



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

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.



Using experiments and modelling for assessing the extent of influence of partial phenomena on a reactive transport process

Dissertation

Study programme: P3901 - Applied sciences in engineering
Study brunch: 3901V055 – Applied Sciences Engineering
Author: Ing. Vratislav Žabka
Supervisor: doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.

Prohlášení

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

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

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

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím disertační práce a konzultantem. Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

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 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.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem lidem, kteří přispěli ke vzniku této práce. V první řadě bych chtěl poděkovat své rodině, že mě umožnila studium a vždy mě v něm podporovala, a své budoucí ženě Radce za nehynoucí a neutuchající podporu obzvláště v posledních fázích tvorby této práce.

Dále bych chtěl poděkovat všem svým spolupracovníkům a kolegům, kteří mě byly inspirací v době mého studia. Jmenovitě patří můj velký dík doc. RNDr. Josefu Zemanovi, CSc. za cenné rady a pomoc, kdykoli jí bylo potřeba.

A zdaleka největší dík patří mému školiteli doc. Ing. Janu Šemberovi Ph.D., který se mi věnoval často i nad rámec svých povinností a bez kterého by tato práce nikdy nespátřila světlo světa.

OBSAH

Seznam obrázků	17
Seznam tabulek	25
Značení a seznam zkratk	27
Úvod	29
1 Základní popis problematiky	33
1.1 Postup výstavby korektního modelu	33
1.2 Modelování transportních procesů	35
1.3 Reakční modelování.....	37
1.4 Transportně reakční modelování.....	38
1.4.1 Software použitý pro výpočty transportně reakčních dějů.....	39
1.4.2 Další použitý software	40
1.5 Modelování karbonátového systému	40
1.5.1 Rovnováha $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	41
1.5.2 Rovnováha $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	43
1.5.3 Rovnováha $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$	45
1.5.4 Kinetika rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ a kalcitu	46
1.5.5 Nekongruentní rozpouštění	49
1.6 Experimentální část	50
1.6.1 Popis použitého laboratorního vybavení	50
1.6.2 Vtláčení proti směru gravitace	53
1.6.3 Průtok ve směru gravitace.....	54
1.6.4 Popis experimentu s uzavřeným oběhem	55
1.6.5 Seznam typů provedených experimentů	56
2 Vývoj transportního modelu	59
2.1 Popis stopovací zkoušky	59
2.2 Implementace vstupní komory do modelu	60
2.3 Implementace výstupní komory a měřicí nádoby do modelu	61
2.3.1 Měřicí nádoba se stálým objemem	61
2.3.2 Měřicí nádoba s proměnným objemem.....	62
2.4 Hledání parametrů horniny pomocí kalibrace parametrů modelu	64

2.5	Modelování systému uzavřeného oběhu	66
2.5.1	Popis jednotlivých typů modelu	67
2.5.2	Testovací výpočty.....	69
2.5.3	Modely uzavřeného oběhu	71
2.6	Shrnutí kapitoly o modelování transportu	73
3	Vývoj transportně-reakčních modelů	75
3.1	Pilotní experiment.....	75
3.1.1	Popis pilotního experimentu	75
3.1.2	Rozbor prvotního experimentu	77
3.2	Základní model pilotního experimentu	79
3.2.1	Rovnovážný model.....	80
3.2.2	Částečně kinetický model	81
3.2.3	Úplný kinetický model	82
3.2.4	Kalibrace parametrů	83
3.3	Experimentální stanovení parametrů kinetiky.....	89
3.3.1	Rychlosti rozpouštění CO ₂ (g) v měřicí nádobě.....	89
3.3.2	Rychlost rozpouštění CO ₂ (g) v odměrném válci.....	90
3.3.3	Rychlost rozpouštění vápence v koloně	94
3.3.4	Mikrokolony	96
3.4	Postup vývoje modelu pilotního experimentu.....	110
3.4.1	Model pilotního experimentu – typ 1.....	111
3.4.2	Model pilotního experimentu - typ 2.....	112
3.4.3	Model pilotního experimentu - typ 3.....	114
3.5	Závěry kapitoly reakční modelování	117
4	Využití transportně-reakčních modelů	119
4.1	Analýza předchozích výsledků.....	119
4.2	Testování hypotéz	121
4.2.1	Testování hypotézy 1 – zvýšený vliv rozpouštění CO ₂ (g)	122
4.2.2	Testování hypotézy 2 - nekongruentní rozpouštění	131
4.2.3	Výsledky modelů se zahrnutým vlivem nekongruentního rozpouštění	139
4.3	Shrnutí a další postup.....	144
5	Zrychlování výpočtu.....	145

