

Poglavlje 1

Tok mješivih fluida

1.1 Uvod

Kada dva različita fluida dovedemo u kontakt doći će ili do njihovog miješanja ili do stvaranja jasno definirane granice među njima usljed djelovanja sile površinske napetosti. U prvom slučaju govorimo da su fluidi mješivi (eng. *miscible*) dok su u drugom nemješivi (eng. *immiscible*). Fluidi mogu biti i djelomično mješivi ako je granica među njima prisutna, ali molekule jednog fluida djelomično ulaze u područje drugog. Primjer za to je sustav vode i zraka u kome dolazi do otapanja zraka u vodi i isparavanja vode u zraku.

U ovom poglavlju promatramo fluid koji je smjesa potpuno mješivih fluida. Najjednostavniji slučaj su binarne smjese sastavljene od dva fluida, kao na primjer voda i slana voda ili voda i alkohol. Takav fluid se sastoji od dvije ili više *komponenti* koje općenito mogu imati različita fizička i kemijska svojstva. U opisu gibanja smjese zakon sačuvanja mase moramo primijeniti na svaku komponentu posebno, a za opis sastava smjese koristimo koncentracije (relativne udjele) pojedinih komponenti u smjesi. Transport pojedine komponente rezultat je transporta cijele smjese, koji je vođen Darcyjevim zakonom, te međudjelovanja komponenti. Međusobne interakcije komponenti mogu biti isključivo mehaničke (*difuzija*), i tada govorimo o *nereaktivnom* toku, ili mogu biti prisutne kemijske reakcije među komponentama te između komponenti i porozne matrice (stijene).

Na posve se isti način modelira transport jedne ili više supstanci otopljenih u fluidu (najčešće vodi). Udio supstance se opisuje njenom koncentracijom, a zakon sačuvanja mase se primjenjuje na svaku transportiranu supstancu i fluid u cjelini. U transportu supstanci treba uzeti u obzir difuziju te eventualne kemijske reakcije, nuklearnu aktivnost ili biodegradaciju kod organske supstance.

Porozna sredina ima veliki utjecaj na transport mase kroz mehanizam hidrodinamičke disperzije, koji se javlja zbog složene geometrije pornog prostora, te adsorpcije, tj. nakupljanja supstance na površini čvrste matrice pornog prostora.

Prisutnost neke komponente u fluidu opisujemo koncentracijom koja predstavlja određen relativni udio u jediničnoj količini fluida. Koncentracija se može definirati na različite načine ovisno o tome promatramo li masu, volumen ili količinu. S tim u vezi uvedimo

nekoliko pojmova i oznaka:

1. Masena koncentracija, masa komponente po jedinici volumena smjese, izražava se u masi po jedinici volumena (kg/m^3);
2. Maseni udio, masa komponente po jedinici mase smjese (bezdimezionalna);
3. Molarna koncentracija (molarnost, eng. *molarity*) broj molova komponente po jedinici volumena smjese (mol/m^3);
4. Molarni udio, broj molova komponente u jednom molu smjese.

Neka je Δm masa smjese koja zauzima volumen ΔV , a Δm_A masa komponente A u volumenu smjese ΔV . Pretpostavimo li da je volumen ΔV "infinitesimalno mali", onda je gustoća mase smjese dana izrazom

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V}.$$

Masena koncentracija komponente A , u oznaci ρ_A , je

$$\rho_A = \frac{\Delta m_A}{\Delta V},$$

a njen maseni udio, u oznaci ω_A , je

$$\omega_A = \frac{\Delta m_A}{\Delta m} = \frac{\rho_A}{\rho}.$$

Ako se smjesa sastoji od konačnog broja komponenti $\alpha \in \{A, B, \dots\}$, onda je

$$\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}.$$

Označimo s M_A molarnu masu supstance A , tj. ako je Δn_A broj molova komponente A u volumenu smjese ΔV , onda je $\Delta m_A = M_A \Delta n_A$. Molarna koncentracija komponente A u volumenu smjese ΔV , u oznaci c_A , je

$$c_A = \frac{\Delta n_A}{\Delta V} = \frac{\rho_A}{M_A}.$$

Molarna gustoća smjese c je broj molova smjese u volumenu ΔV , odnosno,

$$c = \sum_{\alpha} c_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{\Delta n_{\alpha}}{\Delta V} = \frac{\Delta n}{\Delta V}, \quad (\Delta n = \sum_{\alpha} \Delta n_{\alpha}).$$

Molarni udio komponente A , u oznaci x_A , je

$$x_A = \frac{\Delta n_A}{\Delta n} = \frac{c_A}{c}.$$

1.2 Konvekcija i difuzija

Različite komponente fluida gibaju se različitim brzinama i stoga zakon sačuvanja mase treba napisati za svaku komponentu zasebno. U binarnom je sustavu dovoljno napisati zakon sačuvanja za jednu komponentu i za cijeli sustav.

