



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií

MODELOVÁNÍ TRANSPORTNĚ-CHEMICKÝCH PROCESŮ

Autoreferát dizertační práce

Liberec 2014

Ing. Lukáš Zedek

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Ústav mechatroniky a technické informatiky



Ing. Lukáš Zedek

Autoreferát dizertační práce

Studijní program: P3901 - Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: 3901V025 - Přírodovědné inženýrství
Školitel: doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.
Název práce: Modelování transportně-chemických procesů
Modelling Reactive Transport Processes

Liberec, 2014



Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou dizertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé dizertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li dizertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Dizertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé dizertační práce.

Datum:

Podpis:



Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval lidem, kteří mě některým z níže uvedených způsobů podpořili při přípravě dizertační práce.

Děkuji svému školiteli Doc. Ing. Janu Šemberovi, Ph.D. za odborné rady, konzultace, které mi v průběhu studia ochotně poskytoval.

Děkuji za finanční podporou prostřednictvím zaměstnání v rámci projektů „Vlivy počasí a změn klimatu na životní prostředí a zemní stavby-KLIPRO“ č. 100113281 (program Ziel 3—Cíl 3, vedoucí projektu Doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.), TAČR TA01021331 (vedoucí projektu Doc. Ing. Jiřina Královcová, Ph.D.), grantu GAČR 102/08/H081 (vedoucí projektu Prof. Ing. Aleš Richter, CSc.) a díky účasti ve Studentské grantové soutěži (2014) na MTI FM TUL.

Dále děkuji mému otci za trpělivost, důvěru, podporu a v neposlední řadě také za pravidelně připravované nedělní obědy.



Abstrakt

Dizertační práce, jejíž autoreferát držíte v rukou je věnována problematice počítačové simulace vybraných přírodních jevů a chemických reakcí, které ovlivňují šíření znečištění podzemní vodou. V práci popisované počítačové modely využívají inovativní aplikace v jiných oblastech zavedených postupů a modelovacích nástrojů. Velká pozornost je v dizertaci věnována matematické formulaci popisu problému reakčního transportu kontaminace. V rámci práce je navržen a byl prověřen originální popis problému reakčního transportu soustavou obyčejných diferenciálních rovnic. Navržený popis diferenciálními rovnicemi umožňuje zahrnout do modelu i rovnovážné chemické reakce, které jsou obvykle popisovány rovnicemi algebraickými.

Díky zaměření práce na matematický popis simulovaných úloh je možné navržené postupy analogicky aplikovat na modely dalších přírodních a jiných jevů jako jsou například šíření tepla, mechanismus ztenčování ozonové vrstvy, znečištění vzduchu a mnoho dalších.

Klíčová slova: reakční transport, počítačová simulace, úložiště jaderného odpadu, radioaktivní rozpad, sorpce, omezená rozpustnost, matematická formulace



Abstract

My dissertation describes computer simulation of selected natural processes and reactive-transport problem which influence ground-water contaminant transport. Models described in my dissertation describe inovative application of approaches and simulation tools which are widely spread and often used in different simulation fields. Dissertation is strongly focused on mathematical formulation of reactive-transport problem description. In one part of the book we proposed and described tests of an original ordinary differential formulation of reactive transport problem. The proposed formulation enables to involve equilibrium reactions which are obviously described by algebraic equations.

Thanks to a focus of dissertation on mathematical formulation of reactive transport problem, proposed approaches can be used analogically for simulation of similarly described natural and other processes such as heat transfer, ozone depletion chemical mechanism, air pollution model and many others.

Keywords: reactive transport, computer simulation, radioactive waste disposal, radioactive decay, adsorption, limited solubility, mathematical formulation



Obsah

Abstrakt	4
1 Cíle dizertační práce	8
2 Shrnutí hlavních výsledků práce	9
2.1 Rešeršní část práce	9
2.2 Simulace radioaktivních rozpadů	10
2.3 Model rovnovážné sorpce	12
2.3.1 Přibližné řešení	14
2.3.2 Srovnání rychlosti modelů sorpce	15
2.4 Inovativní popis chemických reakcí	16
2.4.1 ODE popis rozpouštění kalcitu	17
2.5 Rozšíření modelu reakcí o transport	19
3 Přínos práce	23
Reference	26
Publikace	27
Ověřená technologie	28
Účast na projektech	29



Úvod

Představovaná dizertační práce připravená v rámci absolvování studijního oboru „Přírodovědné inženýrství“ leží na pomezí výzkumných směrů „Modelování přírodních a technických procesů“ a „Aplikace numerických metod a vývoj nástrojů pro modelování přírodních procesů“. Širší tematický okruh práce nese označení „Numerické modelování sdružených T-H-M-C procesů v horninovém prostředí“. Dizertační práce je věnována návrhu a popisu efektivních postupů počítačové simulace vybraných geochemických dějů a je rozčleněna do čtyřech níže popsaných kapitol.

První kapitola krátce, v několika bodech, představuje cíle dizertační práce.

Druhá kapitola, přináší souhrn základních znalostí a postupů využívaných pro simulaci reakčního transportu kontaminace podzemní vodou. Kapitola obsahuje informace o obvyklém dělení chemických reakcí v podzemní vodě do několika skupin podle rychlosti reakcí a fáze reaktantů. Dále je v kapitole uvedeno několik matematických formulací využívaných k počítačovému modelování geochemických reakcí různých druhů. Druhou kapitolu uzavírá krátké představení simulačního nástroje Flow123D do něhož byly v rámci praktické části dizertační práce přidány součásti pro simulaci vybraných geochemických, popř. geofyzikálních interakcí.

Těžištěm práce je **kapitola číslo 3**, která popisuje vlastní navržené postupy a metody modelování jevů, které ovlivňují, zpravidla zpomalují, transport znečištění podzemní vodou.