5.1	Redukce termodynamické databáze	145
5.1.1	Postup úpravy databáze	145
5.1.2	Vliv redukce na přesnost a rychlost výpočtu programu React.....	147
5.1.3	Vliv redukce na rychlost a přesnost výpočtu programu X1t	152
5.2	Zjednodušení modelu pilotního experimentu	153
5.2.1	Zjednodušení simulace přepadu	153
5.2.2	Úprava rychlosti rozpouštění kalcitu.....	155
5.3	Závěr kapitoly	157
6	Závěry.....	159
6.1	Návrh konceptu vývoje modelu.....	159
6.2	Vývoj modelu	160
6.3	Využití vytvořené struktury modelů	161
6.3.1	Hypotéza 1.....	161
6.3.2	Hypotéza 2.....	162
6.4	Zrychlování výpočtu	162
6.4.1	Redukce termodynamické databáze	163
6.4.2	Zpětné zjednodušení modelu	163
6.5	Vyhodnocení naplnění cílů práce	164
6.6	Další vývoj	165
	Citovaná literatura	167
	Soubor vlastních prací	171

Seznam obrázků

obr. 1-1	Struktura postupu tvorby a vývoje modelu	34
obr. 1-2	Schéma jednoduchého modelu kolony. Model je rozdělen na velké množství stejných elementů. (1) je zdrojový element, v kterém dochází ke změně okrajové podmínky při výměně vtláčených roztoků. Koncentrace v posledním elementu (2) je výsledkem simulace.....	37
obr. 1-3	Rozpouštění CO ₂ v čisté vodě. Grafy odpovídají výpočtu programu React podle skriptu 1.1. V části (a) je zobrazena závislost vývoje pH na fugacitě CO ₂ , v části (b) je vývoj složení roztoku v závislosti na měnící se fugacitě. Osy označené f CO ₂ (g) jsou zobrazeny v logaritmickém měřítku.....	43
obr. 1-4	Distribuce karbonátových látek v závislosti na pH systému (např. Zeman, 2014).....	43
obr. 1-5	Vizualizace rozpouštění kalcitu podle skriptu 1.2. Obrázek (a) představuje vývoj pH, obrázek (b) představuje vývoj množství nerozpuštěného kalcitu, (c) je vývoj koncentrace některých ionů v roztoku a (d) vývoj hodnoty stavu nasycení Q/K v závislosti na množství přidaného kalcitu.	45
obr. 1-6	Vývoj pH a množství nerozpuštěného kalcitu v závislosti na hodnotě f _{CO2} podle skriptu 1.3.	46
obr. 1-7	Vývoj pH a množství nerozpuštěného kalcitu v závislosti na hodnotě f _{CO2} podle skriptu 1.4.	46
obr. 1-8	Zobrazení průběhu vývoje pH a f _{CO2} v čase při kinetickém rozpouštění CO ₂ (části obrázku (a) a (b)). V části (c) je uveden vývoj pH v závislosti na f _{CO2}	48
obr. 1-9	Vývoj pH v závislosti na čase při současném kinetickém rozpouštění CO ₂ a kalcitu. Na obrázku (a) převažuje rychlost rozpouštění kalcitu, na obrázku (b) převažuje rychlost rozpouštění CO ₂	49
obr. 1-10	Rozpouštění vápence s vysokým obsahem hořčíku v destilované vodě (Plummer and MacKenzie, 1974).	50
obr. 1-11	Vzduchotěsné spojení pro měření pH rozpouštěné horniny. (1) – měřicí zařízení, (2) – vodný roztok, (3) – měřicí elektroda, (4) – vzduchotěsné spojení, (5) – sledovaná hornina.	51
obr. 1-12	V části (a) je zobrazeno schéma odpovídající skleněné koloně a v části (b) je náčrt plastové mikrokolony, která má menší rozměry a umožňuje detailnější studium odezvy studovaného systému. (1) – přepad, (2) – voda, (3) – porézní hornina, (4) – vatová ucpávka.....	51
obr. 1-13	Měřicí systém s automatickou stabilizací množství roztoku v měřicí nádobě. (1) – multimetr s připojenými elektrodami, (2) – měřicí nádoba MN, (3) – přítok roztoku do měřicí nádoby, (4) – nastavitelná výška hladiny, (5) – otvor průduchu nezbytný pro správné fungování zařízení, (6) – zásobní barel ZB nebo odtok.....	52
obr. 1-14	Fotka (a) a schématické zobrazení umístění bubláku v zásobním barelu (b). Na přívod vzduchu (1) je připojen kompresor. Z vrchní části bubláku směřuje transportované médium (2) na vstup kolony. (3) označuje zásobní barel ZB.....	53
obr. 1-15	Schéma kolonového experimentu s vtláčením proti směru gravitace. (1) – multimetr stanovující vodivost, pH a Eh, (2) – výstupní komora, (3) – vstupní komora, (4) – výstupní baňka pro odebírání vzorků, (5) – měřicí nádoba určená k přímému měření vlastností roztoku, (6) – peristaltické čerpadlo, (7) – zásobní roztok. (předloha obrázku: (Nosek, 2009).	54
obr. 1-16	Kolonový experiment s prouděním ve směru gravitace. Rychlost průtoku je závislá na množství roztoku ve vrchní části kolony. (1) – automatické zpracování měřených dat počítačem, (2) – multimetr s připojenými elektrodami, (3) – měřicí nádoba MN, (4) – kolona s vstupní komorou a kalcitem, (5) – výstupní nádoba pro odběr vzorků, (6) – zásobní roztok. Poměry velikosti jednotlivých částí neodpovídají skutečným poměrům. Číslování bylo provedeno zleva doprava.....	55

