

Dva příklady heuristických modelů pro modelování chemických reakcí v proudící tekutině*

Jan Šembera

*Technická univerzita v Liberci, Výzkumné centrum Pokročilé sanační technologie a procesy
e-mail: jan.sembera@tul.cz*

Abstrakt

Článek obsahuje základní informaci o modelování proudění podzemní vody a konvekčně-difúzního transportu rozpuštěných látek. Hlavní část článku je věnována modelování chemických procesů, zejména zdůvodnění použití heuristických modelů pro odhad výsledků chemických dějů a dvěma konkrétním příkladům tvorby takových modelů.

1. Úvod

Použití softwarových nástrojů pro modelování podzemních procesů a jako podkladu pro jejich řízení je v současné době standardní přístup. V této oblasti existují komerční i volně šiřitelné programy různé úrovně, jejich užití má však v konkrétních aplikacích mnoho úskalí. Většina omezení vyplývá z univerzálnosti takových software. Jednak univerzální software nemůže optimálně využít všechna dostupná data (úlohu je třeba přizpůsobit možnostem modelu), jednak musí být koncipován robustně, tedy tak, aby „za každou cenu dodal výsledek“ – to vyžaduje aplikaci robustních numerických metod, které nelze dobře optimalizovat, a důsledkem je vysoká náročnost na výpočetní prostředky a čas.

Modely běžně užívané pro výpočet proudění (např. MODFLOW) lze obvykle svázat s univerzálními softwarovými prostředky pro modelování transportu látek (MT3D, MOC3D) a chemických rovnováh a kinetických reakcí (např. CHAQS, CHESS, HARPHRQ, JESS, MINEQL, PHREEQC) a užívají se v sanační praxi k predikci účinnosti hydrogeologických zásahů. Jsou však obvykle založeny na základních numerických metodách a mají zásadní omezení na topologii sítě a geometrii modelu a vysoké nároky na výpočetní čas.

Pro možnost modelově postihnout tyto procesy je tedy nezbytná schopnost modelu dostatečně přesně a s malými nároky na výpočetní čas a prostor popsat rychlost a kvalitu změn chemického složení roztoku a zejména srážení pevné fáze, která může způsobovat změnu hydrologických vlastností horninového prostředí.

2. Modely proudění podzemní vody a transportu rozpuštěných látek

Proudění kapaliny v saturovaném porézním prostředí je popsáno Darcyho zákonem a rovnicí kontinuity

* This result was realized with subvention of the budget of the Czech Republic through the project Advanced Remedial Technologies and Processes No. 1M0554 of the programme Research Centres (PP2-DP01) of the Ministry of Education, Youth, and Sports and with subvention of Grant Agency of the Czech Republic under project No. 102/06/P450.

$$\mathbf{v} = -\mathbf{K}(\nabla p + \nabla z) \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = q \quad (2)$$

pro neznámá pole rychlostí $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ a tlaku $p(\mathbf{x}, t)$. Parametry jsou tenzor propustnosti \mathbf{K} , zdroje hmoty $q(\mathbf{x}, t)$, tvar oblasti a okrajové podmínky. $z(\mathbf{x})$ je třetí souřadnice polohy \mathbf{x} .

Transport rozpuštěné látky a pevných částic je určen konvekčně-reakčně-disperzní rovnicí s algebraickými vazbami

$$\frac{\partial b(c_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \mathbf{a}_i \mathbf{v}) - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla c_i) + F_i(c_1, \mathbf{K}, c_N) = q_i, \quad i = 1, \mathbf{K}, N, \quad (3)$$

