



# Využití experimentů a modelování k posouzení míry vlivu dílčích procesů na transportně-reakční děj

## Autoreferát disertační práce

*Studijní program:* P3901 - Aplikované vědy v inženýrství  
*Studijní obor:* 3901V055 - Aplikované vědy v inženýrství  
*Autor práce:* Ing. Vratislav Žabka  
*Vedoucí práce:* doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.

## Abstrakt

Práce se zaměřuje na problematiku využití transportně reakčních modelů v experimentální praxi. Vychází z předpokladu, že modely mohou sloužit lidskému poznání pouze v případě, že s jejich pomocí dokáže modelář správně předpovědět chování systému. Dobrý model laboratorních experimentů sice nezaručuje dobrou simulaci obdobných procesů v jiných podmínkách v přírodě, ale může být důležitým nástrojem při studiu těchto dějů a při odhadování jejich projevů (Brantley, 2008).

V práci je představen teoretický koncept vývoje modelu vhodného pro přesné simulace laboratorních experimentů. Hlavní myšlenkou konceptu je úzká provázanost mezi modely a experimenty. Postup je demonstrován na příkladu simulace kolonového experimentu s otevřeným karbonátovým systémem. V průběhu práce byla s použitím vytvářených modelů karbonátového systému připravena sada experimentů vhodných k důkladnému testování probíhajících kinetických dějů. Tyto děje byly postupně implementovány do modelu celého experimentu. Výsledkem první části práce je struktura experimentů a k nim příslušných modelů.

V druhé části práce je demonstrováno využití připravené verze modelu pro studium kinetických jevů, které probíhají při transportu roztoku v rámci karbonátového systému. S využitím modelu byl testován například vliv kinetiky rozpouštění  $\text{CO}_2$  na průběh experimentu nebo efekt nekongruentního rozpouštění vápenců. Připravený model byl úspěšně testován při simulaci rozdílných procesů s podobnými projevy.

V poslední části práce byly diskutovány možnosti zrychlování transportně reakčních procesů. Bylo navrženo několik metod zrychlení výpočtu. Metody byly voleny tak, aby vycházely z dobré znalosti studovaného geochemického systému. S použitím popsaných metod bylo docíleno různých úrovní zrychlení. Jednotlivé úrovně byly závislé na simulovaných procesech a využitých metodách.

## **Abstract**

This thesis focuses on problems connected with using reactive transport models in experimenters' tasks. It is based on the assumption that models can serve human understanding only in case that the modeller can correctly predict the behaviour of the system by means of models. A good model of laboratory experiments does not necessarily guarantee a good simulation of similar processes in different conditions in nature but it can be an important tool for studying these processes and estimating their effects (Brantley, 2008).

A theoretical concept of development of a model suitable for accurate simulations of laboratory experiments is introduced in this thesis. An interconnection between models and experiments is the main idea of this conception. The method is demonstrated on an example of a simulation of a column experiment with an open carbonate system. The model of carbonate system was used for the preparation of other experiments appropriate for detailed testing of kinetic processes. These processes were gradually implemented into the model of the whole experiment. A structure of experiments with relevant models is the result of the first part of the thesis.

The use of the prepared version of a model for the study of kinetic processes which occur during the transport of the solution in the carbonate system is described in the second part of the thesis. For example, the influence of kinetic dissolution of carbon dioxide or the effect of incongruent dissolution of calcite on the results of the experiment was tested using this model. The developed model was successfully tested during the simulations of various processes with similar effects.

Possibilities of accelerating the simulation of reactive transport processes are discussed in the last part of this thesis. Several methods of acceleration of calculation were suggested. The methods were selected so that they were based on good knowledge of studied geochemical system. Various levels of acceleration were reached by using mentioned methods. The levels of acceleration depended on simulated processes and applied methods.

## Značení a seznam zkratek

$A_s, A_{sp}$	měrný povrch [ $\text{cm}^2$ ] a specifický měrný povrch [ $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ roztoku]
$c_i^j$	objemová koncentrace roztoku $i$ v oblasti $j$ , [-]
$D$	difuzní koeficient, [ $\text{s}^{-1}$ ]
DAE	Diferential and Algebraic Equation Approach
$e_i$	experimentálně zjištěné hodnoty pH
$f_{\text{CO}_2}$	fugacita $\text{CO}_2(\text{g})$ , [-]
GWB	The Geochemist's Workbench
$m_k$	modelem spočtené hodnoty pH
$n_w$	množství roztoku [kg]
$q_i$	specifická rychlost
$Q$	objemový průtok, [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$Q/K$	index nasycení, $Q$ je aktivní produkt a $K$ rovnovážná konstanta.
$r$	specifická rychlost rozpouštění, [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$R_{\text{CO}_2}$	reakční rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ , [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$R_{\text{calc}}$	reakční rychlost rozpouštění kalcitu, [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\kappa(\mathbf{c})_i, \kappa(\mathbf{m})_i$	vypočtené respektive naměřené hodnoty vodivosti, [ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
$k_i$	rychlostní kinetické konstanty, [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$k_{\text{calc}}$	kinetická konstanta rychlosti rozpouštění kalcitu, [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$k_{\text{calc}}^{R1}, k_{\text{calc}}^{R2}$	dvě kinetické konstanty rychlosti rozpouštění kalcitu v případě modelu nekongruentního rozpouštění, [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$k_{\text{CO}_2}$	kinetický parametr pro rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ , [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$k_{\text{CO}_2}^{MN}$	kinetický parametr pro rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v části kolony dané horním indexem, [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
K1	komora 1 v kolonovém experimentu
$l_k$	délky kolony $l_k$ [m]
MN	měřicí nádoba
$N_a, N_n$	aktivní a neaktivní poróznost, [-]
$p_{\text{CO}_2}$	parciální tlak $\text{CO}_2(\text{g})$ , [-]
SIA	Sequential iterative method
$Th, ThK, ThKP$	označení termodynamických databází o různém stupni redukce
$x_i$	odchylka naměřených a vypočtených hodnot pH
$X_1 - X_6$	hodnotící kritéria pro posuzování shody naměřených a vypočtených dat
$y, y\%$	účelové funkce pro posouzení shody naměřených a vypočtených dat
$v$	průměrná pórová rychlost, [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$V_a$	je objem aktivní poróznosti, [ $\text{m}^3$ ]
ZB	zásobní barel
$\omega, \Omega$	parametry řádu reakce určující míru jeho nelinearity

## Obsah

Úvod a cíle práce.....	1
1 Rešeršní část a teoretické základy .....	3
1.1 Obecný postup výstavby korektního modelu .....	3
1.2 Modelování transportně-reakčních procesů .....	4
1.2.1 Poznámka k reakčnímu modelování .....	4
1.2.2 Použitý software .....	5
1.3 Modelování karbonátového systému .....	6
1.4 Experimentální část.....	8
1.4.1 Pilotní experiment .....	8
1.4.2 Seznam typů provedených experimentů.....	10
2 Vývoj transportního modelu kolonového experimentu .....	11
2.1 Model stopovací zkoušky .....	11
2.2 Implementace periférií experimentu do modelu .....	11
2.3 Hledání parametrů horniny pomocí kalibrace parametrů modelu .....	12
2.4 Shrnutí kapitoly o modelování transportu.....	13
3 Vývoj transportně-reakčního modelu .....	14
3.1 Základní model pilotního experimentu.....	14
3.2 Experimentální stanovení parametrů kinetiky .....	15
3.2.1 Rychlosti rozpouštění CO <sub>2</sub> (g) v měřicí nádobě.....	15
3.2.2 Rychlost rozpouštění CO <sub>2</sub> (g) v odměrném válci.....	15
3.2.3 Rychlost rozpouštění vápence v koloně.....	16
3.2.4 Mikrokolony .....	17
3.3 Postup vývoje modelu pilotního experimentu .....	20
3.3.1 Model pilotního experimentu – typ 1 .....	20
3.3.2 Model pilotního experimentu - typ 3.....	22
3.4 Závěry kapitoly reakční modelování .....	23
4 Využití připravených transportně-reakčních modelů .....	24
4.1 Citlivostní analýza .....	24
4.2 Testování hypotéz .....	24
4.2.1 Testování hypotézy 1 – zvýšený vliv rozpouštění CO <sub>2</sub> (g) .....	24
4.2.2 Testování hypotézy 2 - nekongruentní rozpouštění .....	26
4.3 Shrnutí a další postup .....	28
5 Zrychlení.....	29
5.1 Redukce termodynamické databáze .....	29
5.1.1 Vliv redukce na přesnost a rychlost výpočtu programu React .....	29

5.1.2	Vliv redukce na rychlost a přesnost výpočtu programu X1t .....	30
5.2	Zjednodušení modelu pilotního experimentu .....	31
5.3	Závěr kapitoly.....	32
6	Závěry.....	33
6.1	Návrh konceptu vývoje modelu .....	33
6.2	Vývoj modelu .....	33
6.3	Využití vytvořené struktury modelů .....	34
6.3.1	Hypotéza 1 .....	35
6.3.2	Hypotéza 2 .....	35
6.4	Zrychlování výpočtu .....	35
6.4.1	Redukce termodynamické databáze.....	36
6.4.2	Zpětné zjednodušení modelu .....	36
6.5	Vyhodnocení naplnění cílů práce.....	37
6.6	Další vývoj .....	37
	Citovaná literatura .....	39
	Vlastní literatura a další výsledky studia.....	41

## Úvod a cíle práce

Se zrychlujícím se tempem vývoje informačních technologií a výpočetních systémů roste také význam modelování v mnoha oborech lidské činnosti. Využití modelů například v průmyslu umožňuje levné a rychlé testování součástí dávno předtím, než jsou vyrobeny. Modelování v architektuře je základem pro návrhy stále složitějších, bizarnějších a technicky náročnějších staveb. Modelování v logistice přináší silné nástroje pro zrychlení, zlevnění a zkvalitnění procesů nezbytných pro výrobu. V neposlední řadě je modelování nedílnou součástí při navrhování sanačních zásahů a při studování přírody samotné a dějů v ní probíhajících.

Modely rozličných systémů v různých odvětvích lidské činnosti se pomalu stávají nepostradatelným nástrojem, který v rukou odborníka zrychluje, zlevňuje a otevírá nové dříve nemyslitelné cesty vývoje. Stejně jako ostatní nástroje, jsou i ty modelovací bez správného zacházení bezcenné. Samotná kvalita modelu není zárukou dosažení správného výsledku.

Práce spadá do oblasti modelování geochemických systémů. Největší pozornost bude zaměřena na transportně reakční model kolonového experimentu. Začátky modelování transportních procesů spadají do 50. let 20. století a jeho základy jsou dobře popsány. Modelování reakční procesů přišlo na řadu později a dodnes se vyvíjí. Poměrně mladou oblastí je propojení transportních procesů s reakční kinetikou, které bylo umožněno až rozvojem výpočetní techniky v posledních letech a dodnes je jeho dobré zvládnutí velkou výzvou. Vzhledem k množství a provázanosti společně probíhajících procesů je jejich studium bez využití modelů nemyslitelné.

Jednou z myšlenek, která se prolíná celou prací, je návrh koncepce vývoje modelu. Koncept je založen na provázanosti experimentátorské a modelářské práce. Smyslem je získat co největší množství informací o studovaném systému. Promyšleným systémem modelů a experimentů je na minimum snižováno množství neznámých parametrů a rozšiřována množina podmínek, za kterých je model použitelný. Experimenty jsou v tomto konceptu navrhovány za pomoci modelů a jejich výsledky vedou k zpřesňování dalších simulací nikoli pomocí kalibrace neznámých parametrů, ale zahrnováním nových důležitých jevů do systému. Výsledkem je robustní systém modelů a experimentů, který umožňuje s velkou přesností rozeznat a odlišit od sebe i jevy s podobnými projevy. S pomocí takového nástroje je možné podrobněji zkoumat probíhající procesy. Na základě znalosti studovaného systému je následně možné pro konkrétní situace model zjednodušit a tím zrychlit jeho výpočet bez ztráty informace.

Pro otestování popsaného konceptu byl vybrán otevřený karbonátový systém a to ze tří hlavních důvodů. 1) Je to systém, který stojí za vznikem života v takové podobě, jak ho známe dnes. Ovlivňuje pH všech vod na planetě a významnou měrou se podílí na stabilizaci prostředí, ve kterém žijeme. 2) Karbonátový systém a jeho projevy jsou detailně popsány v odborné literatuře. 3) I přesto chybí ve světové literatuře úspěšné porovnání výsledků kolonového experimentu s transportně reakčním modelem zahrnujícím otevřený karbonátový systém.

Cílem práce je demonstrovat použití navrženého konceptu vývoje modelu na příkladu karbonátového systému, předvést využití tohoto modelu pro navazující studium konkrétního systému a navrhnout několik metod zrychlování výpočtu modelu v závislosti na znalosti simulovaného systému.

V rámci práce byla vytvořena a popsána celá řada laboratorních experimentů, při kterých bylo využito či dokonce vyvinuto několik nestandardních zařazení sloužících pro lepší kontrolu experimentu. Při práci bylo snahou zachování jednoduchosti a tím i snadné opakovatelnosti experimentů. Podmínky experimentů byly pečlivě hlídány, ale nebyly upravovány pomocí složitých zařízení. Modely odpovídají provedeným experimentům a ve většině případů jsou koncipovány tak, aby byly jednoduše spustitelné pomocí softwaru The Geochemist's Workbench. Jednotlivé modely obsahují také podrobné popisy své funkce, takže jsou relativně snadno transformovatelné do jiných geochemických softwarů.

Práce je členěna do pěti hlavních kapitol následovaných závěrem. V kapitole 1 je popsán historický vývoj modelování transportně reakčních procesů a jsou představeny základy, na kterých bude postupně stavěn model. V rámci této kapitoly je podrobně rozebrán návrh konceptu vývoje modelu a některé nezbytné základy transportně-reakčního modelování potřebné pro správné pochopení vytvořených modelů. Důležitou částí je popis vlivu a významu karbonátového systému. Na závěr kapitoly je představen základní typ pilotního experimentu.

V kapitole 2 je předveden vývoj transportní části modelu v závislosti na konceptu modelování popsaném v první kapitole. Součástí kapitoly je také porovnání výsledků výpočtu modelu s několika typy provedených experimentů a představení vlivu zahrnutí periférií experimentu na výsledek výpočtu. Kapitola dává základ pro vytvoření transportně-reakčního modelu kolonového experimentu.

Kapitola 3 navazuje na vývoj modelu jeho rozšířením o reakční složku. Je zde představen první návrh modelu pilotního experimentu a jsou rozebrány jeho nedostatky. S pomocí získaných informací je navrženo a provedeno několik dílčích experimentů a jsou vytvořeny jejich simulace. Hlavním smyslem této kapitoly je představení využití konceptu vývoje modelu z kapitoly 1 při studiu systému. V rámci kapitoly je popsána sada experimentů, jejichž simulace důkladně prověřuje schopnosti modelu simulovat daný geochemický systém. Na závěr kapitoly je popsán finální model systému a porovnání výsledků výpočtu s naměřenými hodnotami.

V kapitole 4 je proveden rozbor výstupů modelu v porovnání s naměřenými hodnotami a jsou navrženy hypotézy, které se snaží na základě reálných jevů vysvětlit rozdíly v porovnání naměřených a simulovaných dat. V rámci jedné z hypotéz je navržen model vlivu nekongruentního rozpouštění na výsledek výpočtu modelu. Testování jednotlivých hypotéz proběhlo na kompletní sadě připravených modelů a experimentů. V závěru kapitoly jsou popsány výsledky porovnání a navržené směry dalšího vývoje.

Smyslem kapitoly 5 je představení několika typů metod vedoucích ke zrychlení výpočtu. Byly vybrány dvě metody založené na znalosti studovaného systému. První z nich je založena na redukci termodynamické databáze a druhá na analýze časové náročnosti simulovaných procesů a zjednodušení simulace procesů, které mají největší negativní dopad na výpočetní čas. V kapitole je popsána obecná použitelnost jednotlivých metod zrychlení, ale také nebezpečí vyplývající z jejich využití. Součástí kapitoly je podrobný rozbor přesnosti výpočtu modelu zahrnujícího jednotlivá zjednodušení i konkrétní časové náročnosti jednotlivých výpočtů.

Jednotlivé cíle práce a potenciální přínosy lze shrnout do několika bodů. Hlavní snahou bylo 1) popsat obecnou strukturu výstavby modelu, která je založena na intenzivní spolupráci mezi experimentátorem a modelářem, 2) na konkrétním příkladu představit možné nedostatky modelu způsobené nedostatečnou provázaností mezi modely a experimenty, 3) vytvořit funkční základní model laboratorního experimentu s karbonátovým systémem a porovnat výsledky výpočtu a měření, 4) demonstrovat využití připraveného modelu pro možné další studium dějů probíhajících v rámci karbonátového systému, 5) diskutovat časovou náročnost prováděných výpočtů a navrhnout několik metod vedoucích ke zrychlení výpočtu, 6) dodržet transparentnost všech použitých parametrů jednotlivých modelů a 7) využívat pouze jednoduše opakovatelné laboratorní experimenty.



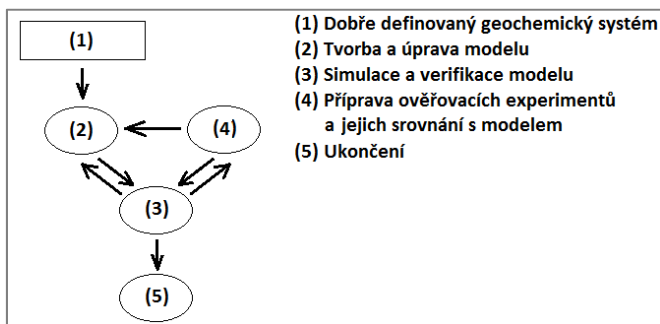
# 1 Rešeršní část a teoretické základy

Celá práce je zaměřena na vzájemné provázanosti několika souvisejících vědních disciplín. Pro vytvoření fungujícího modelu bylo potřeba využít základy laboratorních technik, matematiky, fyziky, chemie a v neposlední řadě také programování a tvorby softwaru. V této kapitole budou podrobněji probrány některé základy vycházející z různých vědních disciplín tak, aby byly následující praktické kapitoly přehledné a srozumitelné. Z důvodů omezeného rozsahu práce je velká část teorie popsána s pomocí odkazů do literatury a podrobněji jsou rozebrány pouze části teorie důležité pro správné pochopení smyslu práce.

## 1.1 Obecný postup výstavby korektního modelu

Cílem modelování je vytvoření jednoduchého, výpočetně nenáročného modelu, který bude správně popisovat studované jevy. Klíčem je vždy nalezení optimální rovnováhy mezi robustností modelu a mírou zjednodušení, kterou model reálné situace zahrnuje (např. Hill a Tiedeman, 2007). Dobrý model nelze vytvořit bez dostatečné znalosti studovaného systému. Teprve s dobrou znalostí probíhajících procesů v systému lze spolehlivě určit, které jevy je možné zanedbat případně zjednodušit. Jedna z cest k optimálnímu modelu vede přes vytvoření modelu složitějšího, jenž dokáže zahrnout všechny podstatné jevy, které experiment ovlivňují. V návaznosti na výpočty tohoto modelu a porovnávání simulovaného chování s průběhem laboratorních experimentů je pak možné snáze určit, které jevy zanedbat či simulovat zjednodušeně. Snižuje se tak riziko, že se bude model v hraničních situacích chovat jinak než za ideálního průběhu. Díky tomu je možné nalézt hraniční situace, předpovědět chování modelu v těchto situacích a v návaznosti na tom připravit ověřovací experimenty a posouvat hranice fungování modelu. Využití tohoto postupu je vhodné v případě, že je k dispozici velké množství dat a možnost navrhnout další experimenty. Tento postup je naopak nevhodný v situaci, kdy je dat nedostatek a přípravou složitějšího modelu s velkým počtem parametrů dochází pouze ke zvyšování nejistoty výpočtu.

Pro lepší pochopení popisovaného postupu je přiložena struktura postupu tvorby modelu (obr. 1-1). Struktura vychází ze schématu popsaného v (Hill a Tiedeman, 2007, str. 4) používaného pro kalibraci modelu, přičemž oproti této práci je výrazně posílena vazba mezi experimenty a modely. V bodě (1) je definován studovaný systém. Druhým bodem (2) postupu je vytvoření jednoduchého modelu daného systému, kdy jsou do modelu zahrnuty pouze známé a dobře definované jevy. Bod (2) je součástí stále se opakujícího cyklu zpřesňování a doplňování modelu.



obr. 1-1 Struktura postupu tvorby a vývoje modelu

Třetím (3) krokem postupu je porovnání výsledků výpočtu modelu s provedenými experimenty. I v případě úspěšného porovnání je důležitý rozbor získaných dat a návrh potvrzovacích experimentů. Bez zahrnutí kroku (3) není možné s jistotou říci, v jakém rozmezí podmínek bude model věrohodný. Pomocí potvrzovacích experimentů (4) je možné lépe určit hranice fungování modelu nebo naopak odhalit jeho nedostatky. Poslední důležitou částí vývoje modelu je ukončení jeho výstavby (5). K tomu může dojít i ve fázi, kdy nejsou přesně známy všechny jevy, které v systému probíhají. Důležité je stanovení hranic funkčnosti modelu a určení jeho omezení na konkrétní situace. Všechny jevy popisované v této práci jsou například simulovány za pokojové teploty a práce nemá ambice popisovat tytéž jevy za odlišných teplot.

Cyklus mezi body 2, 3 a 4 může probíhat v libovolném směru. Výsledky výpočtu modelů by měly mít vliv na přípravu potvrzovacích experimentů, v ideálním případě mohou sloužit k jejich přímému návrhu. Naopak výsledky experimentů mohou upozornit na význam jevu, který do modelu v předchozích fázích zahrnut nebyl. Aktivní spolupráce mezi experimentátory a modeláři může být přínosem pro obě strany a může zrychlit posouvání lidského poznání. Pomocí kombinace modelů a experimentů je možné rozlišovat, které jevy mají za určitých podmínek podobný dopad na výsledek, ale v jiných situacích od sebe rozlišit jdou. Jejich rozdělením a samostatným zahrnutím do modelu jsou posouvány hranice funkčnosti modelu. Správnost reakčního mechanismu studované hypotézy není nikdy stoprocentní, ale hledáním správných mechanismů je možné získat o studovaném systému nově informace (Brantley, 2008). Konkrétní postup při zpřesňování modelu a jeho využití pro studování složitějších jevů bude popsán v následujících kapitolách.

## 1.2 Modelování transportně-reakčních procesů

Počátky výzkumů podzemní vody se podle (Zheng, 2002) datují do druhé poloviny 19. století, kdy H. Darcy publikoval své první experimentální výsledky (Darcy, 1856). O sto let později v 50. letech 20. století byly podniknuty první pokusy s elektrickými analogovými modely proudění. Za počátky vývoje teorie advektivně disperzního transportu jsou ale považována až léta 60. například s pracemi (Bear, 1961), (Harleman a Rumer, 1962) nebo (Coast a Smith, 1964). Největší rozvoj modelování transportních procesů přinesla léta 80. a 90., ve kterých vznikla celá řada modelovacího softwaru např. the RANDOM WALK code (Prickett a kol., 1981), the USGS SUTRA code (Voss, 1984), MT3D (Zheng, 1990) nebo MODPATH (Pollock, 1989). Podrobnější rozbor historického vývoje je proveden například v (Brusseau, 1994), (Anderson, 1995) nebo (Köhne, 2009).

