

多孔介质内溶解与沉淀过程的格子 Boltzmann 方法模拟*

张婷^{1)†} 施保昌²⁾ 柴振华²⁾

1) (理学院, 武汉科技大学, 武汉 430081)

2) (数学与统计学院, 华中科技大学, 武汉 430074)

(2014年10月26日收到; 2015年2月28日收到修改稿)

本文采用格子 Boltzmann 方法模拟了多孔介质内的溶解和沉淀现象, 并分析了雷诺数、施密特数、达姆科勒数对多孔介质孔隙结构及浓度分布的影响. 结果表明: 对于多孔介质内的溶解(沉淀)过程, 当雷诺数越大时, 孔隙率越大(小), 平均浓度值越小(大); 当达姆科勒数或施密特数较小时, 溶解和沉淀过程均受反应控制, 此时反应在多孔介质的固体表面较为均匀的发生; 当达姆科勒数或施密特数较大时, 溶解和沉淀过程均受扩散控制, 此时反应主要发生在上游及大孔隙区域.

关键词: 多孔介质, 溶解/沉淀, 格子 Boltzmann 方法

PACS: 47.11.Qr, 47.56.+r

DOI: 10.7498/aps.64.154701

1 引言

多孔介质内的溶解和沉淀现象广泛存在于能源、环境和化工等领域, 如石油的开采过程中、二氧化碳的捕集和地下埋存以及地下水资源污染等均涉及到这类问题. 随着计算机硬件和软件技术的迅速发展, 以数值方法为基础, 运用计算机进行数值计算的方法成为了研究这类对流反应扩散问题的重要手段. 近年来发展起来的格子 Boltzmann 方法 (lattice Boltzmann method, LBM), 由于其微观本质和介观特点, 为研究这类复杂问题提供了可行的框架, 且已被广泛应用于各个领域^[1-3]. Wells 等人早在 1991 年就用 lattice gas automata (LGA) 模拟了矿物表面和孔隙网络内溶质的传输和化学反应^[4]. Janecky^[5] 也采用类似的方法模拟了地球化学系统. 然而正如 Chen 在一篇综述文献中提到^[6]: 当采用 LGA 模拟反应扩散系统时, 很难将流体的对流现象耦合进去, 也就是说很难用 LGA

来模拟存在对流的反应扩散系统. 在这些相对较少的采用 LGA 或者 LBM 来模拟化学反应的文献中, 大部分都关注于对流体与流体之间发生的化学反应进行研究^[7,8], 很少有考虑流体-固体之间的化学反应问题. Wells 和 Janecky 等人采用 LGA 模拟表面反应(包括溶解和沉淀), 其基本思想是, 当溶解发生时, 固体结点变为流体结点; 当沉淀发生时, 流体结点变为固体结点. Keleman 等^[9] 采用类似的观点用格子 Boltzmann 方法 (LBM) 也模拟了溶解现象. 2000 年, He 等^[10] 将流体-壁面间的表面反应与扩散机理相耦合, 明确地将化学反应与格子 Boltzmann 方法结合起来, 其中表面化学反应的发生主要是通过边界条件来体现. 2002 年, Kang 等^[11] 基于 He 的模型建立了一类格子 Boltzmann 模型, 用来模拟多孔介质内两种水合物(分别为反应物与生成物)的流动及化学溶解过程. 在这个过程中, 考虑了对流、扩散、反应动力学系统、多孔介质的复杂几何结构以及由化学反应导致其几何结

* 国家自然科学基金(批准号: 51306133, 11272132)资助的课题

† 通信作者. E-mail: zting198525@126.com

构的变化等. 该模拟结果定量上与实验结果吻合较好. 随后, Kang 等人^[12]又将这个模型推广应用于模拟单个水合物系统在由三个柱子填充的区域内的溶解和沉淀过程, 进一步又将该方法推广用于模拟多种水合物与矿物系统的反应传输过程^[13]. 近年来, Chen 等人又将该方法推广用于研究存在不可溶矿物时多孔介质内的溶解沉淀问题^[14,15]. 此外, 还有部分学者采用其他方法对溶解和沉淀问题进行了研究^[16-21]. Nogues 等人采用孔隙网络模型研究了碳酸盐的溶解和沉淀现象^[16]. Yoon 等人则采用 LBM 和有限体积法耦合的方法研究了碳酸钙的溶解和沉淀过程^[18]. Huber 等人则采用了 LBM 和相场方法研究了矿物质的溶解和沉淀过程^[19]. Li 和 Luo 则分别采用水平集方法和扩散界面方法来追踪反应过程中流固的界面^[20,21].

而已有的采用 LBM 来模拟溶解和沉淀现象的研究中很少有考察雷诺数对溶解沉淀现象及浓度场的影响, 且对多孔介质内流动的模拟均采用的是单松弛的格子 Boltzmann 模型, 而该模型用于研究渗流时存在黏性相关性. 鉴于此, 本文将采用多松弛的格子 Boltzmann 模型及半反弹的边界处理格式对由圆柱随机填充的多孔介质内的溶解和沉淀现象进行研究, 详细分析不同参数: 雷诺数、施密特数、达姆科勒数对多孔介质孔隙结构以及浓度场分布影响的机理.

2 数值方法与边界处理格式

2.1 格子 Boltzmann 模型

已有研究证明多松弛格子 Boltzmann 模型 (MRT-LBM) 在用于模拟多孔介质内的流动问题时, 相比单松弛的格子 Boltzmann 模型, 具有更好的数值稳定性, 且能有效地克服粘性对渗透率的影响^[22,23]. 因此, 本文将采用二维九速的 MRT-LBM 来模拟多孔介质内溶液的流动. 在孔隙尺度下, 多孔介质内流体的流动由 Navier-Stokes 方程来描述. 求解这一问题的多松弛格子 Boltzmann 模型的演化方程为

$$|f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta t, t + \delta t) - |f_i(\mathbf{x}, t)| \\ = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{M} [|f_i(\mathbf{x}, t) - |f_i^{(eq)}(\mathbf{x}, t)|], \quad (1)$$

其中

$$|f_i(\mathbf{x}, t)\rangle = (f_0(\mathbf{x}, t), f_1(\mathbf{x}, t), \dots, f_8(\mathbf{x}, t))^T, \quad (2)$$

$f_i(\mathbf{x}, t)$ 为速度分布函数, \mathbf{c}_i 为离散速度

$$\mathbf{c}_i = \begin{cases} (0, 0)c, & i = 0, \\ (\cos[(i-1)\pi/2], \sin[(i-1)\pi/2])c, & i = 1-4, \\ \sqrt{2}(\cos[(i-5)\pi/2 + \pi/4], \sin[(i-5)\pi/2 + \pi/4])c, & i = 5-8, \end{cases} \quad (3)$$

其中, c 为粒子速度, 定义为 $c = \delta x / \delta t$, δx 和 δt 则分别为单位格子大小和时间步长. 在本文的模拟中, 我们假设 $c = 1.0$. 正交矩阵 \mathbf{M} 定义为

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ -4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 4 & -2 & -2 & -2 & -2 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & -2 & 0 & 2 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

(1) 式中的矩阵 \mathbf{S} , 即为所谓的松弛矩阵, 它通常为对角矩阵, 即 $\mathbf{S} = \text{diag}(s_0, s_1, s_2, \dots, s_8)$. 对于不可压流体, 在 (1) 式中我们采用如下的平衡态分布函数:

$$f_i^{eq}(\mathbf{x}, t) = \omega_i \left\{ \rho + \rho_0 \left[\frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{c_s^2} + \frac{(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u})^2}{2c_s^4} - \frac{\mathbf{u}^2}{2c_s^2} \right] \right\}, \quad (5)$$

其中, ω_i 为权系数, 且 $\omega_0 = 4/9$, $\omega_{1-4} = 1/9$, $\omega_{5-8} = 1/36$, $c_s^2 = c^2/3$, ρ_0 为平均密度, 一般取为常数, 本文的模拟中均设为 1.0.

该模型中, 宏观速度和宏观密度的计算式为

$$\rho = \sum_{i=0}^8 f_i(\mathbf{x}, t), \quad (6)$$

$$\rho_0 \mathbf{u} = \sum_{i=0}^8 \mathbf{c}_i f_i(\mathbf{x}, t). \quad (7)$$

在进行数值模拟时, 该 MRT-LBM 中的松弛参数分别取为 $s_1 = s_2 = s_7 = s_8 = 1/\tau$, $s_4 = s_6 =$

$8(2 - 1/\tau)/(8 - 1/\tau)$, $s_0 = s_3 = s_5 = 0$. 其中 τ 与黏性系数的关系为 $\nu = (\tau - 0.5)\delta_t c_s^2$.