U zadanoj binarnoj smjesi označimo s ρ gustoću mase fluida (smjese), te s ρ_A i ρ_B masenu koncentraciju prve, odn. druge komponente. Neka je \mathbf{q} Darcyjeva brzina smjese, tada ukupni protok mase $\rho\mathbf{q}$ možemo prikazati u obliku

$$\rho\mathbf{q} = \rho_A\mathbf{q}_A + \rho_B\mathbf{q}_B, \quad (1.1)$$

gdje su $\rho_A\mathbf{q}_A$ i $\rho_B\mathbf{q}_B$ protoci mase prve, odnosno druge komponente. Brzine \mathbf{q}_A i \mathbf{q}_B nam nisu poznate već ćemo ih deducirati iz poznavanja mehanizma transporta.

Svaka se komponenta transportira zajedno s fluidom, pa stoga masene tokove komponenti možemo prikazati na sljedeći način:

$$\begin{aligned} \rho_A\mathbf{q}_A &= \rho_A\mathbf{q} + \mathbf{j}_A, & \mathbf{j}_A &= \rho_A(\mathbf{q}_A - \mathbf{q}), \\ \rho_B\mathbf{q}_B &= \rho_B\mathbf{q} + \mathbf{j}_B, & \mathbf{j}_B &= \rho_B(\mathbf{q}_B - \mathbf{q}). \end{aligned}$$

Komponente $\rho_A\mathbf{q}$ i $\rho_B\mathbf{q}$ predstavljaju protoke mase prve i druge komponente usljed **transporta konvekcijom**. Ostatak masenog protoka je dan vektorima \mathbf{j}_A i \mathbf{j}_B koje su u ovom trenutku ostali neodređeni. Uočimo da protoci \mathbf{j}_A i \mathbf{j}_B postoje i u slučaju kada je Darcyjeva brzina smjese \mathbf{q} jednaka nuli te zbog (1.1) vrijedi

$$\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B = 0. \quad (1.2)$$

Protoci \mathbf{j}_A i \mathbf{j}_B posljedica su međudjelovanja molekula dviju komponenti. Stalni sudari molekula dovode do makroskopski zamjetnog gibanja. Ukoliko su masene koncentracije dviju komponenti prostorno uniformne na makroskopskoj razini neće se zamijetiti nikakvo gibanje. Ako je prisutna određena neuniformnost jedne masene koncentracije zamijetiti će se gibanje komponente iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije, sve dok ne dođe do izjednačavanja koncentracija. Taj makroskopski proces nazivamo **difuzijom** a uzrok mu se nalazi u termičkom gibanju na molekularnoj razini. Iz teoretskih i eksperimentalnih razmatranja tih procesa može se izvesti **Fickov zakon**:

$$\mathbf{j}_A = -\Phi\rho D_{AB}\nabla\omega_A, \quad \mathbf{j}_B = -\Phi\rho D_{BA}\nabla\omega_B. \quad (1.3)$$

Budući da mora vrijediti (1.2) i da je $\omega_A + \omega_B = 1$ zaključujemo da je $D_{AB} = D_{BA}$. Koeficijent $D = D_{AB} = D_{BA}$ nazivamo koeficijent difuzije ili **difuzivnost**; ima jedinicu L^2/T (npr. m^2/s). Cijeli fluks smo morali pomnožiti s poroznošću kako bismo uvažili činjenicu da se fluid kreće samo kroz porni prostor.

Tok svake komponente time smo podijelili na *konvektivni* i *difuzijski* dio: na primjer, $\rho_A\mathbf{q}$ predstavlja maseni protok prve komponente koji dolazi od konvektivnog transporta komponente ukupnom Darcyjevom brzinom fluida \mathbf{q} , pa ga stoga nazivamo konvektivnim, dok je $\mathbf{j}_A = -\Phi\rho D\nabla\omega_A$ difuzijski dio toka. Konačno, vrijedi

$$\rho_A\mathbf{q}_A = \rho_A\mathbf{q} - \Phi\rho D\nabla\omega_A, \quad \rho_B\mathbf{q}_B = \rho_B\mathbf{q} - \Phi\rho D\nabla\omega_B.$$

Napomena 1. Ako je gustoća smjese konstantna (neovisna o prostornoj varijabli), difuzijske tokove možemo jednostavnije zapisati kao

$$\mathbf{j}_A = -\Phi D \nabla \rho_A, \quad \mathbf{j}_B = -\Phi D \nabla \rho_B. \quad (1.4)$$

Napomena 2. U prisutnosti kemijskih reakcija zgodnije je raditi s molarnim koncentracijama i udjelima. Formirajmo stoga pomoću komponenti \mathbf{q}_A i \mathbf{q}_B , koje smo uveli kroz Fickov zakon, srednju molarnu brzinu smjese \mathbf{q}^* :

$$c\mathbf{q}^* = c_A\mathbf{q}_A + c_B\mathbf{q}_B.$$

Brzina smjese \mathbf{q}^* definirana je tako da je $c\mathbf{q}^*$ molarni protok smjese (količina smjese koja u jedinici vremena prođe kroz jediničnu površinu porozne sredine). Molarne protoke $c_A\mathbf{q}_A$ i $c_B\mathbf{q}_B$ rastavljammo na konvektivni i difuzijski dio:

$$\begin{aligned} c_A\mathbf{q}_A &= c_A\mathbf{q}^* + \mathbf{j}_A, & \mathbf{j}_A^* &= c_A(\mathbf{q}_A - \mathbf{q}^*), \\ c_B\mathbf{q}_B &= c_B\mathbf{q}^* + \mathbf{j}_B, & \mathbf{j}_B^* &= c_B(\mathbf{q}_B - \mathbf{q}^*) \end{aligned}$$