$$G_j(c_1, \mathbf{K}, c_N) = 0, \quad j = 1, \mathbf{K}, M, \quad (4)$$

pro neznámá pole koncentrací rozpuštěných látek $c_i(\mathbf{x}, t)$, do níž vstupuje pole rychlosti jako parametr. Dalšími parametry jsou difúzně-disperzní tenzor $\mathbf{D}(\mathbf{v}, \mathbf{x})$, zdroje látek q_i , parametry kinetických reakcí $F_j(c_1, \mathbf{K}, c_N)$, algebraické vazby $G_j(c_1, \mathbf{K}, c_N)$ vyjadřující rovnovážné reakce a okrajové podmínky úlohy. Funkce $b(c_i) = c_i + \tilde{b}(c_i)$, kde $\tilde{b}(c_i)$ vyjadřuje rovnovážnou adsorpci látek v médiu. Obecně je $\tilde{b}(c_i)$ spojitá nerostoucí funkce, $\tilde{b}(0) = 0$. Parametr a_i je parametr vyjadřující mobilitu částic. Pro rozpuštěné látky je $a_i = 1$, pro malé částice je zpravidla $a_i > 1$ [1].

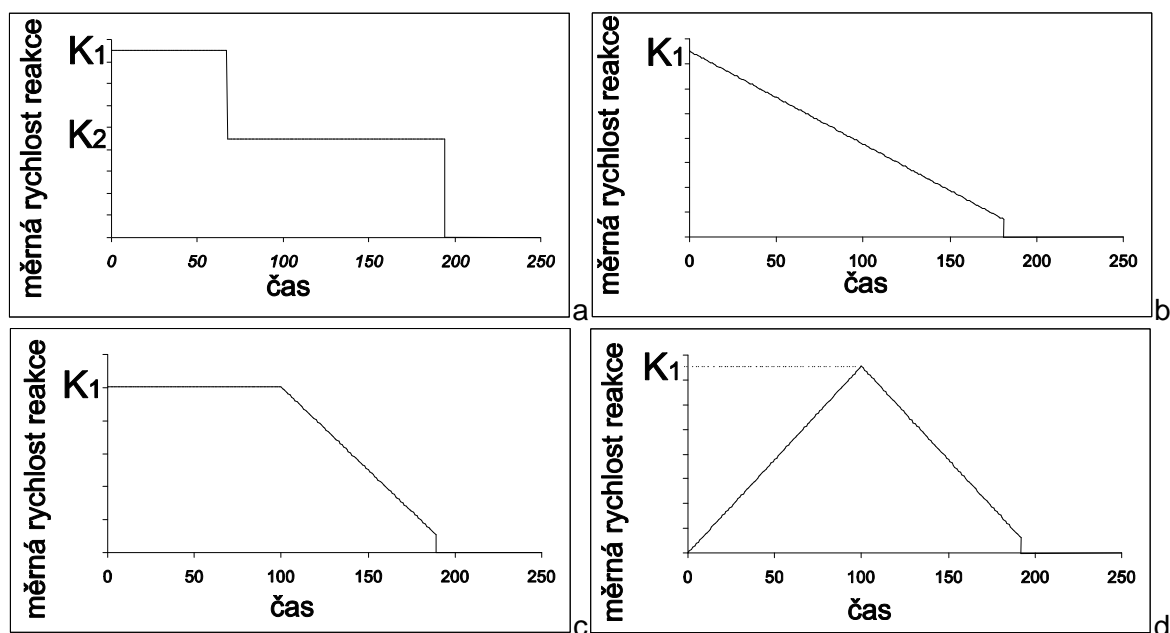
Úloha proudění může být kromě jiných metod řešena primární (PFEM) nebo smíšenou-hybridní metodou konečných prvků (MHFEM). Tento způsob aproximace byl úspěšně použit jak v modelech vytvořených na pracovišti autora ([2], [3]), tak i v dalších aplikacích ve světě (např. [4]). Vhodným numerickým postupem řešení úlohy konvekčně-disperzního a konvekčně-reakčně-disperzního transportu látek v proudovém poli vypočteném úlohou proudění je metoda konečných objemů. Na pracovišti autora jsou zkušenosti se dvěma variantami. První z nich je rozklad operátoru s konvekcí a reakcí aproximovanou upwind metodou [5] a disperzí řešenou metodou konečných prvků. Výhodou tohoto přístupu je nízká výpočetní náročnost a možnost snadného začlenění dalších procesů (chemických reakcí, vlivu neaktivních pórů s výměnou látky v nerovnovážném režimu [6, 7], tepelné interakce s horninou). Druhým přístupem je kombinovaná metoda konečných objemů-metoda konečných prvků bez rozkladu operátoru [8, 9], která umožňuje přesnější aproximaci díky minimalizaci numerické disperze. Její výpočetní náročnost je vyšší, ale vyšší přesnost teoreticky umožňuje užití významně delších časových kroků.