在孔隙尺度下, 多孔介质内溶质的传输由对流扩散方程来描述. 本文将采用二维九速的单松弛格子 Boltzmann 模型 (LBGK) 来求解这一问题. 该模型的演化方程为

$$g_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta_t, t + \delta_t) - g_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_c} (g_i(\mathbf{x}, t) - g_i^{(eq)}(\mathbf{x}, t)), \quad (8)$$

其中 $g_i(\mathbf{x}, t)$ 为浓度分布函数, 松弛时间 τ_c 和扩散系数 D 之间的关系为 $D = c_s^2(\tau_c - \frac{1}{2})\delta_t$.

在该模型中, 浓度的平衡态分布函数为

$$g_i^{(eq)} = \omega_i C \left[1 + \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u}}{c_s} + 4.5 \frac{(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u})^2}{2c_s^4} - 1.5 \frac{\mathbf{u}^2}{c_s^2} \right]. \quad (9)$$

宏观量浓度的计算式为

$$C = \sum_{i=0}^8 g_i. \quad (10)$$

2.2 边界处理

对于速度场, 我们将采用半反弹处理格式来处理多孔介质壁面上的无滑移边界条件, 即

$$f_i^-(\mathbf{x}_f, t + \delta t) = f_i^+(\mathbf{x}_f, t). \quad (11)$$

其中, \mathbf{x}_f 为位于壁面附近的流体节点, 该点沿未知方向 (壁面指向流体节点的方向 \vec{i}) 的分布函数 $f_i^-(\mathbf{x}_f, t + \delta t)$, 由该点沿相反方向 i 的分布函数 ($f_i^+(\mathbf{x}_f, t)$) 经过碰撞步后 ($f_i^+(\mathbf{x}_f, t)$) 赋值得到. 对于浓度场, 在多孔介质固壁表面会发生溶解或沉淀现象, 这里我们主要考虑发生在流-固表面的一阶动力学反应模型, 即 $D\partial C_w/\partial n = k_r(C_w - C_s)$, 其中 k_r 为反应率常数, C_w 为流固界面上溶液的浓度, C_s 表示溶液的平衡浓度, n 为指向流体的法线方向. 当浓度 C_w 小于平衡浓度时, 将发生溶解现象, 而当浓度 C_w 大于平衡浓度时, 将发生沉淀现象. 对于这类反应动力学边界条件, 我们采用的半反弹处理格式为 [24]

$$g_i^-(\mathbf{x}_f, t + \delta t) = -g_i^+(\mathbf{x}_f, t) + 2\omega_i C_w. \quad (12)$$

流体节点 \mathbf{x}_f 沿未知方向 \vec{i} 的分布函数 $g_i^-(\mathbf{x}_f, t + \delta t)$, 由该点沿相反方向 i 的分布函数 $g_i^+(\mathbf{x}_f, t)$ 通过校正得到.

在溶解或沉淀过程中, 多孔介质固体物质的体积始终是在变化的, 直到达到稳态, 即反应停止. 本文中固体物质的变化规律类似于文献 [13] 中的固相更新方法. 溶解或沉淀过程中固体随时间的变化规律满足公式

$$\frac{\partial V_m}{\partial t} = \bar{V}_m a_m k_r (C - C_s)$$

其中 V_m , \bar{V}_m 和 a_m 分别表示多孔介质固体物质的无量纲体积、摩尔体积和表面积. 每个靠近边界的固体节点表示一个控制体积, 其大小为 1×1 的单位网格单元, 且固体节点位于控制体积的中心, 如图 1 所示, 固体节点 Q 位于虚线包围的控制体积的中心. 初始时, 每个靠近边界的固体节点的控制体积为 V_m^0 , 固体节点的控制体积在每一个时刻依据以下式子更新

$$V_m(t + \delta t) = V_m(t) + \bar{V}_m a_m k_r (C - C_s) \delta t, \quad (13)$$

在本文中, 表面积 a_m 等于单位格子长度. 当控制体积的大小增倍时, 即当 $V_m(t) = 2V_m^0$ 时, 该固体节点临近的流体节点 S 或者对角方向上的流体节点 (R 或者 T) 将依据以下概率 $P_S = 4P_R = 4P_T$, 被更新为固体节点. 而当控制体积的大小因为溶解减小到零时, 即当 $V_m = 0$ 时, 该结点将被更新为流体节点.

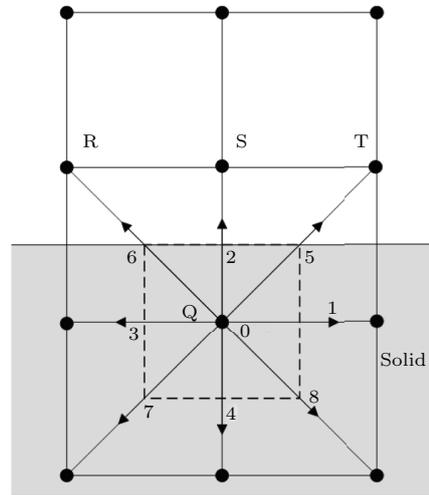


图1 (网刊彩色) 固体节点的示意图

Fig. 1. (color online) Schematic illustration of a solid node.

3 数值模拟与分析

本文我们分别研究了多孔介质内的溶解和沉淀现象, 其中多孔介质结构的示意图如图 2 所

示. 这类多孔介质由一些随机排列的圆柱构成, 且上下边界为周期边界. 图中 H 表示计算区域的高度, L 表示计算区域的长度, 圆柱的半径为 R . 初始时, 多孔介质内溶液的浓度为 C_0 , 速度为零, 随后在多孔介质的入口处以恒定速度 U 持续注入一种浓度为 C_t 的溶液. 这类问题对应的边界条件如下: 当 $x = 0$ 时, 即入口处的边界条件为 $u = U, v = 0, C = C_t = 1.0$; 当 $x = L$ 时, 即出口处的边界条件为

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0;$$

出入口的边界条件我们均采用非平衡态外推方法来处理^[25]; 上下边界均采用周期边界条件; 圆柱表面即固壁表面的边界条件为反应动力学边界条件, 即 $u = v = 0, D\partial C_w/\partial n = k_r(C_w - C_s)$.

在这类问题中存在以下几个无量纲参数: 雷诺数 (Reynold number, Re) 定义为 $Re = UH/\nu$; 达姆科勒数 (Damkohler number, Da) 定义为 $Da = k_r H/D$; 施密特数 (Schmidt number, Sc) 定义为 $Sc = \nu/D$. 在接下来的数值模拟中, 对于多孔介质内的溶解和沉淀现象, 我们将分别研究雷诺数、达姆科勒数、施密特数对多孔介质内孔隙结构变化及浓度分布的影响. 在采用格子 Boltzmann 方法研究这些参数对多孔介质内溶解和沉淀现象的影响之前, 有必要验证本模型程序的正确性.

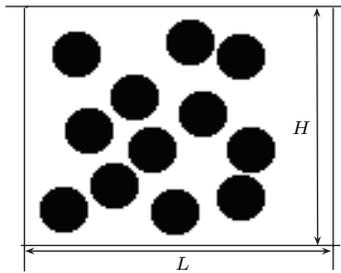


图2 (网刊彩色) 多孔介质结构示意图
Fig. 2. (color online) Schematic illustration of the porous media structure.

3.1 模型验证

这里我们首先对本文用到的模型进行数值验证. 我们将本文所采用的耦合格子 Boltzmann 模型用来模拟矩形区域内的反应扩散问题, 并与解析解进行对比. 稳态的反应扩散问题可以由 Laplace

方程来描述, 即

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0. \quad (14)$$

该反应扩散问题的矩形计算区域定义为 $0 < x < L, 0 < y < H$. 一级化学反应发生在矩形区域的上边界 $y = H$, 在下边界和右边界采用通量为零的边界条件, 在矩形区域的左边, 溶液以恒定浓度 $C = C_t$ 扩散进入矩形区域内. 该问题的边界条件为

$$\begin{aligned} y = H, 0 < x < L: & -D \frac{\partial C}{\partial y} = k_r(C - C_s), \\ y = 0, 0 < x < L: & \frac{\partial C}{\partial y} = 0, \\ x = 0, 0 \leq y \leq H: & C = C_t, \\ x = L, 0 \leq y \leq H: & \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

其中 C_s 是平衡态浓度. 这类反应扩散问题存在两个无量纲参数: 达姆科勒数和浓度比, 分别由式子 $k_r H/D$ 和 C_t/C_s 计算得到. 这里达姆科勒数表示的是反应与分子扩散之间的相对强度. 对 Laplace 方程采用分离变量法, 可以得到该反应扩散问题的解析解为

$$\begin{aligned} C(x, y) &= (C_t - C_s) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta_n H)}{N_n^2 \beta_n} \frac{\cosh[\beta_n(x - L)]}{\cosh[\beta_n L]} \\ &\quad \cdot \cos(\beta_n y) + C_s, \end{aligned} \quad (16)$$

