

ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ РОЗМИВІ ПІДЗЕМНИХ СХОВИЩ У СОЛЯХ

А. В. Михалюк, докт. техн. наук, М. О. Лисюк, канд. техн. наук (ННДІОП), В. А. Богатиренко, канд. хім. наук (НПУ ім. М. П. Драгоманова)

Приведены результаты исследования эволюции коэффициента диффузии в процессе размыва каверн в блоках каменной соли естественного строения и свойств. Отмечен вклад конвективной и молекулярной диффузии в интенсивность массообмена и его изменение при расширении каверны. Дан анализ влияния напряженного состояния соли на величину результирующего коэффициента диффузии.

Будівництво підземних сховищ у кам'яносоляних покладах методом розмиву поширене на теренах пострадянського простору завдяки:

наявності розвиненої геологічної бази у вигляді потужних соляних басейнів, які в Україні розташовані в Дніпровсько-Донецькій западині, північно-західному Донбасі, Прикарпатті та Закарпатті, а також поблизу м. Ізмаїл в Одеській області;

легкій розчинності солі, яка за звичайних умов становить 300...320 кг/м³; простоті організації технологічного процесу, ефективність якого визначається кінетикою масообміну.

Відомо, що масообмін між речовиною, що розчиняється, та розчинником визначається її перенесенням з твердої поверхні контакту в розчинник і рухом розчиненої маси разом з розчинником. Фізично ці процеси виглядають так. На межі контакту середовища (розчинної речовини) і розчинника безпосередньо біля його поверхні утворюється шар насиченого розчину. Якщо в об'ємі розчинника концентрація речовини, що розчиняється, не відповідає умові насиченості, відбувається переміщення речовини з зони, де концентрація речовини висока, в зону її меншої концентрації, причому цей процес тим інтенсивніший, чим більший градієнт концентрації. Згідно з законом Фіка потік речовини в цьому випадку є лінійною функцією градієнта концентрації:

$$U_m = -D_m \text{grad}C, \quad (1)$$

де U – потік речовини через одиницю поверхні в одиницю часу; D – коефіцієнт дифузії; C – концентрація речовини в розчині (індекси «м» свідчать про молекулярний характер дифузійного процесу).

В умовах розмиву частина розчиненої маси безперервно переноситься потоком, тому перший закон Фіка набуває вигляду

$$U = U_k + U_d = vC - D \text{grad}C, \quad (2)$$

де U_k і U_d – конвективна і дифузійна складові масопереносу; v – швидкість потоку.

Було встановлено, що в умовах поверхневої дифузії коефіцієнт пропорційності D суттєво відрізняється від D_m , бо вже не є сталою величиною, а залежить від швидкості потоку і його структурних особливостей [1–6]. Виходячи з таких уявлень про особливості дифузійного масопереносу, було сформульовано основний закон кінетики розчинення легкорозчинних сполук, відомий як закон Нойеса–Уїтнея–Щукарева [7]:

$$V \frac{dC}{dt} = k_{\text{шр}} S (C_{\text{н}} - C), \quad (3)$$

де V – об'єм розчинника; S – поверхня масообміну; $C_{\text{н}}$ – концентрація насиченого розчину; $k_{\text{шр}}$ – коефіцієнт швидкості розчинення; t – час.

На основі співвідношення (3) розробляється регламент розмиву підземних сховищ в солях.

Звернемо увагу на те, що коефіцієнт $k_{\text{шр}}$ безпосередньо характеризує коефіцієнт дифузії:

$$k_{\text{шр}} = \frac{D}{\delta}, \quad (4)$$

де δ – товщина шару насиченого розчину біля поверхні розчинення, для кам'яної солі $\delta = 77$ мкм [7].

Виходячи з (3) і (4), основну характеристику особливостей дифузійних процесів при розмиві підземних каверн у солях – коефіцієнт дифузії – знайдемо за формулою

$$D = \frac{\delta V \frac{dC}{dt}}{S (C_{\text{н}} - C)}. \quad (5)$$

З точки зору перебігу дифузійних процесів розмив солі при формуванні підземного сховища є нестационарним: по-перше, збільшення об'єму камери розмиву супроводжується зростанням величини обмінної поверхні; по-друге, при постійній подачі розчинника (води), що характерно для розмиву в промислових умовах, збільшення об'єму каверни призводить до зростання загальної площі потоку і, відповідно, до зменшення його швидкості. Зрозуміло, що ці фактори мають позначатись на величині D . Розглянемо це питання докладніше, використовуючи результати моделювання технологічного процесу розмиву підземних каверн у солях [8, 9].