V jedné z podkapitol naleznete originální matematickou formulaci popisu radioaktivních rozpadů a lineárních reakcí. Formulace byla v několika etapách zpřesňována a pečlivě prověřována.

Další podkapitola představuje postup simulace rovnovážné sorpce, který umožňuje předejít časově náročnému iteračnímu řešení nelineárních rovnic díky využití předpočítané interpolační tabulky.

Následující podkapitola ukazuje aplikaci řešičů z balíku SundialsTB (octave-sundials) na simulaci rozpouštění kalcitu podzemní



vodou bez kontaktu s atmosférou. V této podkapitole je k matematickému popisu problému nejprve využita soustava sestávající z algebraických spolu s obyčejnými diferenciálními rovnicemi (standardní popis chemických reakcí). Následně je popis přeformulován do podoby soustavy obyčejných diferenciálních rovnic, které nesou informaci o kinetických i rovnovážných reakcích (inovace). Výsledky modelů rozpouštění kalcitu byly srovnávány s výstupy z prověřených simulačních programů.

Třetí kapitolu uzavírá část věnovaná rozšíření modelu rozpouštění kalcitu o advekční transport látek podzemní vodou. I v případě tohoto rozšířeného modelu je celý děj ve výsledku popsán jednou soustavou obyčejných diferenciálních rovnic.

Čtvrtá kapitola shrnuje přínosy odevzdané dizertační práce.

V přílohách práce naleznete skripty použité v programu Octave k simulaci rozpouštění kalcitu a k modelování rozpouštěním kalcitu ovlivněného transportu. Kromě toho obsahují přílohy seznam publikací a výčet dalších aktivit v průběhu studia.

1 Cíle dizertační práce

Vzhledem k velké šíři problematiky počítačové simulace reakčního transportu jsem se v dizertační práci zaměřil na matematickou formulaci a na způsoby řešení soustav popisujících daný problém. Cíle odevzdané práce je možné shrnout do několika následujících bodů:

- Zmapování matematického pozadí počítačového modelování reakčního transportu kontaminantů podzemní vodou.
- Návrh inovativního matematického popisu problému reakčního transportu.
- Příprava vlastních, efektivních algoritmů pro vybrané případy reakčního transportu kontaminace.



- Implementace navržených postupů a jejich použití k simulaci zvolených přírodních jevů.
- Porovnání dosažených výsledků simulací s výsledky získanými využitím prověřených, komerčních programů.

V popisované práci je uvažován deterministický přístup/model transportu látek podzemní vodou. Motivací pro tuto volbu je zamýšlené použití výsledných modelovacích nástrojů pro stanovení rizik spojených s ukládáním radioaktivního odpadu a pro predikci účinnosti sanačních zásahů na oblastech regionálního rozsahu.

Praktickou částí pro ověření teoretických závěrů dizertační práce je buďto implementace a otestování vybraných postupů do reakčního modulu simulačního softwaru Flow123D nebo jejich zprovoznění pomocí jiného programového nástroje (Octave).

Účelem rozšíření programu Flow123D o simulaci vybraných geochemických interakcí bylo vytvoření prostředku efektivního modelování těchto jevů a nikoliv příprava modelovacího nástroje u kterého je dosaženo vysoké komplexnosti modelů na úkor rychlosti výpočtů.

Vlastní práce se soustředila na optimalizaci algoritmů a výpočetních procesů použitých k simulaci reakčního transportu stejně jako na inovaci matematického popisu problému.

2 Shrnutí hlavních výsledků práce

V rámci jednotlivých částí této kapitoly jsou rámcově představeny hlavní úkoly vyřešené v rámci doktorského studia a popsané v dizertační práci.

2.1 Rešeršní část práce

Úvodní kapitola práce obsahuje základní seznámení s problematikou modelování reakčního transportu. Hlavní informace byly čerpány z [10] a [11].



Klíčové z hlediska simulace transportu látek ovlivněného chemickými reakcemi je jejich rozdělení podle skupenství (pevné, kapalné) reaktantů a podle relativní rychlosti průběhu reakce vzhledem k rychlosti transportu. K popisu rychlých (tzv. rovnovážných) reakcí je zvykem používat algebraické rovnice a pro popis pomalých (tzv. kinetických) reakcí se používají obyčejné diferenciální rovnice. Transportní část modelu je obvykle formulována v podobě soustavy parciálních diferenciálních rovnic.

V úvodní kapitole jsou představeny tradiční, stejně jako aktuálně používané a rozvíjené metody matematického popisu, simulace a propojení transportní části modelu s jeho reakční složkou. Jako zástupci tradičních simulačních postupů jsou zmíněny ty, které byly v rámci doktorského studia otestovány. Jsou to takzvaný „Differential Algebraic Equation Approach – DAE“ a na štěpení operátoru postavený „Sequential Non-Iterative Approach – SNIA“. Z novějších metod je ve zkratce popsáno reakčně orientované modelování.

V závěru kapitoly je okrajově zmíněn dostupný software poskytující možnost simulace reakčního transportu.

2.2 Simulace radioaktivních rozpadů

Vlastní práce na simulaci reakčního transportu začala vytvořením softwarového nástroje pro počítání referenčních modelů. Zmíněný software posloužil k výpočtu srovnávacích dat pro později realizovanou simulaci radioaktivních rozpadů.

Radioaktivní rozpady byly efektivně modelovány za použití maticového násobení. Realizovaný princip simulace radioaktivních rozpadů spočívá v násobení velké matice koncentrací $\mathbf{C}^T (N \times n)$, kde N je počet elementů a n je počet látek, izotopů před rozpadem (ovšem po transportu) malou maticí $\mathbf{R} (n \times n)$. Matice koncentrací je násobena maticí rozpadů zprava

$$\mathbf{TC}^T \mathbf{R} = \mathbf{C}^{T+1},$$

kde \mathbf{T} je velká matice ($N \times N$) popisující transport. Uvedená kombinace simulace transportu se simulací rozpadů je založena na metodě



štěpení operátoru (Operator Splitting – OS) podle schématu TR (Transport-Reakce).