其中

$$N_n^2 = \frac{H}{2} \left(1 + \frac{\sin(2\beta_n H)}{2\beta_n H} \right), \quad (17)$$

这里 β_n 是由以下这个超越方程确定得到的

$$(\beta_n H) \tan(\beta_n H) = \frac{k_r H}{D}. \quad (18)$$

在数值模拟中, 采用的网格大小为 101×81 . 初始时刻, 矩形区域内充满了平衡浓度为 $C_s = 1.0$ 的溶液, 且没有反应发生, 随后, 在区域的入口处, 即 $x = 0$ 的位置, 持续的注入浓度为 $C_t = 10.0$ 的溶液, 这将导致矩形区域内反应扩散现象的发生. 模拟时, 扩散系数始终设为 $D = 1/6$, 并选取了两种情况 $Da = 4.8$ 和 $Da = 48$, 对应情况下的反应率常数分别为 $k_r = 0.01$ 和 $k_r = 0.1$. 如图 3 所示, 我们分别给出了两种情况下, 溶液浓度的等值线图, 可以发现数值结果与解析解吻合很好.

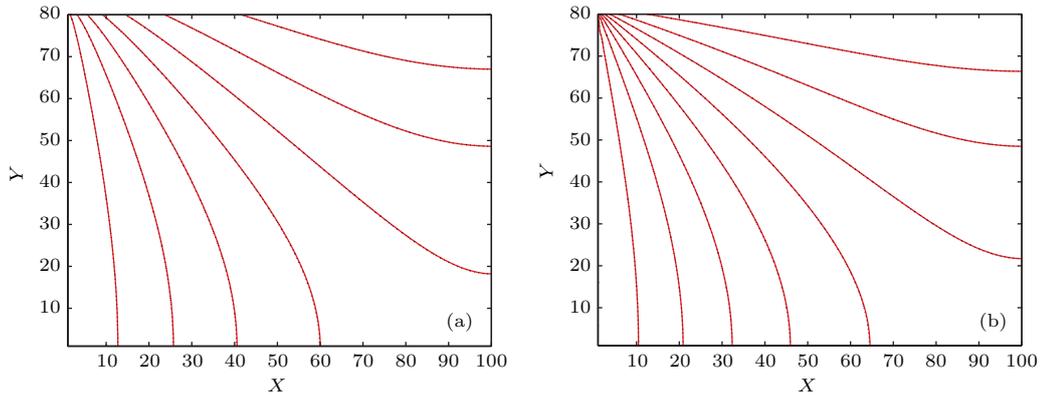


图3 (网刊彩色) 溶液浓度的等值线图 (红色的实线: 解析解; 黑色的虚线: 数值结果) (a) $Da = 4.8$; (b) $Da = 48$

Fig. 3. (color online) The iso-concentrations contours (a) $Da = 4.8$; (b) $Da = 48$. Solid with red and dashed with black denote analytic solutions and numerical results, respectively.

3.2 多孔介质内的溶解现象

对于多孔介质内的溶解现象, 计算区域的长和宽也取为 $L = 1$ 和 $H = 1$ (如图 2 所示), 圆柱半径的大小定为 $R = 0.095$. 模拟时, 选取的网格大小为 101×101 , 初始时刻, 多孔介质内的溶液呈饱和状态, 即初始时溶液的浓度为平衡浓度 $C_s = 1.0$, 此时固体与液体的表面并无反应发生. 随后在多孔介质的入口处, 以恒定速度 U 注入纯的溶剂, 则此时该溶液的浓度为 $C_t = 0$. 由于注入的浓度远低于平衡浓度, 将会导致溶解现象的发生. 对于多孔介质内的溶解现象, 我们主要分析了以下参数对其的影响: 雷诺数、达姆科勒数及施密特数.

首先, 我们考虑了不同的雷诺数对多孔介质内溶解现象的影响, 分析了不同雷诺数下多孔介质孔隙率及固体物质溶解量随时间的变化. 如图 4 所示, 我们给出了雷诺数分别为 $Re = 0.05, 0.1, 0.5$ 以及 $Re = 0$ (不考虑流动速度的影响时), 不同时刻下, 多孔介质孔隙率与初始孔隙率之比 ϵ/ϵ_0 (如图 4(a) 所示), 以及固体物质的溶解量与初始质量之比 m_r/m_0 (如图 4(b) 所示), 此时施密特数、达姆科勒数及平衡浓度分别固定为 $Sc = 33.3, Da = 1.0, C_s = 1.0$. 从图中可以发现, 雷诺数越大, 多孔介质的孔隙率将越大, 即多孔介质中固体物质的溶解量越大. 这是由于雷诺数越大时, 入口处的注入速度将越大, 即注入纯溶剂的流量越大, 则相同时刻多孔介质中注入的纯溶剂将越多, 导致更多的固体物质发生溶解. 此外, 我们还发现孔隙率比的变

化趋势与相同情形下溶解量比的变化趋势是一致的, 在后面的研究中只需考虑孔隙率的变化即可. 图 5 给出了同一时刻, 不同雷诺数下, 由于溶解现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化. 图中, 深蓝色区域表示多孔介质中的固体物质, 图 5(a) 为初始时刻多孔介质内的浓度场. 而图 6 给出了相应情况下沿水平方向上, 每个 x 点对应的纵向网格中固体网格所占比例 (\bar{S}) 和平均浓度 (\bar{C}). 当雷诺数为零时, 由于流场只受分子扩散的影响, 溶剂在较短的时间内还来不及扩散到下游区域, 因此溶解现象主要发生在流场的上游区域. 随着雷诺数的增大, 对流项对流场的影响越来越大, 溶剂在孔隙较大的地方扩散更快, 而在孔隙较小的地方, 溶剂很难在较短的时间内穿透. 因此, 当雷诺数不为零时, 可以发现溶解主要发生在上游区域, 且逐渐向孔隙较大的区域蔓延. 此外, 当雷诺数较大时, 由于流体的流动速度较大, 溶剂穿透孔隙较小区域所耗费的时间更短, 因此相同时刻下, 雷诺数越大溶剂的传输速度越大, 则穿透的区域越大, 因此溶解的固体物质越多. 该结论在图 6(a) 中也得以体现, 从图中可以发现, 仅当雷诺数较大, 即 $Re = 0.5$ 时, 在多孔介质的后半部分区域固体网格所占比例与初始时刻相比才会出现明显的下降; 而其他雷诺数下, 固体网格所占比例仅在前半部分区域出现明显的下降, 即溶解主要发生在上游区域. 从平均浓度图 6(b) 中我们也可以发现雷诺数越大, 相同位置在同一时刻平均浓度值越小, 即溶剂扩散得越快, 因此溶解的固体物质也就越多.

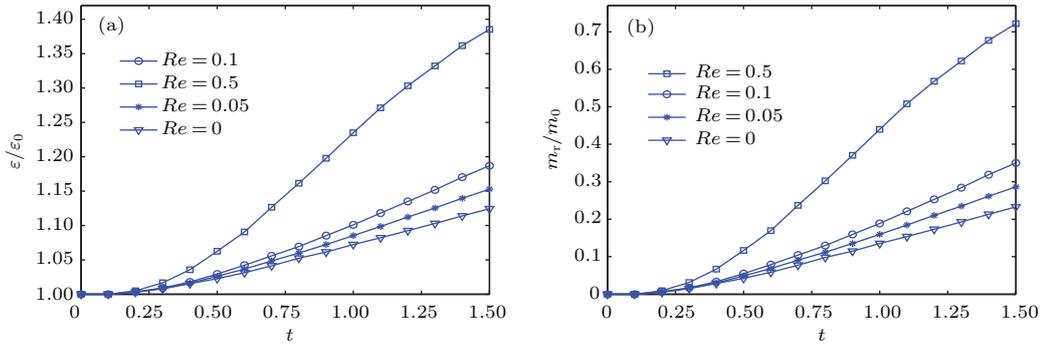


图4 (网刊彩色) 不同雷诺数下, 孔隙率之比及溶解量比随时间的变化 (a) 多孔介质孔隙率与初始孔隙率之比 $\varepsilon/\varepsilon_0$; (b) 固体物质的溶解量与初始质量之比 m_r/m_0

Fig. 4. (color online) Time evolution of normalized porosity and dissolved quantity for different Reynolds number: (a) the ratio between the porosity and the porosity of the initial geometry $\varepsilon/\varepsilon_0$; (b) the ratio between the dissolved quantity and the initial mass m_r/m_0 .