V této práci byly pro modelování transportu využity dva programy. Prvním je program X1t, který spadá do balíku The Geochemist's Workbench (Bethke, 2013). Druhý program Transport sloužil hlavně pro testování provedení různých modelových situací a zahrnutí nestandardních částí experimentu do modelu. Program Transport je stále vyvíjen i v rámci této disertační práce. Matematickým základem programu Transport je řešení systému 1D advektivně-difuzně-disperzních rovnic (Zheng, 2002). Kromě základních transportních procesů umožňuje program Transport například simulaci různých typů sorpce či víceré porózy. Při simulaci víceré porózy dochází k výměně látek mezi aktivní a neaktivní pórovou oblastí. Změna koncentrací při výměnách závisí na koeficientech difuzního přestupu. Podrobnější popis je uveden například v práci (Hokr, 2003).

### 1.2.1 Poznámka k reakčnímu modelování

Základem reakčního modelování a poznávání přírodních systémů je hledání takových stavů, kdy zůstává systém bez vnějšího působení stabilním. Z vlastností systému ve stabilním stavu a z přechodů mezi jednotlivými stabilními stavy je možné odvodit celou řadu poznatků. Tento stabilní stav se nazývá rovnováha a podle zákonů termodynamiky zpracovaných J. W. Gibbsem (Gibbs, 1875) odpovídá za daných podmínek minimu účelové funkce, která byla podle něj nazvána.

Termínem ustálený stav nebo také dynamická rovnováha (stationary state – Lichtner 1985 a 1988) bude v práci označován stav systému kolonového experimentu, při kterém dochází ke kombinaci krátkodobých dějů, ale jehož projevy jsou navenek stabilní. Jedná se o analogii rovnovážného stavu systému, kdy není skutečné rovnováhy dosaženo. Ustálení dynamické rovnováhy je závislé na tom, že podmínky určující chování experimentu (např. množství minerálu, jeho reakční povrch nebo poróza) se mění dostatečně pomalu. Podrobnější popis je uveden například v práci (Arthur, 2000). Dalším důležitým termínem je model reakční cesty (reaction-path), který označuje vývoj systému při přechodu mezi dvěma stavy. Poprvé byl popsán v práci (Helgeson, 1968) a je implementován do celé řady geochemického softwaru např. The Geochemist's Workbench nebo EQ3/6 (Wolery, 1992). Podrobněji bude reakční modelování popsáno na příkladu karbonátového systému v kapitole 1.3.

Současným trendem v modelování podzemního proudění je slučování transportních a reakčních procesů (Fang, 2003). Jejich výzkum prošel v posledních dvou desetiletích velkým vývojem. V případě transportních procesů jsou všechny významné vlivy známy a matematicky popsány (např. Zheng a Bennet, 2002). Vývoj v tomto směru

pokračuje v současné době převážně ve zrychlování výpočtů, nikoli v objevování nových zákonitostí. Do popředí se dostává zkoumání vlivu reakčních procesů nejen na koncentrace transportovaných látek, ale také na změny vlastností transportovaných složek. Způsob výpočtu reakční složky je možné popsat buď pomocí hledání lokální rovnováhy, nebo kineticky kontrolovanými reakcemi.

Základní a nejjednodušší přístup vychází z hledání lokální termodynamické rovnováhy. Tento přístup předpokládá, že rychlost transportu porézním prostředím je malá v porovnání s rychlostí reakcí. To znamená, že specie v různých fázích jsou v rovnováze. Tento přístup může vést ve velkém množství případů k dobré aproximaci (např. Hunter, 1998), nemusí ale vždy vystihovat realitu. Což je ukázáno například v publikaci (Friedly a Rubin, 1992).

Kineticky kontrolované reakce vystihují realitu mnohem přesněji, což vedlo hlavně v posledním desetiletí k velkému rozvoji kinetických a termodynamických databází. Ty jsou obsaženy například v modelech PHREEQC (Parkhurst, 1999) a HYDROGEOCHEM (Cheng a Yeh, 1998). Výše uvedené programy byly spojovány s různými transportními modely. Například připojením programu PHREEQC k MT3D vznikl program PHT3D, který je stále vyvíjen na univerzitě v Alabamě. A nejnovější publikovanou verzí programu HYDROGEOCHEM je v5.0, která je popsána v publikaci (Yeh, 2009). Vývoji transportně reakčních modelů bylo věnováno například speciální číslo časopisu Journal of Hydrology (Volume 209).

Pro spojení transportních a reakčních kódů existuje několik různých přístupů, které jsou diskutovány například v pracích (Yeh a Tripathi, 1989) nebo (Steeffel a MacQuarrie, 1996). Přestože pohledy na rozdělení jednotlivých přístupů do skupin se stále různí (např. Fang, 2003 nebo Saalting a kol., 2001) a neustále vznikají přístupy nové, jako například 'selective coupling method' (Robinson, 2000), jsou podle (např. Saalting, 2001; Zedek, 2014) základní přístupy dva. **SIA** (sequential iterative method) kam spadá metoda štěpení operátoru a **DAE** (Diferential and Algebraic Equation Approach).

Jedním z problémů zmíněných přístupů pro modelování reálných systémů je zejména dlouhá doba výpočtu. Tento problém je řešen například zaváděním paralelních výpočtů do modelu, snižováním počtu chemických reakcí při výpočtu rovnováhy, vývojem numerických metod a v neposlední řadě zkvalitňováním výpočetního hardwaru. Jedním z úkolů této práce je otestovat na modelu kolonového experimentu několik metod pro urychlení výpočtu transportně-reakčních procesů.

### 1.2.2 Použitý software

Pro výpočet reakční složky bylo v práci využíváno softwaru z balíku The Geochemist's Workbench (GWB), což je sada vzájemně provázaných programů, které mají za úkol řešit různé problémy z oblasti geobiochemie (Bethke, 2013). Hlavní význam pro tuto práci měly programy obsažené v rozšířených verzích *GWB Standard* pro simulaci statických dějů (program React) a *GWB Professional* pro simulaci transportně reakčních procesů (hlavně program X1t). React je program, s jehož pomocí je možné počítat rovnovážné stavy různých vodných roztoků a následně sledovat změny v uzavřených či otevřených systémech těchto roztoků. Program X1t slouží k výpočtu transportně reakčních procesů v 1D případě, je tedy vhodný pro simulaci kolonových experimentů.

K výpočtu transportně-reakčních procesů byl využit program X1t a program Transport propojený s programem React pomocí metody rozkladu operátorů. V práci bylo dále využito několika dalších typů softwaru, které sloužily pro zjednodušení výpočtu některých modelů či pro lepší práci se získanými daty. Všechny tyto softwary byly vyvinuty v rámci řešení disertační práce, ve které je také uveden podrobnější popis jejich funkce a využití. Zde je uveden pouze jejich výčet a základní funkce.

- **StopGwBatch** – slouží pro dávkové spuštění jednotlivých programů z balíku GWB a pro jednoduché statistické zpracování dob výpočtu spuštěných programů
- **Kolonator** – zjednodušuje práci se systémem skriptů použitým při simulaci hlavních experimentů
- **KolonaPlus** – slouží pro koordinaci výpočtů modelu při simulaci mikrokolon
- **NoWindow1** – slouží pro zjednodušení komunikace a zrychlení výpočtu při kombinaci programů z balíku GWB s kalibračním programem UCODE (Poeter a kol., 2005)

### 1.3 Modelování karbonátového systému

Karbonátový systém má hlavní roli v geochemii karbonátových sedimentů, které jsou formovány, rozpouštěny a sráženy v oceánech i na zemském povrchu. Krasové rozpouštění, které utváří krajinu vápencových oblastí, rozpouštění hlubokomořských sedimentů, zvětrávání povrchových vápenců a dolomitů jsou pouze některé z mnoha příkladů, které nás obklopují (Frisia, 1999).

Za základ karbonátového systému jsou považovány kombinace a vzájemné interakce tří hlavních složek systému, jimiž jsou  $\text{CO}_2$ , voda a kalcit. Do globálního karbonátového cyklu patří i další horniny a minerály. Složkami karbonátových hornin jsou například minerály kalcit, magnesit, aragonit a dolomit. Základní rozdělení karbonátových hornin je popsáno např. v (Appelo, 2005) a vychází z poměru Ca/Mg a z uspořádání  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Karbonátová hornina obsahující minerály kalcit a aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ) je nazývána vápenec, který může obsahovat příměsi magnésitu ( $\text{MgCO}_3$ ). V případě tvorby modelů bude dále v této práci karbonátovým systémem myšlen pouze systém  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ . Podrobnější rozbor globálního karbonátového cyklu je uveden například v (Pitter, 1990; Apello, 2010; Marshall, 1999; Brantley, 2008; Pačes, 2011; Zeman, 2014 a dalších). V této kapitole bude představen pouze stručný popis několika jevů, který je nezbytný pro větší přehlednost práce.

#### Rovnováha $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Plynný  $\text{CO}_2(\text{g})$  je v atmosféře zastoupen přibližně 0,03 vol% (objemovými procenty), což odpovídá parciálního tlaku přibližně  $10^{-3,5}$ . Hodnota parciálního tlaku  $\text{CO}_2(\text{g})$  je proměnná z hlediska času i místa. Ve větších městech je například mírně zvýšen oproti venkovu, a v uzavřených místnostech může jeho hodnota kolísat i v rámci jednoho řádu. Oba případy byly experimentálně ověřeny. Za malých tlaků odpovídá hodnota fugacity ( $f_{\text{CO}_2}$ ) hodnotě parciálního tlaku. Správné stanovení fugacity  $\text{CO}_2(\text{g})$  v průběhu pokusů může být důležitým faktorem ovlivňujícím srovnání modelů s měřeními.

Při výpočtu rovnováhy mezi vodou a  $\text{CO}_2(\text{g})$  je potřeba rozlišit několik stavů systému. Z termodynamického hlediska se systémy rozdělují na otevřené, uzavřené a izolované. Otevřené systémy mohou s okolím vyměňovat energii a hmotu, uzavřené systémy pouze energii a izolované systémy ani hmotu ani energii. Z pohledu modelování popisovaného v této práci je možné rozdělit systémy pouze na uzavřené a otevřené, protože modelování výměny energie není zahrnuto v žádném z provedených modelů.

Prvním prezentovaným modelem bude otevřený systém  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Základem modelu je čistá voda, ve které je rozpouštěn plynný  $\text{CO}_2$ . Počáteční hodnota pH 6,989 odpovídá čisté vodě. V průběhu rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  dochází k několika vzájemně provázaným procesům. Prvním z nich je vlastní rozpuštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  a vznik jeho rozpuštěné formy  $\text{CO}_2(\text{aq})$  podle rovnice (1.1). Zároveň s touto přeměnou dochází k slučování s molekulami vody, které vede k vzniku  $\text{H}_2\text{CO}_3$  podle rovnice (1.2). Na tyto dva děje pak navazuje změna speciace vodného roztoku, kterou je možné popsat pomocí rovnic (1.3) a (1.4). V průběhu dějů popsaných rovnicemi (1.3) a (1.4) dochází k postupnému uvolňování vodíkových ionů, což má za následek snižování hodnoty pH. Zároveň roste hodnota koncentrace  $\text{CO}_3^{2-}$  a  $\text{HCO}_3^-$ . Všechny popisované děje probíhají oběma směry. Rovnováha systému je určena kombinací rovnovážných konstant a vnějšími podmínkami.



#### Rovnováha $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Dalším důležitým jevem v karbonátovém systému je rozpouštění kalcitu. Jeho efekt na pH vodného roztoku je opačný než v předchozím případě. Při rozpouštění se do roztoku uvolňují vápenné a uhličitanové iony, které následně ovlivňují celkovou speciaci roztoku, neboť uhličitanové iony vážou vodíkové iony za vzniku

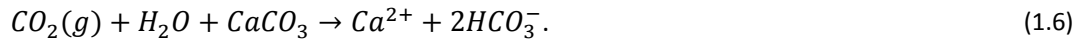
karbonátových a bikarbonátových ionů. Při simulaci uzavřeného systému je tedy pH zásadité. Zmíněný jev je možné popsat pomocí rovnic (1.3) a (1.4) doplněných o rovnici:



Model rozpouštění kalcitu je možné popsat například situací, kdy je do čisté vody o pH 6,989 postupně přidáván kalcit. Ten se ve vodě nejprve rozpouští, přičemž dochází k změně speciace roztoku. Rozpouštění kalcitu probíhá až do úplného nasycení roztoku vůči kalcitu. Maximální dosažené pH tohoto roztoku je 9,861.

### Rovnováha $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Jestliže je systém  $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$  v kontaktu s atmosférickým  $\text{CO}_2(\text{g})$ , můžeme ho popsat spojením rovnic (1.1)–(1.5):



Rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  ve vodě způsobuje její okyselení, kdežto rozpouštěním kalcitu ve vodě vzniká zásaditý roztok. Pro přesné určení výsledného systému, který vznikne kombinací těchto dvou jevů, je nezbytné použít modelování, neboť výsledek není jednoduše odhadnutelný. Základem pro modelu tohoto stavu byl zvolen systém nasycený vůči kalcitu, kdy bylo v roztoku navíc přítomno malé množství nerozpuštěného kalcitu. Tento systém byl následně přiveden do kontaktu s  $\text{CO}_2(\text{g})$  postupem popsaným v kapitole 0. V takto připraveném modelu s rostoucí fugacitou  $\text{CO}_2(\text{g})$  postupně klesá pH a zároveň dochází k rozpouštění kalcitu. Zvyšování fugacity tedy vede ke zvýšení rozpustnosti kalcitu. Jestliže je na počátku simulace nastaveno dostatečně vysoké množství kalcitu, k jeho úplnému rozpuštění nedochází a pro  $f_{\text{CO}_2} 10^{-3,5}$  se pH ustálí na hodnotě 8,232.

### Kinetika rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ a kalcitu

Základní aktivní model pro rychlost rozpouštění a srážení kalcitu byl popsán v práci (Plummer, 1978):

$$r = k_1 a_{\text{H}^+} + k_2 a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}} - k_4 a_{\text{HCO}_3^-}, \quad (1.7)$$

kde  $r$  je specifická rychlost rozpouštění kalcitu ( $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a  $k_1, \dots, k_4$  jsou rychlostní konstanty určené regresí experimentálních dat. Hodnoty rychlostních konstant jsou uvedeny například v (Apello, 2010). Odlišný přístup k modelování kinetiky byl představen např. v (Sjöberg, 1983) nebo (Morse, 1983) a vychází z empirické rovnice:

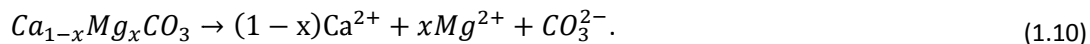
$$R_{\text{calc}} = A_s k_{\text{calc}} \left(1 - \frac{Q}{K}\right)^n, \quad (1.8)$$

kde  $R_{\text{calc}}$  je reakční rychlost [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , kladná pro rozpouštění],  $A_s$  je měrný povrch kalcitu [ $\text{cm}^2$ ],  $k_{\text{calc}}$  je kinetická konstanta pro rychlost rozpouštění kalcitu [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $Q$  a  $K$  jsou aktivní produkt a rovnovážná konstanta pro rozpouštěcí reakci a  $n$  je koeficient závislý na složení roztoku, jež bývá nastavován podle experimentálních dat. V práci (Delany a kol., 1986) je ukázáno, že s pomocí obou přístupů popsaných rovnicemi (1.7) a (1.8) je možné získat srovnatelné výsledky. V další práci bude využíváno přístupu podle rovnice (1.8), který je implementován do programů z balíku GWB. Pro rychlost rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  bude používána rovnice (Bethke, 2013):

$$R_{\text{CO}_2} = n_w A_{\text{sp}} k_{\text{CO}_2} (p_{\text{CO}_2(\text{g})} - f_{\text{CO}_2(\text{g})}), \quad (1.9)$$

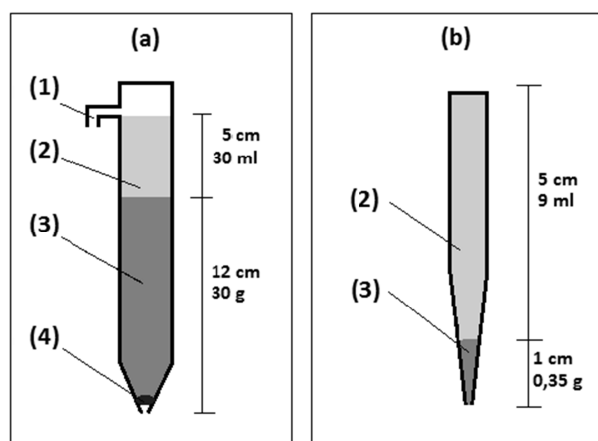
kde  $n_w$  je množství roztoku [ $\text{kg}$ ],  $A_{\text{sp}}$  je specifický měrný povrch [ $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  roztoku],  $k_{\text{CO}_2}$  je rychlostní konstanta [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ] a výraz  $(p_{\text{CO}_2(\text{g})} - f_{\text{CO}_2(\text{g})})$  je rozdíl mezi parciálním tlakem  $\text{CO}_2(\text{g})$  v prostředí a aktuální fugacitou  $\text{CO}_2(\text{g})$  v roztoku.

Při rozpouštění vápenců může nastat tzv. nekongruentní rozpouštění. Podle (Apello, 2005) jde o jev provázející rozpouštění vápenců s vysokým obsahem hořčíku. Jestliže se takový minerál rozpouští například v destilované vodě, dochází nejprve k nárůstu koncentrace ionů  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  vlivem kongruentního rozpouštění. Následně dochází k poklesu rychlosti nárůstu koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  v roztoku a po určité době začne koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  klesat, kdežto koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$  stále pozvolna roste. Zřejmě dochází zároveň ke srážení vápence s nižším obsahem  $\text{Mg}^{2+}$ . Podle (Thorsten a Plummer, 1977) vypadá stechiometrický zápis tohoto děje:



## 1.4 Experimentální část

V rámci této podkapitoly je popsána základní struktura pilotního experimentu a představeno několik nestandardních prvků laboratorního vybavení, které bylo použito pro lepší kontrolu či přesnější měření. Pro většinu experimentů byla použita vápencová hornina s obsahem přibližně 55%  $CaCO_3$  a 35%  $MgCO_3$  (údaje jsou uvedeny v hmotnostních procentech z celkové hmotnosti směsi). Základem pro většinu provedených experimentů byla kolona naplněná studovanou horninou, minerálem nebo jiným referenčním materiálem. Na obr. 1-2 jsou zobrazeny dva typy používaných kolon i s jejich orientačními rozměry. V levé části obrázku je náčrt kolony použité pro pilotní experimenty. Ve spodní části kolony je zobrazena ucpávka, která slouží pro udržení pevného obsahu kolony a zabraňuje migraci malých částic v řádech mikrometrů. Ucpávka je nereaktivní a natolik propustná, aby neovlivňovala rychlost průtoku. Ve vrchní části kolony je vytvořen vývod (dále označován jako přepad kolony), který slouží pro stabilizaci výšky vodního sloupce a tím i k udržení relativně neměnné velikosti rychlosti průtoku roztoku kolonou. Pro mnohem detailnější studium chování minerálů byl vytvořen druhý typ kolony, který je zobrazen na obr. 1-2b. Vzhledem k výrazně menším rozměrům kolony byla nazvána **mikrokolonou**.



obr. 1-2 V části (a) je zobrazeno schéma odpovídající skleněné koloně a v části (b) je náčrt plastové mikrokolony, která má menší rozměry a umožňuje detailní studium odezvy studovaného systému. (1) – přepad kolony, (2) – voda, (3) – porézní hornina, (4) – vatová ucpávka.

Pro některé experimenty bylo potřeba využít cyklický systém, který zajišťuje nepřerušovaný koloběh roztoku. Jednou z možností bylo využití **peristaltického čerpadla** (PCD 82), které transportuje roztok hadičkami z výstupu kolony zpět na vstup. Výhodou je zachování složení transportovaného roztoku, neboť roztok v hadičkách není v kontaktu se vzduchem. Nevýhodou je vysoká doba zdržení roztoku, která je závislá na rychlosti průtoku kolonou a objemu systému přírodních hadiček. Při některých experimentech bylo peristaltické čerpadlo nahrazeno jinou variantou transportu roztoku z výstupu zpět na vstup. Tato druhá metoda využívá kompresoru (ELITE 799) a speciálního skleněného zařízení, které bylo převzato z MU v Brně (Zeman, 2012). Zařízení transportuje roztok za pomoci vzduchových bublin produkovaných kompresorem a jeho autorské označení je **bublák**.

Pro měření pH a vodivosti byly použity multimetry WTW 350i a 3420 s elektrodami SenTix 41 a 940 a TetraCon 940. Elektrody byly pravidelně kalibrovány a poměřovány mezi sebou. V průběhu experimentů byla stanovována také hodnota parciálního tlaku  $CO_2(g)$  v laboratoři pomocí přístroje VOLTcraft CO-100. Přístroj bylo nezbytné použít z důvodů kolísání hodnoty parciálního tlaku  $CO_2(g)$  v laboratoři.

### 1.4.1 Pilotní experiment

Předlohou pro hlavní experiment se stala sada několika experimentů provedených na MU v Brně (Zeman, 2012). Jedná se o experimenty relativně jednoduché na přípravu i obsluhu, které ale při správném provedení umožňují studium kombinace několika jevů současně. Kombinace několika kinetických dějů, které mohou mít podobný efekt, a které se vzájemně ovlivňují, klade velký důraz na kvalitu modelu. V koloně dochází k rozpouštění vápence

bez přístupu  $\text{CO}_2(\text{g})$ . V zásobním barelu probíhá míchání roztoku z kolony se zásobním roztokem a zároveň se zde rozpouští  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Vlivem bubláku dále dochází k intenzivnímu provzdušnění roztoku směřujícího na vstup kolony, které se částečně vrací zpět do zásobního barelu.

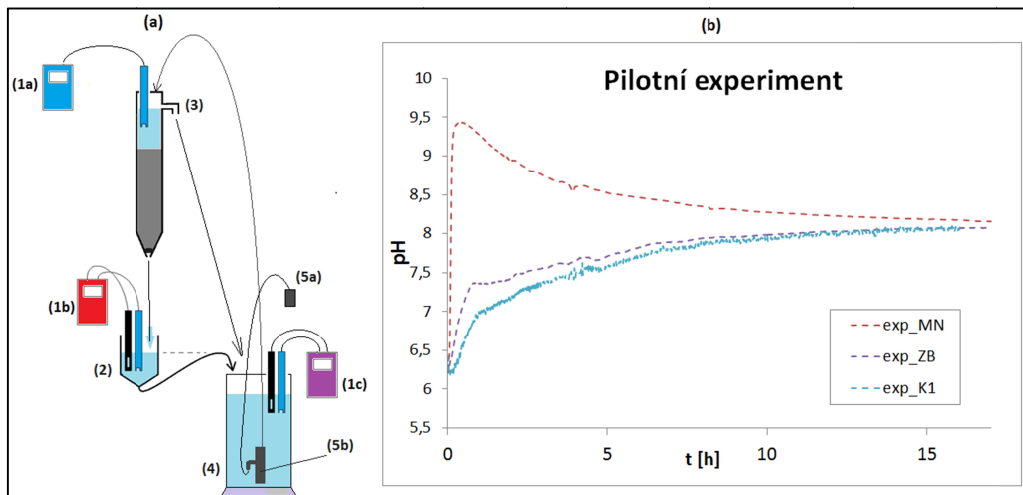
V experimentu docházelo k proudění o dvou různých rychlostech. Kromě proudění roztoku kolonou byla měřena také rychlost odtoku roztoku z vrchní části kolony vlivem přepadu. Zásobní roztok byl bublákem čerpán ze spodní části zásobního barelu na vstup kolony. Cestou byl intenzivně provzdušněn a částečně se vracel zpět do vrchní části barelu. Tím bylo ovlivněno pH roztoku v zásobním barelu, neboť ve vrchní části barelu docházelo k míchání roztoku z výstupu kolony a z přepadu. Rychlost proudění v zásobním barelu odpovídala rychlosti transportu roztoku vlivem bubláku na vstup kolony, což odpovídá součtu rychlosti proudění v koloně a rychlosti odtoku vlivem přepadu.