obr. 1-17	Schéma kolonového experimentu s uzavřeným oběhem. (1a) – multimetr s pH elektrodou ve vstupní komoře K1, (1b) – multimetr s vodivostní a pH elektrodou v měřicí nádobě MN, (1a) – multimetr s vodivostní a pH elektrodou v zásobním barelu ZB, (2) – měřicí nádoba MN, (3) – přepad kolony, (4) – zásobní barel ZB, (5a) – vzduchovač bubláku, (5b) – bublák.....	56
obr. 2-1	V levé části obrázku je dvěma způsoby znázorněna část kolonového experimentu. Vedle ilustrační fotografie kolony naplněné pískem (a) je uveden schématický obrázek modelu kolony (b), který nezahrnuje periferní části kolony. V části obrázku (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. (1) – výstup, (2) – zdrojový element.	60
obr. 2-2	Závislost vodivosti na čase experimentu. Jednotlivé křivky odpovídají výpočtům modelu s různým nastavení velikosti vstupní komory. Názvy křivek odpovídají objemu vstupní komory.	61
obr. 2-3	Závislost vývoje vodivosti na čase experimentu. Na obrázcích (a) a (b) je uvedeno porovnání výpočtu dvou typů modelu. Na obrázku (a) je znázorněn výpočet pomocí zjednodušeného modelu, v pravé části na obrázku (b) pak výpočet modelu se zahrnutím simulace vstupní komory.	61
obr. 2-4	Závislost vodivosti na čase experimentu. Výpočet modelu (modrá křivka) velmi dobře odpovídá naměřeným hodnotám (červené body). Model zahrnuje systém externích částí experimentu. Všechny parametry modelu byly přesně stanovené.....	62
obr. 2-5	Závislost vypočtené koncentrace při stopovací zkoušce injekcí stříbrných nanočástic. Na obrázku je porovnání simulovaných výstupních hodnot z měřicí nádoby (červená křivka) a výstupní baňky (modré body).	63
obr. 2-6	Závislost vodivosti na čase experimentu. Křivky vyjadřují výstupy jednotlivých metod před kalibrací.	65
obr. 2-7	Závislost vodivosti na čase experimentu. Křivky vyjadřují výstupy jednotlivých metod po kalibraci.	66
obr. 2-8	Graf závislosti vypočtené koncentraci sodných ionů na čase. V grafu jsou uvedeny porovnání simulace stopovací zkoušky pomocí tří typů modelu (T označuje Transport, X1t, X1t-var). Pro každý model jsou zobrazena data z posledního elementu kolony (b19) a z výstupní komory (K2). U každé křivky je délka časového kroku v sekundách. Tečkovanou čarou jsou znázorněny výpočty programu Transport na mezi stability.....	70
obr. 2-9	Graf výsledků simulace závislosti Na^{2+} na čase pomocí dvou typů modelu X1t a X1t-var. Porovnání bylo provedeno v elementu 19, který představuje poslední element kolony. Za tímto elementem následuje v případě modelu X1t element 20 s výrazně větším objemem, který představuje měřicí nádobu. Křivka X1t_b19 bez nádoby zobrazuje výsledky téhož modelu X1t, ze kterého byla odstraněn element představující měřicí nádobu.	71
obr. 2-10	Závislost koncentrace stopovače na čase podle výpočtu tří typů modelu. Modely popisují kolonový experiment s uzavřeným oběhem a velikostí objemu zásobního barelu 10 ml.	72
obr. 2-11	Závislost koncentrace stopovače na čase podle výpočtu tří typů modelu. Modely popisují kolonový experiment s uzavřeným oběhem a velikostí objemu zásobního barelu 100 ml.	73
obr. 3-1	Schéma kolonového experimentu s uzavřeným oběhem. (1a) – multimetr (modře) s pH elektrodou ve vstupní komoře K1, (1b) – multimetr (červeně) s vodivostní a pH elektrodou v měřicí nádobě MN, (1a) – multimetr (fialově) s vodivostní a pH elektrodou v zásobním barelu ZB, (2) – měřicí nádoba MN, (3) – přepad, (4) – zásobní barel ZB, (5a) – vzduchovač bubláku, (5b) – bublák. Barvy multimetrů odpovídají křivkám na obr. 3-2.	77