Перш за все зазначимо, що форма порожнини, яка утворюється в блоці природної кам'яної солі при розмиві за схемою, максимально наближеною до промислової, має вигляд тривісного еліпсоїда (рис. 1), в якого співвідношення між величинами півосей залежить від інтенсивності і виду напруженого стану солі, обумовленого геологічною структурою родовища чи штучним навантаженням (наприклад, вибухом). Так, при $\sigma_z > \sigma_x = \sigma_y = 0$ ($\sigma_z, \sigma_x, \sigma_y$ – головні нормалі напруження) порожнина має вигляд тіла обертання з усередненим співвідношенням півосей $c:b:a = 1,93:1:1$. Збільшення напружень σ_x і σ_y

приводить до зменшення розмірів порожнини по відповідних напрямках: якщо $\sigma_z > \sigma_y = 0,3 \sigma_z > \sigma_x = 0$, то $c : b : a = 2,02 : 0,3 : 1$, а при $\sigma_z > \sigma_y = 0,69 \sigma_z > \sigma_x = 0$ маємо $c : b : a = 1,91 : 0,69 : 1$.

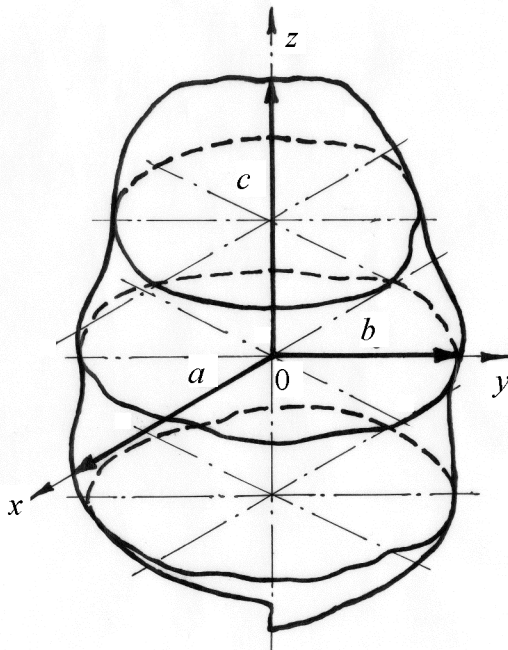


Рис. 1. Загальний вигляд порожнини при розмиві кам'яної солі (блок № 13)

У подальшому аналіз особливостей дифузійних процесів при розмиві підземних сховищ будемо проводити для умов, коли напружений стан кам'яної солі має вигляд $\sigma_z > \sigma_y = \sigma_x = 0$, тобто каверна розмиву є еліпсоїдом обертання, в якого об'єм визначається за формулою

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c; \quad c = \frac{4}{3}\pi k a^3, \quad (6)$$

де $k = c/a$, а поверхня

$$S = 2\pi a^2 \left(1 + \frac{k^2}{\sqrt{k^2 - 1}} \arcsin \frac{\sqrt{k^2 - 1}}{k} \right). \quad (7)$$

З (7) видно, що для визначення поверхні масообміну достатньо встановити характерний розмір камери розмиву. Це досить легко зробити за умови, що її об'єм чисельно дорівнює кількості вимитої солі, а саме

$$\frac{4\pi k a^3}{3} - V_0 = \frac{q}{\rho_0} \int_0^t C(t) dt, \quad (8)$$

де q – подача розчинника, $\text{м}^3/\text{с}$; ρ – густина солі, $\text{кг}/\text{м}^3$; V_0 – початковий об'єм камери розмиву.

