. \quad (1)$$

¹ Институт проблем геотермии
Дагестанского научного центра
Российской Академии наук, Каспийск

² Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша
Российской Академии наук, Москва

³ Институт океанологии им. П.П. Ширинова
Российской Академии наук, Москва

*E-mail: mukatay-ipg@mail.ru

Здесь \mathbf{v} , p , c , T — поля скорости смеси, давления, концентрации соли и температуры соответственно, η — вязкость раствора, k — проницаемость, m — пористость, C_m — удельная теплоёмкость насыщенной пористой среды, \mathbf{f} — объёмная плотность массовых сил.

В (1) первое уравнение есть закон Дарси, далее уравнение несжимаемости и уравнение баланса массы соли и последнее — уравнение баланса энергии.

Как правило, системы (1) достаточно для решения задач о фильтрации раствора. Однако, как будет ясно далее, это не всегда так.

Приведём вывод более общих уравнений, чем (1). Пусть раствор соли с массовой концентрацией c находится в термодинамическом, в том числе и механическом, равновесии. Для этого, как известно, химические потенциалы и растворителя, и растворённого вещества должны быть постоянны вдоль раствора [5]. Обозначим эти химические потенциалы соответственно через μ_1 , μ_2 . Если раствор находится в поле силы тяжести, то постоянными должны быть потенциалы $\mu_i/m_i + gz$, $i = 1, 2$.

Таким образом, при равновесии должны выполняться уравнения

$$\nabla \left(\frac{\mu_i}{m_i} + gz \right) = 0, \quad i = 1, 2, \quad (2)$$

m_1 , m_2 — молекулярные массы молекул растворителя и соли соответственно.

Если равновесие нарушается, то правые части не будут равны нулю, а согласно линейной теории неравновесной термодинамики будут пропорциональны линейной комбинации скоростей движения компонент. Этот факт в несколько упрощённом виде можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= -\alpha_1 \nabla \left(\frac{\mu_1}{m_1} + gz \right) = \\ &= -\frac{k_1}{\eta_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c} \nabla c + \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \nabla p + \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \nabla T - g \right), \\ \mathbf{v}_2 &= \gamma (\mathbf{v}_1 - \alpha_2 \nabla \mu) = \gamma \left(\mathbf{v}_1 + \frac{1}{\rho} \mathbf{i} \right), \quad \mu = \frac{\mu_2}{m_2} - \frac{\mu_1}{m_1}, \\ \mathbf{i} &= -\rho D \left(\nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_p}{p} \nabla p \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 — объёмные скорости растворителя и растворённого компонента, \mathbf{i} — диффузионный поток.

Обратим внимание на коэффициент γ , который принимает значения от нуля до единицы. Этот ко-

эффициент характеризует степень влияния пористой среды на фильтрацию соли. В случае если пористая среда обладает свойствами полупроницаемости, т.е. не пропускает молекулы соли, этот коэффициент равен нулю. Если молекулы соли наравне с молекулами растворителя свободно проходят поры, то $\gamma = 1$. В общем случае эта величина, как и проницаемость, может быть переменной и даже быть тензором.

Обозначим объёмную скорость раствора через \mathbf{v} и будем считать концентрацию соли малой, т.е. $c \ll 1$. Кроме того, учтём, что если $\gamma < 1$, может происходить выпадение соли в осадок. Для этого введём концентрацию a соли в твёрдой фазе пористой среды. Тогда

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= (1-c)\mathbf{v}_1 + c\mathbf{v}_2 \approx [1-c(1-\gamma)]\mathbf{v}_1 = \\ &= -\alpha_1 \nabla \left(\frac{\mu_1}{m_1} + gz \right) = \\ &= -\frac{k}{\eta} \left(\rho \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \nabla c + \nabla p + \rho \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \nabla T - \rho \mathbf{g} \right) + O(c^2), \\ \operatorname{div} \mathbf{v} &= 0, \quad \frac{\partial (mc+a)}{\partial t} + \nabla(\gamma \mathbf{v} c) = \nabla(\gamma D \nabla c), \\ \frac{\partial a}{\partial t} &= \varphi(a, c, T), \quad m = m(a), \\ C_m \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{v} \nabla T &= \lambda \Delta T. \end{aligned} \quad (4)$$