3. Modely chemických reakcí

Chemické reakce jsou z pohledu modelování součástí problému transportu látek. Mají však z tohoto hlediska dvojitý velmi rozdílný charakter. Kinetické chemické děje se projevují jako členy konvekčně-reakčně-disperzní rovnice a rovnovážné chemické děje se projevují jako algebraické vazby mezi koncentracemi jednotlivých složek roztoku. Transportní úloha má tedy charakter parabolické parciální diferenciální rovnice (3) s algebraickou vazbou (4) a jako taková musí být řešena. Připomeňme, že za kinetické považujeme ty chemické reakce, které probíhají jedním směrem určitou konečnou rychlostí. Za rovnovážné považujeme reakce, které probíhají oběma směry a ustavují rovnováhu v časech kratších než diskretizační krok

časové diskretizace.

Komplikace při řešení reálných úloh obecně vyplývají ze dvou zdrojů: z časové náročnosti přesných výpočtů modelovaných procesů v rozsáhlé oblasti (v případě chemických modelů jde zejména o velké množství časových kroků výpočtu na velkém množství konečných objemů) a z nedostatku dat pro přesné určení parametrů výpočtu (v reálných aplikacích jde hlavně o parametry vzájemných chemických reakcí mnoha desítek chemických látek v prostředí, které se neshoduje s laboratorními podmínkami). Při řešení reálných úloh je tedy třeba kromě návrhu a testování „přesných“ modelů popisujících co nejpřesněji známé chemické děje (zde lze s výhodou užít komerčních a volně dostupných modelů – viz např. [10, 11]) také navrhnout zjednodušené chemické modely. Zjednodušení může spočívat jednak v zahrnutí menšího počtu vybraných modelovaných dějů s velkým vlivem na výsledek, tedy zanedbáním méně podstatných chemických dějů, jednak v nahrazení výpočtu chemických dějů výpočtem „předpovědi“ určené heuristickými aproximačními funkcemi určenými na základě přesného modelu všech dějů v rozsahu předpokládaných počátečních podmínek.



Obrázek 1: Navržené varianty závislosti rychlosti reakce na čase: a) KK-model, b) L-model, c) KL-model, d) LL-model.