Průběh experimentu je následující. Vodný roztok ze zásobního barelu je transportován pomocí bubláku a vzduchového kompresoru na vstup do kolony (obr. 1-3a). Stabilní hladina je udržována pomocí přepadu, kterým roztok odtéká zpět do zásobního barelu. Tím je zajištěna stabilní výška vodního sloupce, což stabilizuje velikost samovolného průtoku roztoku kolonou. Velikost rychlosti průtoku je tak závislá pouze na vlastnostech náplně kolony. Na výstup z kolony je připojen měřicí systém s automatickou stabilizací objemu. Z něj roztok odtéká zpátky do zásobního barelu. V průběhu experimentu mohou být základní vlastnosti roztoku (pH, Eh, vodivost) měřeny na třech místech bez nutnosti odebrání vzorků. Tím je minimalizováno nebezpečí ovlivnění výsledků jejich měření.

Na počátku experimentu byly všechny části naplněny destilovanou vodou, průtok probíhal samovolně ve směru gravitace a hodnoty pH byly měřeny na třech vyznačených místech podle obr. 1-3. Trendy naměřených hodnot odpovídají předpokládanému průběhu experimentu. Všechny křivky začínají na stejné hodnotě pH, protože počáteční podmínkou ve všech částech kolony, kde dochází k měření, byla destilovaná voda s určitým množstvím rozpuštěného  $\text{CO}_2(\text{g})$ . V měřicí nádobě na výstupu z kolony byla nejprve destilovaná voda, se kterou se postupně mísila voda vytékající z kolony. Proto pH u červené křivky roste z rovnovážných hodnot až do zásaditého pásma. Vysoké hodnoty pH odpovídají situaci, kdy dochází k rozpouštění vápence bez přístupu  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Tato hodnota by byla v případě ideální rovnováhy až 9,8. Po začátku experimentu začíná hodnota pH na všech elektrodách strmě stoupat v závislosti na tom, kdy se do konkrétní části experimentu dostane roztok s rozpuštěným vápencem. V měřicí nádobě se postupně míchá roztok z kolony s destilovanou vodou, proto pH roste až k hodnotě blízké nasycení vody vůči kalcitu bez přístupu  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Růst pH v této části kolony se postupně zastaví a hodnoty začnou klesat, až k hodnotě okolo pH 8, což odpovídá rovnováze kalcitu s vodou v kontaktu s  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

Fialové hodnoty odpovídají situaci v zásobním barelu, kde dochází k míchání výstupního roztoku z kolony se zásobním roztokem. Zároveň zde dochází k postupnému rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$ , které bylo spotřebováno během rozpouštění vápence v koloně. O tom, že rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  není v popisovaném případě dostatečně rychlé, aby došlo k ustálení rovnováhy, je možné se přesvědčit porovnáním fialové křivky s křivkou modrou. Modrá křivka znázorňuje pH zásobního roztoku, které bylo pomocí bubláku transportováno na vstup kolony. Intenzivním probubláním zde pravděpodobně dochází k rychlejšímu rozpouštění vzdušného  $\text{CO}_2(\text{g})$  a roztok na vstupu je tedy blíže k rovnováze s tímto plynem.

V důsledku postupného rozpouštění vápence v koloně a následujícího zvyšování množství rozpuštěného vápníku v systému dochází ke snižování hodnoty pH na výstupu z kolony. Systém se postupně blíží rovnovážnému stavu nasycení vody vůči kalcitu, který by nastal v případě vody, která je zároveň v kontaktu s vápencem i  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Hodnota výsledného ustáleného pH roztoku v libovolné části experimentu se pohybuje okolo hodnoty 8,2 v závislosti na aktuální fugacitě  $\text{CO}_2(\text{g})$  v laboratoři.



obr. 1-3 Schéma kolonového experimentu s uzavřeným oběhem (a) a závislost pH na průběhu tohoto experimentu (b). (1a) – multimetr s pH elektrodou ve vstupní komoře, (1b) – v měřicí nádobě, (1c) – v zásobním barelu, (2) – měřicí nádoba MN, (3) – přepad kolony, (4) – zásobní barel ZB, (5a) – vzduchovač bubláku, (5b) – bublák. V části (b) odpovídá červená křivka (exp\_MN) vývoji v měřicí nádobě (1b). Fialová křivka (exp\_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu (1c) a modrá křivka (exp\_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony (1a). Barvy křivek a multimetrů na obrázku si odpovídají.

#### 1.4.2 Seznam typů provedených experimentů

Pro přehlednost je na tomto místě uveden seznam jednotlivých typů experimentů, které byly v rámci práce provedeny (tab. 1-1). Nejedná se o kompletní výčet a podrobný popis všech provedených experimentů, ale pouze o seznam základních typů experimentů a jejich označení. Podrobnější popis konkrétních experimentů a podrobný rozbor naměřených dat bude uveden v příslušných kapitolách. V případě popisu konkrétního experimentu bude za označením typu uvedeno ještě číslo. To bude v celém textu unikátní pro jeden konkrétní experiment.

tab. 1-1 Tabulka se stručným popisem všech typů experimentů, které jsou v práci provedeny. Kromě vlastního popisu tabulka obsahuje ještě označení konkrétního typu experimentu a umístění podrobnějšího popisu příslušného typu.

	Stručný popis
exp_P	Jedná se o pilotní experiment, což je experiment s uzavřeným oběhem a s kolonou naplněnou vápencem.
exp_RC	Skupina experimentů vytvořená pro stanovení rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ ve statickém stavu.
exp_RCbK	Skupina experimentů vytvořená pro stanovení rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v dynamickém stavu. Jedná se o experimenty podobné pilotnímu experimentu, ale bez zahrnutí kolony.
exp_RK	Experimenty vytvořené pro testování dynamického rozpouštění vápence v koloně. Experimenty nebyly cyklické, parametry vstupního roztoku zůstávaly stabilní.
exp_mikro	Experimenty vytvořené pro detailnější testování dynamického rozpouštění vápence. Kolony měly výrazně menší rozměry a hodnota rychlosti průtoku byla v průběhu experimentů měněna. Jednotlivé experimenty se lišily i množstvím použité horniny.
exp_NR	Experimenty testující statické rozpouštění vápence za nepřístupu vzdušného $\text{CO}_2(\text{g})$ .



## 2 Vývoj transportního modelu kolonového experimentu

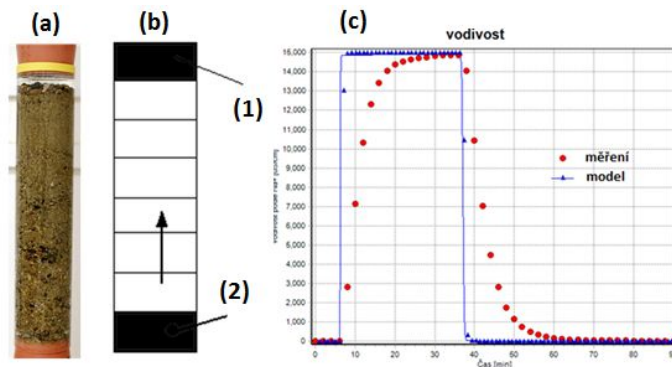
V rámci této kapitoly je představen vývoj transportního modelu pro několik typů experimentů. Při vývoji modelu bylo postupováno podle scénáře pro modelování, který je popsán v kapitole 1.1. Ve stručnější podobě byla tato kapitola publikována v (Žabka, Šembera 2010a).

### 2.1 Model stopovací zkoušky

Vývoj modelu je předveden na simulaci skutečného experimentu. Oproti ostatním experimentům popisovaným v práci se jednalo se o kolonový systém s vtláčením roztoku do horniny proti směru gravitace. V této kapitole bude představen vliv přidání simulace některých periférií na výsledek modelu experimentu.

Základem modelu je prostý válec naplněný porézním materiálem. Výstupem jsou koncentrace složek v posledním elementu. Veškeré další výpočty popisující jednotlivé fyzické části experimentu jsou přidány k tomuto základu. V průběhu stopovací zkoušky byl do kolony vtláčen roztok NaCl o známé vodivosti. Na obr. 2-1c jsou výsledky stopovací zkoušky znázorněny červenými body. Výsledky modelu vyznačené modrou křivkou odpovídají použití zjednodušeného typu modelu, pomocí kterého je simulováno pouze proudění v koloně. Zjednodušený typ modelu je zobrazen v levé části obr. 2-1b a sestává pouze z elementů kolony. Externí části kolony jsou v tomto případě zanedbány.

Tvar křivky modelu neodpovídá bodům měření při počátečním nástupu vodivosti ani při jejím opětovném poklesu. V případě modelu je nástup okamžitý, neboť převažujícím dějem v modelu je advektivní proudění. I v takto jednoduchém kontrolovaném systému může probíhat několik jevů, jejichž efekt je zaměnitelný. Rozdílný tvar křivky je například možné simulovat pozměněným difuzním koeficientem nebo posílením vlivu vícere porózy. Dříve než se přikročí k odhadům parametrů, které jsou obtížně stanovitelné, je potřeba vyloučit nebo přesně stanovit všechny ostatní jevy, které mohou mít podobný vliv na výsledek experimentu. Místo kalibrování modelu, které může přinést ztrátu jeho objektivitu, bude provedena validace modelu a jeho doplnění o simulaci jevů, které mohou mít vliv na výsledek a které je možné přesně stanovit.



obr. 2-1 V levé části je dvěma způsoby znázorněna část kolonového experimentu. (a) je ilustrační fotografie kolony naplněná pískem, (b) je schématický obrázek modelu kolony bez periferních částí. (1) – výstup, (2) – zdrojový element. V části (c) je graf závislosti vodivosti výstupního roztoku na čase. Červené body znázorňují hodnoty naměřené u skutečného experimentu a modrá křivka znázorňuje výsledky výpočtu zjednodušeného modelu.

### 2.2 Implementace periférií experimentu do modelu

Jako vstupní komora je označena část kolony před vstupem do testované horniny. Ta může být vyplněna hrubým šterkovým filtrem, který brání unikání horniny do systému vtláčení roztoku. Její objem se často zanedbává, přestože může mít nezanedbatelný vliv na výsledek experimentu. Vstupní a výstupní komory jsou počítány jako elementy o pevném objemu  $V_0$ :

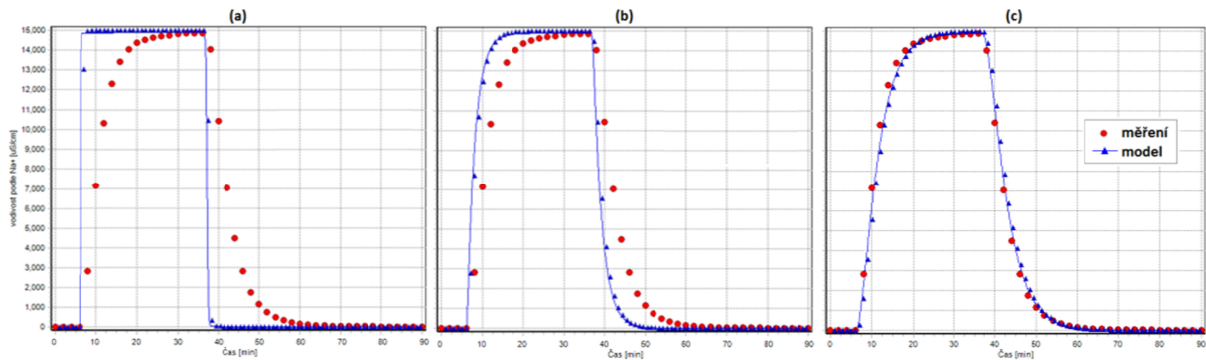
$$c_i(0, t_{k+1}) = c_i(0, t_k) - \frac{Q(t) \cdot \Delta t}{V_0} \cdot (c_2(0, t_k) - c_i(0, t_k)), \quad (2.1)$$

kde  $c_i(0, t_{k+1})$  [-] je koncentrace jedné složky ve vstupní komoře,  $t$  [s] je aktuální čas,  $V_0$  [l] je objem vstupní komory,  $c_2(0, t_k)$  [-] je koncentrace injektovaného roztoku a  $Q$  [ $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$ ] je rychlost průtoku.

Zahrnutím simulace vstupní komory do modelu se výsledek výpočtu změní obr. 2-2b. Objem vstupní komory se dá ve všech experimentech přesně stanovit, proto jeho zahrnutím nejsou do modelu zanášeny žádné další nejistoty. Přidání simulace vstupní komory je možné označit za zpřesnění modelu bez ztráty věrohodnosti.

Obdobným způsobem jako vstupní komoru je možné přidat i komoru výstupní, která má v základní variantě obdobné vlastnosti. Do modelu je tedy zahrnuta podle stejného vzorce (2.1) jako komora vstupní. Při změně orientace proudění je možné použít stejný model. O málo složitější a pro vlastní model neméně podstatnou částí celého systému je měřicí nádoba. Zde dochází k měření vlastností výstupního roztoku a teprve v tomto místě je vhodné porovnávat měření s modelem. Měřicí nádoba může být koncipována různými způsoby, z nichž některé byly zahrnuty do programu Transport.

Jedním ze způsobů je zahrnutí měřicí nádoby o stálém objemu za výstupní komoru. Opět se jedná o poměrně jednoduše implementovatelné části experimentu s jednoznačně stanovitelnými parametry. Model se zahrnutím těchto částí je sice na pohled složitější, ale přináší výrazné zpřesnění výpočtu. Zmíněné zpřesnění navíc není vykoupeno časovou náročností, neboť zahrnutí simulace periférií přímo do modelu dobu výpočtu výrazně nezvyšuje. Výsledky výpočtu se zahrnutím systému komor a měřicí nádoby podle konkrétního experimentu jsou zobrazeny na obr. 2-2c, ze kterého je patrné výrazné zpřesnění výpočtu.



obr. 2-2 Závislost vývoje vodivosti na čase experimentu. Na obrázku je uvedeno porovnání výpočtu tří typů modelu. Na obrázku (a) je znázorněn výpočet pomocí zjednodušeného modelu, v části (b) výpočet modelu se zahrnutím simulace vstupní komory a v části (c) systém externích částí experimentu.

### 2.3 Hledání parametrů horniny pomocí kalibrace parametrů modelu

V následujícím textu je popsán postup hledání neznámých parametrů horniny s pomocí tří typů modelu, které odpovídají rozdělení z obr. 2-2. Jednotlivé typy modelu se mezi sebou liší mírou zohlednění struktury experimentu. Hledanými parametry budou koeficienty vícere porózy. Smyslem této části je ukázat příklad ovlivnění výsledku analýzy prováděné s pomocí modelu o různém stupni zjednodušení. Typy porovnávaných experimentů jsou 1) systém bez komor, 2) systém s jednou výstupní komorou a 3) systém komor (simuluje vstupní i výstupní komoru a měřicí nádobu).

Pro experiment byl použit materiál s nulovou neaktivní porózitou (Hokr, 2003). Celková stanovená poróza by tedy měla odpovídat porózitě aktivní. Pro všechny tři typy modelů byl nejprve proveden výpočet se správnými hodnotami porózy. Následně byly všechny tři typy modelů kalibrovány podle naměřených dat. Kalibrovanými parametry byly aktivní poróza ( $N_a$ ) a neaktivní poróza ( $N_n$ ). Poločas výměny mezi těmito dvěma myšlenými objemy byl pro všechny typy příkladů pro jednoduchost nastaven stejný. Hledání optimálního řešení probíhalo na základě účelové funkce počítané vzorcem:

$$y = \sum_{i=1}^n |\kappa(c)_i - \kappa(m)_i| \quad (2.2)$$

kde  $\kappa(c)$  označuje spočtené hodnoty,  $\kappa(m)$  jsou naměřené hodnoty a  $n$  je počet změřených vzorků.

Pro lepší představu o chování křivky v celém sledovaném intervalu byla přidána ještě další funkce odpovídající poměrným absolutním rozdílům mezi naměřenými a spočtenými daty:

$$y_{\%} = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\kappa(c)_i - \kappa(m)_i}{\kappa(m)_i} \right|. \quad (2.3)$$

Obě vypočtené hodnoty statistických parametrů mají význam pouze na totožné množině naměřených hodnot. Čím je hodnota menší, tím je vypočtené řešení podobnější naměřeným hodnotám.

Pro získání parametrů horniny je obvykle nezbytné provést kalibraci parametrů porózity. Z tab. 2-1 jsou patrné rozdíly v kalibrovaných parametrech. Kalibrací všech metod bylo dosaženo dostatečného přiblížení k naměřným hodnotám. Z hlediska použitých účelových funkcí byla nejlépe vyhodnocena metoda se zahrnutím systému výstupních komor. Metoda jedné komory nejlépe popisovala sestupnou část grafu, nepřesná ale byla u náběžné části grafu. Napak metoda bez komor lépe popisovala náběžnou část grafu a hůře tu sestupnou.

tab. 2-1 Srovnání výpočtů jednotlivých metod. V první části jsou parametry dvojí porózity. Na – aktivní porózita a Nn – neaktivní porózita. Ve druhé části je srovnání výsledků výpočtů funkcí popsaných vzorcem (2.2) a (2.3).

	Skutečné vlastnosti		nekalibrované		Kalibrované parametry		kalibrované	
	N <sub>a</sub>	N <sub>n</sub>	y	y%	N <sub>a</sub>	N <sub>n</sub>	y	y%
<b>1) Systém komor</b>			620,00	1,1704	0,38	0,05	515,55	0,9283
<b>2) Jedna výstupní komora</b>	0,4	0	1373,84	2,0210	0,48	0	893,19	1,0556
<b>3) Žádná komora</b>			2006,83	2,8002	0,29	0,13	686,65	1,3575

Kalibrace jednotlivých typů modelu hovoří pouze o míře shody měření a výpočtů s uměle nastavenými parametry. Důležité je srovnání nalezených parametrů. Kalibrací typů modelů 1 a 3 byla získána podobná hodnota celkové porózity, která se neliší od neměřené hodnoty celkové porózity (N<sub>n</sub>+N<sub>a</sub>=0,43). Vypočtená hodnota celkové porózity se liší pouze u typu modelu 2. Velké rozdíly mezi jednotlivými metodami ale vznikaly ve výpočtu aktivní porózity kolony (viz tab. 2-1).

Parametr aktivní porózity lze obecně stanovovat obtížně z důvodů ovlivnění jinými jevy provázejícími transport roztoku kolonou. K jeho odhadu se používají právě stopovací zkoušky. Pro správné stanovení parametrů vícere porózity popisovanou metodou je tedy obzvláště u nehomogenních hornin důležité správně stanovit všechny podmínky experimentu. Na popsaném příkladu je patrné, že i u dobře popsaného experimentu, kde jsou všechny parametry experimentu změřeny, má použitý model výpočtu velký vliv na získané parametry.

## 2.4 Shrnutí kapitoly o modelování transportu

V první části kapitoly byl představen vývoj transportní části programu Transport. Vývoj probíhal v souvislosti s prováděnými experimenty a byl veden snahou o co nejuvěrnější popis probíhajících dějů. Vývoj se týkal převážně externích jevů, které ovlivňují výsledky experimentu. Popisované úpravy modelu by se ve většině případů daly nahradit lepším zpracováním okrajových podmínek, zkvalitněním práce s vypočtenými daty případně vytvářením složitějších struktur laboratorních experimentů. Jestliže jsou procedury nezbytné pro pochopení simulovaných procesů a pro jejich správné modelování zahrnuty přímo do modelu, vzniká nástroj pro kvalitnější analýzu provedených experimentů.

V další části práce bude pro modelování transportně reakčních procesů využito základního modelu transportu, který byl popsán v rámci této kapitoly. Jednotlivým částem modelu experimentu budou přidány vlastnosti související s výpočtem reakcí, a všechny části modelu budou opětovně testovány na sérii různých typů laboratorních experimentů.

### 3 Vývoj transportně-reakčního modelu

Kapitola bude mít dva cíle. Za prvé představit moderní vědecký postup simulace reálného systému. Základem tohoto přístupu je neustálá provázanost mezi modelovací a experimentální částí. Výsledkem přístupu je sada experimentů s lepší vypovídací hodnotou a modely, které přesněji popisují daný systém nebo mají alespoň lépe ohraničené meze funkčnosti. Druhým cílem je využití popsaného přístupu pro vytvoření funkčního modelu reálného geochemického systému. Vybrán byl karbonátový systém vzhledem k jeho velkému významu i absenci porovnání modelů a reálných experimentů ve světové literatuře.

#### 3.1 Základní model pilotního experimentu

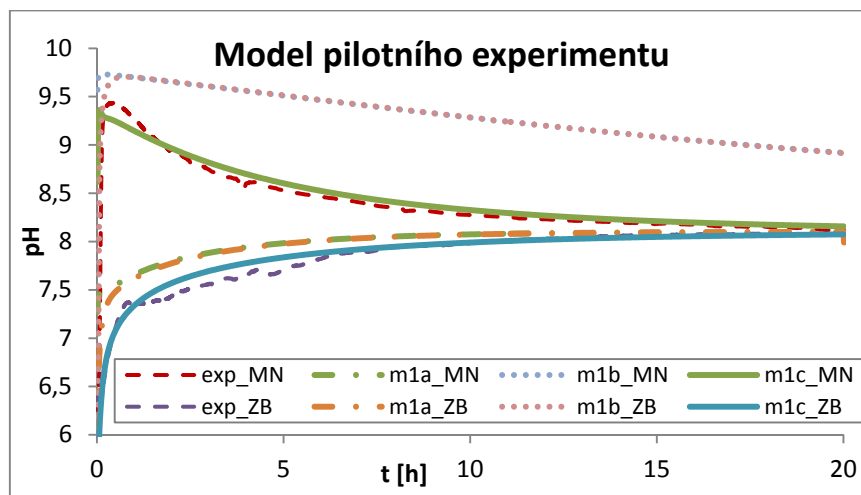
Základní model byl připraven v programu X1t a zohledňuje všechny důležité části experimentu, jako je vstupní komora, měřicí nádoba i zásobní barel (obr. 1-3a). Model byl následně úspěšně porovnán s příslušnými modely připravenými v programu Transport.

Úloha popsaná v kapitole 1.4.1 není elementárně jednoduchá, neboť složení vstupního roztoku je závislé na aktuální situaci na výstupu. Okrajová podmínka na vstupu do kolony se tedy při každém kroku mění. Tato situace byla řešena opakovaným spouštěním výpočtu. Na konci každého kroku byl uložen stav ve všech elementech. Tento stav byl v následujícím kroku načítán jako počáteční podmínka. Okrajovou podmínkou na vstupu do kolony bylo určeno složení roztoku na výstupu z kolony z konce předchozího kroku.