Iz Fickovog zakona (1.3) sada se jednostavnim računom vidi da vrijedi

$$\mathbf{j}_A^* = -\Phi c D \nabla x_A, \quad \mathbf{j}_B^* = -\Phi c D \nabla x_B. \quad (1.5)$$

To je Fickov zakon izražen kroz molarne udjele.

Koeficijent difuzije D u Fickovom zakonu mjeri u fluidu izvan porozne sredine i obično je vrlo mala veličina, oko 10^{-9} m²/s pri temperaturi od 20 C. Koeficijent je obično proporcionalan srednjem prevaljenom putu molekule između dvije kolizije i stoga u poroznoj sredini mora biti korigiran, budući da čvrsta matrica ograničava slobodno kretanje fluida. Difuzivnost fluida u poroznoj sredini je stoga manja nego izvan porozne sredine.

Koeficijent difuzivnosti ovisi o karakteru komponenti unutar smjese i može se s većom ili manjom preciznošću predvidjeti teoretski. Za teorijsko predviđanje difuzivnosti za binarnu smjesu, otapala i otopljene tvari, može se uzeti Stokes-Einsteinova formula koja predviđa za difuzivnost otopljene tvari:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\mu r},$$

gdje je $R = 8.314$ JK⁻¹mol⁻¹, plinska konstanta, T apsolutna temperatura, μ viskoznost čiste otopine, $N = 6.023 \times 10^{23}$, Avogardov broj, i r je radijus čestice otopljene tvari (za koju se pretpostavlja sferni oblik).

1.3 Zakon sačuvanja mase

Postavimo sada jednadžbe gibanja *binarnog sustava*. Odaberimo jednu komponentu, koja nam je na neki način *važnija*, na primjer prvu, i uvedimo varijablu ω koja će predstavljati maseni udio prve komponente u smjesi:

$$\omega = \frac{\rho_A}{\rho_A + \rho_B} = \frac{\rho_A}{\rho}.$$

Gustoću fluida ρ i viskoznost μ pri konstantnoj temperaturi možemo izraziti kao funkcije tlaka i masenog udjela prve komponente, budući da kompozicija smjese općenito utječe na svojstva smjese:

$$\rho = \rho(p, \omega), \quad \mu = \mu(\omega).$$

Darcyjev zakon se primjenjuje na čitav fluid. Stoga imamo

$$\mathbf{q} = -\frac{1}{\mu(\omega)} \mathbb{K}(\mathbf{x}) (\nabla p - \rho(p, \omega) \mathbf{g}). \quad (1.6)$$

Zakon sačuvanja ukupne mase glasi:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi(p) \rho(p, \omega)) + \operatorname{div}(\rho(p, \omega) \mathbf{q}) = 0. \quad (1.7)$$

Jednadžbama (1.6) i (1.7) treba još pridružiti zakon sačuvanja mase prve komponente. Ukupna masa prve komponente u kontrolnom volumenu Ω je jednaka

$$\int_{\Omega} \rho(p, \omega) \omega \Phi(p) \, d\mathbf{x},$$

dok je maseni protok prve komponente

$$\int_{\partial\Omega} (\rho(p, \omega) \omega \mathbf{q} - \Phi(p) \rho(p, \omega) D\nabla\omega) \cdot \mathbf{n} \, dS$$

što vodi na

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho(p, \omega) \omega \Phi(p) \, d\mathbf{x} = - \int_{\partial\Omega} (\rho(p, \omega) \omega \mathbf{q} - \Phi(p) \rho(p, \omega) D\nabla\omega) \cdot \mathbf{n} \, dS$$

odnosno, nakon lokalizacije,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho(p, \omega) \omega \Phi(p)) + \operatorname{div}(\rho(p, \omega) \omega \mathbf{q} - \Phi(p) \rho(p, \omega) D\nabla\omega) = 0. \quad (1.8)$$

Time smo dobili sustav od dvije diferencijalne jednadžbe za nepoznanice p i ω . Jednu jednadžbu čine (1.6) i (1.7), a druga je jednadžba dana s (1.8).