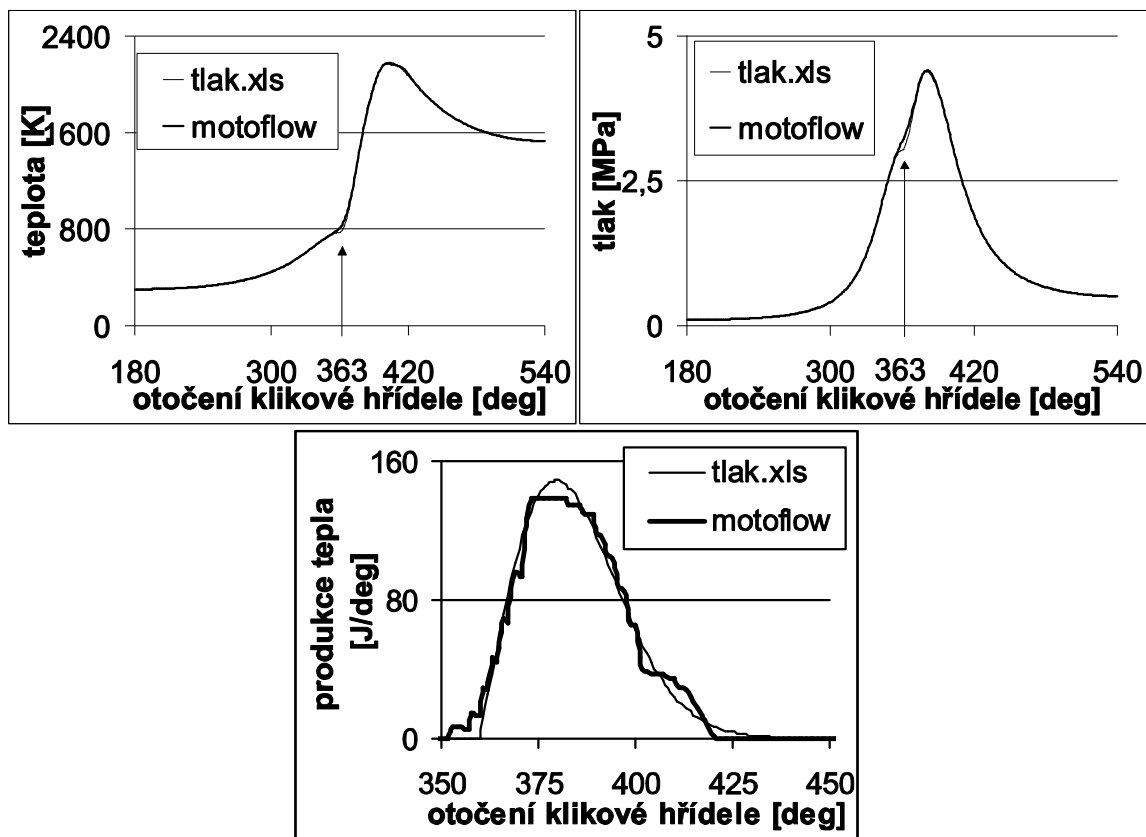
3.1. Příklad modelování kinetických chemických dějů

Příkladem zjednodušeného přístupu k modelování kinetických reakcí může být nahrazení složitého systému organických látek v benzínu a jejich rozdílných kinetik hoření ve válci spalovacího motoru výpočtem hoření jedné látky (benzínu) s heuristickou kinetikou hoření. Tento přístup a jeho kalibrace byl publikován v dizertační práci [12] a stručněji v [13].

Podstatou přístupu byla apriorní definice několika pravděpodobných průběhů kinetiky hoření směsi organických látek v benzínu. Byly navrženy 4 průběhy (viz obrázek 1), označené názvy KK-model, L-model, KL-model a LL-model. KK-model, L-model a KL-model předpokládají, že hoření směsi uhlovodíků začíná rychlým intenzivním hořením lehkých uhlovodíků a po jejich dohoření nastává delší méně intenzivní fáze dohořívání těžkých

uhlovodíků. Vzájemně se liší typem přechodu mezi těmito dvěma fázemi. LL-model jsme navrhli tak, aby lépe vyjadřoval dynamiku hoření jednosložkového plynu, která se postupně rozbíhá a pak uhasíná.

Pro výběr heuristické závislosti rychlosti reakce na čase a postupnou kalibraci několika parametrů modelu na datech odpovídajících reálným měřením na skutečném spalovacím motoru bylo třeba provést 5960 numerických výpočtů.



Obrázek 2: Výsledky kalibrace zjednodušeného kinetického modelu hoření benzínu ve spalovacím motoru. Tučné čáry (mottoflow) jsou výsledkem výpočtu zjednodušeným modelem a tenké čáry (tlak.xls) odpovídají měření.