Рассмотрим приближение: $\gamma = \text{const}$, $D = \text{const}$, $T = \text{const}$

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= -\frac{k}{\eta} \left(\rho \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \nabla c + \nabla p - \rho \mathbf{g} \right), \quad \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \\ \frac{\partial (mc+a)}{\partial t} + \gamma \mathbf{v} \nabla c &= \gamma D \Delta c, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \varphi(a, c, T), \\ m &= m(a). \end{aligned} \quad (5)$$

Если сравнить эту систему при обычном рассматриваемом значении $\gamma = 1$ с системой (1), то получим, что $\mathbf{f} = -\rho(\partial \mu_1 / \partial c) \nabla c + \rho \mathbf{g}$.

Таким образом, предлагаемый закон фильтрации обобщает закон Дарси. А именно, согласно полученному уравнению, в правую часть закона Дарси в изотермическом приближении следует добавить величину, пропорциональную градиенту концентрации соли, играющую роль объёмной плотности массовых сил.

Эти рассуждения можно обобщить и на случай полости. В этом случае в уравнении Навье—Стокса для раствора в правой части следует добавить плотность массовых сил

$$\mathbf{f} = -\rho \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \nabla c. \quad (6)$$

При этом всегда будет выполняться равенство $\gamma = 1$.

Существенным моментом модели являются граничные условия. В общем случае на границе сред и концентрация, и давление могут терпеть разрыв.

Естественными граничными условиями на границе двух сред являются следующие равенства:

$$\begin{aligned} [\rho \mathbf{v}_n] &= 0, \quad \left[\gamma \left(\mathbf{v}_n c - D \frac{\partial c}{\partial n} \right) \right] = 0, \\ \mathbf{v}_n &= -\beta \left(\rho \frac{\partial \mu_1}{\partial c} [c] + [p] \right), \quad \oint \mathbf{v}_n ds = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь первые два условия есть условия сохранения потоков массы раствора и соли. Третье условие вытекает из первого уравнения системы (5). Из этого уравнения следует, что скачок химического потенциала на границе сред приводит к конечной скорости раствора (осмотический эффект). Именно это условие записано в (7) с коэффициентом пропорциональности β , который зависит от свойств сред и, в частности, от их проницаемости и должен определяться эмпирическим путём. Последнее условие означает отсутствие источников массы и позволяет устранить произвол, возникающий при решении задачи в двухсвязной области. При рассмотрении n -включений такие условия должны выполняться в каждом из них.

Таким образом, система (5)–(7) совместно с начальными условиями образуют замкнутую систему уравнений для описания фильтрации растворов. В случае полости без пористой матрицы, как уже отмечалось, в правую часть следует добавить (6). При этом $\gamma = 1$.

Авторами решён ряд задач на приложение полученных уравнений, имеющих практическое значение, и, в частности, задача об упомянутой конкреции. В силу ограниченности объёма работы приведём лишь простейшую из них.

ЗАДАЧА (случай $\gamma = 0$)

Имеется полупроницаемый (не проницаемый для соли, но проницаемый для растворителя) горизонтальный слой пористой среды толщины $3h$, насыщенный раствором соли. Концентрация соли даётся формулой

$$c_0(z) = \begin{cases} c_1 = \text{const}, & \text{при } 0 < z < h, \\ c_2 = \text{const}, & \text{при } h < z < 2h, \\ c_3 = \text{const}, & \text{при } 2h < z < 3h. \end{cases}$$

Найти стационарное решение.