Aby byla zachována co největší míra objektivnosti modelu, bylo při zadávání počátečních a okrajových podmínek postupováno striktně podle rovnovážných modelů karbonátového systému. Počátečními podmínkami vně kolony (zásobní barel, měřicí nádoba, vstup do kolony) byla čistá voda v rovnováze s  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Počáteční podmínkou uvnitř kolony pak voda v rovnováze s kalcitem. Hodnota fugacity  $\text{CO}_2(\text{g})$  byla stanovena na  $10^{-3,3}$ , což je hodnota, okolo které kolísá parciální tlak  $\text{CO}_2(\text{g})$  v laboratoři za přítomnosti experimentátora.

Postupně byly provedeny tři typy výpočtu s různým nastavením rychlosti rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  a kalcitu. Nejprve byl vytvořen 1) rovnovážný model (m1a\_P1) s nekonečně rychlým rozpouštěním kalcitu v koloně a velmi rychlým rozpouštěním  $\text{CO}_2(\text{g})$  v těch částech experimentu, které nebyly uzavřeny vůči atmosféře. Dále byl vytvořen 2) částečně kinetický model (m1b\_P1), ve kterém byly nastaveny pouze kinetické parametry pro rychlost rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  v měřicí nádobě, vstupní komoře a v zásobním barelu ( $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}, k_{\text{CO}_2}^{\text{K1}}, k_{\text{CO}_2}^{\text{ZB}}$ ). V případě 3) úplného kinetického modelu (m1c\_P1) byl přidán kinetický parametr pro rychlost rozpouštění kalcitu  $k_{\text{calc}}$ . Hodnoty jednotlivých kinetických parametrů byly pro účel testování stanoveny s použitím programu UCODE. Porovnání všech tří typů výpočtu modelů s výsledky experimentu je provedeno na obr. 3-1. Pro zlepšení přehlednosti grafu bylo vynecháno porovnání hodnot ve vstupní komoře K1.

- ad 1) U rovnovážného modelu relativně dobře odpovídá trend vývoje pH v zásobním barelu i na vstupu do kolony. Výrazně se ale odlišuje pH na výstupu z kolony.
- ad 2) U částečně kinetického modelu je možné pozorovat převažující vliv rozpouštění kalcitu. Ten se v koloně rozpouští až do rovnovážného stavu, přičemž roztoku odebírá ionty  $\text{H}^+$ , čímž zvyšuje pH. Rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  v ostatních částech kolony je řízeno kineticky, proto dochází k pomalejší speciaci a ionty  $\text{H}^+$  se do roztoku uvolňují pomaleji než v případě rovnováhy s atmosférou.
- ad 3) Největší rozdíly jsou patrné v začátku experimentu u křivky odpovídající výstupu z kolony. Trendy i hodnoty na vstupu do kolony a v zásobním barelu odpovídají velmi dobře, kalibrovaný trend křivky na výstupu z kolony je mírně odlišný.



obr. 3-1 Závislost hodnoty pH na čase. Srovnání výsledků modelů m1a, m1b a m1c v měřicí nádobě a zásobním barelu.

Aby bylo možné lépe posoudit, v čem si model a experiment neodpovídají, byla provedena analýza citlivosti modelu na změnu kinetických parametrů. Z výsledků provedených analýz vyplynulo, že s popisovanou verzí modelu není možné použít jednotnou hodnotu parametru  $k_{CO_2}$  pro všechny části kolony. V závislosti na této skutečnosti byly cíle další práce rozděleny do dvou kategorií. První kategorií bylo co nejpresnější experimentální stanovení kinetických parametrů, aby byla snížena míra nejistoty výpočtu modelu. Druhým cílem bylo vylepšení modelu zásobního barelu a modelu cirkulace zásobního roztoku způsobené uspořádáním experimentu.

### 3.2 Experimentální stanovení parametrů kinetiky

V prezentovaném modelu kolonového experimentu s karbonátovým systémem existuje několik neznámých parametrů. Všechny slouží pro popis dynamických změn v systému. Prvním je kinetický parametr pro rychlost rozpouštění  $CO_2(g)$  v závislosti na umístění elementu v uspořádání experimentu. Druhým je kinetický parametr pro rychlost rozpouštění kalcitu v koloně. Pro jejich přesnější odhad bylo navrženo několik experimentů. Výsledky experimentů byly porovnávány s modely, což vedlo postupně k návrhu komplexnějších experimentů a k nim příslušných modelů.

#### 3.2.1 Rychlosti rozpouštění $CO_2(g)$ v měřicí nádobě

Pro odhadnutí kinetického parametru rychlosti rozpouštění  $CO_2(g)$  v roztoku bylo provedeno několik jednoduchých experimentů (označení exp\_RC). Z výstupu kolony naplněné vápencem byl získán roztok blízký nasycení vůči kalcitu. Roztok byl ponechán v klidu v kontaktu s atmosférou a kontinuálně byla měřena vodivost a pH. Experiment byl proveden v několika typech podle množství roztoku a podle reakční plochy (dána druhem použité kádinky).

Pomocí programu React byl vytvořen model (s označením m\_RC), na kterém byly testovány tři hodnoty parametru  $k_{CO_2}$ . Kontaktní plocha byla nastavena na  $350 \text{ cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , což pro konkrétní objem odpovídalo skutečné ploše hladiny  $10,5 \text{ cm}^2$ . Z porovnání naměřených a spočtených průběhů vyplynulo, že se hledaná hodnota parametru  $k_{CO_2}$  nachází pravděpodobně v intervalu  $1,0 \times 10^{-8}$  až  $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### 3.2.2 Rychlost rozpouštění $CO_2(g)$ v odměrném válci

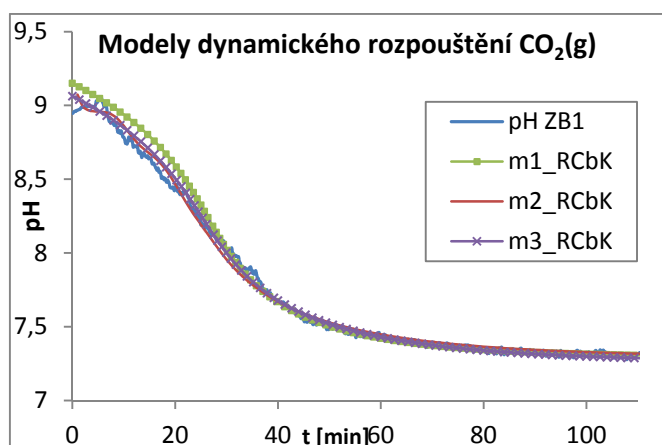
Pro odhad kinetického parametru rychlosti rozpouštění  $CO_2(g)$  v celém systému bylo provedeno několik experimentů (exp\_RCbK), které byly simulovány různými typy modelů (m\_RCbK). Jednotlivé experimenty spočívaly v tom, že byla co nejvěrněji zachována původní struktura pilotního experimentu, pouze byla z celého systému vyjmuta kolona. Celý systém byl naplněn roztokem, který odpovídal stavu blízkému nasycení vůči kalcitu v podmínkách bez kontaktu s atmosférou.

Pro simulaci provedených experimentů, bylo vytvořeno několik modelů, které se lišily mírou zjednodušení. Nejprve byl vytvořen zjednodušený model pomocí programu React (m1\_RCbK). Model simuloval rozpouštění v jedné buňce, ve které nedochází k žádnému proudění, ale pouze ke kinetickému rozpouštění CO<sub>2</sub>(g).

Druhý model (m2\_RCbK) vycházel více ze skutečné podstaty experimentu, kdy je zásobní barel tvořen relativně úzkým odměrným válcem. Roztok je ze spodní části válce čerpán bublákem, který ho přivádí na hladinu odměrného válce, kde dochází také k měření pH. Model pomocí programu X1t počítá s prouděním roztoku ve směru gravitace a s kontaktem s CO<sub>2</sub>(g) pouze ve vrchním elementu barelu.

Třetí model (m3\_RCbK) vychází z experimentu exp\_RCbK3, který lze rozdělit na tři oddělené části. Element 1 představuje soustavu bubláku a přívodní hadičky, ve které dochází vlivem probublávání k nejintenzivnějšímu rozpouštění CO<sub>2</sub>(g). Elementy 2 a 3 tvoří měřicí nádobu, která je umístěna mezi kolonou a hadičkami, a ve které dochází k měření pH a vodivosti. Element 2 je v kontaktu s CO<sub>2</sub>(g) a v elementu 3 dochází k měření pH. Třetí částí modelu je zásobní barel složený z více elementů, ze kterých pouze první element je v kontaktu s CO<sub>2</sub>(g). Pro elementy 2 a 4 byla nastavena přibližná hodnota  $k_{CO_2}$  z experimentu popsaného v kapitole 3.2.1.

Pro každý model byly nastaveny skutečné objemy jednotlivých částí aparatury i správné hodnoty ostatních parametrů. Jediným hledaným parametrem pro všechny modely byl kinetický parametr rychlosti rozpouštění CO<sub>2</sub>(g) v různých částech experimentu. Výsledky jednotlivých modelů si navzájem velmi dobře odpovídají a jejich trend i hodnoty odpovídají naměřeným výsledkům (obr. 3-2). Srovnáním experimentů a modelů byla stanovena hodnota parametru  $k_{CO_2}^{K1}$   $3,75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .



obr. 3-2 Srovnání vývoje pH při experimentu exp\_RCbK1 (křivka „pH ZB1“) a tří typů modelu tohoto experimentu.

### 3.2.3 Rychlost rozpouštění vápence v koloně

V průběhu kalibrace parametrů pilotního experimentu bylo stanoveno přibližné rozpětí hodnot parametru  $k_{calc}$ . Nalezené rozpětí však bylo příliš rozsáhlé. Z důvodů nalezení lepšího odhadu parametrů kinetiky rozpouštění vápence proto byly navrženy další experimenty (exp\_RK), které sestávaly pouze z měřicí nádoby a z kolony naplněné vápencem. Při těchto experimentech bylo minimalizováno ovlivnění způsobené geometrií experimentu. Na vstup kolony byla přiváděna pouze destilovaná voda. Na výstupu bylo v měřicí nádobě stanovováno pH a vodivost. Experimentů bylo provedeno několik s proměnným množstvím vápence a proměnnou rychlostí proudění. Při experimentech s obvyklými kolonami docházelo vlivem promývání většího množství vápence k ustálení hodnoty pH na výstupu na hodnotě přibližně 9,5.

Pro všechny experimenty tohoto typu (exp\_RK) se pH pohybovalo v rozmezí 9,4–9,5. Tato hodnota byla zdánlivě nezávislá na rychlosti průtoku, nasycení destilované vody na vstupu oxidem uhličitým i na množství vápence v koloně. Podle odhadů založených na provedených modelech je nezávislost způsobena velkou rychlostí rozpouštění vápence a stav v koloně odpovídá situaci blízké nasycení roztoku vůči kalcitu. Kolonové experimenty s větším množstvím vápence (řádově desítky gramů) nesplňovaly takové podmínky, aby bylo možné lépe pochopit

proces rozpouštění vápence. Cílem bylo zmenšit kolonu takovým způsobem, aby bylo možné pozorovat pokles pH pod hodnotu 9. Snižováním množství vápence až na hranice možností kolony nebylo dosaženo očekávaného poklesu pH. Aby bylo možné lépe pochopit průběh rozpouštění vápence a přesněji stanovit jeho rychlost, bylo potřeba připravit podrobnější experimenty.

### 3.2.4 Mikrokolony

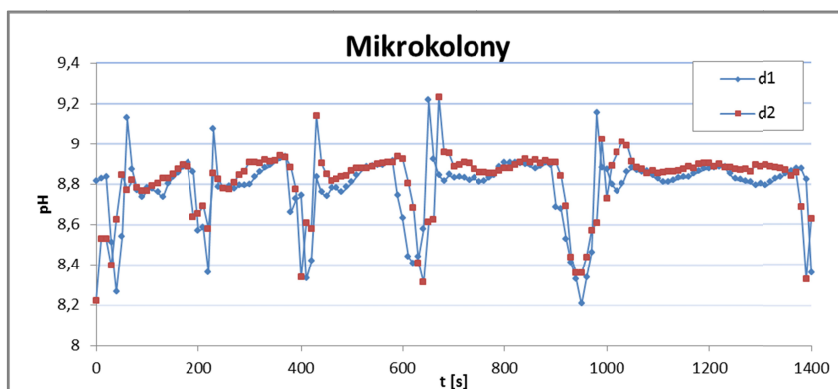
Sada nových experimentů byla vzhledem k malým rozměrům použitých kolon a malému množství jejich náplně nazvána mikrokolonami (viz obr. 1-2b) a pro odhadnutí dostatečně malého množství vápence bylo použito předchozích modelů. Zmenšením množství vápence v koloně se experiment přiblížil hraničnímu stavu, při kterém se v koloně nestihne rozpustit dostatečné množství vápence a pH je nižší než při stavu blízkém nasycení. Z chování experimentu v těchto podmínkách je možné přesněji stanovit míru vlivu jednotlivých probíhajících jevů a tím pádem i kinetické parametry rozpouštěného vápence.

#### Popis experimentů

Kolona byla naplněna vápencem a ve směru gravitace docházelo k samovolnému proudění. Na vstupu byla použita destilovaná voda, která měla dostatek času, aby došlo k ustálení rovnováhy mezi rozpuštěným  $\text{CO}_2(\text{aq})$  a plynným  $\text{CO}_2(\text{g})$  z okolí. Laboratoř byla během experimentů neustále větrána, což mělo zamezit ovlivnění experimentu nárůstem koncentrace oxidu uhličitého v místnosti v důsledku respirace experimentátora. Hodnota parciálního tlaku  $\text{CO}_2(\text{g})$  byla hlídána pomocí přístroje VOLT CRAFT CO-100. Množství vápence se v kolonách pohybovalo v rozmezí 0,35–3,25 g.

Experimenty s mikrokolonami budou dále souhrnně značeny pomocí předpony exp\_mikro, která bude následována kombinací písmene a čísla. Bude-li z kontextu zřejmé, že se jedná o mikrokolony, bude v rámci zpřehlednění textu předpona vynechána. V této práci budou porovnávány experimenty d–g. Rozdělení jednotlivých experimentů je lépe patrné z tab. 3-1.

Od započetí do ukončení příslušné fáze experimentu nebyla dolévána žádná voda, čímž docházelo k postupnému samovolnému snižování rychlosti proudění. Měřicí nádoba byla z počátku prázdná a postupem času se naplňovala až do objemu 5 ml. Poté byla vyprázdněna a celý proces se opakoval až do ukončení průtoku vlivem velmi nízkého vodního sloupce. Celý experiment byl ihned zopakován dolitím kolony na počáteční úroveň. Jednotlivé fáze experimentu je možné pozorovat na obr. 3-3, který odpovídá průběhu experimentu d. Výrazné propady pH jsou způsobeny vylitím roztoku z měřicí nádoby. Opětovný nárůst pH je zpomalen tím, že měřicí elektroda není určitou dobu ponořena v roztoku. Prodlužující se čas mezi jednotlivými propady pH je způsoben postupnou změnou rychlosti průtoku. Na obrázku je také patrné úspěšné opakování experimentu. Do tohoto grafu jsou vyneseny dva po sobě jdoucí experimenty d1 a d2. Oba experimenty měly téměř totožný průběh jak z hlediska rychlosti průtoku a hodnoty pH, tak z hlediska průběhu ustalování elektrody.



obr. 3-3 Závislost pH na čase experimentu d1 a d2. Vzdálenost mezi jednotlivými poklesy odpovídá době, kterou trvalo naplnění měřicí nádoby o objemu 5 ml. Výrazné poklesy naměřených hodnot jsou způsobeny vylitím měřicí nádoby.



## Zpracování výsledků experimentů s mikrokolonami

Vlastní zpracování naměřených výsledků probíhalo tím způsobem, že pro každý měřený vzorek byla určena doba, kterou trvalo naplnění nádoby o objemu 5 ml, a zároveň byla stanovena hodnota pH z konce každého sledovaného intervalu před vypuštěním měřicí nádoby. Pro každý experiment byla vybrána maximální a minimální hodnota pH (tab. 3-1) a pro kontrolu byla tabulka doplněna o minimální a maximální dobu zdržení.

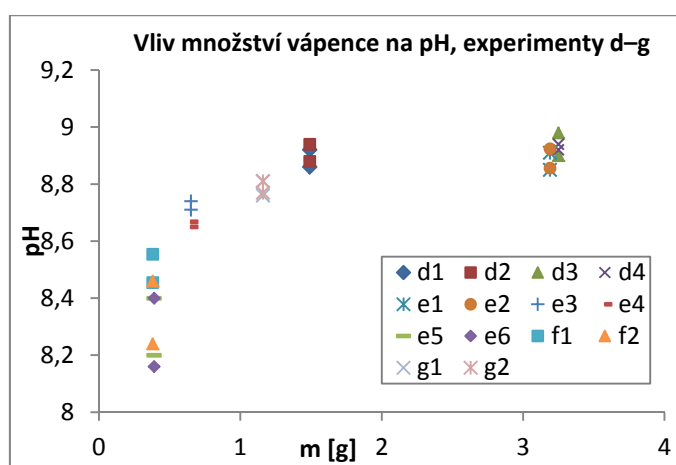
**tab. 3-1** Tabulka popisuje vybrané parametry změřené pro jednotlivé experimenty s mikrokolonami. První řádek obsahuje označení jednotlivých experimentů. Na druhém řádku jsou vypsané hmotnosti vápence v koloně. Na dalších řádcích pak minimální a maximální hodnoty pH a minimální a maximální délky intervalů naplňování měřicí nádoby.

	d1	d2	d3	d4	e1	e2	e3	e4	e5	e6	f1	f2	g1	g2
<b>m [g]</b>	1,49	3,25	3,19	0,65	0,39	0,38	1,16							
<b>pH<sub>min</sub></b>	8,86	8,88	8,90	8,92	8,85	8,86	8,71	8,65	8,20	8,16	8,46	8,24	8,76	8,77
<b>pH<sub>max</sub></b>	8,92	8,94	8,98	8,94	8,91	8,92	8,74	8,67	8,40	8,40	8,55	8,46	8,81	8,81
<b>t<sub>min</sub> [s]</b>	140	150	110	140	160	180	130	170	60	70	60	80	90	110
<b>t<sub>max</sub> [s]</b>	430	420	330	310	360	540	190	370	300	400	280	470	310	460

Před vlastním rozbohem výsledků budou vysloveny dva předpoklady. První z nich předpokládá, že se vzrůstající rychlostí průtoku (zmenšující se doba zdržení roztoku v koloně) bude pH klesat. Podle druhého předpokladu bude pH klesat se zmenšujícím se množstvím vápence v koloně.

Závislost pH na době zdržení roztoku v koloně bylo pozorováno jednotlivě pro každý experiment, kdy postupným snižováním vodního sloupce docházelo k poklesu rychlosti průtoku kolonou. Experimenty, u kterých je pH významně závislé na rychlosti průtoku odpovídají bez výjimky experimentům s nejmenším množstvím vápence. První předpoklad o zvyšujícím se pH při prodlužované době zdržení potvrzují provedené experimenty pouze pro malé množství vápence. Při ověřování předchozího předpokladu bylo zjištěno, že množství vápence v experimentu má vliv na hodnotu pH.

Aby bylo možné efektivně a efektně porovnat data získaná ze všech experimentů, byla provedena další syntéza dat. Podle tab. 3-1 byly do dalších grafů vyneseny pouze minimální a maximální hodnoty pH pro jednotlivé experimenty v závislosti na množství vápence v koloně. Na obr. 3-4 je zřetelný vliv množství vápence na pH, které se postupně zvyšuje podle předpokladů. Na grafu je také patrný vliv velikosti průtoku, neboť u experimentů s malým množstvím vápence je rozptyl hodnot větší, kdežto experimenty s větším množstvím vápence měly stabilnější hodnotu pH.



**obr. 3-4** Závislost minimální a maximální hodnoty pH jednotlivých experimentů d až g na množství vápence v koloně.

Cílem provedených experimentů bylo ověřit, zda existuje hraniční stav množství vápence v závislosti na rychlosti průtoku kolonou. Tento stav byl pro konkrétní rozptyl hodnot průtoků nalezen a dále bylo testováno



předpokládané chování systému v tomto stavu. Systém se pro malé množství vápence (do jednotek gramů) chová sice odlišně od systémů s velkým množstvím vápence (desítky gramů), i v hraničním stavu je ale jeho chování možné odhadnout pomocí základních modelů.

Důvodem hledání hraničního stavu byla snaha o nalezení přesnějších kinetických konstant pro rychlost rozpouštění kalcitu. Aby bylo možné požadovaného cíle dosáhnout, bylo potřeba vytvořit funkční modely, které odpovídají provedeným experimentům.

### **Základní model experimentu s mikrokolonami**

Cílem bylo vytvoření modelu jednoho z provedených experimentů a s jeho pomocí nalézt vhodné kinetické parametry systému. S použitím získaných parametrů pak vytvořit modely několika dalších vybraných experimentů a porovnat je s provedenými měřeními.

Pro základní porovnávání byly vybrány experimenty f1 a f2. Nastavení modelu odpovídalo parametrům experimentu. Model byl tvořen kolonou a měřicí nádobou. Velikost měřicí nádoby byla nastavena zvětšením objemu posledního elementu modelu a nastavením kontaktu s  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Pomocí modelu m1\_mikro-f2 bylo provedeno několik simulací s různými kinetickými parametry. Cílem bylo odhadnout přibližné hodnoty těchto kinetických parametrů a stanovit rozumně úzký interval, ve kterém se budou hledané parametry pohybovat. Hodnota  $k_{\text{CO}_2}$  byla nastavována podle experimentu exp\_RC v rozmezí  $1,0 \times 10^{-8}$  až  $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Hodnota  $k_{\text{calc}}$  byla testována podle modelu m1c\_P1 v rozmezí  $10^{-14}$  až  $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

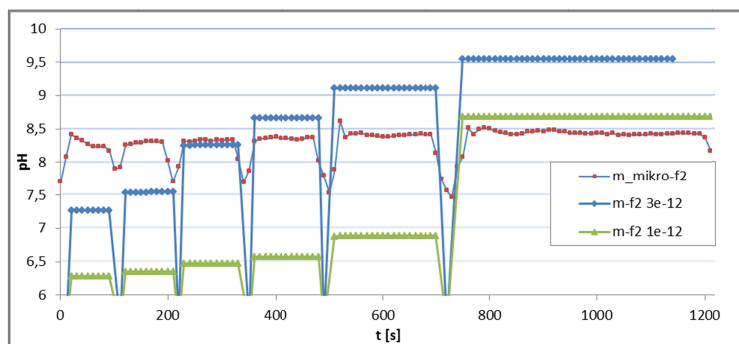
Pro hodnoty parametru  $k_{\text{calc}}$  nižší než  $10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  nedošlo v modelu k žádnému rozpouštění kalcitu. Vypočtené hodnoty pH se pohybovaly na hranici pH vstupního roztoku. Pro hodnotu  $k_{\text{calc}} = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  a vyšší docházelo k příliš rychlému rozpouštění kalcitu a pH bylo výrazně vyšší. Změny parametru  $k_{\text{CO}_2}$  měly na hodnotu pH minimální vliv, který rostl pouze při pomalém průtoku.