V základní verzi měla matice realizující simulaci rozpadů pásový, bidiagonální charakter. Tento tvar matice umožňoval v jednom časovém kroku modelu zohlednit příspěvek koncentrace pouze od bezprostředně předcházejícího prvku v rozpadové řadě. Zmíněný jednoduchý tvar formulace problému vyvolával nepřesnosti ve výsledcích simulací.

Pro napravení popsaného nedostatku byla matematická formulace simulovaného jevu upravena. Princip maticového násobení zůstal zachován, ale používaná matice byla sestavena za pomoci racionální Padého aproximace eponenciely matice ($e^{\mathbf{A}\Delta t}$), která je analytickým řešením úlohy $\frac{d\vec{c}}{dt} = \mathbf{A}\vec{c}$, $\vec{c}(0) = \vec{c}_0$. Matice \mathbf{A} byla k tomuto účelu sestavena z kinetických konstant odpovídajících poločasům rozpadů prvků v simulované rozpadové řadě a měla tvar

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -k_{n-1} & k_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -k_n \end{pmatrix}.$$

Padého aproximace $\mathbf{R}(\mathbf{A} \cdot \Delta t)$ exponenciely matice $\mathbf{A} \cdot \Delta t$ byla počítána podle vzorců

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\mathbf{A} \cdot \Delta t) &= [\mathbf{D}(\mathbf{A} \cdot \Delta t)]^{-1} \mathbf{N}(\mathbf{A} \cdot \Delta t), \\ \mathbf{N}(\mathbf{A} \cdot \Delta t) &= \sum_{j=0}^p \frac{(p+q-j)!p!}{(p+q)!j!(p-j)} (\mathbf{A} \cdot \Delta t)^j, \\ \mathbf{D}(\mathbf{A} \cdot \Delta t) &= \sum_{j=0}^q \frac{(p+q-j)!q!}{(p+q)!j!(q-j)} (-\mathbf{A} \cdot \Delta t)^j, \end{aligned}$$

kde p je stupeň čitatele a q je stupeň jmenovatele.

Navržený postup simulace rozpadů byl implementován do programu Flow123D. Uživatel programu dostal možnost definovat si ve vstupním souboru vlastní, přímé i rozvětvené rozpadové řady.



Správnost simulace radioaktivních rozpadů za pomoci Padého aproximace exponenciely matice $\mathbf{A} \cdot \Delta t$ byla ověřena na jednoduchých testovacích úlohách nalezením analytického řešení problému. Shoda výsledků analytického a numerického řešení navrženého matematického modelu prokázala použitelnost Padého aproximace k simulaci radioaktivních rozpadů. Výhodou numerického řešení je jeho širší použitelnost a snazší implementace.

Časová náročnost simulace rozpadů byla otestována na modelu regionálního rozsahu (lokalita Rožná-Olší). Ukázalo se, že výpočetní časy modelů transportu kontaminace a výpočetní časy modelů zohledňujících navíc ještě radioaktivní rozpady jsou vzájemně srovnatelné.

2.3 Model rovnovážné sorpce

Dalším jevem, který silně ovlivňuje šíření kontaminace podzemní vodou je rovnovážná sorpce kontaminantu na horninu. V matematických modelech je běžné popisovat sorpce obecně nelineárními funkcemi (tzv. izotermami) definujícími vztah mezi koncentrací rozpuštěné látky a koncentrací látky sorbované na povrch horniny. Pro popis jednovrstvé sorpce se často využívají například tzv. lineární, Freundlichova nebo Langmuirova izoterma (viz např. [12]). Zmíněné izotermny se vyznačují jednoduchým matematickým popisem s malým počtem parametrů, které je možné najít v literatuře.

V rámci dizertační práce byla navržena a otestována efektivní metoda přibližného řešení nelineárních rovnic popisujících jednovrstvou sorpci ve spojení se zákonem zachování hmoty a se zohledněním omezené rozpustnosti kontaminantu v podzemní vodě.

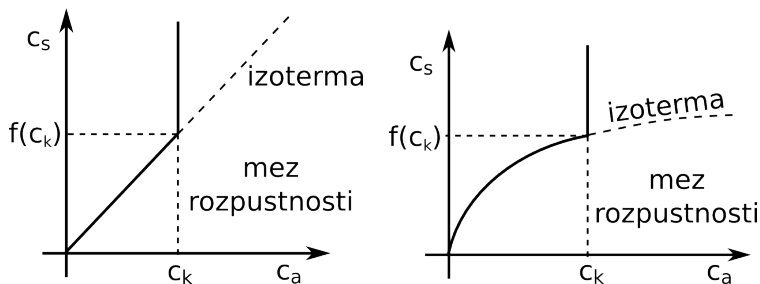
Zákon zachování hmoty má pro případ sorpce tvar

$$c_T = c_a \cdot n + c_s \cdot \rho_H \cdot (1 - n),$$

kde c_T je celková koncentrace, c_a je koncentrace látky rozpuštěné ve vodě, c_s je koncentrace sorbované látky, n značí porozitu horniny a ρ_H je hustota horniny. Celkovou koncentraci jde dopočítat na základě hodnot c_a, c_s z transportní části modelu.



Koncept modelu sorpce látky s omezenou rozpustností (mez c_k) je založený na použití stejných proměnných (míst v paměti počítače) pro uložení koncentrací sorbovaných a sražených látek. V případě nerozlišování mezi sraženou a sorbovanou formou látky je možné uvažované děje principiálně popsat grafy podobnými těm na obrázku 1.