Будем отсчитывать давление от гидростатического, концентрацию от концентрации на нижней

границе и введём масштабы: длины — h , скорости — $(k/\eta h)\rho(\partial\mu_1/\partial c)c_0$, давления — $-\rho(\partial\mu_1/\partial c)c_0$, концентрации — c_0 .

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= 0, \quad \mathbf{v} = \nabla\mu, \quad \mu = c - p, \quad c = c_0(z), \\ [\mathbf{v}_n] &= 0, \quad \mathbf{v}_n = \beta_e ([c] - [p]). \end{aligned}$$

РЕШЕНИЕ

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \frac{\beta_e}{1 + 3\beta_e} (c_3 - c_1), \\ p_{02} &= c_2 - \frac{c_1 + c_3}{2} + \frac{\beta_e}{1 + 3\beta_e} (c_3 - c_1), \\ p(z) &= \begin{cases} -\mathbf{v}z, & \text{при } 0 < z < 1, \\ p_{02} - \mathbf{v}(z - 1), & \text{при } 1 < z < 2, \\ -\mathbf{v}(z - 3), & \text{при } 2 < z < 3. \end{cases} \end{aligned}$$

В частном случае, когда $c_3 = c_1$, имеем

$$\mathbf{v} = 0, \quad p(z) = \begin{cases} 0, & \text{при } 0 < z < 1, \\ c_2 - c_1, & \text{при } 1 < z < 2, \\ 0, & \text{при } 2 < z < 3. \end{cases}$$

Или в размерном виде для связи скачков концентрации и давления имеем равенство

$$-\rho \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \Delta c = \Delta p, \quad \Delta p = p_2 - p_1, \quad \Delta c = c_2 - c_1.$$

Если под c понимать молярную концентрацию, т.е. число молей соли в одном моле растворителя, а μ_1 химический потенциал одного моля воды в одном моле раствора, то в случае слабого раствора справедлива формула $\partial\mu_1/\partial c = -RT$ [5], и мы получаем формулу Вант-Гоффа $\Delta p = (RT/V)\Delta c$, где R — универсальная газовая постоянная, V — молярный объём растворителя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В задаче рассматривается горизонтальный слой пористой среды с проницаемыми границами. Предполагается, что среда полупроницаемая, т.е. непроницаемая для молекул соли. Это значит, что концентрация соли не меняется и равна первоначальному заданному распределению. Это распределение считается кусочно-постоянным. Предполагается, что пористый слой разбит на три подслоя, в каждом из которых концентрация соли равна своему постоянному значению. Как показывают рис. 1, 2, если $c_3 > c_1$, раствор движется вверх, в противном случае — вниз. Если же $c_3 = c_1$, раствор покоится, а скачок давлений на границах второго слоя определяется формулой Вант-Гоффа для осмотического давления.

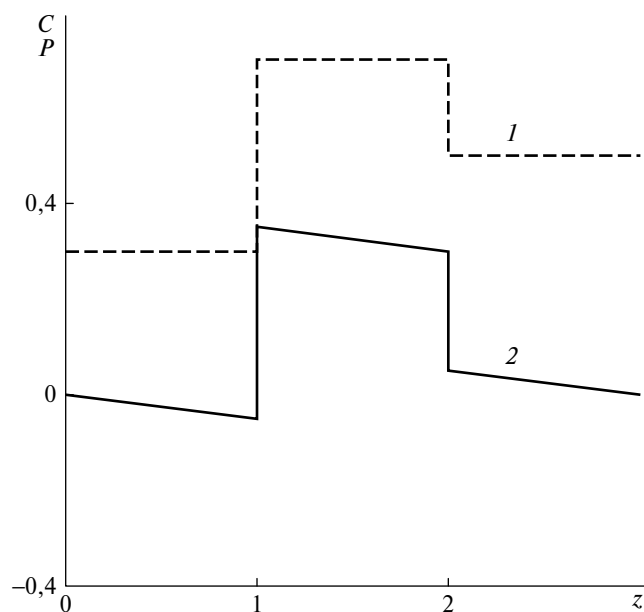


Рис. 1. Распределение концентрации соли (1) и над гидростатического давления (2) с высотой при $c_1 < c_3$. $c_1 = 0,3$; $c_2 = 0,7$; $c_3 = 0,5$.