- obr. 3-2 Graf závislosti pH na čase. Jedná se o pilotní experiment popsany schématem z obr. 3-1. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. 78
- obr. 3-3 Základní schéma modelupilotního experimentu m_P1. Celý model je počítán programem X1t a objemy jednotlivých zobrazených částí jsou zadávány pomocí délky elementů (např. 3.1). (1) – směr proudění, (2) – vstupní komora K1, (3) – diskretizovaná část vnitřku kolony obsahující minerál kalcit, (4) – měřicí nádoba MN, (5) – zásobní barel ZB..... 79
- obr. 3-4 Graf ukazuje závislost pH na čase experimentu. Porovnáva výsledky pilotního experimentu s výsledky vypočtenými pomocí rovnovážného modelu karbonátového systému. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. K ní přísluší plná zelená křivka výstupu z modelu. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. K nim přísluší výstupy z modelu znázorněné po řadě křivkami zelenou, oranžovou a modrou. Přerušovaná světle modrá křivka označená jako m_b19 odpovídá situaci v posledním elementu kolony. 81
- obr. 3-5 Graf ukazuje závislost pH na čase experimentu. Porovnáva výsledky pilotního experimentu s výsledky vypočtenými pomocí rovnovážného modelu rozpouštění kalcitu s kinetickým výpočtem rozpouštění CO₂. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. K ní přísluší plná zelená křivka výstupu z modelu. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. K nim přísluší výstupy z modelu znázorněné po řadě křivkami zelenou, oranžovou a modrou. 82
- obr. 3-6 Závislost hodnoty pH na čase. Srovnání výsledků modelu (plné čáry) a experimentu (čárkované čáry). Hodnoty pH byly počítány a měřeny na třech místech podle obr. 3-1. Model zahrnoval výpočet kinetiky pro rozpouštění CO₂ i kalcitu. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. K ní přísluší plná zelená křivka výstupu z modelu. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. K nim přísluší výstupy z modelu znázorněné po řadě křivkami zelenou, oranžovou a modrou. 83
- obr. 3-7 Závislost hodnoty pH na čase. Srovnání výsledků modelu s kinetickými parametry nalezenými pomocí programu UCODE (plné čáry) a experimentu (čárkované čáry). Hodnoty pH byly počítány a měřeny na třech místech podle obr. 3-1. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. K ní přísluší plná zelená křivka výstupu z modelu. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. K nim přísluší výstupy z modelu znázorněné po řadě křivkami zelenou, oranžovou a modrou. 85
- obr. 3-8 Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v mol·cm⁻²·s⁻¹. Porovnávané hodnoty přísluší umístění na vstupu do kolony. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění CO₂ byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE..... 86
- obr. 3-9 Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti

	rozpouštění kalcitu. Označení bodů odpovídá hodnotě kinetického parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění v měřicí nádobě na výstupu z kolony. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění CO_2 byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE.....	86
obr. 3-10	Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění v měřicí nádobě na výstupu z kolony. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění CO_2 byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE. Obrázek je výřezem z obr. 3-9 pro několik počátečních hodnot. Porovnání je tentokrát provedeno ve všech vypočtených bodech.	87
obr. 3-11	Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění CO_2 v měřicí nádobě. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění v měřicí nádobě na výstupu z kolony. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění CO_2 v zásobním barelu a kinetický parametr rychlosti rozpouštění kalcitu byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE.....	88
obr. 3-12	Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění CO_2 v měřicí nádobě. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění v zásobním barelu. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění CO_2 v měřicí nádobě a kinetický parametr rychlosti rozpouštění kalcitu byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE.....	88
obr. 3-13	Porovnání vývoje pH při statických testech s rozpouštěním CO_2 a k nim příslušících modelů. Graf zobrazuje výsledky dvou experimentů s rozdílným objemem roztoku (10 ml a 30 ml). Další křivky odpovídají výpočtům modelu s různými hodnotami parametru k_{CO_2} . Číslo v názvu křivek odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	90
obr. 3-14	Porovnání vývoje pH a vodivosti v průběhu experimentů exp_RCbK1 a exp_RCbK2. Hodnoty jsou porovnávány v zásobním barelu (označení křivek ZB) a v případě experiment exp_RCbK3 i v měřicí nádobě (MN).....	91
obr. 3-15	Srovnání vývoje pH při experimentu exp_RCbK1 (křivka „pH ZB1“) a tří typů modelu tohoto experimentu.	92
obr. 3-16	Srovnání hodnot pH naměřených při experimentu exp_RCbK3 s výpočty modelu m3_RCbK pro několik hodnot kinetického parametru rychlosti rozpouštění CO_2 vlivem bubláku. Názvy křivek odpovídají hodnotám parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Srovnání je provedeno v zásobním barelu.	93
obr. 3-17	Srovnání hodnot pH naměřených při experimentu exp_RCbK3 s výpočty modelu m3_RCbK pro několik hodnot kinetického parametru rychlosti rozpouštění CO_2 vlivem bubláku. Názvy křivek odpovídají hodnotám parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Srovnání je provedeno v zásobním barelu.	94
obr. 3-18	Porovnání vývoje pH naměřeného při experimentu exp_RK1 s modelem m_RK pro několik hodnot parametru k_{calc} . Měření pH označené pořadovým číslem 1 probíhalo kontinuálně v měřicí nádobě a pH označené pořadovým číslem 2 odpovídá vzorkům odebraným ze zásobního barelu.....	95