(a) Omezenou rozpustností ovlivněná lineární sorpce. (b) Omezenou rozpustností ovlivněná nelineární sorpce.

Obrázek 1: Omezenou rozpustností ovlivněné, izotermami popsané sorpce.

Drobnou úpravou předpisu zákona zachování hmoty můžeme definovat funkci $g(c_a)$ ve tvaru

$$g(c_a) = c_a \cdot n + f(c_a) \cdot \rho_H \cdot (1 - n),$$

kde $f(c_a)$ představuje explicitní, funkční předpis izotermy.

Přesným řešením úlohy se zohledněním omezené rozpustnosti (s mezí rozpustnosti c_k) je hodnota koncentrace rozpuštěné formy látky

$$c_a = \min\{g^{-1}(c_T), c_k\}$$

spolu s dopočítanou hodnotou c_s koncentrace sorbované nebo sražené formy látky.



Sorpce je v modelu simulována tehdy, pokud $c_T \leq c_T^{max}$, kde $c_T^{max} = c_k \cdot n + f(c_k) \cdot \rho_H \cdot (1 - n)$. V takové situaci je $c_s = f(c_a)$.

V opačném případě ($c_T > c_T^{max}$) dochází k simulaci srážení. Hodnota c_a je nastavena na c_k a koncentrace c_s je dopočtena podle vzorce

$$c_s = (c_T - n \cdot c_k) / (\rho_H \cdot (1 - n)).$$

K numerickému, iteračnímu řešení rovnice

$$c_T = c_a \cdot n + f(c_a) \cdot \rho_H \cdot (1 - n)$$

byla používána buď Newtonova-Raphsonova metoda nebo algoritmus TOMS 748 implementovaný v rozsáhlé knihovně funkcí boost C++ (v 1.0).

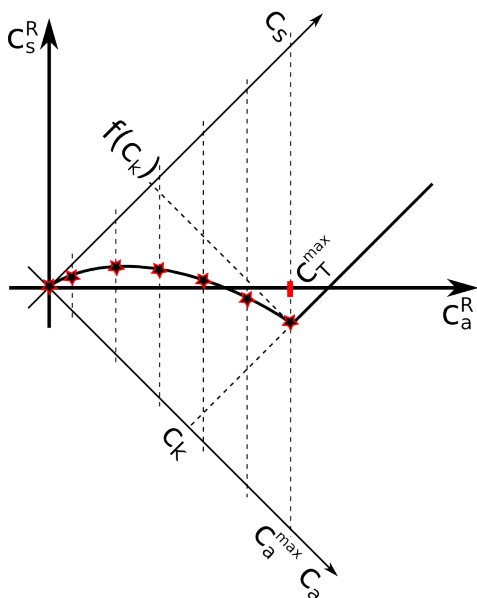
2.3.1 Přibližné řešení

Výrazně rychlejší než iterační metody výpočtu řešení modelu sorpce je stanovení jeho aproximace v jednom kroku. Podmínkou pro počitatelnost aproximace řešení jsou konstantní parametry horniny (n , ρ_H) v čase a na definovaných oblastech v prostoru. K aproximaci řešení sorpční části modelu popsané rovnicí

$$c_T = c_a \cdot n + f(c_a) \cdot \rho_H \cdot (1 - n)$$

s neznámou c_a bylo použito projekce dat z transportní části modelu na izotermu. Tato projekce je založena na využití předvypočtené interpolační tabulky. Hodnoty uložené v tabulce jsou transformované (rotované) souřadnice bodů na izotermě v místech, která odpovídají svou polohou ekvidistantně rozloženým dílům množství látky c_T^{max} na hranici rozpustnosti (množství látky v bodě $[c_k, f(c_k)]$). Grafické znázornění bodů z interpolační tabulky (hvězdičky) ukazuje obrázek 2. Nezávisle proměnná v transformované souřadné soustavě má význam celkové koncentrace ($c_a^R = c_T$). V interpolační tabulce jsou uloženy pouze hodnoty závisle proměnné c_s^R .

Před projekcí dat na izotermu musí dojít k jejich transformaci (otočení) do souřadné soustavy s osami c_a^R, c_s^R . Po projekci jsou data otočením vrácena do původní souřadné soustavy.



Obrázek 2: Průsečíky v otočené souřadné soustavě.

2.3.2 Srovnání rychlosti modelů sorpce

K otestování časové náročnosti navržených způsobů simulace jednovrstvé sorpce byla připravena sada 2D modelů sorpcí ovlivněného transportu kontaminace pórézním médiem s konstantními nebo proměnnými parametry. Pro modely s nekonstantními parametry horniny bylo nutno využít iterační metody řešení zatímco v případě modelů s konstantními parametry mohla být použita výrazně rychlejší metoda aproximace řešení v jednom kroku. 2D oblast popisovaná modely byla diskretizována 1426 trojúhelníkovými elementy.

Modely zahrnovaly simulaci sorpce popsané lineární, Langmuirovou nebo Freundlichovou izotermou. Ve všech třech případech byla sorpce simulována nejprve za pomoci Newton-Raphsonovy metody



(konstantní parametry, iterační řešení). Dále proběhly simulace s využitím metody TOMS 748 (nekonstantní parametry, iterační řešení) a nakonec byl aplikován nový postup založený na interpolaci (konstantní parametry, řešení v jednom kroku). Délky běhu simulací jsou zachyceny v tabulce 1.

Tabulka 1: Časy simulací transportu ovlivněného sorpcí.

type/alg.	Newton (konst.)	TOMS 748	interp. (konst.)
linear	6.5	8.48	0.87
Freund.	8.98	41.1	0.87
Lang.	7.89	13.2	0.98

Pro všechny případy simulací s konstantními parametry horňiny a s použitím interpolace bylo zaznamenáno výrazné zrychlení výpočtů, které je patrné z porovnání hodnot v prvním a ve třetím sloupci tabulky 1.