Kako bismo bolje vidjeli tip ovog sustava uvest ćemo pojednostavljenja koja su u mnogim praktičnim situacijama posve realistična. Za poroznu sredinu ćemo pretpostaviti da je kruta ($\Phi = \Phi(\mathbf{x})$), a za smjesu fluida pretpostavljamo nestlačivost. Pri tome uzimamo da je prva komponenta prisutna u tako malim količinama da ne mijenja gustoću smjese ($\rho = \text{konstanta}$), no da ipak ima utjecaja na njenu viskoznost. Tada dobivamo

$$\operatorname{div}(\mathbf{q}) = 0, \quad \mathbf{q} = -\frac{1}{\mu(\omega)} \mathbb{K}(\mathbf{x}) (\nabla p - \rho \mathbf{g}) \quad (1.9)$$

$$\Phi \frac{\partial \omega}{\partial t} + \operatorname{div}(\omega \mathbf{q}) - \operatorname{div}(\Phi D\nabla\omega) = 0. \quad (1.10)$$

Uočimo da druga jednadžba ne mijenja oblik ako se zapiše za masenu koncentraciju prve komponente umjesto za maseni udio. Konačno, uzmemo li da viskoznost ne ovisi o koncentraciji dobivamo dvije linearne jednadžbe koje se mogu rješavati zasebno. U takvoj situaciji komponentu čiji transport promatramo obično nazivamo traserom (eng. *tracer*).

Pogledajmo jednadžbu (1.10) u neograničenoj domeni i pretpostavimo da su brzina \mathbf{q} i poroznost Φ konstantna. Tada je lako vidjeti da rješenje jednadžbe (1.10) oblika $\omega(\mathbf{x}, t) = f(\mathbf{x} - t\mathbf{q}/\Phi, t)$, gdje f zadovoljava jednadžbu difuzije

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\Delta f.$$

Zamjenom varijabli $\mathbf{y} = \mathbf{x} - t\mathbf{q}/\Phi$ sjeli smo u koordinatni sustav koji se giba zajedno s fluidom i u tom sustavu vidimo samo efekte difuzije. Ako je, na primjer, traser injektiran u fluid u jednoj točki, on će se u sustavu koji se giba s fluidom ravnomjerno širiti u svim smjerovima.

1.4 Hidrodinamička disperzija

Kada se traser injektira u poroznu sredinu praćenje njegovog širenja će pokazati znatno odstupanje od slike o njegovom transportu koju smo stvorili u prethodnoj sekciji prema kojoj se traser širi podjednako u svim smjerovima, a brzina širenja je određena koeficijentom molekularne difuzije. Iskustvena je činjenica da će se traser proširiti znatno više no što bismo predvidjeli na osnovi molekularne difuzije.

Osnovni razlog za tu razliku leži u činjenici da model transporta koji smo izveli koristi Darcyjevu brzinu koja predstavlja određenu srednju vrijednost brzina u poroznoj sredini, dok stvarna brzina fluida značajno oscilira zbog složene geometrije pornog prostora. Te mikroskopske oscilacije imaju efekt *miješanja* koji ima veliki utjecaj na transport supstance. Da bismo vidjeli utjecaj tih mikroskopskih oscilacija brzine vratit ćemo se ponovo na model gibanja kroz kapilarnu cjevčicu (vidi Taylor [5]).

1.4.1 Taylorova disperzija

Promatramo tok trasera kroz kapilarnu cjevčicu radijusa a . Os z cilindričnog koordinatnog sustava ćemo usmjeriti duž cjevčice. Stacionarna brzina fluida u cjevčici ima radijalnu simetriju i ovisi samo o varijabli r (Poiseuillov tok):

$$v(r) = 2\bar{v}\left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right), \quad \bar{v} = \frac{1}{a^2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^a rv(r) dr d\phi = \frac{2}{a^2} \int_0^a rv(r) dr.$$

Kako brzina ima samo komponentu $v(r)$ u smjeru osi z zakon sačuvanja mase za traser je

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v(r)\frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right). \quad (1.11)$$

Nas zanima samo srednja vrijednost trasera po presjeku cjevčice,

$$\bar{c}(z, t) = \frac{2}{a^2} \int_0^a r c(r, z, t) dr,$$

pa ćemo napraviti rastav

$$c = \bar{c} + c', \quad (1.12)$$

pri čemu dio c' predstavlja oscilacije oko srednje vrijednosti i vrijedi $\bar{c}' = 0$. Ovdje smo označili operaciju uzimanja srednje vrijednosti po presjeku cijevi s crticom iznad funkcije. Uočimo da je općenito $\overline{f \cdot g} \neq \bar{f} \cdot \bar{g}$.

Naš je cilj dobiti diferencijalnu jednadžbu za \bar{c} . U tu svrhu iskoristimo rastav (1.12),

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \frac{\partial c'}{\partial t} + v(r) \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + v(r) \frac{\partial c'}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c'}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c'}{\partial r} \right) \right), \quad (1.13)$$

gdje smo iskoristili da \bar{c} ne ovisi o r , i usrednjimo jednadžbu (1.11) po presjeku cijevi:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + \frac{2}{a^2} \int_0^a r v(r) \frac{\partial c'}{\partial z} dr = D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} + \frac{2}{a^2} \int_0^a \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c'}{\partial r} \right) dr \right).$$

Uočimo daje pri $r = a$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\partial c'}{\partial r} = 0,$$

pa stoga dobivamo

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + \frac{2}{a^2} \int_0^a r v(r) \frac{\partial c'}{\partial z} dr = D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2}. \quad (1.14)$$