Srovnání výsledků kalibrace s měřením je na obrázku 2. Rozdíly nejsou příliš patrné. Zvýrazněna je hodnota otočení klikové hřídele 363°, kde se výsledky liší nejvíc. Maximální odchylka 6,07% je srovnatelná s přesností měření.

3.2. Příklad modelování rovnovážných chemických dějů

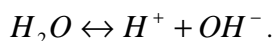
Pro přiblížení zjednodušeného přístupu k modelování převážně rovnovážných chemických dějů jsme zvolili úlohu mísení kyselých technologických roztoků přítomných v hornině v lokalitě Stráž pod Ralskem se slivou z nadzemní technologie zpracovávající tyto roztoky vylučováním kamence. Cílem výzkumů je specifikovat podmínky, za kterých dojde k vysrážení nejnebezpečnějších kontaminantů, zejména těžkých kovů, z roztoku do horninového prostředí. Jedním z hlavních parametrů podmiňujících srážení těžkých kovů je pH roztoku. Navrhli jsme proto dva výpočetně nenáročné způsoby odhadu pH směsi dvou roztoků při jejich mísení a provedli jsme jejich srovnání s výsledky laboratorních měření.

Tento odstavec vychází zejména z výsledků publikovaných v ročníkovém projektu V. Žabky [14] s experimentálními podklady ing. L. Gomboše [15].

Nejjednodušší výpočet nazveme metoda prostého míchání. Vychází z předpokladu, že smícháním dvou roztoků dojde pouze k nařazení jednotlivých složek roztoků v poměru vzájemného míchání. Přihlédneme-li k faktu, že pH je záporně vzatý logaritmus molality vodíkových iontů, vypočteme molalitu vodíkových iontů v prvním a druhém roztoku po řadě $[H^+]_1 = 10^{-pH_1}$ a $[H^+]_2 = 10^{-pH_2}$. Označíme-li potom c_1 a $c_2=1-c_1$ poměry mísení obou roztoků, budeme pH výsledného roztoku počítat podle vzorce

$$pH = -\log(c_1[H^+]_1 + c_2[H^+]_2). \quad (5)$$

Předpoklad prostého míchání je velmi zjednodušený. Ve výsledném roztoku se ustavuje rovnováha mezi jednotlivými složkami roztoku, která může výsledek významně změnit. Proto jsme navrhli korekci této metody. Metoda míchání s korekcí vychází z předpokladu, že mísením roztoků je narušena rovnováha v roztoku, avšak v úvahu pro výpočet je brána pouze rovnováha rovnice disociace vody



Zjednodušeně řečeno počítá s tím, že smísíme-li dva roztoky s různou koncentrací vodíkových iontů H^+ , nedojde k žádné reakci kromě disociace vody nebo naopak sloučení iontů H^+ a OH^- tak, že bude splněna rovnovážná rovnice mezi vodou a těmito ionty