Вид функції $c(t)$ встановимо, використавши результати досліджень, викладені в [8, 9]. Деякі з них наведено на рис. 2 у вигляді експериментальних кривих, одержаних при розмиві ненавантаженої солі (1, 2) і солі в напруженому стані інтенсивністю 3,63 (3), 6,91 (4) і 7,80 (5) МПа. З рисунка видно, що при

невеликих концентраціях залежність $c(t)$ в широкому діапазоні варіації інтенсивності навантаження і тривалості розмиву має практично лінійний характер (за винятком початкового етапу, де відбувається становлення режиму процесу). Всі криві можуть бути задовільно апроксимовані співвідношенням

$$C(t) = C_0 + \dot{C}t, \quad (9)$$

де $\dot{C} = \frac{dC}{dt} = \text{const}$; C_0 – концентрація розсолу при $t = 0$.

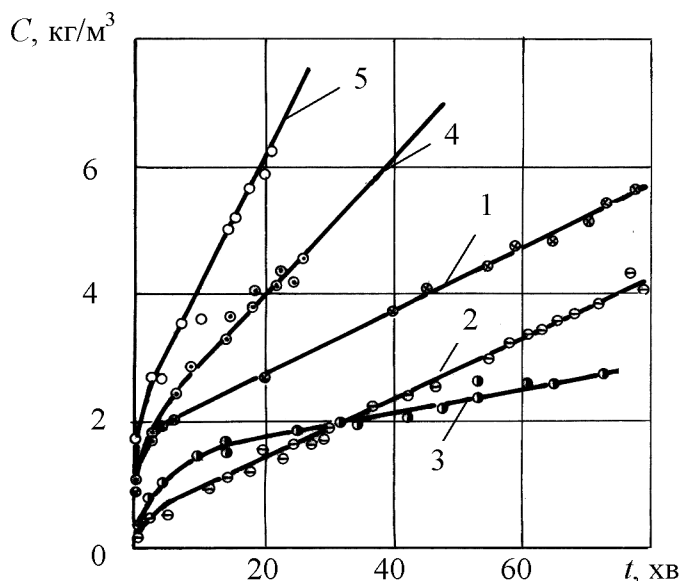


Рис. 2. Динаміка зростання концентрації розчину солі залежно від амплітуди осевого тиску: 1 – дослід № 1; 2 – дослід № 9; 3 – дослід № 8; 4 – дослід № 10; 5 – дослід № 6

Підставивши (9) у праву частину рівняння (3), одержимо

$$\frac{q}{\rho} \int_0^t (C_0 + \dot{C}t) dt = \frac{q}{\rho} \left(C_0 t + \frac{\dot{C}t^2}{2} \right) = \frac{qt}{\rho} \left(\frac{C_0 + C}{2} \right), \quad (10)$$

тоді

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi k} \left[\frac{qt}{\rho} \left(\frac{C_0 + C}{2} \right) + V_0 \right]}. \quad (11)$$

Враховуючи (7) і (11), з (5) знаходимо, що

$$D = \frac{\delta q t \dot{C}}{2\pi \left(1 + \frac{k^2}{\sqrt{k^2 - 1}} \arcsin \frac{\sqrt{k^2 - 1}}{k} \right) \left(\frac{3}{4\pi k} \left[\frac{qt}{\rho} \left(\frac{C_0 + C}{2} \right) + V_0 \right]^{2/3} (C_H - C) \right)}. \quad (12)$$

Виконаємо кількісні розрахунки для умов модельних експериментів з метою встановлення особливостей еволюції дифузійних процесів при розмиві каверн у солях природного стану. З [7, 9] знаходимо: $q = 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$, $\rho = 2166,7 \text{ кг/м}^3$, $V_0 = 1,508 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, $C_H = 317 \text{ кг/м}^3$. Результати розрахунків представлені в таблиці і на рис. 3, де номер кривої збігається з номером досліду.