Time smo se primakli našem cilju. Ostaje nam izraziti integral na lijevoj strani preko srednjih vrijednosti. Oduzimanjem (1.14) od (1.13) dobivamo

$$\frac{\partial c'}{\partial t} + (v(r) - \bar{v}) \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + (v(r) \frac{\partial c'}{\partial z} - \bar{v} \frac{\partial c'}{\partial z}) = D \left(\frac{\partial^2 c'}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c'}{\partial r} \right) \right). \quad (1.15)$$

To je jednačba koja opisuje evoluciju oscilatornog dijela koncentracije trasera. Nju ne možemo egzaktno riješiti već ćemo napraviti neka zanemarivanja. Uočimo da nakon vremena otprilike a^2/D difuzije izgadi varijacije koncentracije u r -smjeru. Tada očekujemo da će biti $\bar{c} \gg c'$ i da će derivacije u r smjeru biti puno veće od derivacija u z -smjeru. Stoga ćemo u (1.15) zanemariti prvi i treći član na lijevoj strani i prvi član na desnoj strani, što daje

$$(v(r) - \bar{v}) \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c'}{\partial r} \right). \quad (1.16)$$

Odavdje je

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c'}{\partial r} \right) = \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \left(r - \frac{2r^3}{a^2} \right),$$

što daje

$$c' = \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{r^4}{8a^2} + A \ln r + B \right).$$

Evidentno mora biti $A = 0$, a B se izračuna iz uvjeta da je integral funkcije c' po presjeku cijevi jednak nuli, što daje

$$c' = \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{r^4}{8a^2} - \frac{a^2}{12} \right).$$

Sada možemo izračunati i

$$\frac{2}{a^2} \int_0^a r v(r) \frac{\partial c'}{\partial z} dr = -\frac{a^2 \bar{v}^2}{48 D} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2}.$$

Time dolazimo do jednadžbe za srednju koncentraciju

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = D \left(1 + \frac{a^2 \bar{v}^2}{48 D^2} \right) \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2}. \quad (1.17)$$

Izraz

$$Pe = \frac{a \bar{v}}{D} \quad (1.18)$$

nazivamo Pecletov broj. To je bezdimenzionalna veličina koja daje omjer konvekcije i difuzije. Efektivna difuzivnost u (1.17) zavisi kvadratno o Pecletovom broju:

$$D_{eff} = D \left(1 + \frac{Pe^2}{48} \right). \quad (1.19)$$

1.4.2 Disperzija u poroznoj sredini

Taylorov rezultat pokazuje da molekularnu difuzivnost trebamo zamijeniti efektivnom difuzivnošću (1.19) ukoliko želimo točno predvidjeti transport supstance kroz usku cjevčicu na osnovu srednje brzine fluida po presjeku cjevčice. Pri tome vidimo da je efektivna difuzivnost (1.19) proporcionalna s kvadratom srednje brzine.

Rezultat izveden za kapilarnu cjevčicu pokazuje nam kako treba modificirati difuzivnost u poroznoj sredini ako želimo uključiti efekte miješanja na mikroskopskoj razini koji su zanemareni time što u model ulazi samo srednja (Darcyjeva) brzina fluida. Efektivna difuzivnost, vidjeli smo modelu kapilarne cjevčice, mora biti zavisna o srednjoj brzini fluida. Ipak, model kapilarne cjevčice nije posve relevantan za poroznu sredinu. Mjerenja pokazuju da u većini slučajeva difuzivnost ne ovisi kvadratično o brzini fluida već *linearno*. Nadalje, pokazuje se da je efektivna difuzivnost najveća u smjeru širenja fluida, a manja u smjerovima okomitim na brzinu fluida.

Efektivna difuzivnost u poroznoj sredini modelira se kao suma molekularne difuzivnosti D i disperzivnog člana \mathbb{D}_d , tj. dijela efektivne difuzivnosti koji ovisi o Darcyjevoj brzini.

Dok je molekularna difuzivnost D skalarna veličina, disperzivni dio \mathbb{D}_d je tenzor budući da uvodi anizotropiju vezanu uz smjer gibanja fluida. Najčešće se u smjeru gibanja uzima jedan koeficijent difuzivnosti (*longitudinalna disperzivnost* d_l), a u okomitim smjerovima drugi, red veličine manji (*transferzalna disperzivnost* d_t). Time dolazimo da sljedećeg oblika efektivne difuzivnosti:

$$\mathbb{D} = \mathbb{D}(\mathbf{q}) = \Phi D \mathbf{I} + \mathbb{D}_d(\mathbf{q}), \quad (1.20)$$

gdje je

$$\mathbb{D}_d = \mathbb{D}_d(\mathbf{q}) = |\mathbf{q}| \left(d_l \frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} + d_t \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \right) \right), \quad (1.21)$$

Uočimo da je u (1.21) \otimes tenzorski produkt vektora te je

$$\frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2}$$

projektor na smjer Darcyjeve brzine \mathbf{q} , dok je

$$\mathbf{I} - \frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2}$$

projektor na ravninu okomitu na \mathbf{q} .