Simulací mikrokolon byla zmenšena velikost intervalu, ve kterém se pravděpodobně pohybuje parametr  $k_{\text{calc}}$ , na velikost jednoho řádu. Změny pH v závislosti na měnícím se průtoku jsou ale v případě experimentu výrazně nižší než v případě výpočtů modelu. Bylo tedy potřeba odstranit několik zásadních nedostatků, které mohly ovlivňovat hledané parametry. Simulovanému typu experimentů například neodpovídá chování měřicí nádoby, která se v případě základního modelu nevytlévá, ale zachovává si stále stejný objem. Druhým nedostatkem mohla být stabilita výpočtu, která je ohrožena použitím elementů o významně odlišných objemech. Kvůli zachování stability program X1t mění časový krok, což má za následek ovlivnění vypočtených výsledků numerickou difuzí. Pro model m1\_mikro-f2 byla nalezena hodnota numerické difuze  $3,3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

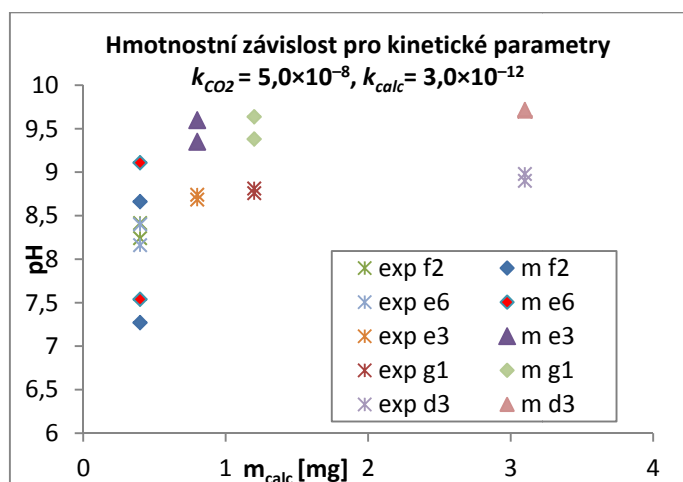
### **Rozšířený model mikrokolon**

Odstraněním problémů základního modelu vznikl model rozšířený. Jeho hlavní myšlenkou je použití kombinace programu X1t pro výpočet situace v koloně a programu React pro simulaci měřicí nádoby. Oproti modelům z kapitoly 2.5.3 obstarává komunikaci mezi programy X1t a React samostatný programový kód *KolonaPlus*, s jehož pomocí je možné výpočty cyklicky opakovat s pozměněnými parametry. Teno model je označen m2\_mikro a s jeho pomocí byly nejprve otestovány intervaly hodnot kinetických parametrů. Nejlepší shoda s naměřenými daty odpovídala pro  $k_{\text{calc}}$  intervalu od  $1,0 \times 10^{-12}$  do  $5,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Změna hodnoty  $k_{\text{CO}_2}$  ve vymezeném intervalu měla pouze minimální vliv.

Podrobné porovnání mezi naměřenými hodnotami a provedeným výpočtem je znázorněno na obrázku (obr. 3-5). Nárůst hodnoty pH u simulace je způsoben zpomalujícím se průtokem. Kalcit v koloně má s pomalejším průtokem více času na rozpouštění. Obdobný výpočet byl proveden i pro experiment g1. Pro jednotlivé experimenty byly nalezeny nepatrně rozdílné ideální parametry  $k_{\text{calc}}$ . Pro experiment f2 bylo  $k_{\text{calc}} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , kdežto pro experiment g1 bylo optimální  $k_{\text{calc}} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Graf (obr. 3-6) ukazuje rozptyl hodnot pH jednotlivých experimentů v závislosti na množství vápence v koloně pro parametr  $k_{\text{calc}} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Tento parametr byl nalezen podle modelu m2\_mikro-f2.



obr. 3-5 Graf závislosti pH na čase. Podobné srovnání výsledků experimentu f2 s výsledky výpočtu modelu m2\_mikro-f2 pro dvě různé hodnoty parametru  $k_{calc}$ . Výrazné poklesy naměřených i vypočtených hodnot jsou způsobeny vylitím měřicí nádoby.



obr. 3-6 Závislost minimální a maximální hodnoty pH jednotlivých experimentů f2 až d3 na množství vápence v koloně (křížkované body). V grafu je dále uvedeno srovnání s výpočty modelu m2 pro jednotlivé experimenty (plné body).

Trend vývoje grafu odpovídá měření. Se zvyšujícím se množstvím vápence v koloně roste pH a zmenšuje se rozptyl hodnot pro jednotlivé experimenty. Samotné hodnoty i rozptyly hodnot pro jednotlivé experimenty jsou ale opět vyšší, což odpovídá situaci z obrázků (obr. 3-5). Obdobné porovnání bylo provedeno pro hodnotu parametru  $k_{calc} = 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  nalezeného podle experimentu m2\_mikro-g1. V tomto případě sice pokleslo pH pro všechny experimenty, zároveň se ale zvětšily rozptyly v rámci každého experimentu.

Pomocí modelování experimentů s mikrokolonami se podařilo výrazně zmenšit interval, na kterém by se měl pohybovat parametr  $k_{calc}$ . Oproti předchozím experimentům s větším množstvím vápence se podařilo nalézt hraniční množství vápence v koloně, pro které se systém vzdaluje od rovnovážného stavu voda-kalcit. Simulované hodnoty pro jednotlivé experimenty sice přesně neodpovídají, to může být ale způsobeno vynecháním vlivu některých jevů. Tomuto tématu bude věnováno více prostoru v kapitole 4.

Významným přínosem modelování pomocných experimentů bylo nejen zúžení intervalů dvojice neznámých parametrů, ale také některá dílčí vylepšení modelů či nová struktura modelu kolonového experimentu. Tyto změny a úpravy určily směr vývoje modelu pilotního experimentu.

### 3.3 Postup vývoje modelu pilotního experimentu

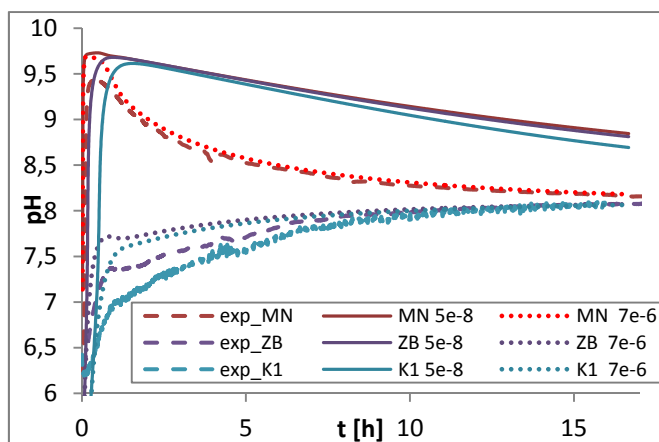
Cílem kapitoly je představení postupu vývoje modelu směrem k co největší shodě s prováděným experimentem a poukázání na význam správné interpretace jednotlivých parametrů a jejich vhodné použití v různých typech modelu. Přidáním specifických vlastností jednotlivým periferiím byl vytvořen finální model pilotního experimentu.

#### 3.3.1 Model pilotního experimentu – typ 1

První typ modelu (m1d\_P1) byl připraven v programu X1t a vychází ze základního modelu m1c\_P1 popsaného v kapitole 3.1. Samotná kolona je v něm rozdělena na 10 elementů, ostatní periferie děleny nejsou. První element

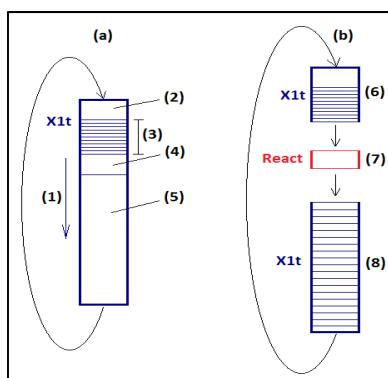
odpovídá vstupní komoře a poslední dva elementy odpovídají po řadě měřicí nádobě a zásobnímu barelu. V externích elementech dochází pouze k rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  a ve vnitřních elementech pouze k rozpouštění vápence. V žádném elementu tedy nedochází k oběma kinetickým dějům zároveň. Kinetické parametry pro jednotlivé děje odpovídají hodnotám nalezeným pomocí modelů testovacích experimentů.

Výsledky výpočtu modelu se zahrnutím kinetických parametrů zjištěných pomocí testovacích experimentů neodpovídají naměřeným hodnotám, neboť model nezahrnuje vliv rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  vlivem přepadu. Při skutečném experimentu dochází ve vrchní části zásobního barelu k míchání přítomného roztoku s roztokem z přepadu. Roztok, který prošel přepadem, byl intenzivně probublán, čímž u něj došlo vlivem rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  ke snížení pH. Tato skutečnost není v modelech s označením m1 zahrnuta. Jako test tohoto předpokladu byla o dva řády zvýšena hodnota kinetického parametru pro rychlost rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  v prvním elementu zásobního barelu. Na grafu obr. 3-7 je na tečkovaných křivkách vidět, že došlo k výraznému přiblížení naměřeným hodnotám. Předpoklad o výrazném vlivu rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  vlivem přepadu se ukázal jako hodný otestování. Další kroky vývoje modelu směřovaly k lepší simulaci tohoto jevu.



obr. 3-7 Graf závislosti pH v jednotlivých částech experimentu na čase. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených podle modelu m1d\_P1. Tečkované čáry ukazují vývoj hodnot podle modelu m1d\_P1 se zvýšenou hodnotou parametru. Číslo v názvu křivky odpovídá hodnotě parametrů  $k_{\text{CO}_2}^{\text{ZB}}$  a  $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}$ .

Druhý typ modelu pilotního experimentu (m2\_P1) vznikl jako mezistupeň potřebný pro ověření správné funkčnosti. Jednotlivé elementy měly stejné parametry, jejich simulace ale byla řešena odlišným způsobem. Celý kolonový experiment byl simulován pomocí tří nezávislých skriptů (obr. 3-8b). První komora a samotná kolona a zásobní barel byly vytvořeny v programu X1t, měřicí nádoba v programu React. Manažerem těchto tří skriptů byl program s označením *Kolonator*, který dokáže jednotlivé skripty podle požadavků modeláře upravovat, čímž řídí jejich výpočet. Pro porovnání správnosti komunikace mezi jednotlivými skripty byl proveden testovací výpočet pomocí modelů m1d\_P1 a m2\_P1. Veškeré parametry modelů zůstaly zachovány, výsledky si téměř odpovídaly.



obr. 3-8 Porovnání modelů pilotního experimentu typu 1 a 2. (a) je schéma modelu typu 1, (b) je struktura druhého typu modelu. Modré části odpovídají skriptům programu X1t a červené programu React. (1) – směr proudění, (2) – vstupní komora K1, (3) kolona s kalcitem, (4) a (7) – měřicí nádoba MN, (5) a (8) – zásobní barel ZB, (6) – řešeno pomocí skriptu kolona.x1t.

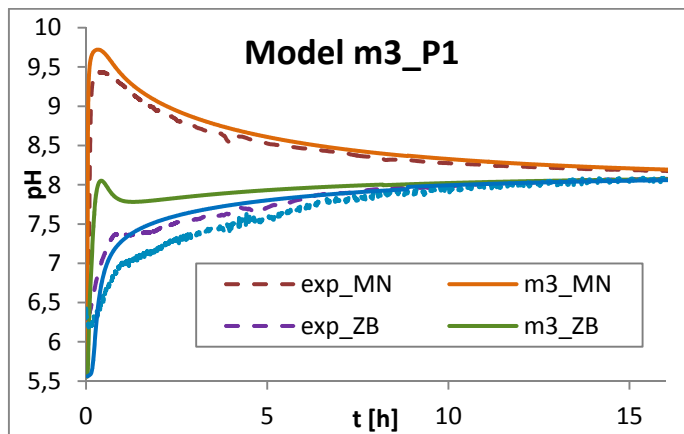
### 3.3.2 Model pilotního experimentu - typ 3

Úspěšným porovnáním prvního a druhého typu modelu pilotního experimentu (m1d\_P1 a m2\_P1) byla připravena cesta pro vytvoření modelu m3\_P1, který je nejvěrnějším modelem celého systému. Rozdělení experimentu do tří nezávislých částí bylo umožněno použitím různých rychlostí proudění v jednotlivých částech kolony. Model v tomto případě lépe odpovídá skutečnému experimentu, kdy kromě proudění v koloně dochází i k výměně mezi barelem a vstupní komorou v důsledku přepadu u kolony. Aby byl dodržen zákon zachování hmotnosti v celém systému, jsou rychlosti proudění hlídány programem *Kolonator*.

Oproti modelu m2\_P1 bylo provedeno několik úprav. Nejvýznamnější změnou z pohledu přibližování modelu ke skutečnosti bylo zavedení míchání roztoků způsobené přepadem. Toto míchání bylo implementováno přímo do řídicího programu *Kolonator*. Pro co největší zjednodušení (bez ztráty přesnosti) bylo zavedení přepadu na vstup barelu provedeno formou úpravy okrajové podmínky barelu. Před každým spuštěním výpočtu modelu barelu došlo k prostému smíchání roztoku opouštějícího měřicí nádobu a výstupního roztoku z barelu v poměrech daných rychlostmi průtoku. Takto analyticky vypočtené koncentrace byly použity jako okrajová podmínka místo původně používaných koncentrací roztoku na výstupu z měřicí nádoby.

Díky provedeným změnám byl získán model, který je schopen důkladně popsat celý provedený experiment. S jeho pomocí je možné rozebrat vlivy jednotlivých parametrů na výsledek i průběh experimentu, a následně diskutovat příčiny shody či neshody naměřených a vypočtených dat v různých fázích experimentu (obr. 3-9). Kinetický parametr pro výpočet rychlosti rozpouštění kalcitu byl nastaven na hodnotu získanou simulací experimentů s mikrokolonami ( $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12}$ ), parametr  $k_{CO_2}^{K1}$  pomocí simulace exp\_RCbK ( $3,75 \times 10^{-4}$ ) a parametry  $k_{CO_2}^{MN}$ ,  $k_{CO_2}^{ZB}$  shodně podle experimentu exp\_RC ( $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Výsledky výpočtu modelu byly vzhledem k výsledkům experimentu exp\_P1 zhodnoceny ze tří hledisek. 1) rychlost ustálení experimentu do rovnovážného stavu, 2) trend vývoje pH v jednotlivých částech kolony a 3) konkrétní hodnoty pH.



obr. 3-9 Graf vývoje pH v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených pomocí modelu m3\_P1 s parametry odpovídajícími modelům pomocných experimentů.

- ad 1) Velmi dobře se podařilo simulovat rychlost ustalování experimentu do rovnovážného stavu. Přibližně od první hodiny experimentu jsou data z měřicí nádoby srovnatelná s výstupem modelu. Od poloviny experimentu si pak odpovídají naměřená i vypočtená data ze všech sledovaných částí kolony. S využitím modelu je možné předpovědět, za jak dlouho se ustálí rovnováha a jaká bude přesná hodnota rovnovážného pH systému.
- ad 2) Trend vývoje se podařilo simulovat také dobře. Tvar křivek odpovídajících vývoji pH v jednotlivých částech kolony je velmi podobný. Nejzajímavější vývoj probíhal v zásobním barelu, kde docházelo k několika dějům současně. Kombinace jevů se promítla do nerovnoměrného vývoje pH, který byl předpovězen

výpočtem modelu. Zvyšování hodnoty pH je ale u všech křivek v případě modelu výrazně rychlejší než v případě měřených dat.

ad 3) Simulace přesných hodnot pH v jednotlivých časech vykazuje nejmenší míru shody. V první části experimentu v případě simulace stoupalo pH nejen rychleji, než v případě experimentu, ale i do vyšších hodnot. Vzhledem k tomu, že stejná situace nastávala ve většině experimentů, nejde o lokální chybu, ale o celkový nedostatek modelu, kterému bude věnována kapitola 4.

### **3.4 Závěry kapitoly reakční modelování**

V rámci kapitoly byl popsán pilotní experiment a postup vývoje jeho modelu od nejjednoduššího principu až po kompletní model postihující všechny podstatné vnější jevy. Bylo vyhodnoceno, že další úpravy struktury modelu pravděpodobně nezvýší schopnost modelu dobře popsat provedený experiment.

Pro potvrzení parametrů, které nebylo možné přímo změřit, bylo připraveno několik pomocných experimentů. Hodnoty nejistých parametrů byly odhadnuty pomocí dílčích modelů pomocných experimentů. Nalezené hodnoty parametrů byly dosazeny do připraveného modelu pilotního experimentu a porovnány s naměřenými hodnotami. Připravený model pilotního experimentu byl schopen dobře simulovat průběh experimentu a velmi dobře předpovědět rychlost ustalování rovnováhy systému i konkrétní hodnoty pH odpovídající této rovnováze. Model ale nebyl vhodný pro simulování přesných hodnot pH z počátku experimentu.

Zásadní význam ale nemají jednotlivé provedené experimenty, ale jejich systém jako celek. Různorodost experimentů, které byly připravovány pro otestování hraničních stavů některých jevů, zvyšuje šanci na správné nastavení neznámých parametrů. Podrobným modelováním celého systému experimentů se snižuje šance na nalezení nesprávných parametrů.

Výsledkem kapitoly je systém modelů, které dobře popisují všechny podstatné vnější vlivy působící v průběhu experimentů. V další kapitole jsou navrženy simulace dvou hypotetických jevů, které by mohly mít vliv na lepší simulaci modelu. S použitím výše popsaného systému experimentů a modelů byla provedena důkladná analýza možného vlivu těchto hypotetických jevů a byly podniknuty pokusy o potvrzení jednotlivých hypotéz.

## 4 Využití připravených transportně-reakčních modelů

V předchozí části byla popsána příprava série experimentů a k nim příslušných modelů. Tím byl položen základ pro další zkoumání jevů spojených s rozpouštěním vápence v kolonových experimentech. V této kapitole bude představena práce se systémem modelů. Nejprve bude provedena analýza výsledků předchozích výpočtů. Na základě této analýzy budou vysloveny hypotézy, které mají potenciál vysvětlit odchylky simulovaných hodnot od naměřených dat. Jednotlivé hypotézy budou poté prověřeny celým systémem experimentů a modelů. Na závěr kapitoly bude provedeno zhodnocení možné platnosti jednotlivých hypotéz.

### 4.1 Citlivostní analýza

Nejprve byl porovnáván vliv parametru  $k_{CO_2}$  v třech různých částech experimentu. 1) Systém přírodních hadiček a vstupní komory byl simulován pomocí modelu m\_RCBK poměrně přesně. Ani změny parametru  $k_{CO_2}$  v rámci jednoho řádu v této části experimentu neměly na výsledek žádný podstatný vliv. 2) Změna parametru  $k_{CO_2}^{MN}$  měla pouze malý vliv. Nejvíce byla ovlivněna podle očekávání hodnota pH přímo v měřicí nádobě, ale změna parametru měla vliv i na situace v zásobním barelu. V obou případech došlo k snížení pH vlivem rychlejšího rozpouštění  $CO_2(g)$ . Samotnou změnou parametru  $k_{CO_2}^{MN}$  došlo k zrychlení ustalování pH v měřicí nádobě, což neodpovídá průběhu experimentu. 3) Změnou parametru  $k_{CO_2}^{ZB}$  došlo k ovlivnění pH pouze v zásobním barelu. Zvyšováním kinetického parametru rychlosti rozpouštění  $CO_2(g)$  docházelo obdobně jako v předchozích případech ke snižování pH a k přibližování vypočtených hodnot k hodnotám naměřeným.

Z analýz výsledků provedených experimentů a k nim příslušných výpočtů modelu vyplynulo, že s jednou sadou kinetických parametrů nelze simulovat všechny typy provedených experimentů. S použitím parametrů, které vycházejí ze základních experimentů jednotlivých procesů, je vypočtené pH mírně zásaditější ve všech částech kolony než v případě experimentů. Z provedených analýz vlivu jednotlivých parametrů je patrné, že zvyšováním kinetického parametru rychlosti rozpouštění  $CO_2(g)$  a snižováním kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu je možné bez ohledu na ostatní parametry zlepšit míru shody simulovaných a měřených dat. Pouhé zlepšování míry shody ale není dostatečný argument pro změnu parametrů. V dalším textu jsou proto vysloveny dvě hypotézy, které mají potenciál vysvětlit důvod i míru změny jednotlivých parametrů. Obě hypotézy budou v dalším textu podrobeny důkladnému testování s použitím připravených modelů.

### 4.2 Testování hypotéz

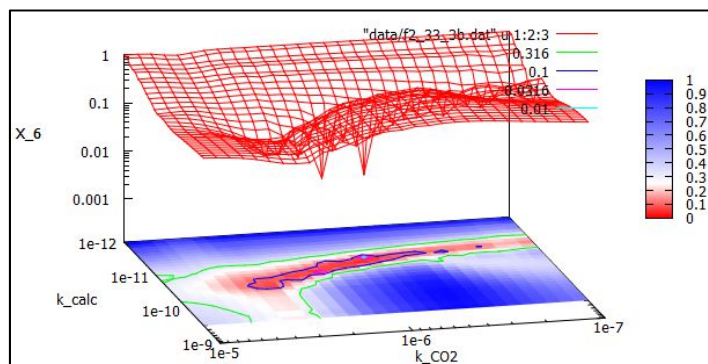
S použitím modelů byly testovány dvě hypotézy jevů, které mohou teoreticky způsobovat odchylku výsledků výpočtu modelů od naměřených hodnot. 1) Rozpouštění  $CO_2(g)$  má významný vliv na pH v karbonátovém systému při všech situacích. Je tedy možné, že při statickém experimentu je rychlost rozpouštění jiná než při kolonovém experimentu. 2) Druhá hypotéza se snaží vysvětlit rozdíly mezi modelem a experimentem složitějším procesem rozpouštění vápence než tím, který byl zahrnut do základních modelů. Tento proces vychází ze zdokumentovaných poznatků o nestandardním rozpouštění vápencových hornin obsahujících příměsi hořčíku. Obě hypotézy mají teoretický základ, ale bez použití modelování nelze ověřit jejich platnost

#### 4.2.1 Testování hypotézy 1 – zvýšený vliv rozpouštění $CO_2(g)$

Hypotéza 1: v případě kolonových experimentů dochází v částech s volným přístupem  $CO_2(g)$  k rychlejšímu rozpouštění tohoto plynu než v případě statických testů. Hodnota  $k_{CO_2}$  může být teoreticky vyšší než hodnota odhadnutá při statických testech. Vzhledem k tomu může být nepřesně stanoven i parametr  $k_{calc}$ . Hypotéza byla otestována pomocí systému experimentů a modelů, pomocí kterých byly hledány optimální kombinace parametrů  $k_{calc}$  a  $k_{CO_2}$ . Pro základní stanovení kinetických parametrů byl zvolen systém experimentů s označením mikrokolony. Nalezená kombinace parametrů byla následně testována pomocí ostatních modelů. Kromě konkrétní kombinace optimálních parametrů bylo zjišťováno, jakým způsobem se model chová v okolí těchto parametrů. Pro tento účel posloužil program *KolonaPlus* s jehož pomocí byla vypočítána mapa všech variant

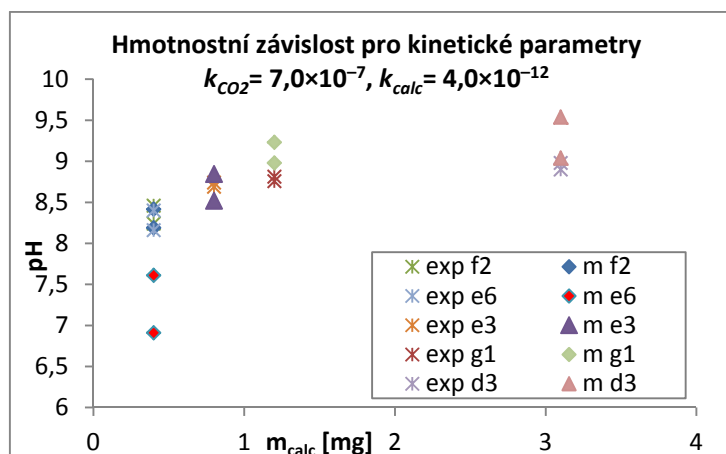
výsledků pro měnící se parametry kinetiky na rozumně zvolených intervalech. Pro posuzování míry shody výpočtů a měření bylo do programu *KolonaPlus* implementováno několik základních statistických výpočtů.