Час (t , хв)	10	20	40	70	100	150	200	350	500
Показники									
Дослід № 1, $\dot{C} = 8,20 \cdot 10^{-4}$ кг/м ³ с, $\sigma_z = 0$									
C , кг/м ³	2,29	2,78	3,75	5,23	6,70	9,13	11,59	18,97	26,35
$k \cdot 10^5$, м/с	0,818	1,04	1,206	1,268	1,271	1,244	1,152	1,110	1,050
$D \cdot 10^9$, м ² /с	0,630	0,801	0,929	0,976	0,979	0,958	0,887	0,855	0,809
Дослід № 9, $\dot{C} = 8,19 \cdot 10^{-4}$ кг/м ³ с, $\sigma_z = 0$									
C , кг/м ³	0,89	1,40	2,32	3,82	5,30	7,77	10,23	17,61	24,98
$k \cdot 10^5$, м/с	1,435	1,730	1,860	1,748	1,637	1,495	1,396	1,216	1,117
$D \cdot 10^9$, м ² /с	1,105	1,332	1,432	1,346	1,260	1,151	1,075	0,936	0,860
Дослід № 8, $\dot{C} = 3,12 \cdot 10^{-4}$ кг/м ³ с, $\sigma_z = 3,63$ МПа									
C , кг/м ³	1,52	1,74	2,13	2,70	3,30	4,21	5,15	7,96	10,78
$k \cdot 10^5$, м/с	0,367	0,489	0,604	1,059	0,704	0,723	0,722	0,694	1,001
$D \cdot 10^9$, м ² /с	0,283	0,376	0,465	0,815	0,542	0,557	0,556	0,534	0,771
Дослід № 10, $\dot{C} = 1,79 \cdot 10^{-3}$ кг/м ³ с, $\sigma_z = 6,91$ МПа									
C , кг/м ³	2,80	3,90	6,05	9,20	12,50	17,87	23,25	39,37	55,50
$k \cdot 10^5$, м/с	1,681	1,996	2,123	2,090	2,004	1,891	1,806	1,654	1,587
$D \cdot 10^9$, м ² /с	1,294	1,537	1,635	1,609	1,543	1,456	1,391	1,274	1,222
Дослід № 6, $\dot{C} = 3,44 \cdot 10^{-3}$ кг/м ³ с, $\sigma_z = 7,80$ МПа									
C , кг/м ³	4,05	6,10	10,26	16,46	22,67	33,00	43,33	74,33	105,33
$k \cdot 10^5$, м/с	2,770	3,087	3,087	2,909	2,766	2,602	2,502	2,403	2,472
$D \cdot 10^9$, м ² /с	2,133	2,377	2,377	2,240	2,130	2,004	1,926	1,850	1,903

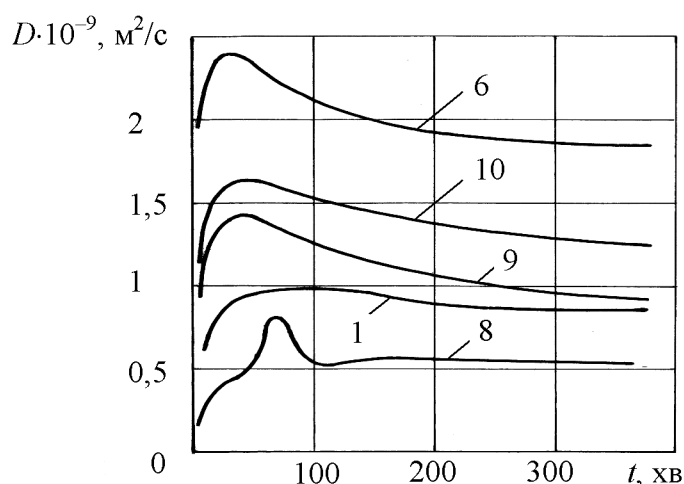


Рис. 3. Еволюція коефіцієнта дифузії в процесі розмиву каверни в кам'яній солі

Аналіз даних свідчить про те, що, як і очікувалось, інтенсивність дифузійних процесів протягом розмиву не залишається постійною, а істотно залежить від еволюції камери розчинення, напруженого стану солі та інших факторів.