Potrebno je spomenuti da je model efektivne difuzivnosti (1.20), (1.21) eksperimentalnog karaktera. Potpunija diskusija o obliku disperzivnog fluksa može se naći u [1] i [2]. Konačno, jednačbe transport trasera (1.9), (1.10) dobivaju oblik

$$\operatorname{div}(\mathbf{q}) = 0, \quad \mathbf{q} = -\frac{1}{\mu(\omega)} \mathbb{K}(\mathbf{x}) (\nabla p - \rho \mathbf{g}) \quad (1.22)$$

$$\Phi \frac{\partial \omega}{\partial t} + \operatorname{div}(\omega \mathbf{q}) - \operatorname{div}(\mathbb{D}(\mathbf{q}) \nabla \omega) = 0. \quad (1.23)$$

Efekt disperzivnosti je puno jače vezanje jednačbe za tok (1.22) i transportne jednačbe (1.23) kroz nelinearan disperzivni član. Jednačbe se više ne separiraju u slučaju da viskoznost ne ovisi o koncentraciji. Model se lako generalizira na slučaj elastične porozne sredine i stlačivog fluida čija gustoća mase može ovisiti o koncentraciji ω .

1.5 Stabilnost i mobilnost

Što je fluid viskozniji to je manje mobilan i obratno te stoga omjer $d = 1/\mu$ nazivamo *mobilnost fluida*. Kada viskoznost ovisi o koncentraciji supstance koja je transportirana fluidom moguće su situacije u kojima mobilniji fluid istiskuje manje mobilan. Tada dolazi do pojave *nestabilnosti* toka koja bitno određuje karakter sustava.

Da bismo ilustrirali pojavu nestabilnosti promatrat ćemo *jednodimenzionalan tok* nestlačivog fluida u krutoj i homogenoj poroznoj sredini (konstantna poroznost Φ i permeabilnost k) te ćemo zanemariti difuziju i gravitacijsku silu. Sustav jednačbi (1.22), (1.23)

postaje

$$\frac{\partial q}{\partial x} = 0, \quad q = -\frac{k}{\mu(\omega)} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \Phi \frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\omega q) = 0,$$

odakle vidimo da je Darcyjeva brzina funkcija samo vremenske varijable. Cijeli je sustav zadan na intervalu $(0, L)$ i sastoji se od jedne eliptičke jednadžbe za tlak te hiperboličke jednadžbe prvog reda za koncentraciju. Jednadžbi za tlak postavljamo dva rubna uvjeta Dirichletovog tipa, odnosno zadajemo tlak $p = P_u$ pri $x = 0$ i $p = P_i$ za $x = L$. Uzet ćemo da je $P_u > P_i$, tako da je $x = 0$ *ulazna granica*, dok je $x = L$ *izlazna granica*. Diferencijalnoj jednadžbi prvog reda možemo korektno zadati rubni uvjet samo na ulaznoj granici pa ćemo staviti $\omega = 1$ za $x = 0$. Konačno, početni uvjet za $\omega(x, t)$ neka bude nula.

Jednadžu za tlak transformiram na sljedeći način: iz

$$\frac{\partial p}{\partial x}(x, t) = -\frac{q(t)\mu(\omega(x, t))}{k},$$

integriranjem po $(0, L)$ i primjenom rubnih uvjeta za tlak dobivamo

$$k(P_u - P_i) = q(t) \int_0^L \mu(\omega(\xi, t)) d\xi. \quad (1.24)$$

Zadaća za koncentraciju:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{q(t)}{\Phi} \frac{\partial \omega}{\partial x} = 0, \quad \text{na } (0, L), t > 0 \quad (1.25)$$

$$\omega(0, t) = 1 \quad \text{za } t > 0, \quad \omega(x, 0) = 0 \quad \text{na } (0, L). \quad (1.26)$$

Jednadžba (1.25) ima rješenje koje je konstantno na karakteristikama

$$\frac{dx}{dt} = \frac{q(t)}{\Phi}.$$

Stoga znamo, da će uz zadane početne i rubne uvjete, rješenje biti Hevisideova funkcija koja se translata udesno brzinom $q(t)/\Phi$. Preciznije,

$$\omega(x, t) = \begin{cases} 1 & \text{za } x < X(t) \\ 0 & \text{za } x > X(t) \end{cases}$$

gdje je $X(t)$ rješenje jednadžbe

$$\frac{dX}{dt} = \frac{q(t)}{\Phi} \quad \text{za } t > 0, \quad X(0) = 0.$$

Tu informaciju možemo iskoristiti u integraciji jednadžbe (1.24) što daje

$$k(P_u - P_i) = q(t)[\mu(1)X(t) + \mu(0)(L - X(t))],$$

pod pretpostavkom da promatramo $t < T$, gdje je T vrijeme potrebno da front dođe do kraja $x = L$. Diferencijalna jednačba za položaj fronta može se sada napisati u obliku

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k(P_u - P_i)}{\Phi} \frac{1/\mu(0)}{L + (\mu(1)/\mu(0) - 1)X(t)} \quad \text{za } t > 0, \quad X(0) = 0. \quad (1.27)$$

Uvedimo omjer mobilnosti

$$M = \frac{d(1)}{d(0)} = \frac{\mu(0)}{\mu(1)}. \quad (1.28)$$

To je, dakle, *omjer mobilnosti fluida kojeg utiskujemo i fluida kojeg istiskujemo*.