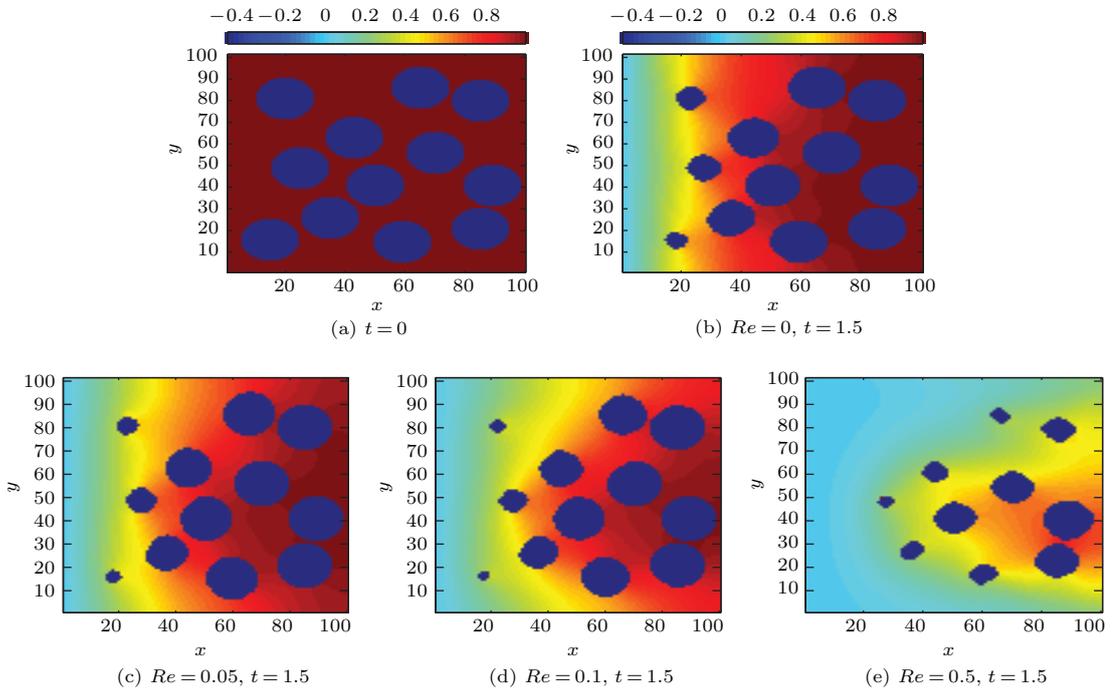


图5 (网刊彩色) 当 $t = 1.5$ 时, 不同雷诺数下由于溶解现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化
Fig. 5. (color online) As $t = 1.5$, the variations of the porous media structure and the solute concentration due to dissolution for different Re .

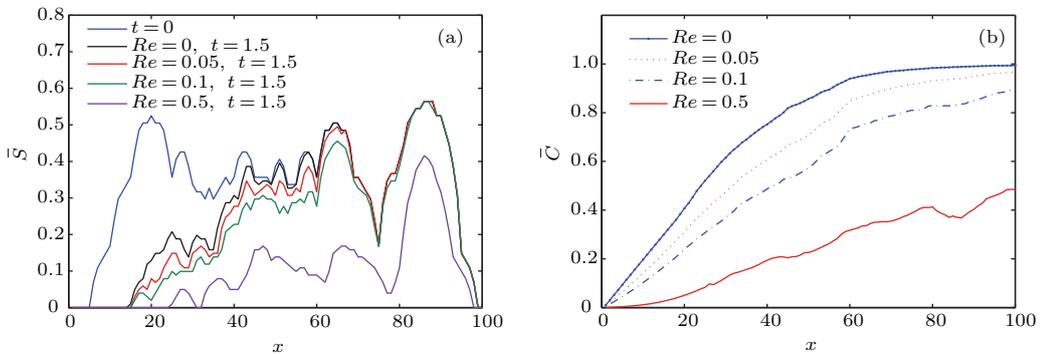


图6 (网刊彩色) 当 $t = 1.5$ 时, 不同雷诺数下多孔介质内沿水平方向上, 每个 x 点对应的纵向网格中固体网格所占比例 (a) 和平均浓度 (b)

Fig. 6. (color online) As $t = 1.5$, (a) the ratio between the solid nodes and lattice nodes at x and (b) the average concentration along the horizontal direction of the porous media for different Re .

接下来我们将考虑施密特数对多孔介质内溶解现象的影响. 同样的, 我们也给出了在不同施密特数下, 多孔介质的孔隙率随时间的变化. 如图7所示, 其中我们选取了施密特数分别为 $Sc = 0.5, 5.0, 12.5$ 的情况进行研究. 此时, 其他无量纲参数固定为 $Da/Sc = 0.03, Re = 0.5$. 从图中可以发现, 相同时刻下, 施密特数越大, 多孔介质的孔隙率将越小, 即多孔介质中固体物质的溶解量越小. 当无量纲参数 Da/Sc 固定不变, 改变施密特数即等价于改变溶液的扩散系数 D , 当施密特数越大时, 扩散系数越小, 则相同时刻下, 溶剂扩散到的区域越小, 因此溶解掉的固体物质越少, 孔隙率越小. 图8则给出了对应情形下, 由于溶解现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化. 图9给出了不同施密特数下, 沿水平方向上, 每个 x 点对应的纵向网格中固体网格所占比例 (\bar{S}) 和平均浓度 (\bar{C}). 初始时刻多孔介质的结构及其浓度场如图5(a)所示. 从图8(a)中, 我们发现当施密特数

较小, 即扩散系数较大时, 在多孔介质的表面呈现均匀的溶解现象. 这是由于此时反应速率相对于扩散速率较低, 溶解过程主要受反应速度控制, 由于反应速度相对较低, 扩散系数较大, 多孔介质内的

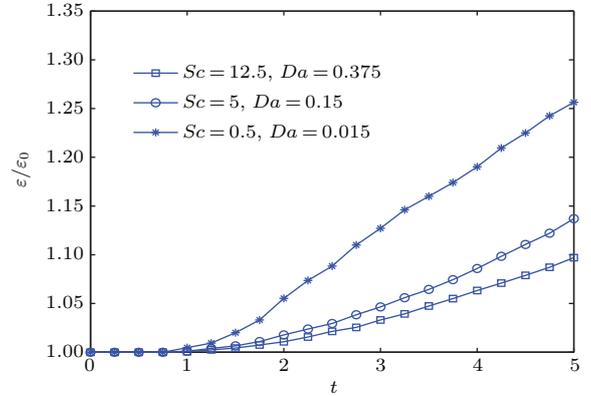


图7 (网刊彩色) 不同施密特数下, 多孔介质的孔隙率随时间的变化
Fig. 7. (color online) Time evolution of normalized porosity for different Schmit number.

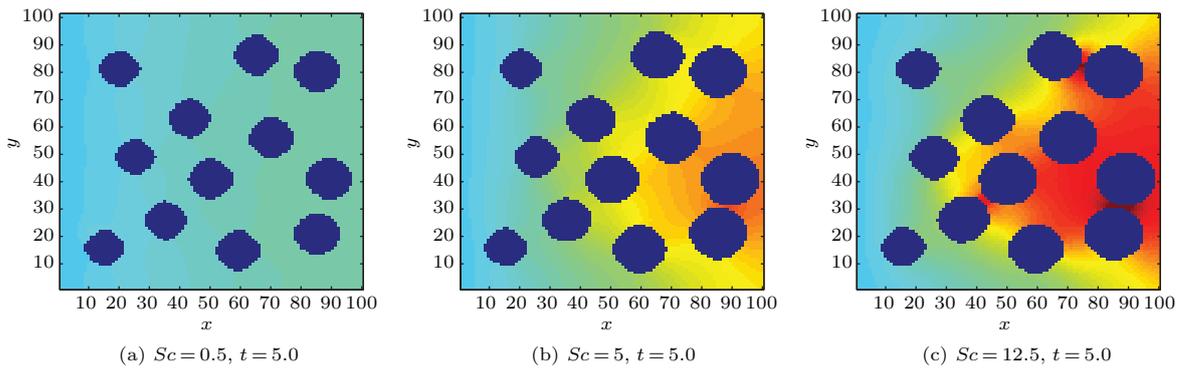


图8 (网刊彩色) 不同施密特数下, 由于溶解现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化
Fig. 8. (color online) The variations of the porous media structure and the solute concentration due to dissolution for different Sc .