Початкова стадія процесу характеризується швидким зростанням коефіцієнта дифузії, який через деякий час сягає максимального значення. Це зростання, схоже, обумовлене переважно конвективною складовою

дифузійного масопереносу, пов'язаною з максимальною швидкістю потоку розчинника. З часом швидкість потоку зменшується за рахунок зростання розмірів камери розмиву, і вплив конвективної складової на перебіг дифузійного процесу знижується, про що свідчить поступове зменшення величини $\frac{dD}{dt}$. Коли сумарний потік речовини, обумовлений молекулярною і конвективною дифузією, сягає максимуму, коефіцієнт дифузії також набуває максимального значення і $\frac{dD}{dt} = 0$. Час виходу величини D на максимум визначається швидкістю розмиву каверни і інтенсивністю напруженого стану солі. В умовах модельних експериментів [8, 9] максимум D спостерігається тоді, коли об'єм камери розмиву зростає в 30...40 разів (для солі в ненапруженому стані) і в 20...25 разів, коли напружений стан відповідає умовам інтенсивного дилатансійного розуцільнення її кристалічної структури [10]. З цього можна зробити важливий технологічний висновок: чим більший коефіцієнт дифузії на початку технологічного процесу розмиву підземної каверни, тим швидше цей процес виходить на сталий режим розчинення, що може розглядатись як експериментально обґрунтоване підґрунтя для розроблення і застосування різноманітних методів інтенсифікації дифузійного масопереносу.

Подальше зростання розмірів каверни супроводжується зниженням впливу конвективної дифузії на перебіг дифузійних процесів, внаслідок чого результуючий коефіцієнт дифузії повільно зменшується до величини D_m . Зауважимо, що в деяких випадках результуючий коефіцієнт D набуває значень, менших від D_m , який для нормальних умов становить $1,1 \cdot 10^{-9}$ [11]... $1,25 \cdot 10^{-9}$ м²/с [7]. Цей ефект може бути пов'язаний з виникненням в зоні розмиву вихорної протитечії, яка гальмує процес масообміну.

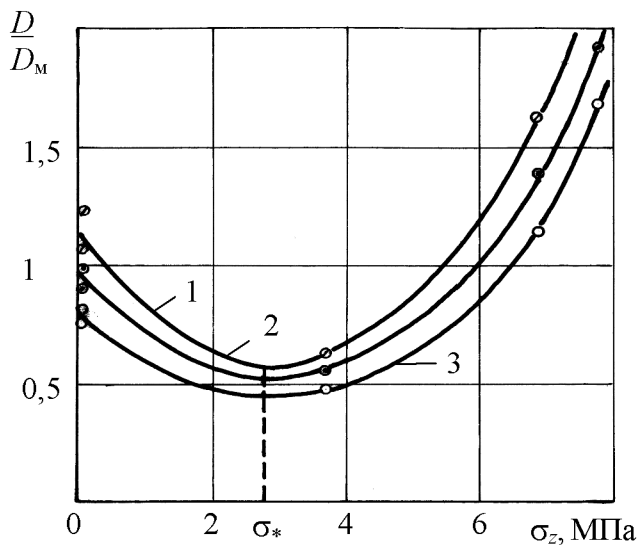


Рис. 4. Вплив напруженого стану солі на відносну величину коефіцієнта дифузії

Дані таблиці і рис. 3 дають підстави для висновку про істотний вплив інтенсивності напруженого стану солі на перебіг дифузійних процесів. Про це свідчать і криві на рис. 4, що відображають залежність відносної величини D

від амплітуди осьового навантаження, яка при напруженому стані $\sigma_z > \sigma_x = \sigma_y = 0$ чисельно дорівнює його інтенсивності:

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (\sigma_z - \sigma_x)^2 + (\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_x - \sigma_z)^2 \right\}^{1/2}.$$

Крива 1 характеризує залежність $\frac{D_{\max}}{D_M} = f(\sigma_z)$, крива 2 побудована для $\frac{D}{D_M}$ через 2,5 години після початку розмиву, крива 3 – для $\frac{D}{D_M}$ після семигодинного розмиву.