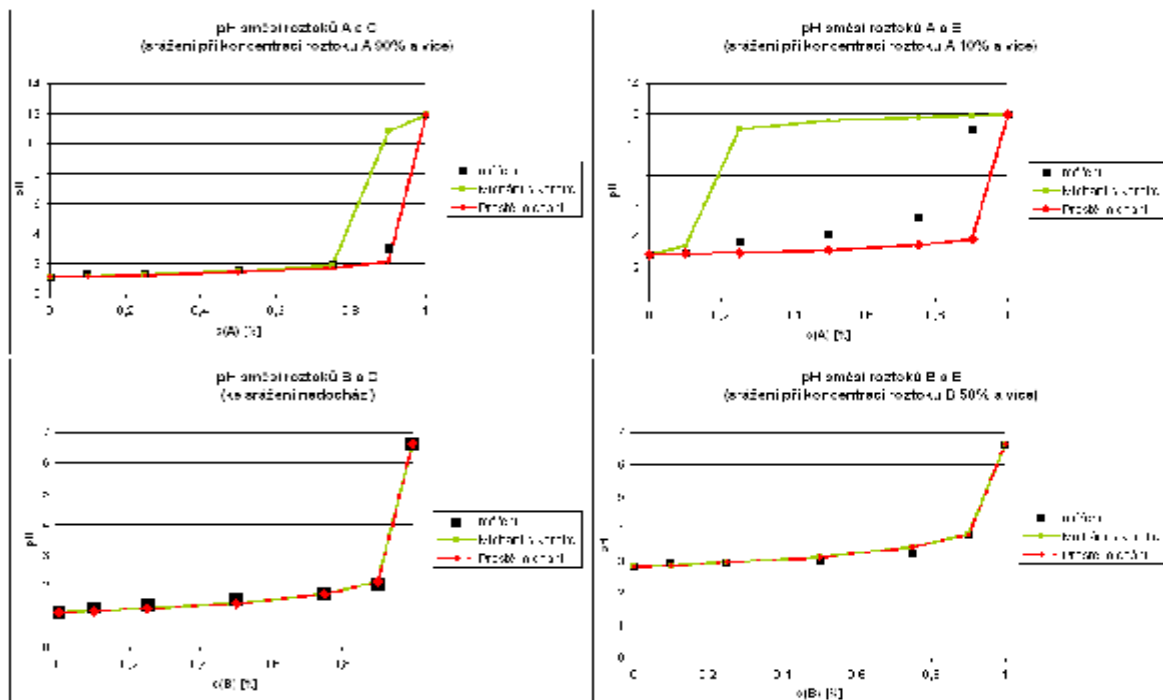
$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}. \quad (6)$$

Tím se změní koncentrace těchto iontů ve výsledné směsi a tedy i její pH. Pro výpočet korekce je pak třeba určit také molality hydroxilových iontů v míchaných roztocích $[OH^-]_1 = 10^{pH_1-14}$ a $[OH^-]_2 = 10^{pH_2-14}$. Při prostém míchání by molality vodíkových a hydroxilových iontů ve výsledné směsi byly $\overline{[H^+]} = c_1[H^+]_1 + c_2[H^+]_2$, $\overline{[OH^-]} = c_1[OH^-]_1 + c_2[OH^-]_2$. Pro ustavení rovnováhy však dojde k disociaci vody se vznikem stejného počtu (označíme ho X) vodíkových a hydroxilových iontů. Skutečná molalita vodíkových a hydroxilových iontů v roztoku bude tedy $\overline{[H^+]} = \overline{[H^+]} + X$, $\overline{[OH^-]} = \overline{[OH^-]} + X$. Protože musí být splněna rovnice rovnováhy (6), bude pro hodnotu korekce X platit kvadratická rovnice

$$(c_1[H^+]_1 + c_2[H^+]_2 + X)(c_1[OH^-]_1 + c_2[OH^-]_2 + X) = 10^{-14}. \quad (7)$$