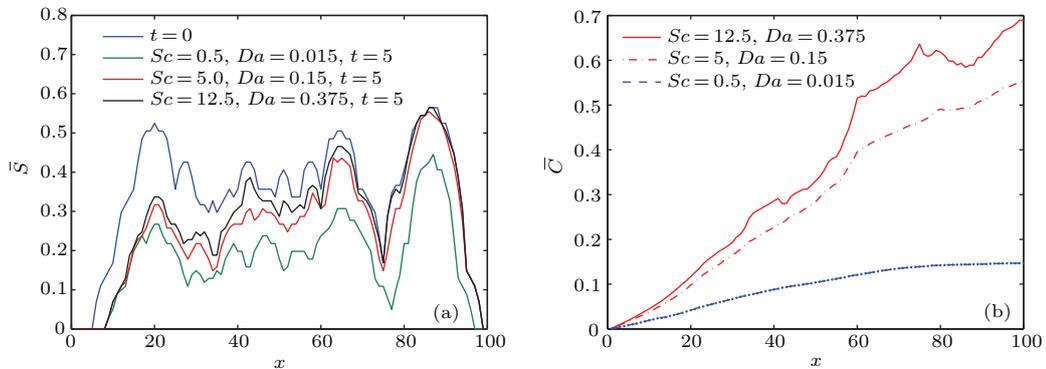


图9 (网刊彩色) 当 $t = 5.0$ 时, 不同施密特数下多孔介质内沿水平方向上, 每个 x 点对应的纵向网格中固体网格所占比例 (a) 和平均浓度 (b)
Fig. 9. (color online) As $t = 5.0$, (a) the ratio between the solid nodes and lattice modes at x and (b) the average concentration along the horizontal direction of the porous media for different Sc .

浓度场总是能呈现均匀分布的状态, 因此在多孔介质内固体表面发生的反应也是均匀的. 而当施密特数增大时, 此时扩散系数较小, 在流场的上游区域溶解仍然比较均匀, 而在流场的下游区域, 由于扩散系数减小且前面溶解的发生也会导致下游区域溶液浓度增大, 使得下游区域的溶解速率减慢 (如图 8 (b) 所示). 当施密特数进一步增大时, 此时扩散系数很小, 溶液的流动主要受黏性力控制, 可以发现溶解主要发生在上游和大孔隙区域, 且这些区域的浓度都较小; 而对于小孔隙区域, 由于此时分子扩散的作用较小, 注入溶液较难进入, 因此小孔隙区域里的浓度相对较大, 溶解更加缓慢 (如图 8 (c) 所示). 同样的可以从图 9 (a) 中发现, 当施密特数较小时, 固体网格所占比例与初始时刻相比, 在不同的 x 点下降的程度几乎相同; 而当施密特数较大时, 固体网格所占比例只在区域的前半部分有明显的下降. 而从图 9 (b) 中我们可以发现施密特数越大, 即扩散系数越小, 相同位置在同一时刻平均浓度值将越大, 即溶剂扩散得越慢, 因此溶解的固体物质也就越少.

最后, 我们还考虑了达姆科勒数对多孔介质内溶解现象的影响. 图 10 给出了在不同达姆科勒数下, 多孔介质的孔隙率随时间的变化. 我们选取了达姆科勒数分别为 $Da = 10, 1, 0.1$ 的情况进行研究, 此时其他无量纲参数固定为 $Re = 0.1, Sc = 33.3$. 从图中我们可以发现达姆科勒数越大, 多孔介质的孔隙率越大, 当雷诺数和施密特数不变时, 增大达姆科勒数等价于增大反应速率 k_r . 当反应速率越大时, 多孔介质内固体的溶解速率将越快, 因此孔隙率将越大. 图 11 给出了不同达姆科勒

数下, 沿水平方向上, 每个 x 点对应的纵向网格中固体网格所占比例 (\bar{S}) 和平均浓度 (\bar{C}). 从图 11 (a) 中可以发现, 当达姆科勒数较大时, 仅在中孔介质区域的前半部分, 与初始时刻相比固体网格所占比例出现了明显的下降; 而当 $Da = 0.1$ 时, 固体网格所占比例在不同的 x 点随着时间的推移下降的程度几乎相同. 而从图 11 (b) 中可以发现达姆科勒数越大, 即反应速率越大时, 相同位置在同一时刻平均浓度值将越大. 此时虽然浓度值越大却得到了孔隙率越大的结果, 这与前面分析其他参数时得到的结论不一致. 为了分析这一原因, 我们给出了对应情形下, 由于溶解现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化, 如图 12 所示. 从图中, 我们发现当达姆科勒数较大时, 即当 $Da = 10$ 时, 溶解发生在流场的上游区域, 而在下游区域基本上没有发生溶解现象, 这是因为此时反应速率较大, 溶剂

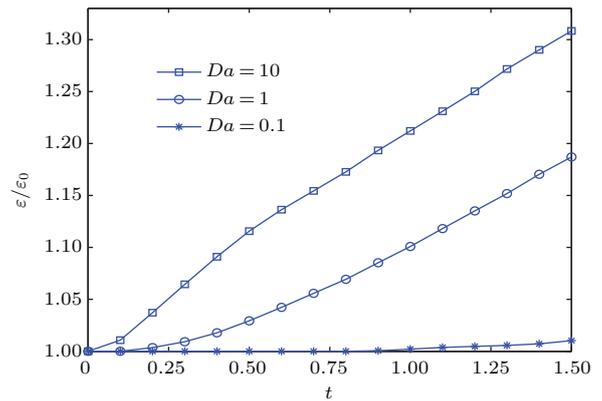


图 10 (网刊彩色) 不同达姆科勒数下, 多孔介质的孔隙率随时间的变化
Fig. 10. (color online) Time evolution of normalized porosity for different Damkohler number.

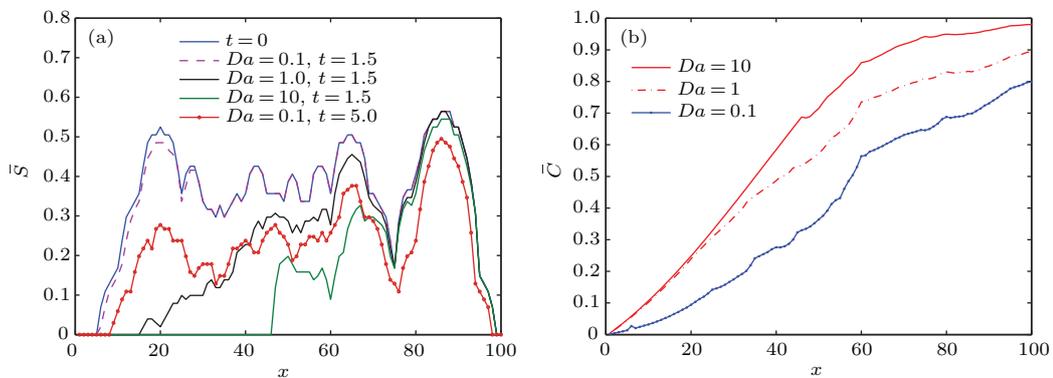


图 11 (网刊彩色) 当 $t = 1.5$ 时, 不同达姆科勒数下多孔介质内沿水平方向上, 每个 x 点对应的纵向网格中固体网格所占比例 (a) 和平均浓度 (b)
Fig. 11. (color online) As $t = 1.5$, (a) the ratio between the solid nodes and lattice nodes at x and (b) the average concentration along the horizontal direction of the porous media for different Da .

扩散到上游区域的固体物质表面即发生溶解, 而上游区域溶解的固体物质将导致下游区域溶液浓度的增大. 因此, 达姆科勒数较大时, 溶液的浓度相对较大. 而上游区域的固体物质几乎被完全溶解, 从而导致了计算区域内的孔隙率增大. 当达姆科

勒数减小时, 反应速率减小, 相同时间内溶解掉的固体物质较少, 因此孔隙率比 $Da = 10$ 时的要小一些. 当达姆科勒数继续减小, 此时溶解将主要受反应速率控制, 因此, 多孔介质内固体表面的溶解将较为均匀的发生 (如图 12 (c) 和图 12 (d) 所示).