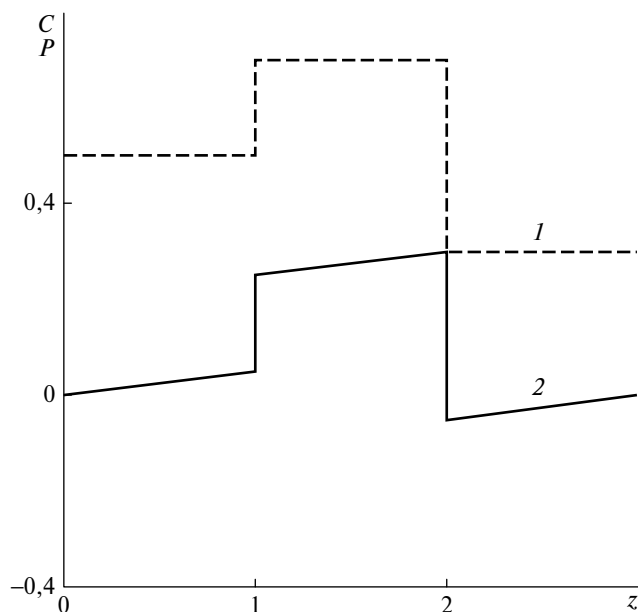


Рис. 2. Распределение концентрации соли (1) и над гидростатического давления (2) с высотой при $c_1 > c_3$. $c_1 = 0,5$; $c_2 = 0,7$; $c_3 = 0,3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для описания движения растворов получена обобщённая система уравнений. В предложенной модели в правую часть уравнения баланса импульсов входит величина, пропорциональная градиенту концентрации, точнее, градиенту химического потенциала при постоянном давлении, которая играет роль объёмной плотности внешних сил. Введены соответствующие граничные условия на границах, где имеют место скачки концентрации соли и давления. Полученная система, в частности, описывает так называемый осмотический эффект. В уравнение баланса массы соли введён коэффициент $0 \leq \gamma \leq 1$, который равен нулю для полупроницаемых сред и единице для полости и пористых сред, не препятствующих движению растворённого компонента.

В качестве приложения полученных уравнений решена простейшая задача.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рамазанов М.М., Каракин А.В. Эффект “непотопляемости” конкреций на дне океана // *Физика Земли*. 2018. № 2. С. 205–210.
2. Баренблатт Г.И., Батурич Г.Н. О “непотопляемости” железомарганцевых конкреций и некоторых особенностях придонного слоя океана // *ДАН*. 1989. Т. 308. № 1. С. 183–188.
3. Батурич Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1968. 328 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.

MATHEMATICAL MODEL OF SOLUTIONS MOVEMENT WITH REGARD TO THE OSMOTIC EFFECT

M. M. Ramazanov¹, A. V. Karakin²,
Corresponding Member of the RAS L. I. Lobkovskiy^{3,4}

¹*Institute for Geothermal Research, Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Dagestan, Russian Federation*

²*Scientific and Educational Center "Applied Mathematics", Keldysh Institute of Applied Mathematics
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

³*P.P. Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

⁴*Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russian Federation*

Received May 6, 2019

Generalized equations of solutions motion are given both in porous media and in cavities taking into account the osmotic effect. The corresponding corrections which are usually small play a key role in some cases since they are the main reason for the solution movement. Based on the generalized equations, several problems of practical importance have been solved. Due to the limited scope of the paper, only one simplest example is given.

Keywords: movement of solutions, osmotic effect, generalized mathematical model.