obr. 3-19	Porovnání vývoje vodivosti naměřené při experimentu exp_RK1 s hodnotami koncentrace Ca^{2+} vypočtenými modelem m_RK pro několik hodnot parametru k_{calc} . Měření vodivosti označené „cond 1“ probíhalo kontinuálně v měřicí nádobě a vodivost označená „cond 2“ odpovídá vzorkům odebraným ze zásobního barelu.	96
obr. 3-20	Závislost hodnoty pH v koloně na vzdálenosti od počátku kolony. Oba grafy na obrázku odpovídají výpočtu modelu se stejnými transportně reakčními parametry. Graf (b) je částí grafu (a) při jemnějším výpočetním a zobrazovacím kroku. Zvýrazněn je hledaný úsek s výraznějším rozdílem pH mezi elementy modelu.	97
obr. 3-21	Závislost pH na čase experimentu f2. Vzdálenost mezi jednotlivými poklasy odpovídá době, kterou trvalo naplnění měřicí nádoba o objemu 5 ml.	98
obr. 3-22	Závislost pH na čase experimentu d1 a d2. Vzdálenost mezi jednotlivými poklasy odpovídá době, kterou trvalo naplnění měřicí nádoba o objemu 5 ml.	99
obr. 3-23	Znázornění postupu získání dat z měření pH jedné mikrokolony (f2). Naměřené hodnoty jsou znázorněny v části (a). Z naměřených hodnoty byly odečteny intervaly naplňování měřicí nádoby (sloupec t[s] v části (c)), ze kterých byly následně vypočteny hodnoty rychlosti průtoku (Q [ml/min]). Dále byly pro každý interval stanoveny hodnoty pH, které odpovídaly stavu na konci intervalu (sloupec f2 v části (c)). Závislost pH na době naplňování měřicí nádoby je zobrazena v části (b) a závislost pH na velikosti rychlosti průtoku v části (d).	100
obr. 3-24	Závislost pH na době zdržení roztoku v koloně pro jednotlivé experimenty s mikrokolonami e – g. Do grafu je přidáno označení hmotnostních skupin jednotlivých experimentů podle hmotnosti vápence v koloně.	102
obr. 3-25	Závislost pH na době zdržení roztoku v koloně pro jednotlivé experimenty a – c. Pro tyto experimenty bylo z důvodů přehlednosti použito zobrazení po skupinách.	102
obr. 3-26	Závislost minimální a maximální hodnoty pH jednotlivých experimentů a - c na množství vápence v koloně.	103
obr. 3-27	Závislost minimální a maximální hodnoty pH jednotlivých experimentů d - g na množství vápence v koloně.	103
obr. 3-28	Závislost pH na čase pro různé hodnoty kinetických parametrů modelu m1_mikro_f2. Samostatné body znázorňují pH změřené při experimentech exp_mikro_f1 a exp_mikro_f2. Ostatní body proložené čarami odpovídají výpočtům modelu m1_mikro_f2 s kinetickými parametry uvedenými v názvu příslušných křivek. Přičemž k1 a k2 odpovídají po řadě parametrům $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}$ a k_{calc}	105
obr. 3-29	Graf zobrazuje hodnoty pH v závislosti na vzdálenosti elementu od začátku kolony. Hodnoty odpovídají poslednímu kroku výpočtu modelu m1_mikro_f2. Křivka „Ndif 1“ odpovídá výpočtu modelu s elementem odpovídajícím měřicí nádobě. Křivka „Ndif 0“ odpovídá témuž modelu bez elementu měřicí nádoby. Křivka „Ndif 0 0,033“ odpovídá modelu bez zahrnutí měřicí nádoby se zvýšeným difuzním koeficientem. U všech křivek jsou zobrazeny pouze elementy odpovídající vnitřku kolony.	106
obr. 3-30	Ukázka okna programu KolonaPlus.exe, který slouží pro efektivnější práci se skripty při využívání modelů m2_mikro.	107
obr. 3-31	Závislost pH na čase pro různé hodnoty kinetických parametrů modelu m1_mikro_f2 a m2_mikro_f2. Samostatné body znázorňují pH změřené při experimentech exp_mikro_f1 a exp_mikro_f2. Ostatní body proložené čarami odpovídají výpočtům modelu m1 a m2 s kinetickými parametry uvedenými v názvu příslušných křivek. Přičemž k1 a k2 odpovídají po řadě parametrům $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}$ a k_{calc}	107