Перш за все звертає на себе увагу якісний збіг цих залежностей з даними [9] про вплив напруженого стану на швидкість розчинення солі і зростання концентрації розчину. При невеликих навантаженнях зменшення величини $\frac{D}{D_M}$

досягає 50% вихідної величини. Мінімум $\frac{D}{D_M}$, як і мінімум $\dot{C}(\sigma_i)$ і $k_*(\sigma_i)$ [9],

спостерігається при $\sigma_x = \sigma_i = 2,4 \dots 2,6$ МПа. Залежність $\frac{D}{D_M}(\sigma_i)$, як і залежності

$\dot{C}(\sigma_i)$ і $k_*(\sigma_i)$, має характер, близький до параболічного:

$$D = D_M [a + b(\sigma_i - \sigma_*)],$$

причому його коефіцієнти a і b зменшуються зі зростанням тривалості розмиву. Лише при $\sigma_z \geq 5 \dots 7$ МПа (що становить приблизно 50...70% міцності солі на одноосьове стискання) результуючий коефіцієнт дифузії зростає до величин, які перевищують D_M . Як показано в [11, 12], саме за таких умов статичного навантаження в породах і мінералах відбуваються інтенсивні дилатансійні процеси, що спричиняють зниження енергії міжіонної взаємодії в кристалах і відповідне зростання коефіцієнта дифузії.

Завершуючи короткий аналіз особливостей дифузійних процесів при розмиві каверн у солях, слід відзначити, що залежності $D(t)$ є своєрідними індикаторами однорідності і «чистоти» середовища, яке розчиняється. За наявності нерозчинних включень чи домішок (глинистих мінералів, прошарків ангідриту, карбонатів тощо), характерних для кам'яносоляних покладів (в тому числі і таких, що створюють відповідне забарвлення солі), еволюція коефіцієнта дифузії втрачає свою монотонність і настає непрогнозоване зниження величини D . Такий ефект спостерігається в досліді № 8 через 1, 5 і 4 години після початку процесу і в досліді № 6 – через 5...6 годин розмиву. Тобто з'являється можливість на підставі аналізу кривих $D(t)$ зробити висновок про існування (а в деяких випадках і про потужність) несольових прошарків чи про забруднення солі в будівельній зоні підземного сховища. Не виключено, що ступінь зниження результуючого коефіцієнта дифузії може свідчити про рівень

такого забруднення, однак це питання вимагає проведення спеціальних досліджень.

1. *Day P. R.* Dispersion of moving salt-water boundary advancing through saturated sand // *Trans. Amer. Geophys. Union.* – 1956. – V. 37. – № 5. – P. 595–601.
2. *Гидродинамические и физико-химические свойства горных пород* / Н. Н. Веригин, С. В. Васильев, В. С. Саркисян, Б. С. Шержуков. – М.: Недра, 1977. – 271 с.
3. *Николаевский В. Н.* Конвективная диффузия в пористых средах // *Прикл. математика и механика.* – 1959. – Т. 23. – Вып. 6. – С. 1042–1050.
4. *Harleman D. R. F., Rumer R. R.* The dynamics of salt-water intrusion in porous media // *Rept. Mass. Inst. Techn. Hydr. Lab. Dept. Civil Engng,* 1962. – №55. – 125 p.
5. *Бондарев Э. А., Шкирич А. Р.* Экспериментальное исследование продольной и поперечной конвективной диффузии в пористой среде // *Изв. АН СССР. Механика.* – 1965. – № 6. – С. 133–141.
6. *Saffman P. G.* A theory of dispersion in a porous medium // *J. Fluid Mech.,* 1959. – V. 6. – № 3. – P. 321–349.
7. *Иванов О. М.* Хранение сжиженных углеводородных газов. – М.: Недра, 1943. – 224 с.
8. *Михалюк А. В., Паршуков П. А.* Влияние напряженного состояния каменной соли на скорость ее растворения // *Журн. прикл. химии.* – 1995. – Т. 68, № 5. – С. 808–813.
9. *Вибухові методи інтенсифікації спорудження підземних сховищ в кам'яносоляних структурах* / А. В. Михалюк, П. О. Паршуков, В. В. Захаров, Є. А. Мухін, С. О. Михалюк. – Київ: ВІПОЛ, 1999. – 72 с.
10. *Михалюк А. В.* Дилатансия и ее влияние на свойства горных пород при допредельных динамических нагрузках. – К.: ВІПОЛ, 2001. – 102 с.
11. *Физика.* Большой энциклопедический словарь. – М.: БРЭ, 1998. – 944 с.
12. *Оберт Л.* Хрупкое разрушение горных пород // *Разрушение.* – М.: Мир. – 1976, Т. 7. – Ч. 1. – С. 59–128.