Po jejím vyřešení vypočítáme výsledné pH roztoku podle vzorce

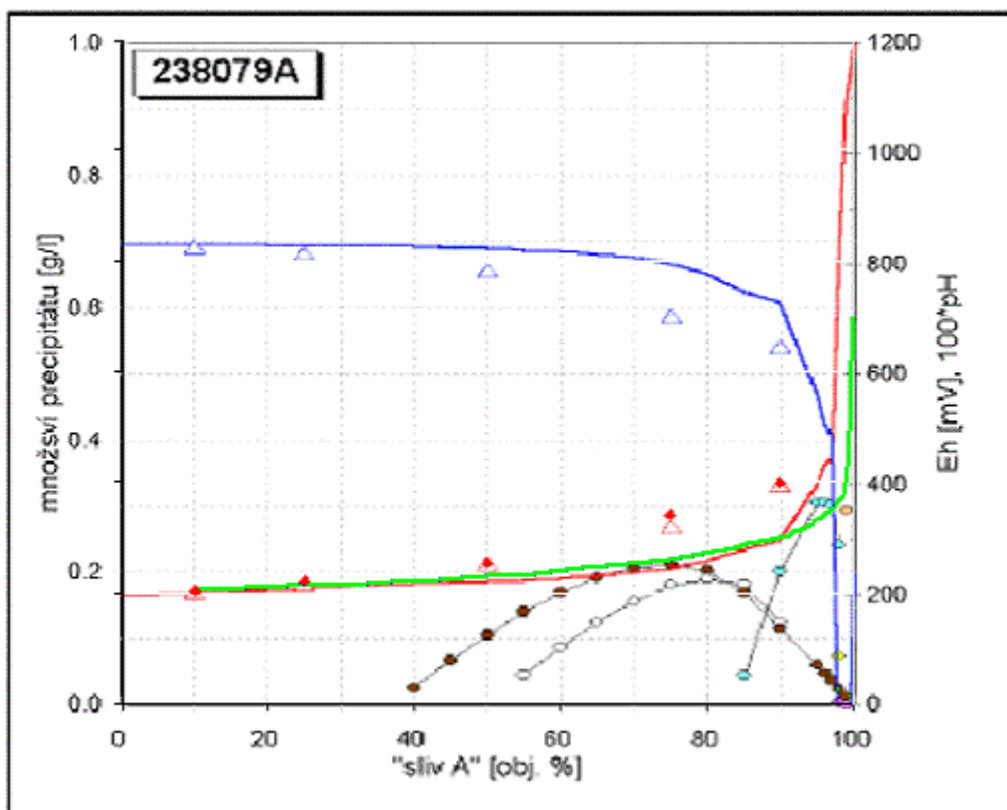
$$pH = -\log(c_1[H^+]_1 + c_2[H^+]_2 + X). \quad (8)$$



Obrázek 3: Závislost pH na koncentraci slivu A, resp. B. Při slévání slivů A, B s technologickými roztoky C a E. Porovnání změřeného pH (černé body) s výpočtem metodou míchání s korekcí (zeleně) a metodou prostého míchání (červeně).

První výpočet (prosté míchání) se teoreticky jeví jako méně přesný, při srovnání s výsledky chemických experimentů se však ukázal pro míchání konkrétních roztoků jako dostatečný a výpočet s korekcí měl dokonce v některých případech nižší přesnost (viz obrázek 3). Ve všech modelovaných kombinacích slévaných roztoků jsme pozorovali zanedbatelnou korekci ve všech případech, kdy nedocházelo ke srážení pevné fáze. Výraznou hodnotu korekce jsme pozorovali v určitých kombinacích slévaných roztoků (zde AC, AE) právě v místech, kde bylo pozorováno srážení pevné fáze. To naznačuje možnost používat pro tyto kombinace roztoků pro odhad pH model prostého míchání a výpočet korekce pouze jako indikátor srážení. V jiných kombinacích (zde dokumentováno kombinací BE) byla korekce zanedbatelná i v případě srážení pevné fáze. Korekce tedy pro výpočet pH není užitečná. Jako indikátor srážení není univerzální pro všechny uvažované kombinace roztoků.

Na obrázku 4 je zobrazen výsledek odhadu pH metodou míchání s korekcí ve srovnání s výsledky získanými modelem v programu phreeqc publikovanými v [15] a měřeními. Přesnost výsledku zjednodušeného modelu lze s časově nesrovnatelně náročnějším výpočtem všech chemických rovnováh programem phreeqc považovat za srovnatelnou.



Obrázek 4: Graf závislosti pH (červeně) a Eh (modře) na objemovém poměru mísených roztoků vypočtený programem phreeqc. Modré a červené trojúhelníky označují změřené hodnoty. Zelená křivka odpovídá grafu závislosti pH na poměru roztoků vypočtené metodou mísení s korekcí.

Pro provedení dalších testů a srovnání je třeba mít k dispozici experimentální data, nebo data s experimentálními srovnatelná. Proto v současné době pracujeme na sestavení důvěryhodného modelu chemických rovnováh v programu Geochemist's Workbench a jeho ověření dalšími chemickými experimenty.