Ve všech případech použití algoritmu TOMS 748 bylo pozorováno zpomalení výpočtů ve srovnání se simulacemi problému Newtonovou-Raphsonovou metodou. Na základě naměřených délek trvání výpočtů se Newtonova-Raphsonova metoda jeví pro numerické modelování sorpce jako vhodnější volba než druhá z testovaných iteračních metod.

2.4 Inovativní popis chemických reakcí

Důležitým krokem k navržení originálního postupu modelování reakčního transportu jako celku bylo zvládnutí simulace paralelních kinetických a rovnovážných chemických reakcí. Jako testovací úloha byl vybrán reakční mechanismus rozpouštění kalcitu v podzemní vodě s obsahem CO_2 a bez kontaktu s atmosférou. Mechanismus zvolené reakce může být popsán chemickými rovnicemi:

- $CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$, konstanta K ,
- $CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$, konstanty l, L ,



- $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, konstanta M ,

kde konstanta l je kinetická, zatímco velkými písmeny K, L, M jsou značeny konstanty rovnovážné.

Výše uvedeným chemickým rovnicím přísluší po zjednodušujícím přeznačení popis matematickými rovnicemi různých typů:

- $A \rightleftharpoons B + C, \quad K = \frac{B_e C_e}{A_e},$
- $B \rightleftharpoons D + C, \quad \frac{dD}{dt} = \text{kin}(B, C, D) = l \cdot \left(1 - \frac{CD}{B} \cdot \frac{1}{L}\right),$
- $\text{konst.} \rightleftharpoons B + E, \quad M = B_e E_e,$

kde dolním indexem e jsou označeny hodnoty koncentrací v chemické rovnováze.

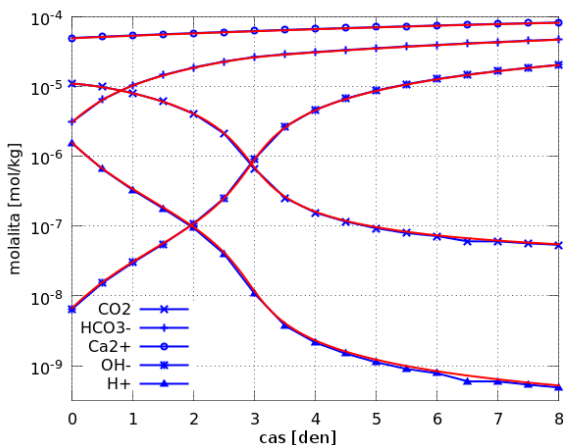
K řešení modelu bez zahrnutí transportu byly nejprve využity existující řešiče (DASPK, IDA) soustav diferenciálních a algebraických rovnic (DAE – Differential–Algebraic Equation). Pro zvolené počáteční podmínky a parametry úlohy se výsledky shodovaly s výsledky hojně používaného simulačního softwaru The Geochemist's Workbench. Dosažená shoda je zachycená na obrázku 3.

Řešiče DAE-soustav jsou relativně často používaným nástrojem pro simulaci provázaných fyzikálních, technologických a chemických dějů. Jejich výhodou je uživatelská jednoduchost formulace matematického popisu pro řešiči.

Výraznou nevýhodou řešení soustavy diferenciálních a algebraických rovnic je použití rozsahů reakcí na místě proměnných. Rozsahy reakcí neumožňují snadné rozšíření modelu o transport, který obvykle pracuje s proměnnými koncentracemi látek.

2.4.1 ODE popis rozpouštění kalcitu

Pro stejnou testovací úlohu (rozpouštění kalcitu) byl připraven originální matematický popis sestávající čistě z obyčejných diferenciálních rovnic.



Obrázek 3: Srovnání výsledků z Octave (modrá) a z programu The Geochemist's Workbench (červená).

Odvození diferenciálního popisu je založené na:

1. zavedení „příspěvků“ R_K, R_M rovnovážných reakcí k časové změně modelovaných koncentrací

$$\begin{aligned}\frac{\partial A}{\partial t} &= (-1) \cdot R_K, \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= (-1) \cdot kin(B, C, D) + R_K + R_M, \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= kin(B, C, D) + R_K, \\ \frac{\partial D}{\partial t} &= (-1) \cdot kin(B, C, D), \\ \frac{\partial E}{\partial t} &= R_M,\end{aligned}\tag{1}$$

2. derivaci algebraických rovnic popisujících rovnováhy,
3. dosazení diferenciálních rovnic (1) do výsledků derivace rovnic rovnováh,
4. vyjádření „příspěvků“ R_K, R_M a



5. na jejich dosazení zpátky do diferenciálních rovnic (1).

Výsledná diferenciální formulace úlohy má tvar

$$\begin{aligned}\frac{\partial A}{\partial t} &= \frac{A \cdot (B - C + E) \cdot \text{kin}(B, C, D)}{(A + C)B + AC + (A + C)E} \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= (-1) \cdot \text{kin}(B, C, D) - \frac{A \cdot (B - C + E) \cdot \text{kin}(B, C, D)}{(A + C)B + AC + (A + C)E} + \frac{(2A + C) \cdot E \cdot \text{kin}(B, C, D)}{(A + C)B + AC + (A + C)E} \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= \text{kin}(B, C, D) - \frac{A \cdot (B - C + E) \cdot \text{kin}(B, C, D)}{(A + C)B + AC + (A + C)E} \\ \frac{\partial D}{\partial t} &= (-1) \cdot \text{kin}(B, C, D) \\ \frac{\partial E}{\partial t} &= \frac{(2A + C) \cdot E \cdot \text{kin}(B, C, D)}{(A + C)B + AC + (A + C)E}.\end{aligned}$$

Odvozená soustava byla řešena se zvolenými počátečními podmínkami a parametry pomocí solveru CVODE. Výsledky simulace byly shodné s výsledky získanými řešením DAE-soustavy.