Pro porovnání modelu a experimentu byly použity hodnoty pH vždy před vylitím měřicí nádoby, jak je popsáno v kapitole 3.3.4. Z porovnání jednotlivých hodnot měření a simulace byla vypočtena průměrná odchylka, která byla normována a s využitím metody nejmenších čtverců rozšířena o testovací funkci popisující trend grafu. Výsledky výpočtů byly pro přehlednost zobrazeny do 3D grafu, přičemž hodnota testovacího kritéria (v práci označeno  $X_6$ ) byla vynášena v závislosti na hodnotách obou kinetických parametrů ( $k_{calc}$  a  $k_{CO_2}$ ). Detailní výpočet modelu m2\_mikro-f2 je zobrazen na obr. 4-1.



obr. 4-1 Mapa závislosti parametru  $X_6$  podle na výpočtu modelu m2\_mikro-f2 s kombinací kinetických parametrů  $k_{CO_2}$  a  $k_{calc}$ .

Obdobný proces hledání kinetických parametrů byl na stejném intervalu zopakován pro čtyři dalších vybrané experimenty. Použité experimenty byly vybírány tak, aby byly zastoupeny všechny skupiny hmotností vápence. Následně byla stanovena průměrná odchylka všech pěti experimentů. Nejlepší shody s naměřenými daty bylo dosaženo pro parametry  $k_{calc} = 4,0 \times 10^{-12}$  a  $k_{CO_2} = 7,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pro nalezenou dvojici parametrů byly do společného grafu (obr. 4-2) vyneseny porovnávané hodnoty všech pěti testovaných experimentů podle příkladu z kapitoly 3.2.4. Trend vývoje pH v závislosti na množství vápence v koloně odpovídá, ale konkrétní hodnoty vykazují opět velký rozptyl.



obr. 4-2 Závislost minimální a maximální hodnoty pH jednotlivých experimentů f2–d3 na množství vápence v koloně (křížkované body). V grafu je uvedeno srovnání experimentů (plné body) s příslušnými výpočty modelu m2\_mikro. Kinetické parametry modelů byly  $k_{CO_2}^{MN} = 7,0 \times 10^{-7}$  a  $k_{calc} = 4,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Na grafu z obr. 4-2 je uvedeno srovnání výpočtů modelu m2 pro optimální nalezené kinetické parametry. Hodnota parametru  $k_{calc}$  zůstala téměř totožná, parametr  $k_{CO_2}^{MN}$  se změnil více než desateronásobně oproti hodnotám odhadnutým experimentálně. Z grafu je patrné přiblížení simulovaných hodnot k hodnotám naměřeným (v porovnání s obr. 3-6). Pro úplnost byly optimální hodnoty parametrů nalezené pomocí simulace mikrokolon dosazeny i do modelu pilotního experimentu m3\_P1. Rychlost přechodu systému do rovnováhy se zvýšila, výsledky výpočtu modelu s nově nalezenými parametry proto neodpovídaly naměřeným hodnotám.

Vzhledem k provedeným testům je možné předpokládat, že žádná úprava rychlosti rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  vycházející ze simulací mikrokolon nemůže mít pozitivní efekt na vytvořený model m3\_P1. Efekt rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  je sice jedním z určujících dějů všech provedených experimentů, nelze jím ale vysvětlit dosavadní odchylky mezi provedenými měřeními a příslušnými modely.

#### 4.2.2 Testování hypotézy 2 - nekongruentní rozpouštění

Jako možná příčina některých odchylek mezi měřeními a modely bylo testováno nekongruentní rozpouštění. U vápenců s příměsí hořčíku je pozorován jev, kdy v situacích blízkých rovnováze doprovází rozpouštění převažujícího minerálu postupné srážení minerálu jiného nebo jiné krystalické formy téhož minerálu. Vlivem současného srážení a rozpouštění může být ovlivněn vývoj pH.

Z důvodů co nejpřesnějšího stanovení vlivu případného nekongruentního rozpouštění byl připraven nový typ experimentu exp\_NR1. Základní myšlenkou byla absolutní vzduchotěsnost měřicí nádoby, protože testovaný jev by podle předpokladu měl mít na hodnotu pH podobný efekt jako má rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  z atmosféry.

Průběh experimentu bylo možné rozdělit do čtyř fází podle vývoje pH. V první fázi došlo k rychlému nárůstu pH na hodnotu 9,42 za 13 minut. V druhé fázi, která probíhala 100 minut, došlo k výraznému zpomalení růstu pH, které za tuto dobu vzrostlo pouze o několik setin. Další 9 hodin byl trend změny pH stále rostoucí až do maximální naměřené hodnoty 9,475. V tomto bodě se trend otočil a pH začalo zvolna klesat až do ukončení experimentu po celkovém čase 20 hodin.

#### Návrh zahrnutí jevu a testování nastavení

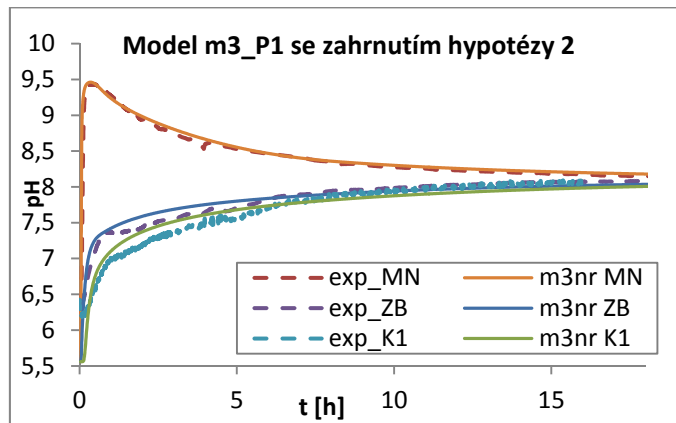
Pro posouzení možného vlivu tohoto jevu na průběh provedených experimentů bylo vytvořeno několik modelů, které pomocí úpravy kinetických parametrů rychlosti rozpouštění kalcitu simulují teoretický efekt nekongruentního rozpouštění na výsledné složení a vlastnosti roztoku. Základní myšlenkou navrhovaných úprav je změna výpočtu  $k_{calc}$  v závislosti na vzdálenosti systému od rovnováhy. Jako základ pro návrh upraveného modelu rozpouštění kalcitu sloužil experiment exp\_NR1. Navržené úpravy byly následně implementovány do ostatních modelů a testovány na porovnání výpočtu upravených modelů a provedených experimentů.

Postupně byly testovány tři varianty zahrnutí nekongruentního rozpouštění do modelu, přičemž obecně použitelnou se stala až varianta třetí, která vycházela z předpokladu, že pro testované časové úseky experimentu dochází k rozpouštění kalcitu dvěma odlišnými rychlostmi. Hodnota  $k_{calc}$  není měněna skokově, ale ke změně dochází postupně podle rostoucího poměru Q/K. Je-li poměr Q/K blízký nule (menší než  $10^{-3}$ ) je pro výpočet použit parametr  $k_{calc}^{R1}$ . Čím více se systém přibližuje rovnováze, tím více se hodnota  $k_{calc}$  přibližuje hodnotě parametru  $k_{calc}^{R2}$ .

Pro ověření hypotézy 2 byl použit připravený systém modelů a všechny parametry byly nastaveny tak, jak byly změřeny. Jedinými neznámými parametry tedy zůstaly  $k_{CO_2}$  a kinetické konstanty pro rychlost rozpouštění kalcitu. V případě  $k_{CO_2}$  byl podobně jako v předchozích modelech brán za základ experiment exp\_RC a parametr byl nastaven na hodnotu  $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Parametry kinetiky rozpouštění kalcitu byly stanoveny podle základního modelu kolony m\_RK na  $k_{calc}^{R1} = 3,0 \times 10^{-12}$  a  $k_{calc}^{R2} = 5,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Doplněním modelu m3\_P1 o rozšířený výpočet kinetiky pomocí hypotézy 2 vznikl model m3nr\_P1. S použitím ověřené sady parametrů proběhl výpočet tohoto modelu bez chybových hlášení programu X1t a shoda s naměřenými daty je znázorněna na obr. 4-3. Odpovídají si nejen trendy jednotlivých křivek, ale dokonce i hodnoty pro všechny části experimentu.

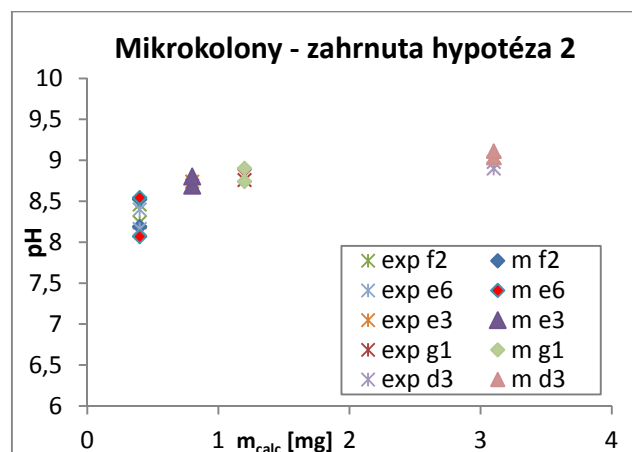




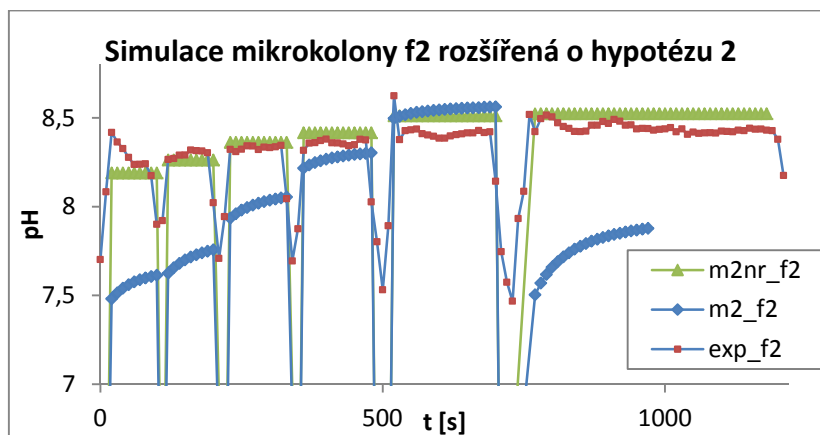
obr. 4-3 Porovnání naměřených hodnot pH s výpočty modelu m3nr\_P1.

Dalším důležitým krokem bylo zjistit, jak ob stojí popisovaný model v případě simulace mikrokolon, které byly sestaven právě pro co nejpřesnější ověření rychlosti rozpouštění vápence a jeho chování v hraničních situacích. Jedinou úpravou proti dříve připraveným modelům jednotlivých mikrokolon byla změna výpočtu rychlosti rozpouštění vápence podle souboru hypotézy 2 a nastavení kinetické konstanty rychlosti rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  na hodnotu  $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Míra shody je nejlépe patrná z grafu na obr. 4-4. Nejprve jsou porovnány celkové výsledky vybraných mikrokolon. I zde je možné posoudit míru shody naměřených a vypočtených dat, která je nejvyšší ze všech dosavadních modelů. Výsledky vykazují vysokou míru shody, mohou však být zavádějící, protože se zde celá skupina mnoha experimentů vměstná pouze do několika hodnot grafu. Na obr. 4-5 je proto porovnávána ještě míra shody mezi jednotlivými provedenými výpočty pro experiment f2. Oproti předchozím kapitolám zde nebylo vybráno pouze několik hodnot, které si vzájemně odpovídají rychlostí průtoku, ale bylo provedeno porovnání pro všechny naměřené hodnoty. Ze všech grafu je patrné, že výsledky modelu i experimentu si odpovídají velmi dobře.



obr. 4-4 Závislost minimální a maximální hodnoty pH jednotlivých experimentů f2–d3 na množství vápence v koloně (křížkované body). V grafu je dále uvedeno srovnání s výpočty modelu m2nr\_mikro pro jednotlivé experimenty. Kinetické parametry jednotlivých modelů byly  $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}} = 5,0 \times 10^{-8}$ ,  $k_{\text{calc}}^{\text{R1}} = 3,0 \times 10^{-12}$  a  $k_{\text{calc}}^{\text{R2}} = 5,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .



obr. 4-5 Porovnání vývoje pH při kompletním experimentu mikrokolony f2 s výpočtem modelu podle hypotézy 1 (m2\_f2) a podle hypotézy 2 (m2nr\_f2). Pro lepší přehlednost grafu jsou vynechány body odpovídající vyprázdnění měřicí nádoby, které mají všechny hodnotu pH 5,558.

Pro porovnání byl vypočten průměr odchylek pH všech sledovaných hodnot pro pět reprezentativních experimentů mikrokolon a k nim příslušných modelů (počet hodnot byl větší než 30). Hodnota průměrné odchylky se pohybovala v řádech setin pH (konkrétní hodnota je 0,0882), což je na hranici přesnosti měřicího přístroje a pravděpodobně za hranici přesnosti přípravy experimentů.

### 4.3 Shrnutí a další postup

V rámci kapitoly 4 byly vysloveny a testovány dvě hypotézy. S pomocí první z nich se odchylky mezi výsledky experimentů a modelů popsaných v předchozích částech práce uspokojivě vysvětlit nepodařilo. Pro přijatelnou shodu bylo potřeba zvýšit kinetický parametr pro rychlost rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  o dva řády, pro což nebylo nalezeno žádné teoretické opodstatnění. Nalezený parametr  $k_{\text{CO}_2}$  tedy neodpovídal požadavkům shody ve všech provedených experimentech. Vliv  $\text{CO}_2(\text{g})$  na výsledek experimentu je nezanedbatelný a společně s rychlostí rozpouštění kalcitu i určující, nedostatky předchozích modelů jeho zvýšeným vlivem ale vysvětlit nelze.

Naproti tomu pokus o zahrnutí druhé hypotézy do modelu vedl k výraznému přiblížení naměřených a vypočtených hodnot ve všech situacích včetně hraničních. Hypotéza je také založena na vědeckém základu a popsána ve světových publikacích, i když zatím není oficiálně potvrzena. V práci byl popisován pouze její zjednodušený model. Přes dobré výsledky tedy nemůžeme prohlásit ani tuto hypotézu za zcela potvrzenou.

Cílem práce bylo ale hlavně představit postup vývoje modelu a na konkrétním příkladu netriviálního systému ukázat jeho přínosy. Tento cíl byl splněn, neboť výsledkem práce je nejen popis přístupu k modelování, ale zároveň také vytvoření funkčního modelu kolonového experimentu s karbonátovým systémem. Navíc byla představena perspektiva modelu napomoci při studiu jevů, které ovlivňují velké množství důležitých procesů v přírodě. Ve spojení s lepší analýzou výstupních roztoků a s přesnějším provedením experimentů by tento nástroj společně s popsaným postupem mohl pomoci k vytvoření nového modelu nekongruentního rozpouštění karbonátových hornin.

Snahou autora práce bylo vytvoření obecně použitelného modelu v tom smyslu, že není potřeba použít námi vytvořený software. S použitím skriptů popsaných v této práci může popisovaný model spustit i upravovat libovolný uživatel komerčního softwaru GWB. Stejně tak může podle popisu skriptů každý vytvořit obdobný model v běžně používaném a obecně dostupném programu PhreeqC nebo libovolným jiným programem pro výpočet transportně reakčních procesů.

## 5 Zrychlení

Pro využití modelování v praxi (zejména sanační) je často podstatnější rychlost výpočtu modelu a určení směru vývoje celého systému než podrobné studování jednotlivých jevů. Protože možností zrychlování výpočtu geochemických procesů je velké množství, budou probrány pouze ty z nich, které mají přímou souvislost s prezentovanou prací. Společnou vlastností popsaných metod je možnost jejich využití pouze v případě, že je simulovaný systém podrobně znám a popsán. Teprve poté co je vytvořen kvalitní funkční model studovaného systému založený v rámci určitých omezení na jeho skutečném chování, je možné navázat dalším krokem, kterým je zrychlování výpočtu modelu. V této kapitole bude na připraveném modelu pilotního experimentu představeno několik variant zrychlení výpočtu modelu.

### 5.1 Redukce termodynamické databáze

Jednou z metod vedoucích ke zrychlení výpočtu, ke které je možné přistoupit výhradně při dobré znalosti chování celého systému, je zjednodušení termodynamické databáze. Podstatnou nevýhodou tohoto přístupu jsou vysoké nároky na znalost simulovaného systému a absence možnosti redukovanou databází znovu rozšířit. Jakékoli doplňování termodynamické databáze proto v této práci provedeno nebylo. Při veškerých úpravách bylo vycházeno z běžně používané databáze *thermo.dat* a výsledky simulací vzniklé výpočtem za použití redukováných databází byly porovnány s výpočty provedenými s použitím databáze kompletní.

Úprava databáze v zjednodušeném karbonátovém systému vede přes redukci specií a minerálů. Základním smyslem redukce databáze je snížení počtu počítaných rovnic, což vede ke snížení doby výpočtu reakční složky. Na základě prací (Zeman, 2012) byly pro karbonátový systém navrženy dvě redukované databáze. Obě mají stejnou množinu složek a liší se pouze na množině specií.

Prvním krokem společným pro redukci dvou testovacích databází bylo stanovení množiny složek. Kromě vody a  $H^+$  byly zachovány složky přítomné při rozpouštění kalcitu, tedy  $Ca^{2+}$  a  $HCO_3^-$ . Dále bylo potřeba přidat  $O_2(aq)$ , bez kterého by výpočet rozpouštění kalcitu v programu React neproběhl.

Dalším krokem byla redukce specií. V případě první redukované databáze s označením *ThKP* (*thermo\_kalcit\_plus.dat*) byly ponechány všechny specie obsažené v databázi *Th*, které jsou složeny pouze z redukované množiny složek. Obdobně bylo postupováno i v případě jednotlivých minerálů (tab. 5-1). Z původní databáze byly tedy vyloučeny pouze specie, které by neměly výpočet rozpouštění kalcitu nijak ovlivnit.

Druhá redukována databáze *ThK* (*thermo\_kalcit.dat*) vznikla další redukcí databáze *ThKP*. Byly ponechány pouze specie uvedené v teoretickém popisu karbonátového systému, který je popsán rovnicemi v kapitole 1.3. Byly vypuštěny specie  $CaHCO_3^+$ ,  $CaCO_3$  a  $CaOH^+$  a z minerálů zbyl pouze kalcit (calcite). Výpočet programu React tím byl přiblížen základní teoretické představě o probíhajících procesech v rámci karbonátového systému. Zároveň ale byly z výpočtů vynechány některé meziprodukty, které při rozpouštění kalcitu prokazatelně vznikají (Pitter, 1990), čímž byla úloha změněna. Bylo tedy očekáváno, že výsledky výpočtu programu React s databází *ThK* a *Th* se budou navzájem lišit.

tab. 5-1 Seznam složek, specií a minerálů v redukované termodynamické databázi *ThKP* (*thermo\_kalcit\_plus.dat*).

	Označení	počet
složky	$Ca^{2+}$ , $H_2O$ , $H^+$ , $HCO_3^-$ , $O_2(aq)$	5
další specie	$CO_2(aq)$ , $CO_3^{2-}$ , $CaHCO_3^+$ , $CaCO_3$ , $OH^-$ , $CaOH^+$	6
minerály	Aragonite, $Ca(OH)_2(c)$ , Calcite, Lime, Monohydrocalcite, Portlandite	6

#### 5.1.1 Vliv redukce na přesnost a rychlost výpočtu programu React

Pro posouzení časové úspory byly provedeny testovací výpočty s jednou úplnou (*Th*) a dvěma redukovánými databázemi (*ThK*, *ThKP*). Pro testování rychlosti výpočtu programu React byl použit skript, který obsahoval pouze

výpočet rovnováhy konkrétní varianty systému, kde se v čisté vodě v kontaktu s atmosférickým CO<sub>2</sub>(g) rozpustilo 0,05 g kalcitu. Tři testované varianty výpočtu se od sebe lišily pouze použitou termodynamickou databází.

Pomocí programu *StopGwBatch.exe* byla analyzována průměrná doba výpočtu těchto typů modelů. Výpočet rovnováhy byl pro větší přesnost spuštěn vícekrát. Aby byly potlačeny chyby vzniklé nestabilní odezvou počítačového systému, bylo provedeno opakované spuštění skriptu a stanovena průměrná doba výpočtu, nejkratší doba výpočtu a průměrná odchylka od aritmetického průměru.

Výsledky výpočtu programu React pro jednotlivé databáze jsou téměř shodné. Hodnoty pH pro všechny tři typy odpovídají až do řádu tisícín pH, přičemž výpočty s *ThKP* a *Th* jsou naprosto totožné. Rozdíl mezi vypočtenými hodnotami v koncentracích jednotlivých specií byl menší než 1%. Krácení databáze mělo výrazný vliv na dobu výpočtu (tab. 5-2). Zrychlení oproti databázi *Th* bylo 28% v případě kratší databáze *ThKP* a o 32% v případě nejkratší databáze *ThK*. Což je významné obzvláště pro variantu databáze *ThKP*, jejíž výpočet je totožný s výpočtem pomocí databáze nekrácené.

Obdobný test byl proveden pro kinetický výpočet podle běžné rovnice a pro tentýž kinetický výpočet se zahrnutím hypotézy 2. Závěry z těchto kinetických testů kvalitativně odpovídaly testům rovnovážným. Přesnost výpočtu s databázemi *ThKP* a *Th* byla totožná a odchylka od výpočtů s databází *ThK* se pohybovala v řádech desetin procenta (u pH v řádu tisícín). Doba výpočtu se prodloužila, proto byl výpočet prováděn v cyklu o sto krocích. Zrychlení výpočtu v případě krácených databází bylo výrazně nižší, než u rovnovážných reakcí. Pro jednoduchou kinetiku jsou data uvedena v tabulce tab. 5-2 pro sto kroků cyklu. Tabulka obsahuje také hodnoty pro výpočet modelu zahrnujícího kinetiku podle hypotézy 2. Zde došlo k dalšímu výraznému prodloužení výpočetního času. Zrychlení výpočtů vlivem použití zkrácené databáze pro kinetiku hypotézy 2 odpovídá řádově zrychlení výpočtů pro jednoduchou kinetiku.

tab. 5-2 Doby trvání výpočtu rovnovážného a kinetického rozpouštění kalcitu programem React v cyklu o stu a tisíci krocích. Databáze s označením „nr“ odpovídaly výpočtu kinetiky se zahrnutím hypotézy 2.