4. Závěr

Naznačili jsme zde možný postup zjednodušování komplexních chemických dějů pro zcela konkrétní případy a uvedli dva příklady. Hlavní podmínkou pro úspěšnost takového postupu je však dostatek experimentálních dat pro kalibraci a ověření zjednodušeného modelu, což není podmínka vždy snadno splnitelná. Zásadní chyby potom při používání heuristických modelů vznikají tehdy, používají-li se v podmínkách, pro které nebyly ověřeny.

Reference

- [1] DiMarzio, E. A., Guttman, C. M.: Separation by Flow. *Macromolecules* **3** (2), str. 131-146, 1970.
- [2] Maryška, J., Rozložník, M., Tůma, M.: Mixed-hybrid finite-element approximation of the potential fluid flow problem, *J. Comput. Appl. Math.* **63** (1995), 383-392.
- [3] Maryška, J., Rozložník, M., Tůma, M.: Schur complement systems in the mixed-

- hybrid finite element approximation of the potential fluid flow problem, *SIAM J. Sci. Comput.* **22** (2000), 704-723.
- [4] Chavent, G. And Roberts, J. E.: A unified physical presentation of mixed, mixed-hybrid finite-elements and standard finite difference approximations for the determination of velocities in waterflow problems. *Adv. Water Resources* **14** (1991), 329-348.
- [5] Hirsch, C.: Numerical computation of internal and external flows, Volume 1 Fundamentals of numerical discretization, John Wiley & Sons Ltd., 1991.
- [6] Hokr, M., Maryška, J.: Dual-porosity transport model in underground water remediation, In: Proceedings of Mathematical and Computer Modelling in Science and Engineering, (Prague) (M. Kočandrlová and V. Kelar, eds.), JCMF, 2003, pp. 148-151.
- [7] Hokr, M.: Model of flow and solute transport in dual-porosity media, Ph.D. thesis, Technical university of Liberec, Czech Rep., 2003.
- [8] Eymard, R., Hilhorst, D., Vohralík, M.: Combined Nonconforming/Mixed-hybrid Finite Element–Finite Volume Scheme for Degenerate Parabolic Problems, presented at 5th European Conference on Numerical Mathematics and Advanced Applications, Prague, 2003.
- [9] Vohralík, M.: Numerical methods for nonlinear elliptic and parabolic equations: Application to flow problems in porous and fractured media, PhD Thesis, FJFI ČVUT Praha & Université Paris-Sud Paříž, 2004.
- [10] Parkhurst D, Apello C.: Users' Guide to PHREEQC (Version 2) . A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999
- [11] Wolery, T. J.: EQ3NR, A computer program for geochemical modeling of aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation, version 7.0. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1992
- [12] Šembera, J.: Aplikace MKP a MKO při studiu transportních jevů v proudícím plynu v proměnné oblasti, dizertační práce, FJFI ČVUT Praha, 2004.
- [13] Maryška, J., Novák, J., Šembera, J.: Calibration of Model of Flow and Heat Production Inside a Combustion Engine. In: Inverse Problems, Design and Optimization - vol. 1 (Marcelo J. Colaço, Helcio R. B. Orlande and George S. Dulikravich, Eds.), E-papers Publishing House Ltd. Rio de Janeiro 2005, pp. 272-279, <http://www.lmt.coppe.ufrj.br/ipdo/papers/ipdo-019.pdf>.
- [14] Žabka, V.: Úprava a testování modelu transportu látek a chemických reakcí v podzemních vodách, ročníkový projekt KMO FM TUL, Liberec, 2006.
- [15] Gomboš, L.: Imobilizace – laboratorní ověřovací práce. Etapa I. Statické dávkové testy, Technická zpráva DIAMO s. p., o. z. TÚU, Stráž p. R., září 2005.