Hlavní výhodou diferenciálního popisu provázaných chemických reakcí je potlačení potřeby využití metody štěpení operátoru při simulaci souběžně probíhajících kinetických a rovnovážných chemických reakcí. Dalším kladem diferenciální formulace je možnost volby z široké škály metod používaných pro řešení soustav obyčejných diferenciálních rovnic.

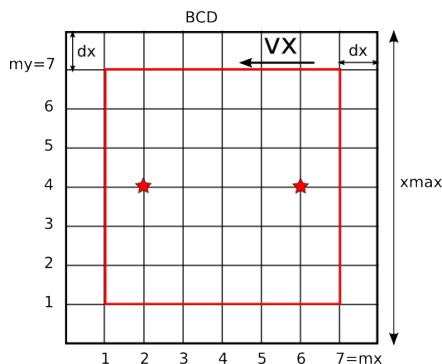
Zjevnou nevýhodou diferenciálního popisu postihujícího i rovnovážné reakce je obtížnost jeho sestavení a automatizace tohoto procesu.

2.5 Rozšíření modelu reakcí o transport

Postupem analogickým formulaci jednotného, diferenciálního popisu rovnovážných a kinetických reakcí byla sestavena soustava obyčejných diferenciálních rovnic rozšířená o transportní členy $L(X)$, $X \in \{A, B, C, D, E\}$. Rozdíl byl v použité soustavě parciálních diferenciálních rovnic

$$\begin{aligned}\frac{\partial A}{\partial t} &= L(A) - R_K, \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= L(B) - \text{kin}(B, C, D) + R_K + R_M, \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= L(C) + \text{kin}(B, C, D) + R_K, \\ \frac{\partial D}{\partial t} &= L(D) - \text{kin}(B, C, D), \\ \frac{\partial E}{\partial t} &= L(E) + R_M,\end{aligned}$$

kteřé nahradily obyčejné diferenciální rovnice z modelu bez transportu a které bylo třeba před řešením ve zkoumané oblasti diskretizovat. Zkoumanou oblastí byl čtverec (viz obr. 4) a k diskretizaci

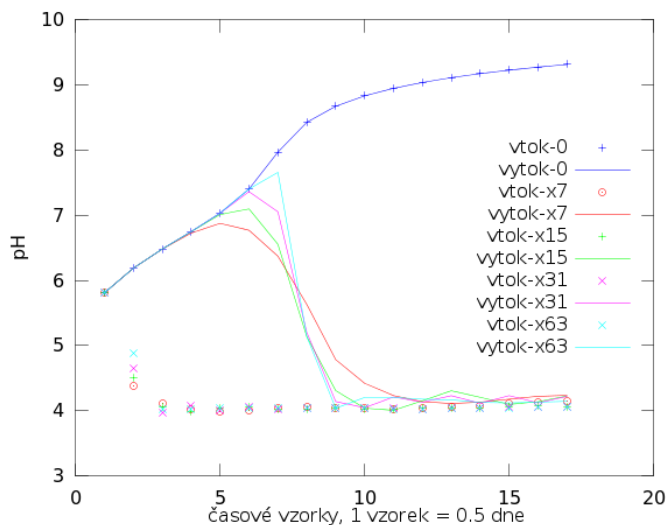


Obrázek 4: Geometrie modelu.

v prostoru byla použita metoda konečných diferencí. Před simulací byly na hranici oblasti nastaveny okrajové podmínky Dirichletova typu a na celé oblasti předepsány počáteční podmínky.

Při modelování transportu látek ve vodorovném směru byl sledován vliv zjemnění výpočetní sítě na časový vývoj koncentrací u vtoku a u výtoku z oblasti (body označené hvězdičkami). Výsledek byl v souladu s očekáváními. Zjemňování sítě vyvolalo příkřejší přechod (viz obr. 5) od chemií modifikované počáteční podmínky (modrá čára v grafu) k hodnotě určené okrajovou podmínkou. Pro větší přehlednost je v grafu zaznamenán pouze vývoj pH.

Pro stejný scénář simulace byl vyhodnocen také vliv zjemnění sítě na modelem předpovězené prostorové rozložení pH podél osy x (směr proudění). Přechod mezi dvěma mezními hodnotami v tomto případě reprezentoval takzvané „čelo kontaminace“. Spolu se zjemňováním sítě klesla numerická difuze, v důsledku čehož se čelo kontaminace blížilo očekávanému kolmému, skokovému přechodu. Tento trend ukazují obrázek 6.



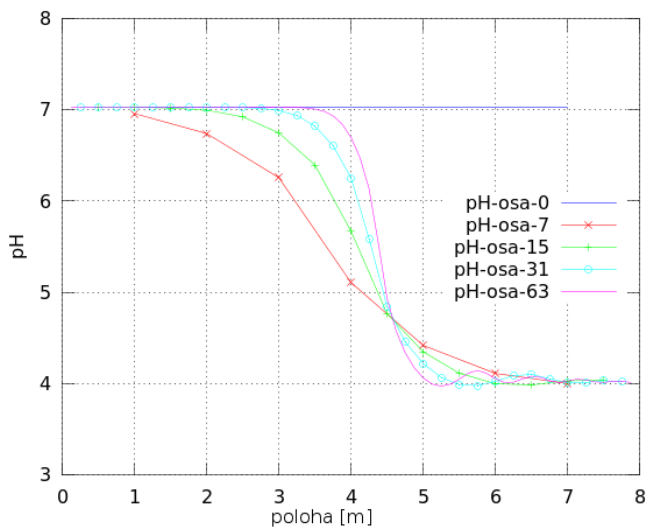
Obrázek 5: Vliv zjemnění sítě ve směru transportu.