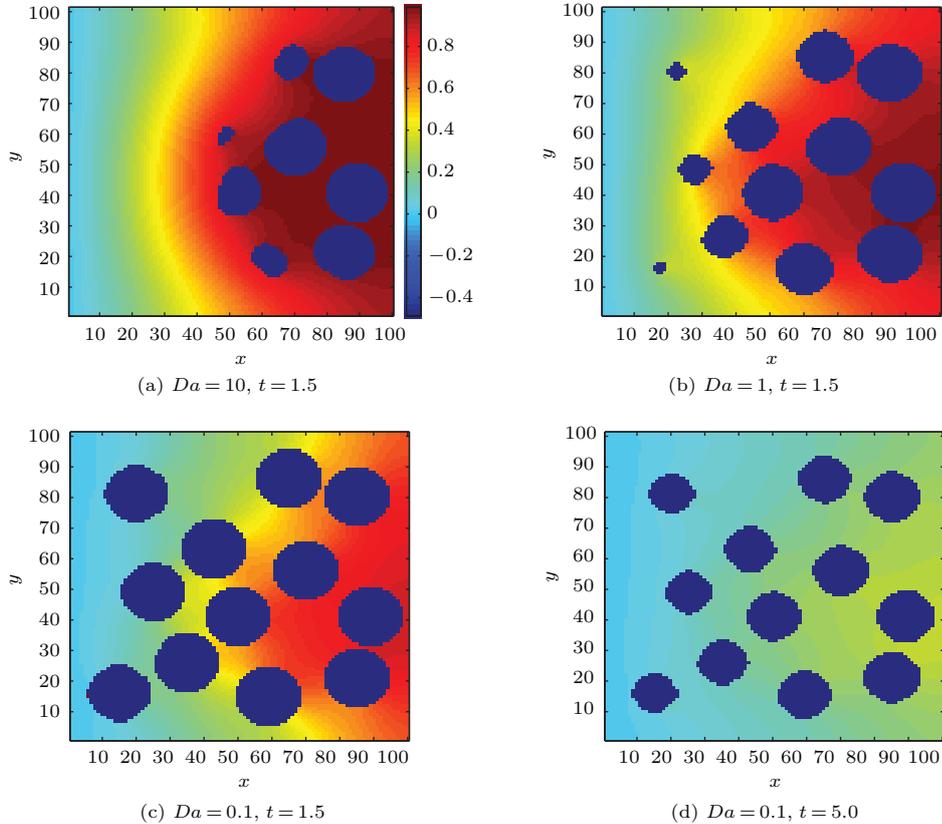


图 12 (网刊彩色) 不同达姆科勒数下, 由于溶解现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化
Fig. 12. (color online) The variations of the porous media structure and the solute concentration due to dissolution for different Da .

3.3 多孔介质内的沉淀现象

对于多孔介质内的沉淀现象, 我们将计算区域的长度向出口方向延长至 $L = 1.2$, 而计算区域的宽度仍为 $H = 1$, 圆柱半径的大小也始终定为 $R = 0.095$. 模拟时, 选取的网格大小为 101×121 , 初始时刻, 多孔介质内的溶液呈饱和状态, 即初始时溶液的浓度为平衡浓度 $C_s = 1.0$, 此时固体与液体的表面并无反应发生. 随后在多孔介质的入口处, 以恒定速度 U 注入浓度为 $C_t = 2.0$ 的溶液. 由于注入的浓度高于平衡浓度, 将会导致沉淀现象的发生. 对于多孔介质内的沉淀现象, 我们同样的分析了以下参数对其的影响: 雷诺数、达姆科勒数及施密特数.

我们首先也分析了不同的雷诺数对多孔介质内沉淀现象的影响, 研究在不同雷诺数下多孔介质孔隙率随时间的变化. 如图 13 (a) 所示, 我们给出了雷诺数分别为 $Re = 0.05, 0.2, 0.8$ 以及 $Re = 0$ (不考虑流动速度的影响时), 不同时刻下, 多孔介质孔隙率与初始孔隙率之比 ϵ/ϵ_0 , 此时施密特数、达姆科勒数及平衡浓度分别固定为 $Sc = 5, Da = 0.15, C_s = 1.0$. 图 13 (b) 则给出了相同时刻, 不同雷诺数下, 多孔介质内的沉淀问题沿水平方向的平均浓度图. 从孔隙率的变化图中我们发现雷诺数越大, 多孔介质的孔隙率越小, 即多孔介质内的固体物质所占体积增大, 多孔介质内沉淀的固体物质越多. 从平均浓度的分布图中我们发现, 雷诺数越大, 相同位置的浓度值越大, 则会导致更多的

固体物质沉淀. 图 14 给出了当 $t = 4.0$ 时, 不同雷诺数下, 由于沉淀现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化. 图 14(a) 为初始时刻多孔介质内的浓度场. 当雷诺数为零时, 流场仅受分子扩散的影响, 在较短时间内, 高浓度的溶液来不及扩散到流场的下游区域, 因此仅在上游区域浓度值较

大, 沉淀现象主要发生在这部分浓度较高的区域. 随着雷诺数的增大, 即流量的增加, 相同时刻下流场中高浓度溶液扩散的区域越来越大, 且在大孔隙中穿透的能力高于穿透小孔隙的能力, 因此雷诺数越大沉淀的固体物质越多, 且更易发生在孔隙较大的区域(如图 14(e) 所示).

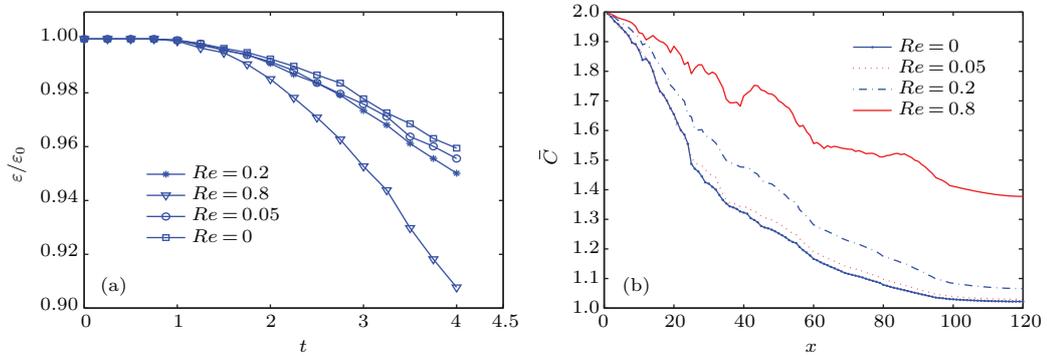


图 13 (网刊彩色) 不同雷诺数下, 孔隙率随时间的变化 (a) 以及多孔介质内沿水平方向上的平均浓度 (b)
 Fig. 13. (color online) For different Re , (a) time evolution of normalized porosity and (b) the average concentration along the horizontal direction of the porous media.

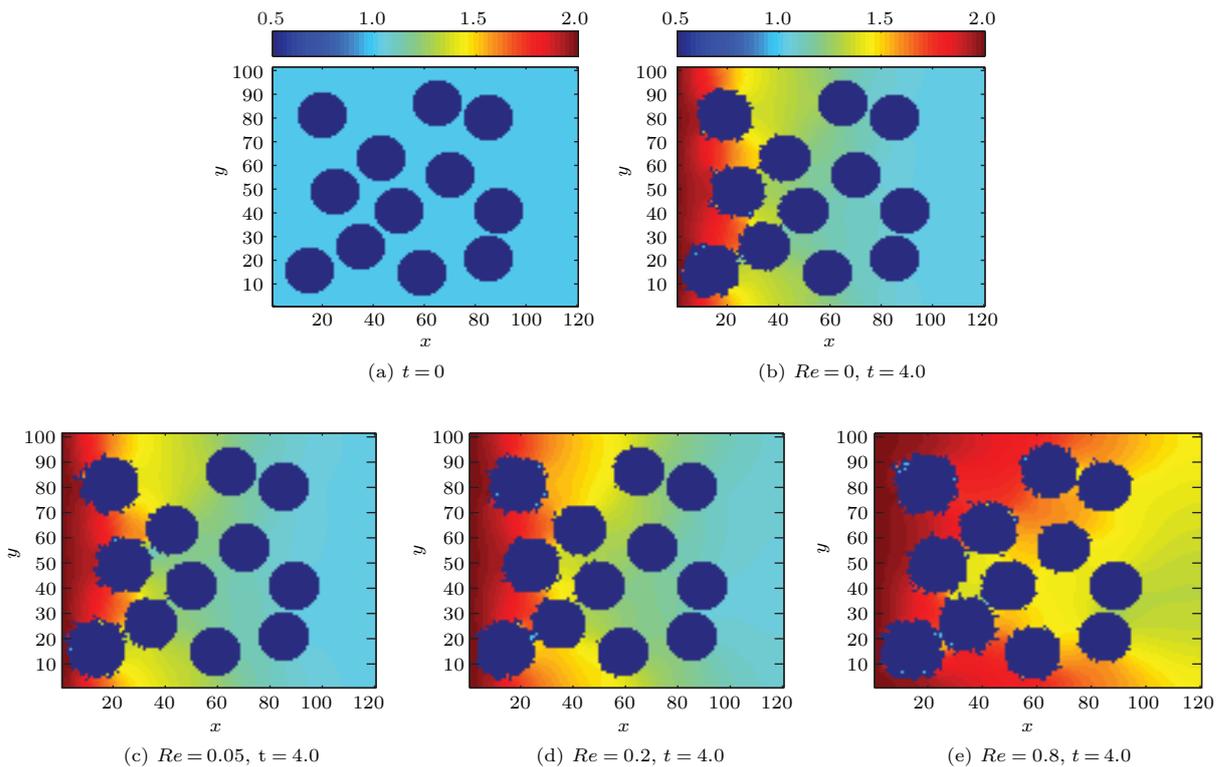


图 14 (网刊彩色) 当 $t = 4.0$ 时, 不同雷诺数下由于沉淀现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化
 Fig. 14. (color online) As $t = 4.0$, the variations of the porous media structure and the solute concentration due to precipitation for different Re .