Analizirajmo sada stabilnost položaja fronta u odnosu na parametar M . Uzmimo da je $\bar{X}(t_0)$ neka perturbirana pozicija fronta u odnosu na $X(t_0)$ i zanima nas kako će razlika $\bar{X} - X$ evoluirati s vremenom. Kako obje funkcije zadovoljavaju (1.27) imamo

$$\frac{d}{dt}(\bar{X} - X) = (1 - \frac{1}{M})(\bar{X} - X)f(\bar{X}, X), \quad (1.29)$$

gdje je (zbog $X(t), \bar{X}(t) \leq L$)

$$f(\bar{X}, X) = \frac{k(P_u - P_i)}{\Phi} \frac{1}{\mu(0)} \frac{1}{[L + (1/M - 1)X(t)][L + (1/M - 1)\bar{X}(t)]} > 0.$$

Iz (1.29) slijedi

$$\frac{d}{dt}|\bar{X} - X| = (1 - \frac{1}{M})|\bar{X} - X|f(\bar{X}, X), \quad (1.30)$$

pa imamo ove zaključke:

1. Ako je $M = 1$ onda se perturbacija $|\bar{X} - X|$ ne mijenja s vremenom;
2. Ako je $M < 1$ onda se perturbacija $|\bar{X} - X|$ s vremenom smanjuje;
3. Ako je $M > 1$ onda se perturbacija $|\bar{X} - X|$ s vremenom povećava.

Treći slučaj pokazuje nestabilnost sustava pri kome se mala perturbacija položaja fronta s vremenom povećava. Što je veći omjer mobilnosti M to je nestabilnost izraženija.

U trodimenzionalnom slučaju istiskivanje manje mobilnog fluida mobilnijim dovodi do pojave nestabilnosti fronte između dva fluida koja vodi do deformacije fronte i pojave tzv. q “prstiju” (eng. *viscose fingering*). Takav proces je izuzetno teško aproksimirati numerički. Više detalja se može naći u [3] i [4].

1.6 Adsorpcija, radioaktivni raspad

Pri transportu supstance kroz poroznu sredinu česte su kemijske reakcije zbog kojih moramo korigirati zakon sačuvanja mase. Ovdje nećemo pokušati modelirati općeniti slučaj reaktivnog toka veće ćemo se zadržati reakciji supstance i čvrste matrice koja se jednostavno uključuje u transportni model.

Adsorpcija (*adsorption*) je akumulacija supstance (komponente) u čvrstoj fazi (stijeni) koja se dešava na granici između fluida i čvrste faze. Obrnuti proces oslobađanja supstance iz čvrste faze naziva se desorpcija (*desorption*).

Promatrajmo, kao i do sada, transport jedne supstance u fluidi, odnosno pretpostavimo da je fluid sasatavljen od dvije komponente A i B . Komponenta A je ona koja se transportira s fluidom, don B označava čisti fluid. Do sada smo za masenu koncentraciju transponirane komponente koristili oznaku ρ_A , no od sada ćemo masenu koncentraciju zvati jednostavno koncentracija i označavati je s $C = \rho_A$. Pri tome pretpostavljamo da gustoća mase fluida ne ovisi o koncentraciji supstance, tako da transportnu jednadžbu možemo zapisati ekvivalentno u terminu (masene) koncentracije umjesto u terminu masenog udjela $\omega_A = \rho_A/\rho$:

$$\operatorname{div}(\mathbf{q}) = 0, \quad \mathbf{q} = -\frac{1}{\mu(C)}\mathbb{K}(\mathbf{x})(\nabla p - \rho\mathbf{g}) \quad (1.31)$$

$$\Phi \frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div}(C\mathbf{q}) - \operatorname{div}(\mathbb{D}(\mathbf{q})\nabla C) = 0. \quad (1.32)$$

Kao i ranije promatramo krutu poroznu sredinu i nestlačiv fluid jer je generalizacija na općenitiji slučaj posve izravna.