Kromě kvality výsledků mělo zjemňování sítě vliv také na délku trvání simulací. Výpočetní časy ukazuje tabulka 2.

Tabulka 2: Výpočetní časy modelů.

počet uzlů, $n_x \times n_y$	trvání výpočtu
7×7	28.22s
7×7	72.6s = 1m 12.6s
15×7	503.8s = 8m 23.8s
31×7	3143s = 52m 23s
63×7	$2.062e+4s = 5h 43m 40.2s$

U časové náročnosti simulací na počtu uzlů výpočetní sítě lze pozorovat mocninovou funkční závislost.



Obrázek 6: Vliv zjemnění sítě ve směru osy x na předpovězené prostorové rozložení pH.

Zvyšování počtu uzlů ve směru osy x (směr proudění, resp. transportu) vyvolalo závislost výpočetního času modelu danou funkcí

$$t = 0.0033 \cdot n_{uzlu}^{2.5658}.$$

Největší výhodou diferenciální formulace úloh transportu popisovaných v této kapitole je zahrnutí popisu všech uvažovaných dílčích jevů do jedné soustavy rovnic stejného druhu.

Otevřenou otázkou zůstává struktura matice soustavy a s ní spojený výběr vhodné výpočetní metody, například některé nevyzkoušené z programu CVODE.



3 Přínos práce

Přínosem odevzdané dizertační práce je vytvoření podrobného přehledu, posouzení efektivity vybraných, v současné době používaných postupů matematického modelování reakčního transportu. Kromě toho byl ve vybraných případech (radioaktivní rozpad a rovnovážné sorpce) použit inovativní postup simulace, který přinesl snížení výpočetního času modelu reakčního transportu se známými parametry uvažovaných přírodních jevů. Parametry chemických reakcí byly získávány na základě údajů z literatury a expertních odhadů.

Významným teoretickým výsledkem práce bylo navržení originální matematické formulace popisu problému reakčního transportu. Zmíněná formulace umožňuje zahrnout popis rovnovážných, nekonečně rychlých chemických reakcí do obyčejných diferenciálních rovnic.

Znalosti, postupy a výsledky z vypracované dizertační práce lze využít při konstruování počítačových modelů přírodních jevů a technických procesů v celé řadě oblastí lidské činnosti. Ačkoliv byly matematické základy práce pokládány za účelem stavby modelů reakčního transportu kontaminace, lze vybrané z nalezených nástrojů (např. DAE-solvery, řešiče nelineárních rovnic, symbolické řešiče) využít i k řešení modelů zcela odlišných jevů s podobným matematickým popisem realizovaným prostřednictvím kombinací nelineárních algebraických a diferenciálních rovnic.

Z výše uvedeného vyplývá, že výsledky práce spadají do oblasti aplikované matematiky a jsou orientovány na identifikaci a aplikaci vhodných matematických postupů a nástrojů určených primárně pro řešení problému reakčního transportu.

Efektivita navržených postupů bude i nadále ověřována na benchmarkových úlohách a porovnána s jinými přístupy.

Dílní výsledky již byly prezentovány na konferencích Enumath 2009, MODELLING 2009, HYDROMODE 2010, ModelCare 2011, MSDL 2011, HYDROMODE 2013 a MODELLING 2014. V současnosti (2014) je posuzován („Under review“) článek zasláný do



časopisu *Computers & Geosciences*. V přípravě je dále článek do sborníku příspěvků z konference *MODELLING 2014*, který bude speciálním číslem časopisu *Mathematics and Computers in Simulation*.

S ohledem na velkou šíři problematiky simulace reakčního transportu se nabízí celá řada možností pokračování v rozvíjení a zvyšování efektivity modelovacích nástrojů. Otevřeným problémem k řešení zůstává kupříkladu nalezení účinné metody řešení modelu reakčního transportu popsaného parciálními diferenciálními rovnicemi.



Reference

Kompletní seznam použité literatury naleznete v dizertační práci.

- [1] C. I Steefel, D. J DePaolo, and P. C Lichtner. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3-4):539–558, 2005.
- [2] Y. Fang, S. B Yabusaki, S. J Morrison, J. P Amonette, and P. E Long. Multicomponent reactive transport modeling of uranium bioremediation field experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20):6029–6051, 2009.
- [3] Y. Fang, G. T. Yeh, and W. D Burgos. A general paradigm to model reaction-based biogeochemical processes in batch systems. *Water Resources Research*, 39(4):1083, 2003.
- [4] G. T. Yeh, Y. Fang, F. Zhang, J. Sun, Y. Li, M. H. Li, and M. D. Siegel. Numerical modeling of coupled fluid flow and thermal and reactive biogeochemical transport in porous and fractured media. *Computational Geosciences*, 14(1):149–170, 2009.
- [5] C. Simerská. *Systémy algebroidních rovnic*, volume 50 of *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 2005.
- [6] J. Carayrou, R. Mosé, and P. Behra. Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 30(68):239–268, 2004.
- [7] J. Ehlerová, J. Šedlbauer, and J. Šembera. *Zpráva VC Pokročilé sanační technologie a procesy o modulu chemických reakcí a jeho propojení s transportním modulem*, 2005.
- [8] C. Moler and C. Van Loan. Nineteen Dubious Ways to Compute the Exponential of a Matrix, Twenty-Five Years Later. *SIAM Review*, 45(1):3–49, 2003.