接下来我们同样考虑了施密特数对多孔介质内沉淀现象的影响. 图 15(a) 给出了在不同施密特数下, 多孔介质的孔隙率随时间的变化, 这里

我们选取了施密特数分别为 $Sc = 0.33, 5.0, 12.5$ 的情况进行研究. 此时, 其他无量纲参数固定为 $Da/Sc = 0.03, Re = 0.5$. 从图中可以发现, 相同

时刻下, 施密特数越小, 多孔介质的孔隙率将越小, 即多孔介质中沉淀的固体物质越多. 图 15 (b) 给出了当 $t = 5.0$ 时, 不同施密特数下, 多孔介质内的沉淀问题沿水平方向的平均浓度图. 从图中我们可以发现施密特数越大, 等价于扩散系数越小, 相同位置在同一时刻浓度值将越小, 即高浓度的溶液扩散得越慢, 沉淀的固体物质也就越少. 因此施密特数越大时, 孔隙率才会越大. 图 16 给出了 $t = 5.0$ 时刻, 不同施密特数下, 由于沉淀现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化. 初始时刻多孔介质的结构及其浓度场也如图 14 (a) 所示. 从图 16 中, 我们可以发现, 当施密特数较小时, 即当

$Sc = 0.33$ 时, 此时扩散系数较大, 溶液的沉淀速度将主要受反应速率控制. 由于扩散系数较大, 而反应速率相对较小, 在多孔介质的固体表面发生沉淀反应之前, 多孔介质内的浓度场在各个位置已呈现较为均匀的分布. 因此, 多孔介质内固体表面的沉淀反应将均匀的发生且多孔介质内的浓度场将呈现均匀的分布 (如图 16 (a) 所示). 而当施密特数较大时, 此时扩散系数较小, 由于高浓度溶液扩散较慢, 下游区域的浓度仍然接近于平衡浓度, 因此沉淀主要发生在流场的上游区域及孔隙较大的区域 (如图 16 (b) 和 (c) 所示).

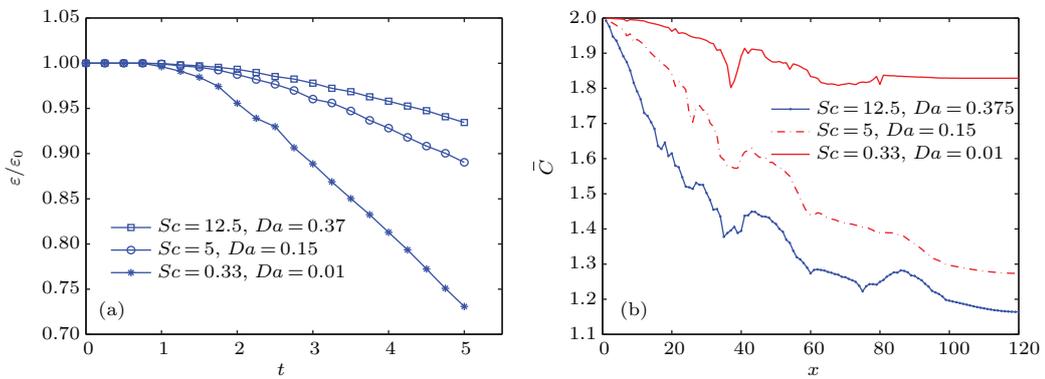


图 15 (网刊彩色) 不同施密特数下, 孔隙率随时间的变化 (a) 以及多孔介质内沿水平方向上的平均浓度 (b)
 Fig. 15. (color online) For different Sc , (a) time evolution of normalized porosity and (b) the average concentration along the horizontal direction of the porous media.

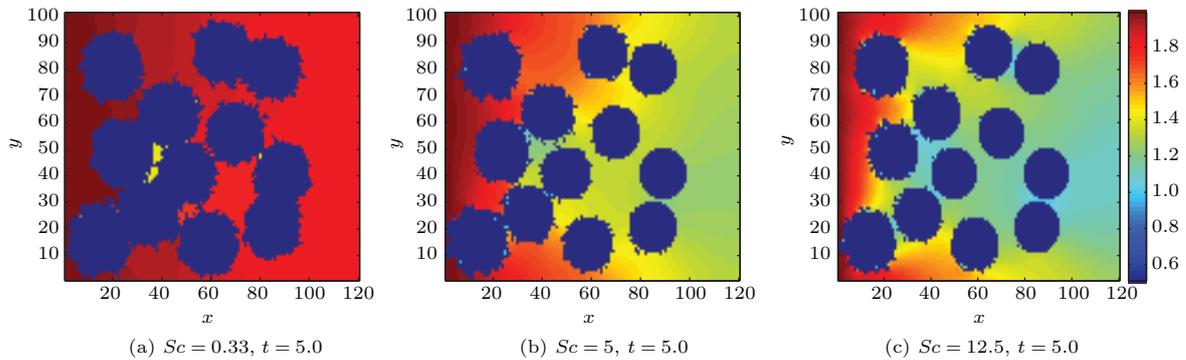


图 16 (网刊彩色) 当 $t = 5.0$ 时, 不同施密特数下由于沉淀现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化
 Fig. 16. (color online) As $t = 5.0$, the variations of the porous media structure and the solute concentration due to precipitation for different Sc .

最后, 我们也考虑了达姆科勒数对多孔介质内沉淀现象的影响. 图 17 (a) 给出了在不同达姆科勒数下, 多孔介质的孔隙率随时间的变化. 这里我们主要选取了两类情况进行研究, 即达姆科勒数分别为 $Da = 0.033, 0.01$, 此时其他无量纲参数固定为 $Re = 0.5, Sc = 0.33$. 从图中我们可以发现达

姆科勒数较大时, 多孔介质的孔隙率较小. 当其他参数不变时, 增大达姆科勒数等价于增大反应速率 k_r . 当反应速率较大时, 多孔介质内溶液的沉淀速率将越快, 因此孔隙率将越小. 图 17 (b) 给出了同一时刻, 不同达姆科勒数下, 多孔介质内的沉淀问题沿水平方向的平均浓度图. 从图中可以发现

达姆科勒数较大时, 即反应速率较大, 相同位置的平均浓度值将越小. 可以得出结论: 当达姆科勒数越大时, 相同位置的平均浓度值越小, 多孔介质的孔隙率也越小, 即沉淀的固体物质越多. 图 18 给出了 $t = 2.5$ 时刻, 不同达姆科勒数下, 由于沉淀现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化. 从图中, 我们发现当达姆科勒数较大时, 即 $Da = 0.033$ 时, 沉淀主要发生在流场的上游区域, 经过一段时间下游区域也有沉淀发生, 但由于此时反应速率较大, 沉淀的速度相对较快, 在上游区域

多孔介质表面快速发生的沉淀现象, 导致上游区域的孔隙率急剧减小, 阻止了高浓度溶液向下游区域的进一步扩散. 因此, 下游区域的平均浓度与其他 Da 数相比相对较低. 而当 $Da = 0.01$ 时, 由于其反应速率较小, 沉淀受反应控制, 故在整个区域的固体表面沉淀现象发生的比较均匀, 且由于其反应速率较小, 沉淀的固体物质较少, 孔隙率较大. 此外, 流场中没有因为沉淀现象的发生导致明显的孔隙堵塞现象, 流场中浓度分布较为均匀 (如图 18 (b) 所示).