Adsorpcija se modelira uvođenjem varijable F koja predstavlja *masu adsorbirane komponente po jediničnoj masi čvrste faze*. Prema tome, ukupna adsorbirana masa u kontrolnom volumenu Ω jednaka je

$$\int_{\Omega} (1 - \Phi)\rho_s F \, d\mathbf{x},$$

gdje je ρ_s gustoća mase čvrste matrice. Vremensku derivaciju tog člana treba dodati zakonu sačuvanja mase za komponentu A , što vodi do jednadžbe

$$\Phi \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \Phi)\rho_s \frac{\partial F}{\partial t} + \operatorname{div}(C\mathbf{q}) - \operatorname{div}(\mathbb{D}(\mathbf{q})\nabla C) = 0. \quad (1.33)$$

Da bismo zatvorili model trebamo naći vezu između varijabli C i F . Relacija koja uspostavlja vezu između koncentracije komponente C i njene adsorbirane mase F pri konstantnoj temperaturi naziva se *adsorpcijska izoterma*. Dvije su klase izoterma:

- Ravnotežna koja pretpostavlja da se ravnoteža između F i C uspostavlja trenutno i stoga daje algebarsku vezu između F i C ;
- Neravnotežna, u kojoj se ravnoteža ne pretpostavlja pa se dobiva diferencijalna jednadžba.

Među ravnotežnim izotermama najjednostavniji je slučaj linearne izoterme, $F = K_d C$, no veza može biti i nelinearna, kao u primjeru Langmuirove izoterme,

$$F = \frac{K_1 C}{1 + K_2 C}, \quad K_1, K_2 > 0.$$

Ako si u ovim formlama konstant K_d , K_1 odnosno K_2 neovisne o predznaku derivacije $\partial F/\partial C$, onda je proces adsorpcije/desorpcije reverzibilan. U slučaju ireverzibilnih procesa uzimaju se različite konstante, ovisno o smjeru procesa.

U neravnotežnom slučaju zadana nam je brzina akumulacije mase supstance na čvrstoj matrici. Na primjer,

$$\frac{\partial F}{\partial t} = K_1(K_d C - F). \quad (1.34)$$

U slučaju linearne sorpcije ($F = K_d C$) transportna jednadžba postaje

$$\Phi R_d \frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div}(C \mathbf{q}) - \operatorname{div}(\mathbb{D}(\mathbf{q}) \nabla C) = 0. \quad (1.35)$$

gdje je

$$R_d = 1 + \frac{1 - \Phi}{\Phi} \rho_s K_d \quad (1.36)$$

tzv. *retardacijski faktor*. U slučaju neravnotežne izoterme, kao na primjer u (1.34), dobivamo sustav od jedne parcijalne diferencijalne jednadžbe i jedne obične diferencijalne jednadžbe koje treba riješavati simultano:

$$\begin{aligned} \Phi \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \Phi) \rho_s \frac{\partial F}{\partial t} + \operatorname{div}(C \mathbf{q}) - \operatorname{div}(\mathbb{D}(\mathbf{q}) \nabla C) &= 0, \\ \frac{\partial F}{\partial t} &= K_1(K_d C - F). \end{aligned}$$

Pretpostavimo da transportirana komponenta fluida prolazi kroz *radioaktivni raspad*. Ukoliko ne bi bilo transporta koncentracija C bi zadovoljavala diferencijalnu jednadžbu

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\lambda C,$$

odnosno $C = C_0 e^{-\lambda t}$. Ako s T označimo vrijeme poluživota komponente, definirano s $C/C_0 = 1/2$, onda lako dobivamo $\lambda = \ln(2)/T$. Dakle, sam radioaktivni raspad učini da je masa λC po jedinici volumena nestane u jedinici vremena, pa stoga transportna jednadžba postaje

$$\Phi \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \lambda C \right) + \operatorname{div}(C \mathbf{q}) - \operatorname{div}(\mathbb{D}(\mathbf{q}) \nabla C) = 0. \quad (1.37)$$

Ukoliko imamo i proces adsorpcije, onda i adsorbirana komponenta prolazi radioaktivni raspad po istom zakonu i stoga (1.33) treba zapisati u obliku

$$\Phi\left(\frac{\partial C}{\partial t} + \lambda C\right) + (1 - \Phi)\rho_s\left(\frac{\partial F}{\partial t} + \lambda F\right) + \operatorname{div}(C\mathbf{q}) - \operatorname{div}(\mathbb{D}(\mathbf{q})\nabla C) = 0. \quad (1.38)$$

Specijalno, u slučaju linearne i reverzibilne adsorpcije ($F = K_d C$) dobivamo

$$\Phi R_d\left(\frac{\partial C}{\partial t} + \lambda C\right) + \operatorname{div}(C\mathbf{q}) - \operatorname{div}(\mathbb{D}(\mathbf{q})\nabla C) = 0, \quad (1.39)$$

gdje je R_d dan s (1.36).

Bibliografija

- [1] Jacob Bear and Yehuda Bachmat. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, volume 4 of *Theory and Applications of Transport in Porous Media*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- [2] Howard Brenner and David A. Edwards. *Macrotransport Processes*. Butterworth-Heinemann, Boston, 1993.
- [3] Guy Chavent and Jérôme Jaffré. *Mathematical Models and Finite Elements for Reservoir Simulation*, volume 17 of *Studies in Mathematics and its Applications*. North-Holland, Amsterdam, 1986.
- [4] ed. Richard E. Ewing. *The Mathematics of Reservoir Simulation*. SIAM, Philadelphia, 1983.
- [5] G. I. Taylor. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a pipe. *Proc. R. Soc. Lond. A al Physics*, 219:186–203, 1953.