- [9] K. J. Farley, D. A. Dzombak, and F. M. M. Morel. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 106(1):226 – 242, 1985.
- [10] J. Rubin. Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reaction. *Water Resources Research*, 19:1231–1252, 1983. Article first published online: 9 JUL 2010.
- [11] G. T. Yeh and V. S. Tripathi. A Critical Evaluation of Recent Developments in Hydrogeochemical Transport Models of Reactive Multichemical Components. 1989.
- [12] Y. S. Ho, W. T. Chiu, and Ch. Ch. Wang. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 96(11):1285–1291, 2005.



Publikace

Sborníky z konferencí:

- Šembera, J.; Zedek, L. (70%): ODE's for description of reactive transport including equilibrium reactions. sborník abstraktů z konference MODELLING 2014, březen 2014, ISBN: 978-80-86407-47-0
- Zedek, L.: Využití DAE-solverů pro simulaci reakční části problému šíření kontaminace podzemní vodou. Sborník abstraktů z konference HYDROMODE 2013, Česká zemědělská univerzita v Praze, září 2013, ISBN: 978-80-2132393-3
- Zedek, L.: Zahrnutí vlivu chemických reakcí do modelu transportu kontaminace podzemní vodou. Sborník abstraktů z konference HYDROMODE 2010, Česká zemědělská univerzita v Praze, listopad 2010, ISBN: 978-80-213-2100-7
- Šembera, J.; Zedek, L. (75%): Použití Analýzy hlavních komponent pro redukci dimenze reakčně-transportního modelu. Sborník příspěvků semináře SIMONA 2009, Technická univerzita v Liberci, ISBN: 978-80-7372-543-3

Technické zprávy:

- Zedek, L.: Testování použitelnosti vybraných modulů programu Flow123D na úloze regionálního rozsahu. technická zpráva, ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, červen 2011
- Zedek, L.: Zpráva o zapracování simulace radioaktivních rozpadů s bifurkacemi do programu Flow123D. technická zpráva, ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, květen 2011
- Zedek, L.: Zpráva o postupech modelování reakčního transportu. technická zpráva, ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, říjen 2010



- Královcová, J.; Zedek, L. (40%): Popis modelu lokality Melechov-
„verze2“ technická zpráva, ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, březen 2010

Kniha:

- Košek, M.; Zedek, L. (25%); Hokr, M.; Rálek, P.: Vybraný matematický aparát pro simulaci fyzikálních polí, Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Liberec, prosinec 2011, ISBN: 978-80-7372-808-3

Článek v časopisu (v současnosti recenzovaný):

- Šembera, J.; Zedek, L. (60%): Effective Computer Simulation of Equilibrium Adsorption with Limited Solubility, zaslána re-
vizí do Computers and Geosciences, červen 2014

Ověřená technologie

- Flanderka, D.; Šembera, J.; Zedek, L. (75%): Program PCA-Chemie.exe. ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, prosinec 2009

Vystoupení na konferencích

V průběhu doktorského studia jsem vystoupil s prezentací nebo s posterem na následujících konferencích a workshopech:

- MODELLING 2014, prezentace „ODE’s for Description of Reactive Transport Including Equilibrium Reactions“, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika, 2. – 6. červen 2014,
- HYDROMODE 2013, prezentace „Využití DAE-solverů pro simulaci reakční části problému šíření kontaminace podzemní vodou“, Kostelec nad Černými lesy, Česká republika, 19. – 20. září 2013,



- Conference on Modelling Storage in Deep Layers 2011, prezentace „Testing of the Software Flow123D for Regional-Scale Reactive Transport Models“, Schwetzingen, Spolková republika Německo, 11. – 13. října 2011,
- MODEL CARE 2011, poster „Comparison of Effectivity of Two Different Approaches to Reactive Transport Simulation“, Leipzig, Spolková republika Německo, 18.-22. září 2011,
- HYDROMODE 2010, prezentace „Zahrnutí vlivu chemických reakcí do modelu transportu kontaminace podzemní vodou“, Chloumek u Mělníka, Česká republika, 14. – 15. září 2010,
- SIMONA 2009, prezentace „Použití analýzy hlavních komponent pro redukci dimenze reakčně-transportního modelu“, Liberec, Česká republika, 21. – 23. září 2009,
- MODELLING 2009, prezentace „Application of Principal Component Analysis in Modelling of Underground Solute Transport“, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika, 22. – 26. červen 2009,
- ENUMATH 2009, prezentace „The Use of Principal Component Analysis for Reduction of Dimension of Reactive Transport Model“, Uppsala, Švédsko, 29. červen – 3. červenec 2009.

Účast na projektech

- **GAČR 102/08/H081:** „Nestandardní aplikace fyzikálních polí-analogie, modelování, ověřování a simulace“
- **TAČR TA02021132:** „Mobilita kontaminantů a dalších složek prostředí-integrace do expertního systému využívajícího transportně-reakční modelování“



- **TAČR TA01021331:** „Vývoj modelovacích nástrojů predikce rozvoje THC procesů a jejich vlivu na migraci radionuklidů v geosféře“
- **SGS 7822, TUL-NTI 2012:** „Modelování komplexních fyzikálních dějů, numerické modely a informatika“
- **SGS, TUL-MTI 2013-2014:** „Progresivní mechatronické, řídicí a měřicí systémy s aplikací vyspělých simulačních metod“

Zahraniční pracovní stáž

Hostitelská organizace:	Ghent University, Galglaan 2, B-9000 Gent, Belgie
Oddělení:	Department of mathematical analysis
Vedoucí oddělení:	Marián Slodička
Termín stáže:	01.09.2012–30.11.2012

Náplň stáže:

- Studium matematického popisu paralelních chemických reakcí.
- Příprava modelů vybrané testovací úlohy (rozpuštění kalcitu podzemní vodou).
 1. Práce s analytickými řešiči Maple a Sage.
 2. Využití numerických řešičů soustav diferenciálních a algebraických rovnic.
- Konceptní návrh simulace sorpce v kombinaci s omezenou rozpustností.