Použitý typ databáze	Typ výpočtu	Kroků cyklu	Průměrná doba výpočtu [s]	Minimální doba výpočtu [s]	Průměrná odchylka [s]
<i>ThK</i>	rovnováha	1000	7,73	7,49	0,195
<i>Th</i>	rovnováha	1000	11,45	11,13	0,215
<i>ThKP</i>	rovnováha	1000	8,18	7,84	0,285
<i>ThK</i>	kinetika	100	5,04	4,91	0,11
<i>Th</i>	kinetika	100	5,91	5,66	0,23
<i>ThKP</i>	kinetika	100	5,33	5,06	0,22
<i>ThK + nr</i>	kinetika	100	42,76	36,03	4,93
<i>Th + nr</i>	kinetika	100	49,65	37,42	5,72
<i>ThKP + nr</i>	kinetika	100	42,92	37,01	2,88

Největší poměrná časová úspora byla zaznamenána v případě simulace rovnovážných jevů. Při zahrnutí kinetických jevů se celková doba výpočtu prodloužila a časová úspora vzniklá redukcí databáze poklesla. Ještě markantněji se tato situace projevila v případě rozšířeného výpočtu kinetiky podle hypotézy 2. Úprava výpočtu kinetiky měla za následek další výrazné prodloužení výpočtu a pokles poměrné časové úspory na jeden výpočet.

### 5.1.2 Vliv redukce na rychlost a přesnost výpočtu programu X1t

Pro porovnání rychlosti výpočtu programu X1t byl zvolen model pilotního experimentu m1\_P1. Pro snížení časové náročnosti byla počítána pouze simulace prvních 100 minut experimentu. Výpočet s kompletní databází *Th* a s databází *ThKP* byl opět totožný. Průměrné časy výpočtu se lišily pouze minimálně. Použití databáze *ThK* vedlo k malému zrychlení výpočtu v řádech desetin procenta. Výsledky všech výpočtů s různými databázemi byly srovnatelné obdobně jako v předchozí kapitole. Stejně porovnání bylo provedeno následně se zahrnutím

upraveného kinetického zákona podle hypotézy 2. Výpočet s hypotézou 2 trval několikanásobně déle než bez ní, a opět platilo, že výpočet s maximálně redukovanou databází byl rychlejší a srovnatelně přesný.

Pro porovnání byly zařazeny ještě doby výpočtů dalších modelů tentokrát bez vlivu použité databáze (tab. 5-3). Doba trvání odpovídá výpočtu simulace celého experimentu na 1200 minut. V případě modelu m3\_P1 a m3nr\_P1 jde tedy o 1200 cyklů složených z výpočtů dvou skriptů pro program X1t a jednoho skriptu pro program React. V případě jednoduchého modelu jde pouze o výpočet 1200 jednodominutových cyklů v rámci jednoho skriptu. Obě varianty byly počítány se zahrnutím kinetiky podle hypotézy 2 a s obyčejnou kinetikou.

tab. 5-3 Celkové doby výpočtu několika typů modelu pilotního experimentu. Typ modelu označuje, zda byla simulace počítána s použitím programu X1t nebo pomocí kombinace skriptů. Označení kinetiky odpovídá zahrnutí jednoduché kinetiky nebo kinetiky rozšířené o hypotézu 2.

Typ modelu	Počítaná kinetika	Označení modelu	Doba výpočtu [s]
Kombinovaný	hypotéza 2	m3nr_P1	4032
Kombinovaný	jednoduchá	m3_P1	3792
X1t	hypotéza 2	m1nr_P1	1731
X1t	jednoduchá	m1_P1	200

Nejrychlejší byl výpočet modelu m1\_P1 s obyčejnou kinetikou bez zahrnutí kinetiky podle hypotézy 2. V případě, že byla do výpočtu zahrnuta i hypotéza 2, výpočet se prodloužil více než osminásobně. Další výrazné prodloužení výpočtu bylo zapříčiněno použitím kompletního modelu pilotního experimentu (m3nr\_P1). Rozdíl mezi zahrnutím hypotézy 2 u kompletního modelu už ale výrazný nebyl. Všechny naměřené časy jsou pouze orientační, neboť doba výpočtu jednotlivých modelů se mění i v závislosti na konkrétních hodnotách kinetických parametrů. Přesto je ale z těchto orientačních hodnot patrné, čím je doba výpočtu ovlivněna nejvíce. Z porovnání vycházejí další podkapitoly, v jejichž rámci bude předvedeno zrychlení výpočtu redukcí časově nejnáročnějších fází výpočtu.

## 5.2 Zjednodušení modelu pilotního experimentu

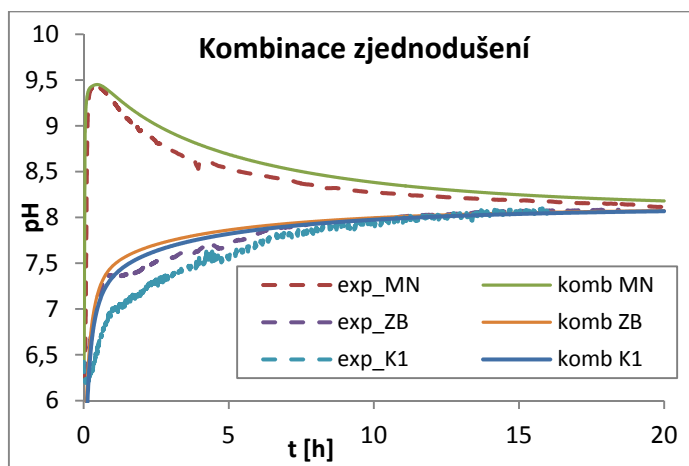
Z předcházejících analýz dob výpočtu jednotlivých modelů vyplývá, že jejich časově nejnáročnější fází je simulace přepadu a zahrnutí hypotézy 2. Efektivnější simulací těchto fází výpočtu by tedy bylo možné dobu výpočtu významně zkrátit.

Předlohou pro přípravu zjednodušeného modelu bylo porovnání výsledků jednotlivých modelů experimentu exp\_RCbK. Jednalo se o kolonový experiment bez zahrnutí kolony samotné, který principiálně odpovídá samotnému přepadu. Pro zjednodušení simulace přepadu byly využity parametry příslušné části modelu m1\_RCbK z kapitoly 3.2.2. Celý výpočet situace v zásobním barelu byl nahrazen jedním elementem, který odpovídá výpočtu programu React. Příslušný parametr  $k_{CO_2}^{ZB}$  byl  $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  a k rozpouštění docházelo v celém barelu. Nastavená reakční plocha odpovídala změřené hodnotě plochy hladiny zásobního barelu.

Druhé zjednodušení vycházelo z předpokladu, že kolona je v rámci pilotního experimentu naplněna dostatečným množstvím vápence, aby byl systém v koloně neustále v blízkosti rovnováhy nasycení vody vůči kalcitu za nepřístupu  $CO_2(g)$ . Poměr Q/K bude tedy téměř neustále větší než nula, což podle hypotézy 2 znamená výpočet s pomocí parametru  $k_{calc}^{R2}$  tedy  $k_{calc} = 6,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Rychlost výpočtu se tímto zjednodušením několikanásobně zrychlí.

Výhodou zjednodušení modelu je možnost použití pouze jednoho výpočtu v programu X1t bez kombinace několika navazujících skriptů a jejich řízení externím programem. Podstatným nedostatkem může být fakt, že pro nalezení odpovídajících hodnot nových kinetických parametrů je potřeba použít úplný model pilotního experimentu. Zavedením obou zjednodušení dojde k omezení intervalu, na kterém je model věrohodný. Použití obou zjednodušení je tedy nutné zahrnout do analýz výsledků výpočtu a je potřeba testovat, zda nejsou původcem chyby výpočtu a zda nepatřičným způsobem neovlivňují vlastnosti modelu a jeho vypovídací hodnotu.

Výsledek výpočtu se zahrnutým zjednodušením je zobrazen na následujícím obrázku (obr. 5-1). Graf vystihuje situaci, kdy je nekongruentní rozpouštění nahrazeno parametrem  $k_{calc}^{R2}$  a systém přepadu jedním elementem s upravenou hodnotou parametru  $k_{CO_2}^{ZB}$ . Z grafu je zřejmé, že využitím zjednodušení dochází k menším nepřesnostem ve výpočtu, zrychlení ale může být podle tab. 5-3 až dvacetinásobné. Zjednodušený model je pak možné využít například k testovacím výpočtům a úplný model používat pouze k výpočtům finálním.



obr. 5-1 Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty a plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených podle modelu z-m1\_P1.

### 5.3 Závěr kapitoly

V rámci kapitoly bylo navrženo několik postupů pro zrychlení výpočtu transportně-reakčních procesů. Výběr zrychlovacích postupů byl vázán na znalost studovaného systému, nejde tedy o výčet všech možností zrychlování výpočtu.

Nejprve byla testována metoda zrychlování výpočtu pomocí redukce termodynamické databáze. V rámci kapitoly byl popsán návod základní redukce databáze pro libovolný geochemický systém. Postup byl následně použit při přípravě dvou krácených databází karbonátového systému. Databáze se lišily mírou zjednodušení a byly testovány na několika typech úloh. Pro všechny úlohy vykazovaly výpočty s jednotlivými použitými databázemi velkou míru shody. Výpočty pomocí databáze *ThKP* se naprosto shodovaly s výpočty s databází nekrácenou. Rychlost výpočtů s jednotlivými databázemi se lišila podle typu úloh. Pro jednoduché úlohy výpočtu rovnováhy bez transportu odpovídalo zrychlení řádově desítkám procent výpočetního času, přičemž výpočty s redukovanejší databází *ThK* byly rychlejší. Pro ostatní typy úloh už nebylo zrychlení tak výrazné. Pro kinetické a transportní úlohy se pohybovalo pouze v řádech jednotek procent původního času výpočtu. Navrhovaná metoda zrychlení výpočtů pomocí redukce termodynamické databáze je tedy efektivní převážně pro simulace rovnovážných procesů.

V rámci kapitoly bylo také provedeno měření rychlosti výpočtu jednotlivých úloh. Na základě výsledků srovnání byly navrženy dva postupy zjednodušení modelu pilotního experimentu. Celkový čas výpočtu původního modelu byl pomocí popsaných zjednodušení zkrácen na pětinu, přičemž vypočtené hodnoty byly v mnoha ohledech srovnatelné s výpočty neredukovaného modelu a s naměřenými daty. Zjednodušený model sice nevykazoval obdobné schopnosti jako model kompletní, jako pomocný nástroj pro práci s hlavním modelem může být ale velmi platný. Na příkladu konkrétního modelu byl předveden postup zjednodušování pilotního experimentu.

## 6 Závěry

Závěry práce je možné rozdělit do čtyř skupin. V první a druhé kapitole byla popsána problematika modelování transportně reakčních procesů a navržen koncept vývoje modelu laboratorních experimentů založený na vzájemné provázanosti práce experimentátora a modeláře. Ve třetí kapitole byl na konkrétních příkladech popsán vývoj modelů laboratorních experimentů, založený na konceptu navrženém v první kapitole. Hlavním výsledkem třetí části bylo vytvoření funkčního kinetického modelu karbonátového systému. Ve čtvrté kapitole bylo popsáno využití vytvořeného modelu při studiu procesů probíhajících při laboratorních experimentech. Testovány byly dvě hypotézy, které měly potenciál vysvětlit rozdíly v chování laboratorních experimentů a modelů. Testováním hypotéz byla ověřena vhodnost využití vytvořeného modelu pro studium pokročilých dějů. V páté kapitole byly s použitím vytvořeného modelu navrženy a otestovány některé přístupy vedoucí ke zrychlování výpočtu modelu. Výsledky jednotlivých částí jsou dále rozebrány podrobněji.

### 6.1 Návrh konceptu vývoje modelu

Pro studium přírodních systémů je často vhodné využívat matematických modelů. Jejich zahrnutí do běžné experimentátorské práce může přinést velké výhody při cestě za pochopením studovaných systémů a při jejich následném využití v praxi. Zvýšená náročnost práce experimentátora spojená s tvorbou kvalitních modelů může být vykoupena získáním nástroje, který otevírá nové cesty výzkumu a odhaluje nové možnosti.

V první části práce byl navržen koncept vývoje modelu, jehož hlavní myšlenkou byla vzájemná provázanost mezi laboratorními měřeními a vytvářeným modelem. Už samotná tvorba modelu napomáhala experimentátorské práci, kdy byly s využitím modelů v jednotlivých fázích vývoje navrhovány další dílčí experimenty. S pomocí nových experimentů pak bylo možné opět zkvalitňovat vytvářený model.

Základem navrhovaného konceptu vytváření modelu konkrétního geochemického systému byla analýza jednotlivých probíhajících dějů a jejich vlivu na výsledek experimentu. Dalším krokem byla tvorba samostatných modelů těchto jevů a jejich experimentální ověření. Průběžným výsledkem byl neustále se rozšiřující soubor experimentů, které s využitím příslušných modelů umožňovaly co nejpřesnější analýzu studovaných procesů. Pomocí modelů byly navrhovány experimenty takovým způsobem, aby bylo možné co nejlépe popsat chování jednotlivých procesů účastnících se experimentů v rámci studovaného systému. Výsledky experimentů měly zase vliv na zpřesnění simulací příslušných jevů. Tímto postupem byla rozšiřována oblast fungování modelu.

Nedílnou součástí hotového modelu je popis simulovaných jevů a definování oblasti, na které je model schopen simulované jevy popsat. Správné definování oblasti funkčnosti modelu má dva hlavní významy. Základním významem je vymezení podmínek, za kterých je model funkční. Druhým významem je využití znalostí systému pro zrychlení jeho výpočtu.

Problémem provázejícím modelování transportně reakčních procesů je velká časová náročnost výpočtů. Komplexní model zahrnující co nejlepší popis mnoha probíhajících jevů je vhodný pro studium samotných procesů, ale jeho výpočetní čas může být pro použití v praxi nevhodný. Kombinací podrobných znalostí simulovaného systému a definované oblasti jeho funkčnosti je možné navrhnout zjednodušení modelu, která mohou vést k výraznému zrychlení výpočtu s minimálními ztrátami v oblasti získaných dat. Jinými slovy, teprve ve chvíli, kdy je podrobně znám studovaný systém a je vytvořen jeho kompletní model, je možná tvorba jeho zjednodušených simulací. Až v tomto stavu lze spolehlivě určit, které jevy v jakých podmínkách je možné zanedbat.

### 6.2 Vývoj modelu

Pro vývoj modelu kolonového experimentu s karbonátovým systémem byl využit výše popsaný koncept provázanosti mezi experimentálními a modelovacími pracemi. Vývoj byl rozdělen do dvou fází, z nichž první se zabývala modelování transportu, a v druhé byly přidány simulace reakčních procesů.

V první fázi vývoje byl vytvořen model, který podrobně popisuje všechny důležité děje ovlivňující transport. Do modelu byla zahrnuta struktura experimentu a popsány vlivy různých nastavení experimentu na výsledek výpočtu. Struktura experimentů byla implementována do dvou typů modelů, které byly vzájemně porovnávány. Prvním způsobem implementace bylo přímé zahrnutí matematických rovnic přidávaných jevů do kódu programu Transport, který je vyvíjen v rámci Technické univerzity v Liberci. Druhým způsobem bylo vytvoření skriptů v jazyku tcl, které řídí výpočet programů z běžně využívaného komerčního geochemického softwaru The Geochemist's Workbench. Výhodou takto připravených skriptů je jednoduchá přenositelnost mezi uživateli.

Jednotlivé modelovací přístupy byly úspěšně testovány řadou laboratorních experimentů. V první fázi bylo provedeno několik stopovacích zkoušek a byla navržena struktura pilotního experimentu. V rámci laboratorního testování bylo navrženo několik unikátních pomůcek rozšiřujících možnosti sledování vývoje systému. Simulace vytvořených pomůcek byla zahrnuta i do jednotlivých modelů. Výsledkem první fáze vývoje byl model, s jehož pomocí je možné rozlišit projevy nejdůležitějších procesů ovlivňujících transport. Tento základní model je nezbytný pro správné rozlišení dalších jevů ovlivňujících výsledky experimentů.

V druhé fázi vývoje modelu byl analyzován vliv jednotlivých reakčních procesů, které mohou probíhat v rámci kolonového experimentu. Zmíněné jevy byly nejprve simulovány samostatně. Na základě výsledků těchto simulací byly následně připraveny experimenty, s jejichž pomocí byla testována schopnost připravených modelů správně simulovat jednotlivé procesy. Odděleně byla měřena například rychlost rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  v různých fázích experimentu nebo rychlost rozpouštění vápence v samotné koloně se stabilní okrajovou podmínkou. Důležitou částí pro ověření kinetických parametrů vápence byla soustava experimentů s malými kolonami, pro které bylo stanoveno dostatečně malé množství horniny pro studium chování za hraničních podmínek. Parametry zjištěné z těchto testovacích experimentů byly použity pro model pilotního experimentu.

Nejdůležitější částí bylo vytvoření finální verze modelu, ve kterém došlo ke spojení jednotlivých jevů testovaných pomocí ověřovacích experimentů. V modelu bylo mimo jiné zahrnuto kinetické rozpouštění atmosférického  $\text{CO}_2(\text{g})$  v příslušných fázích kolony, kinetické rozpouštění kalcitu ve vnitřní části kolony, neustálý oběh reprezentovaný okrajovou podmínkou závislou na složení výstupního roztoku, a v neposlední řadě systém dvojího proudění, který dobře vystihuje realitu provedeného experimentu.

Hlavním výsledkem této části práce není pouze model pilotního experimentu, přestože jde o ojedinělé porovnání výsledků modelu a laboratorních experimentů s otevřeným karbonátovým systémem. Výsledkem je celá sada experimentů a k nim příslušných modelů. Takto připravená struktura je pro studování systému mnohem významnější než pouhý součet přínosů jejích jednotlivých částí.

V práci bylo provedeno porovnání výsledků pilotního experimentu s modelem. Na základě pomocných experimentů byly odhadnuty parametry pro kinetiku rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  a kalcitu. S použitím zjištěných parametrů bylo s využitím finálního modelu umožněno spolehlivě popsat směr i rychlost vývoje systému. Pouze výsledky vývoje systému se od naměřených dat v některých fázích výpočtu lišily, což bylo pravděpodobně způsobeno vynecháním některých podstatných ale netriviálních jevů v modelu. Výsledky testování zahrnutí vybraných jevů, a tím pádem i smysl využití struktury experimentů a modelů, je popisován v další části.

### **6.3 Využití vytvořené struktury modelů**

Výsledkem předchozí práce byla sada modelů a experimentů, jejíž nejdůležitější částí je model pilotního experimentu. Z porovnání výsledků výpočtu modelu je patrná určitá neshoda mezi naměřenými a simulovanými daty. Pro odstranění nedostatků modelu byly vyřčeny dvě hypotézy založené na známých jevech. Jejich postupnou implementací do sady modelů a následným porovnáváním s naměřenými daty byl studován jejich potenciální vliv na průběh výpočtu a na výsledky výpočtů modelu.



Proces postupného začleňování jednotlivých hypotéz do modelu měl sloužit jako názorný příklad práce s vytvořeným modelem. Snahou bylo nejen vytvoření modelu, který lépe odpovídá skutečným procesům, ale také popsání způsobu využití modelu pro studium probíhajících procesů.

### 6.3.1 Hypotéza 1

Cílem ověřování první hypotézy bylo dokázat, že odchylky výstupů modelu a experimentu jsou způsobeny zvýšeným vlivem rozpouštění atmosférického  $\text{CO}_2(\text{g})$ . S využitím připravených modelů a programu UCODE bylo nalezeno a testováno několik sad upravených parametrů a výsledky výpočtu byly porovnávány s výstupy jednotlivých experimentů. Přesto, že výpočty modelů s určitými kombinacemi kinetických parametrů odpovídaly jednotlivým experimentům, kompletnímu systému experimentů neodpovídaly výpočty s žádnou sadou parametrů. Výsledkem snahy ověřit hypotézu 1 bylo její vyvrácení, neboť neexistuje kombinace kinetických parametrů taková, která by odpovídala současně všem provedeným experimentům.

Vyvrácení hypotézy 1 nesnižuje vliv rozpouštění atmosférického  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Rychlost rozpouštění atmosférického  $\text{CO}_2(\text{g})$  je pro vývoj systému stále jedním z určujících parametrů. Zamítnutí hypotézy 1 znamenalo, že pouhou úpravou kinetických parametrů bez změny kinetických rovnic, není možné rozdíly mezi naměřenými a vypočtenými daty věrohodně vysvětlit.

### 6.3.2 Hypotéza 2

Hypotéza 2 byla založena na jevu zvaném nekongruentní rozpouštění vápence. Tento jev je popsán v literatuře a pozorovaný v reálných přírodních systémech. Jeho přesný princip však zatím dokázán nebyl a chybí i model jednoznačně popisující tento jev. V práci byl popsán návrh základního postupu implementace vlivu tohoto jevu na výsledek experimentu. Snahou nebylo vytvořit chybějící model daného jevu, ale pouze otestovat, jaký vliv bude mít zahrnutí projevů nekongruentního rozpouštění na jednotlivé modely. Výsledkem bylo porovnání výstupů modelů s příslušnými experimenty.

V rámci hypotézy 2 byly navrženy úpravy základní rovnice pro výpočet rychlosti rozpouštění vápence. Úpravy odpovídaly jedné z teoretických variant popisu zmíněného jevu. Úprava rovnice byla provedena nejjednodušším možným způsobem tak, aby nebylo nutné přidávat více dodatečných parametrů, které by snižovaly validitu modelu. Pomocí kombinace modelů a základních experimentů byly určeny nové parametry kinetiky rozpouštění kalcitu, které byly následně testovány pomocí sady ostatních modelů a porovnávány s měřeními.

Pomocí zahrnutí hypotézy 2 byla získána sada modelů schopných simulovat daný systém s přesností odpovídající teoretické přesnosti měření a provedení experimentů. Všechny parametry modelu, s výjimkou dvou parametrů testované hypotézy, odpovídaly parametrům přímo změřeným nebo jednoznačně odvozeným ze základních experimentů. V modelu není vědomě zahrnuto žádné zjednodušení, které by mohlo mít teoretický vliv na výsledek. I přes velmi dobrou shodu mezi studovaným systémem a modelem ale není možné hypotézu 2 potvrdit, neboť byl simulován pouze její možný vliv a nikoli probíhající procesy samotné.

Vzhledem k výše popsaným skutečnostem můžeme tvrdit, že struktura provedených experimentů a jejich modelů je velmi dobrým nástrojem pro studium jevů, které probíhají v rámci karbonátového systému. Popsaná struktura může být také dobrým výchozím bodem při studiu projevů nekongruentního rozpouštění či při vývoji samotného modelu tohoto složitějšího procesu, který má v určitých podmínkách rozhodující vliv na rozpouštění i srážení vápencových minerálů.

## 6.4 Zrychlování výpočtu

Výhodou modelu popisujícího velké množství jevů je možnost jeho využití při studiu daného systému. Naopak nevýhodou je velká časová náročnost prováděných výpočtů, která prakticky znemožňuje rozšiřování modelu za hranice laboratorních experimentů. Část práce byla proto věnována zrychlování výpočtů. Metod zrychlování výpočtu existuje dlouhá řada a stále přibývají další. Proto byly v práci popsány pouze metody zrychlování výpočtu, které přímo souvisí se znalostí studovaného systému a nemohou být proto využity obecně. Je možné je však

kombinovat se všemi ostatními metodami zrychlování jako je například paralelizace výpočtu či snižování počtu výpočtů reakcí v závislosti na jejich významu v konkrétních oblastech modelu.