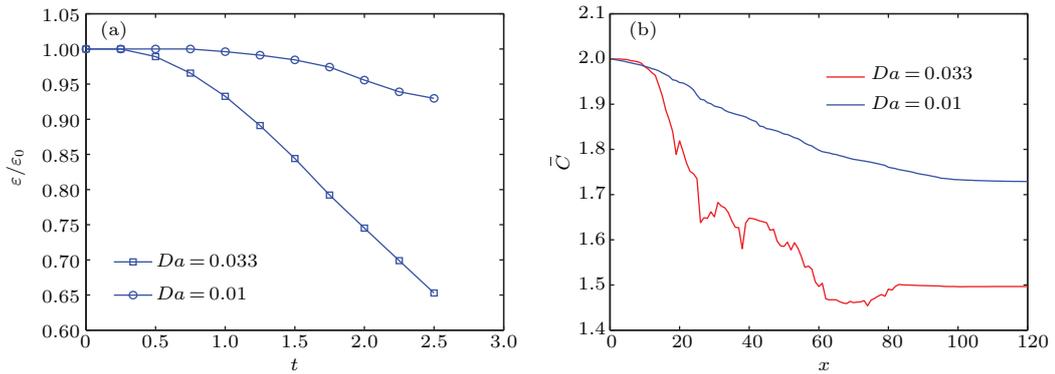


图 17 (网刊彩色) 不同达姆科勒数下, 孔隙率随时间的变化 (a) 以及多孔介质内沿水平方向上的平均浓度 (b)
Fig. 17. (color online) For different Da , (a) time evolution of normalized porosity and (b) the average concentration along the horizontal direction of the porous media.

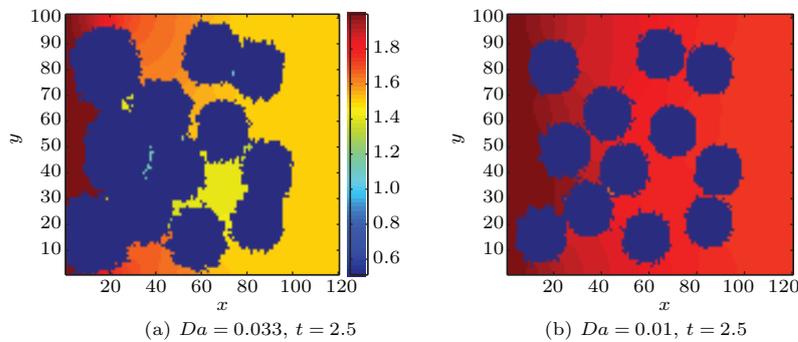


图 18 (网刊彩色) 当 $t = 2.5$ 时, 不同达姆科勒数下由于沉淀现象的发生导致多孔介质结构及浓度场所发生的变化
Fig. 18. (color online) As $t = 2.5$, the variations of the porous media structure and the solute concentration due to precipitation for different Da .

4 结 论

本文采用格子 Boltzmann 方法对多孔介质内的溶解和沉淀过程进行了数值模拟. 首先模拟了矩形区域内的反应扩散问题, 并与解析解进行了对比, 验证了该方法用于研究反应扩散问题时的可行性. 随后, 本文采用该方法分析研究了雷诺数、施密

特数、达姆科勒数对多孔介质内溶解和沉淀现象的影响, 得到了如下结论:

1) 不同雷诺数下, 溶解和沉淀现象主要发生在入口处及大孔隙区域, 这是由于大孔隙区域更易于注入溶液的流入. 当 Re 数越大时, 由于注入溶液的流量越大, 因此溶解 (沉淀) 的固体物质越多, 孔隙率越大 (小), 平均浓度越小 (大).

2) 施密特数较小时, 此时扩散系数较大, 注入

的溶液扩散的越快,溶解和沉淀均匀的发生在多孔介质固体表面;当施密特数较大时,扩散系数较小,流场主要受惯性力影响,故溶解和沉淀主要发生在上游区域及大孔隙区域;此外,溶解(沉淀)过程中,施密特数越大,等价于扩散系数越小,孔隙率越小(大),平均浓度越大(小).

3) 当达姆科勒数较大时,即反应速率较大,对于溶解现象而言,相同时间内在上游区域溶解的固体物质越多,导致下游区域浓度变大;而对于沉淀现象,由于反应速率越大,上游区域沉淀的固体物质越多,导致上游区域孔隙率急剧减小,阻碍了高浓度容易的进一步流动与扩散,下游区域浓度变小;当达姆科勒数较小时,溶解和沉淀过程均主要受反应控制,溶解沉淀现象均匀的发生在多孔介质固体表面;此外,溶解(沉淀)过程中,达姆科勒数越大,孔隙率越大(小),平均浓度越大(小).

感谢华中科技大学煤燃烧国家重点实验室郭照立教授的讨论.

参考文献

- [1] Guo Y L, Xu H H, Shen S Q, Wei L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 144704 (in Chinese) [郭亚丽, 徐鹤函, 沈胜强, 魏兰 2013 物理学报 **62** 144704]
- [2] Mao W, Guo Z L, Wang L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 084703 (in Chinese) [毛威, 郭照立, 王亮 2013 物理学报 **62** 084703]
- [3] Huang Q G, Pan G, Song B W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 054701 (in Chinese) [黄桥高, 潘光, 宋保维 2014 物理学报 **63** 054701]
- [4] Wells J T, Janecky D R, Travis B J 1991 *Physics D* **47** 115
- [5] Janecky D R, Chen S, Dawson S, Eggert K C, Travis B J 1992 *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction* Park City, United States, July 13–18, 1992 p1043
- [6] Chen S, Doolen G D 1998 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **30** 329
- [7] Kingdon R D, Schofield V 1992 *J. Phys. A* **25** 907
- [8] Dawson S P, Chen S, Doolen G D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1514
- [9] Kelemen P B, Whitehead J A, Aharonov E, Jordahl K A 1995 *J. Geophys. Res.* **100** 475
- [10] He X, Li N, Goldstein B 2000 *Mol. Simul.* **25** 145
- [11] Kang Q, Zhang D, Chen S, He X 2002 *Phys. Rev. E* **65** 036318
- [12] Kang Q, Zhang D, Chen S 2003 *J. Geophys. Res.* **108** 2505
- [13] Kang Q, Lichtner P C, Zhang D 2006 *J. Geophys. Res.* **111** B05203
- [14] Chen L, Kang Q, Carey B, Tao W Q 2014 *Int. J. Heat Mass Transfer* **75** 483
- [15] Chen L, Kang Q, Viswanathan H S, Tao W Q 2014 *Water Resour. Res.* **50** 9343
- [16] Nogues J P, Fitts J P, Celia M A, Peters C A 2013 *Water Resour. Res.* **49** 6006
- [17] Tartakovsky A M, Meakin P, Scheibe T D, Eichler West R M 2007 *J. Comput. Phys.* **222** 654
- [18] Yoon H, Valocchi A J, Werth C J, Dewers T 2012 *Water Resour. Res.* **48** W02524
- [19] Huber C, Shafei B, Parmigiani A 2014 *Geochim. Cosmochim. Acta* **124** 109
- [20] Li X, Huang H, Meakin P 2008 *Water Resour. Res.* **44** W12407
- [21] Luo H, Quintard M, Debenest G, Laouafa F 2012 *Comput. Geosci.* **16** 913
- [22] Pan C, Luo L L, Miller C T 2006 *Comput. Fluids* **35** 898
- [23] Chai Z H, Shi B C, Lu J H, Guo Z L 2010 *Comput. Fluids* **39** 2069
- [24] Zhang T, Shi B C, Guo Z L, Chai Z H, Lu J H 2012 *Phys. Rev. E* **85** 016701
- [25] Guo Z L, Zheng C G, Shi B C 2002 *Phys. Fluids* **11** 374

Lattice Boltzmann simulation of dissolution and precipitation in porous media*

Zhang Ting^{1)†} Shi Bao-Chang²⁾ Chai Zhen-Hua²⁾

1) (College of Sciences, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

2) (School of Mathematics and Statistics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 26 October 2014; revised manuscript received 28 February 2015)

Abstract

In this paper, we simulate numerically the dissolution and precipitation in porous media by using the lattice Boltzmann method (LBM). The fluid flow in porous media is simulated by using a multiple-relaxation-time (MRT) LBM, while a D2Q9 lattice BGK model is used for reactive solute transport. First, the code of LBM is tested by simulating the diffusion and reaction at a boundary in an open rectangular domain, and comparing the results with the analytic solution. Then, the effects of the Reynolds number (Re), the Schmidt number (Sc) and the Damkohler number (Da) on the variations of the geometry of the porous media and the concentration field are carefully studied. It can be found that for the dissolution (precipitation), as Re is increased, the porosity of the porous media will be increased (decreased), and the average concentration will be decreased (increased). Besides, at low Damkohler numbers or Schmidt numbers, the dissolution and precipitation will be reaction-controlled and are highly uniform. However, as Da or Sc is high, the dissolution and precipitation will be diffusion-controlled, and mainly occur in the upstream and large pore space.

Keywords: porous media, dissolution/precipitation, lattice Boltzmann method

PACS: 47.11.Qr, 47.56.+r

DOI: [10.7498/aps.64.154701](https://doi.org/10.7498/aps.64.154701)

* Projected supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51306133, 11272132).

† Corresponding author. E-mail: zting198525@126.com