V práci byly testovány různé typy modelů popsané v předchozích kapitolách a analyzovány jejich dopady na časovou náročnost výpočtu. Byly popsány dva typy zrychlení výpočtu založené na znalosti simulovaného systému.

#### 6.4.1 Redukce termodynamické databáze

Metoda redukce databáze je použitelná pouze v případě, kdy je možné přesně určit, které reakce jsou v systému podstatné a které podružné. Jestliže je v tomto případě postupováno bez potřebných zkušeností, může to mít negativní vliv na výsledek a případně znehodnotit výsledky použitého modelu.

V rámci práce byl popsán postup tvorby dvou redukovaných termodynamických databází a porovnán vliv jejich použití na rychlost a přesnost výpočtu. Při tvorbě první databáze byly ponechány všechny specie, které mají vliv na vývoj karbonátového systému. V případě tvorby druhé databáze došlo k ještě rozsáhlejší redukci, kdy byly ponechány pouze specie odpovídající základnímu modelu karbonátového systému. Základem pro porovnání byla obecně využívaná termodynamická databáze *thermo.dat*, která je využívána mimo jiné programy z balíku GWB.

Testy byly provedeny pro několik variant modelů karbonátových systémů. Jednalo se o čtyři varianty rovnovážného nebo kinetického systému s transportem nebo bez transportu. Z hlediska přesnosti byly všechny výpočty s úplnou databází a s databází částečně redukovanou naprosto totožné. Výsledky s redukovanou databází se lišily maximálně v řádu desetin procenta.

Z hlediska časové náročnosti došlo k významné redukci výpočetního času pouze u rovnovážných výpočtů, kde se časová úspora pohybovala okolo třetiny výpočetního času. V případě kinetických výpočtů byla časová náročnost snížena pouze v řádech jednotek procent. Využití tohoto postupu zrychlování výpočtu tedy vždy vede ke zkrácení výpočetního času, míra zrychlení je ale závislá na typu modelu.

#### 6.4.2 Zpětné zjednodušení modelu

Analýza časové náročnosti výpočtu vedla také k určení procesů, které nejvíce zvyšují výpočetní časovou náročnost. Z provedené analýzy vyplynulo, že výpočet nejvíce prodlužuje zahrnutí přepadu pomocí systému popisujícího dvojí rychlost průtoku. Dalším prvkem výrazně prodlužujícím výpočet pak bylo zahrnutí hypotézy 2 do modelu. V závěrečné části práce byly navrženy způsoby, kterými je možné nahradit časově náročné jevy.

Systém přepadu v pilotním experimentu byl nahrazen úpravou kinetického parametru rychlosti rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  v konkrétní části experimentu. Model v tomto případě počítá s nereálnou hodnotou parametru, který ale dobře simuluje chování dané části experimentu. Nalezení zmíněného parametru bylo provedeno pomocí kombinace speciálního typu experimentu a několika typů modelu.

Nahrazení zahrnutí hypotézy 2 v pilotním experimentu bylo provedeno pomocí úpravy kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu. Tento parametr vychází přímo z hypotézy 2. Nejde tedy o nový parametr, ale pouze o hodnotu spodní hranice, na které se příslušný parametr pohybuje v systému blízském nasycení vůči kalcitu. V jednotlivých elementech kolony je stav blízký nasycení ve všech elementech kolony obsahujících kalcit. Pro tento konkrétní model je tedy zjednodušení akceptovatelné, a významným způsobem neznehodnocuje výpočet modelu, neboť vychází přímo z hypotézy 2.

Provedení popsaných úprav modelu je závislé na znalosti systému. Popisovaný postup, kdy je nejdříve vytvářen podrobný složitý model, musí být v tomto případě dodržen. Například nahrazení systému přepadu u pilotního experimentu upraveným kinetickým parametrem bylo možné provést pouze v případě, kdy bylo možné s pomocí kompletního modelu určit, jaká má být hodnota zmíněného parametru pro konkrétní experiment. Obdobně nahrazení zahrnutí hypotézy 2 upraveným kinetickým parametrem rozpouštění kalcitu v pilotním experimentu bylo možné provést pouze v případě, kdy byla dobře popsána situace uvnitř kolony. Toto druhé zjednodušení ale například nelze provést pro žádný z dílčích experimentů. Například v případě mikrokolon bylo množství vápence v koloně tak malé, že předpoklad nasycenosti roztoku v kolonách vůči kalcitu nemusel být vždy splněn.

Zrychlení bylo v případě popisovaných úprav docíleno pozměněním dvou kinetických parametrů. Model je tedy možné využívat v zjednodušené verzi, ale pouze v mezích určených podmínkami. Upravené parametry je potřeba průběžně ověřovat pomocí kompletního modelu. Pomocí popisovaných úprav bylo docíleno několikanásobného zrychlení výpočtu modelu pilotního experimentu, přičemž přesnost výpočtu byla snížena pouze v malé míře.

## 6.5 Vyhodnocení naplnění cílů práce

Jednotlivé cíle práce a potenciální přínosy jsou shrnuty do několika bodů odpovídajících stanovení cílů v poslední části úvodní kapitoly.

- ad 1) Byla popsána obecná struktura výstavby modelu, která je založena na intenzivní spolupráci mezi experimentátorem a modelářem. Popisovaná struktura byla testována na vývoji celé řady modelů reálných kolonových experimentů. S pomocí experimentů byly hledány neznámé parametry pro modely probíhajících jevů a na druhou stranu byly s pomocí jednotlivých modelů navrhovány testovací experimenty vhodné pro ověření správnosti simulace a pro rozšiřování funkční oblasti modelů.
- ad 2) Na konkrétním příkladu byly představeny možné nedostatky modelu způsobené nedostatečnou provázaností mezi modely a experimenty. Bylo demonstrováno chybné využití zjednodušeného modelu při hledání neznámých a těžko experimentálně ověřitelných parametrů. Smyslem zmíněného příkladu bylo představení možných problémů vznikajících přílišným zjednodušením modelů. V průběhu celé práce byl tento problém brán v úvahu a výsledky jednotlivých modelů byly patřičným způsobem komentovány.
- ad 3) Důležitým výsledkem bylo vytvoření funkčního modelu kolonového experimentu s karbonátovým systémem a porovnání výsledků výpočtu modelu a měření. Experimentů se zahrnutím rozpouštění vápence s přístupem atmosférického  $\text{CO}_2(\text{g})$  do systému byla celá řada a představovaly různé varianty dějů. Výsledné modely byly připraveny sice různými způsoby, ale vždy tak, aby co nejlépe odpovídaly struktuře experimentů a nikoli pouze jejich výsledkům. Výsledné varianty modelů byly navíc připraveny pouze s jednou sadou nalezených parametrů a to i v případě simulace hraničních stavů jednotlivých jevů.
- ad 4) Na příkladu testování různých hypotetických jevů probíhajících hlavně v hraničních situacích bylo demonstrováno využití připraveného modelu pro možné další studium dějů probíhajících v rámci karbonátového systému. Obzvláště hypotéza zahrnující dvě různé rychlosti rozpouštění vápence v závislosti na vzdálenosti systému od nasycení vůči kalcitu se ukázala jako vhodná pro další studium vlivu nekongruentního rozpouštění.
- ad 5) V závěru práce byla diskutována časová náročnost prováděných výpočtů a bylo navrženo několik metod vedoucích ke zrychlení výpočtu. Všechny popisované metody zrychlování byly závislé na dobré znalosti studovaných systémů a vycházely z modelů vytvořených v předchozích částech práce. Pomocí metody založené na redukci termodynamické databáze byla představena možnost zrychlování výpočtu rovnovážných procesů. Pomocí zjednodušování funkčních modelů pak bylo docíleno i zrychlení výpočtu kinetických procesů.
- ad 6) V celé práci byla dále dodržována transparentnost jednotlivých parametrů, přičemž využití neznámých parametrů bylo vždy doplněno patřičnými experimenty, které dokládaly jejich věrohodnost.
- ad 7) Všechny experimenty a provedená měření vyžadovaly pouze dostupné nebo relativně lehce připravené vybavení, což společně s jejich popisem umožňuje jejich dobrou opakovatelnost. K práci je navíc přiloženo a popsáno velké množství připravených modelů, takže je možné jednotlivé výpočty jednoduše ověřit.

## 6.6 Další vývoj

Další vývoj by se dal rozdělit do dvou více či méně nezávislých větví, jejichž hlavní náplně se dají stručně popsat jako zpřesňování a zrychlování výpočtu modelu. Pod zpřesňováním modelu je myšleno navázání na současný vývoj ve smyslu dalšího provázání mezi experimenty a modely. Velkým přínosem pro testování vytvořených modelů by mohlo být například provedení dalších testovacích experimentů, díky kterým by bylo možné posunovat hranice fungování modelu, protože práce na zkvalitňování modelu je teoreticky nikdy nekončící proces.

Provedení dalších testovacích experimentů by například mohlo pomoci zpřesnit odhad nalezených kinetických parametrů modelu. Pro lepší ověření funkčnosti modelu by také bylo vhodné připravit nový typ experimentu, v jehož průběhu by byly odebrány vzorky na důkladnější analýzy roztoků v různých částech experimentu. Analýzy složení roztoku byly úmyslně zanedbány právě z důvodů snahy o minimální ovlivnění průběhu jednotlivých experimentů. Dále by příprava nových testovacích experimentů mohla napomoci k dalšímu testování vlivu nekongruentního rozpouštění, potažmo k vytvoření nového typu modelu, který by dokázal tento děj simulovat nejen z hlediska jeho projevů, ale i z hlediska skutečných probíhajících procesů.

V průběhu práce bylo vytvořeno velké množství typů modelů od jednoduchých rovnovážných až po neustále se cyklicky opakující kinetické modely. Připravené modely jednotlivých experimentů jsou proto vhodné pro další testování zrychlovacích metod nebo dokonce pro návrhy nových přístupů sloužících pro zrychlení transportně-reakčních výpočtů. Často diskutovanou možností zrychlování výpočtu jsou například různé varianty využití databáze předpočítaných výsledků reakčních procesů, které by v průběhu výpočtu nahrazovaly volání výpočtu reakční složky. Nezměrné množství možných variant provedení tohoto uvažovaného přístupu vyžaduje kvalitní testování právě s pomocí různých typů modelů.

## Citovaná literatura

- Appelo, C.A.J., a D., Postma, 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd ed.): Leiden, The Netherlands, A.A. Balkema, 649 p.
- Arthur, R. C., D. Savage, H. Sasamoto, M. Shibata, M. Yui 2000. *Compilation of Kinetic Data for Geochemical Calculations*, report of Japan Nuclear Cycle Development Institute, JNC TN8400 2000-005.
- Bear, J., 1961, On the tensor form of dispersion in porous media, *J. Geophys. Res.*, 66(4), 1185 - 1197.
- Bethke, C. M. a Yeakel, S., 2013. *Reaction Modeling Guide for The Geochemist's Workbench*, Release 9.0, software documentation. Aqueous Solutions, LLC Champaign, Illinois.
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D. a White, A.F. eds., 2008. *Kinetics of Water-Rock Interaction*: New York, Springer, 832 p.
- Cheng, H.P. & Yeh, G.T., 1998. Development and demonstrative application of a 3-D numerical model of subsurface flow, heat transfer, and reactive chemical transport: 3DHYDROGEOCHEM. *Journal of contaminant hydrology*, 34(1-2), 47–83.
- Coast, K. H., a B. D. Smith, 1964, Dead-end pore volume and dispersion in porous media, *Soc.Petrol.Eng.J.*, 4,73-84.
- Crawford, D. a kol., 2015. Gnuplot 5.0 - An Interactive Plotting Program. [cit. 2015-06-20] dostupnost z webu: <http://sourceforge.net/projects/gnuplot>.
- Darcy, H., 1856. *Les Publiques de la Ville De Dijon*, Dalmot, Paris.
- Delany, J.M., Puigdomenech, I. a Wolery, T. J., 1986. Precipitation kinetics option for the EQ3/6 geochemical reaction path code. UCRL-53642, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
- Fang, Y., 2003. *Reactive chemical transport under multiphase system.*, Ph.D. Dissertation, Dept. of Civil and Environmental Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA.
- Friedly, J.C. & Rubin, J., 1992. Solute Transport With Multiple Equilibrium-Controlled or Kinetically Controlled Chemical Reactions. *Water Resources Research*, 28(7), PP. 1935-1953.
- Frisia, S., 1999. Calcium Carbonate and the Carbonic Acid System, in *Encyklopedia of Geochemistry* (ed. C. P. Marshall a R. W. Fairbridge). Kluwer Academic Publishers. Great Britain. ISBN 0-412-75500-9. p. 51-56.
- Gibbs, J.W., 1875. On the equilibrium of heterogeneous substances, in *The Collected Works of J. Willard Gibbs*. Volume I: Thermodynamics. New Haven: Yale University Press. Reprinted 1948, p. 56.
- Harlem, T.C.R. a Rumer, R.R., 1962. *The Dinamics of Salt-Water Intrusion in Porous Media*, Report 55, Hadrochemie Lab., MIT, Cambridge, MA.
- Helgeson, H.C., 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions -I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 853-877.
- Hill, M.C. and Tiedeman, C.R., 2007. *Effective groundwater model calibration: With analysis of data, sensitivities, predictions, and uncertainty*: Wiley and Sons, New York, New York, p 455.
- Hokr, M., 2003. *Model of flow and solute transport in dual-porosity media*, disertační práce, FM TUL, Liberec.
- Hunter, K.S., Wang, Y. a Van Cappellan, P., 1998. Kinetic Modeling of Microbially Driven Redox Chemistry of Subsurface Environments: Coupling, Transport, Microbial Metabolism, and Geochemistry. *Journal of Hydrology*, vol. 209: 53–80.
- Köhne, J.M., Köhne, S. a Šimůnek, J., 2009. A Review of Model Applications for Structured Soils: a) Water Flow and Tracer Transport, *J. Contam. Hydrol.* 104 (2009) 4–35.
- Lichtner, P.C., 1985. Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 779 - 800.
- Lichtner, P.C., 1988. The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 52, 143- 165.
- Morse J. W., (1983). The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. In: *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, Reviews in Mineralogy, (ed. R. J. Reeder), vol. 11, pp. 227–264. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Pačes, T., 2011. *Úvod do hydrogeochemie*, 1.vyd. Praha - Liberec: TUL, ISBN 978-80-7372-748-2.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, 99(4259), 310.
- Pitter, P., 1990. *Hydrochemie*. SNTL, Praha, pp.565.
- Plummer, L.N. a MacKenzie, F.T., 1974. Predicting mineral solubility from rate data: application to the dissolution of magnesian calcites. *Am. J. Sci.* 61-83.
- Poeter, E.P. a kol., 2005. UCODE\_2005 and three post-processors computer codes for universal sensitivity analysis, inverse modeling, and uncertainty evaluation. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods Report TM 6-A11*.
- Pollock, D.W., 1989. Documentation of computer programs to compute and display pathlines using results from the U.S. Geological Survey modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model, Open File Report 89-381.
- Prickett, T.A., Naymik, T.G. a Lonquist, C.G., 1981. A "Random-Walk" Solute Transport Model for Selected Groundwater Quality Evaluations. Illinois State Water Survey Bulletin 65, Champaign, IL.

- Robinson, B.A., Viswanathan, H.S. & Valocchi, A.J., 2000. Efficient numeric techniques for modeling multicomponent ground-water transport based upon simultaneous solution of strongly coupled subsets of chemical components. *Advances in Water Resources*, 23(4), 307–324.
- Saaltink, M.W., Carrera, J., & Ayora, C., (2001). On the behavior of approaches to simulate reactive transport. *J. Contaminant Hydrology* 48, 213-35.
- Sjöberg, E.L., 1978. Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures. *Stockholm Contrib. Geol.* 32, 92.
- Steeffel, C.I., MacQuarrie, K.T., 1996. Approaches to modeling reactive transport in porous media. V: Lichtner, P.C., Steefel, C.T., Oelkers, E.H. (Eds.), *Reactive Transport in Porous Media, Reviews in Mineralogy* 34. Mineral. Soc. Am. 83, 83-129.
- Thorsten, D.C., Plummer, L.N., 1977. Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase – example: the magnesian calcites. *Am. J. Sci.* 277, 1203-1223.
- Voss, C.I., 1984. SUTRA, A finite-element simulation model for saturated-unsaturated fluid density-dependent ground-water flow with energy transport or chemically-reactive single-species solute transport, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 84-4369, p. 409.
- Wolery, T.J. 1992. EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (V. 7.0). UCRL-MA-110662 Lawrence Livermore National Laboratory. Livermore, CA.
- Yeh, G.T. & Tripathi, V.S., 1989. A Critical Evaluation of Recent Developments in Hydrogeochemical Transport Models of Reactive Multichemical Components. *Water Resources Research*, 25(1), PP. 93-108.
- Yeh, G.T. a kol., 2009. Numerical modeling of coupled fluid flow and thermal and reactive biogeochemical transport in porous and fractured media. *Computational Geosciences*, 14(1), 149-170.
- Zedek, L., 2014. Modelování transportně-chemických procesů, disertační práce, FM TUL, Liberec.
- Zeman, J., 2012. Mobilita kontaminantů a dalších složek prostředí - Integrace do expertního systému využívajícího transportně-reakční modelování, etapová zpráva projektu TA02021132.
- Zeman, J., 2014. Základy geochemického modelování a jeho využití pro sanační praxi. Nepublikovaný výukový materiál, Technická univerzita v Liberci.
- Zheng, C., 1990. MT3D, A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, Report to the Kerr Environmental Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, Ada, OK, p. 170.
- Zheng, C., & Bennett, G.D., 2002. *Applied Contaminant Transport Modeling*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 621 pp.

## Vlastní literatura a další výsledky studia

### Účast na konferencích s českým nebo anglickým příspěvkem

- **Hydromode**, Mělník, 2010 – Využití programu Transport pro modelování kolonových experimentů – simulace migrace nanoželeza. Sborník abstraktů, Česká zemědělská univerzita v Praze, listopad 2010, ISBN: 978-80-213-2100-7.
- **PANM**, Dolní Maxov, 2010 – Simulation of transport column experiments – tracing tests. článek v recenzovaném sborníku.
- **Hydropredikt**, Praha, 2010 – Transport program and simulation of transport column experiments.
- **Goldschmidt**, Praha, 2011 – Modeling of column experiments – influence of glass micro balls.
- **Coupled Problems**, Kos, Řecko, 2011 – Coupled reactive transport modeling - The program Transport. In: 4th International Conference on Computational Methods for Coupled Problems in Science and Engineering. pp 1400 – 1407. (kótováno ve Scopus a WoS)
- **Inverse Problems: Modeling & Simulation**, Antalya, Turecko 2012. Indirect transport parameter identification using simulation software Transport. In: Abstracts of the 6th International Conference "Inverse Problems: Modeling and Simulation". ISBN 978-605-88696-3-9. - Izmir : Izmir University, 2012.
- **Modelling**, Rožnov pod Radhoštěm, 2014 – Geochemical Model of Calcite Dissolution in Column Experiments. Sborník abstraktů ISBN: 978-80- 86407-47-0.

### Vytvořený software

- **Transport**, 2010 - Uveden v databázi RIV, identifikační číslo: RIV/46747885:24220/10:#0001580
- **Zebra**, 2013 - Program pro simulaci vzniku páskových struktur (Liesegang Rings). Uveden v databázi RIV, identifikační číslo: RIV/46747885:24220/13:#0002452
- **TransReact**, 2014 – nadstavba programu Transport pro simulaci rozpouštění minerálů. Uveden v databázi RIV, identifikační číslo: RIV/46747885:24220/14:00000323
- **TrAper** – Vyvíjen ve spolupráci s I. Bruským a J. Šemberou. Vývoj pro projekt Decovalex stále probíhá.
- **Gwb2Phrq** – Vývoj pro projekt MoKoTran stále probíhá.
- **Kolonator**, **KolonaPlus**, **StopGwBatch** a další drobný software, který nepřísluší k žádnému projektu a zatím nebyl zařazen do databáze RIV.

### Odeslané či připravované články pro impaktované časopisy

- Žabka, V., Šembera, J., Assessment of influence of neglecting of experiment set up complexity on values of calibrated parameters using the example of column experiment model – článek odeslán pro posouzení do *Theoretical Computer Science* (IF – 0,657)
- Zedek, L., Žabka, V., Šembera, J., 2015. Differential equations for Description of Reactive Transport Including Equilibrium Reactions. Článek před odesláním do časopisu *Computers and geosciences* (IF – 2,054)

### Spolupráce na projektech a k nim příslušné technické zprávy

- **Adirem** (FR-TI1/456) „Vývoj a zavedení nástrojů aditivně modulujících proces bioremediace půdy a vody“
  - Žabka, V., Rosická, D., 2011. Návrh kolonových experimentů a model a interpretace realizovaných kolonových experimentů s transportem nanočástic a koloidních částic. Zpráva FM TUL.
  - Žabka, V. 2013. Laboratorní ověření nosičů na bázi zeolitů či jiných povrchově modifikovaných nosičů. Zpráva FM TUL.
- **Decovalex** „DEvelopment of COupled models and their VALidation against EXperiments“
  - Vývoj softwaru TrAper
- **IS Mare** (TA02020177) „Informační systém pro podporu rozhodování o využití krajiny po rekultivaci“
- **IS Závod** (TA04020207) „Informační systém pro analýzy a predikce zásob podzemní vody v závislosti na lidské činnosti a klimatických změnách“
- **MoKoTran** (TA02021132) „Mobilita kontaminantů a dalších složek prostředí – integrace do expertního systému využívajícího transportně-reakční modelování“

- Žabka, V. 2012. Ověření schopnosti simulace kolonových experimentů pomocí programu Transport. Zpráva FM TUL.
- Žabka, V. 2013 Vliv redukce termodynamické databáze na množství ukládaných dat. Zpráva FM TUL.
- Žabka, V. 2013 Model proudění prostředím na rozhraní dvou vrstev o rozdílných fyzikálních i chemických vlastnostech. Zpráva FM TUL.
- Žabka, V. 2014a Dokumentace k programu Gwb2Phrq
- **Sanmod** (FR-TI3/564) „Vývoj sanačního modulu pro variabilní aplikace remediační technologie“
  - Žabka, V., Šembera, J., 2012. Testování funkčnosti modelu kolonového experimentu a optimalizace strategie jeho využití pro vyhodnocování laboratorních zkoušek. Zpráva FM TUL.
- **VC ARTEC** „Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy“
  - Žabka, V., 2009. Zpráva o programu Transport v2.0, zpráva FM TUL.
  - Žabka, V., 2009. Zpráva o programu Transport v2.1, zpráva FM TUL.
  - Žabka, V., 2010. Dokumentace k programu Transport v2.2.
- **SGS, TUL-NTI** 2012: „Modelování komplexních fyzikálních dějů, numerické modely a informatika“
- **SGS, TUL-MTI** 2013-2015: „Progresivní mechatronické, řídicí a měřicí systémy s aplikací vyspělých simulačních metod“

#### Soupis dalších publikací

- Žabka, V., 2009. Simulace chemických reakcí v kolonovém experimentu, diplomová práce FM TUL.
- Žabka, V., Šembera, J., 2011. Simulation of column experiments using Transport program, In: L. Herrmann (ed.) Matematika na vysokých školách, Sborník 9. ročníku semináře, Herbertov 12.-14.9.2011, vydala pobočka JČMF v Praze a ČVUT v Praze, 2011, ISBN 978-80-01-04862-7, s. 99-104.
- Žabka, V. 2014b Dokumentace k programu TransReact