obr. 3-32	Graf závislosti pH na čase. Podobné srovnání výsledků experimentu f2 s výsledky výpočtu modelu m2_mikro_f2 pro dvě různé hodnoty parametru k_{calc}	108
obr. 3-33	Graf závislosti pH na čase. Podobné srovnání výsledků experimentu g1 s výsledky výpočtu modelu m2_mikro_g1 pro dvě různé hodnoty parametru k_{calc}	108
obr. 3-34	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 m2 pro jednotlivé experimenty (plné body). Parametry jednotlivých modelů byly $k_{CO_2}^{MN} = 5,0 \times 10^{-8}$ a $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	109
obr. 3-35	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 m2 pro jednotlivé experimenty(plné body). Parametry jednotlivých modelů byly $k_{CO_2}^{MN} = 5,0 \times 10^{-8}$ a $k_{calc} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	110
obr. 3-36	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 parametru $k_{CO_2}^{ZB}$ a měřicí nádobě. Je uvedeno v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	112
obr. 3-37	Porovnání modelů pilotního experimentu typu 1 a 2. Schéma modelu typu 1 na části (a) odpovídá schématu obr. 3-3, druhý typ modelu je zobrazen v části (b). Modře zobrazené části odpovídají skriptům pro program X1t a červené pro program React. (1) – směr proudění, (2) – vstupní komora K1, (3) – diskretizovaná část vnitřku kolony, (4) – měřicí nádoba MN, (5) – zásobní barel ZB, (6) – skript kolona.x1t, (7) – skript banka.rea, (8) – skript barel.x1t.	113
obr. 3-38	Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených podle modelů m1d_P1 a m2_P1 s podobně upraveným parametrem pro rychlost rozpouštění CO_2 v zásobním barelu ($7,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).....	114
obr. 3-39	Schéma zobrazující přesunutí elementu přepadu ze vstupu do kolony (a) na konec zásobního barelu (b). Tento postup umožňuje lépe simulovat vliv přepadu. Obrázek (b) schématicky odpovídá modelu m3_P1. Modré části jsou počítány programem X1t, červené části programem React. (1) představuje přesouváný element odpovídající vstupní komoře K1, (2) – vnitřní část kolony, (3) – měřicí nádoba MN, (4) – zásobní barel ZB, která má pro třetí typ modelu odlišný průměr od kolony, (5) – přepad v koloně, (6) – nová reprezentace přepadu.	115
obr. 3-40	Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených podle modelu m3_P1 s parametr modelu odpovídajícími skutečným měřením a modelům pomocných experimentů.	116
obr. 4-1	Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty modelu m3_P1 pro dvě různé hodnoty kinetického parametru rychlosti rozpouštění CO_2 v měřicí nádobě. Názvy křivek obsahují označení části kolony a hodnotu parametru $k_{CO_2}^{MN}$ v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	120
obr. 4-2	Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty modelu m3_P1 pro dvě různé hodnoty kinetického parametru rychlosti rozpouštění CO_2 v zásobním barelu. Názvy křivek obsahují označení části kolony a hodnotu parametru $k_{CO_2}^{MN}$ v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	120

obr. 4-3	Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty modelu m3_P1 pro dvě různé hodnoty kinetického parametru pro rychlost rozpouštění kalcitu v koloně. Názvy křivek obsahují označení části kolony a hodnotu parametru k_{calc} v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	121
obr. 4-4	Mapa závislosti průměrných odchylek naměřených hodnot pH od hodnot vypočtených pomocí vzorců (4.1) a (4.2) na výpočtu modelu s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Graf byl vypočten pomocí modelu m_mikro_f2 a odpovídá experimentu f2. Jednotlivé odchylky jsou spočítány pro kombinaci příslušných kinetických parametrů na osách x a y. Čím je hodnota X_1 vyšší, tím méně kombinace parametrů odpovídá naměřenému stavu.....	123
obr. 4-5	Mapa závislosti parametru X_2 podle vzorce (4.3) na výpočtu modelu m_mikro_f2 s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Čím je hodnota X_2 vyšší, tím méně kombinace parametrů odpovídá naměřenému stavu.	124
obr. 4-6	Mapa závislosti parametru X_3 podle vzorce (4.4) na výpočtu modelu m_mikro_f2 s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Jedná se o kombinaci obrázků obr. 4-4 a obr. 4-5. Graf ukazuje míru shody mezi hodnotami naměřenými experimentálně a hodnotami vypočtenými modelem pomocí kombinace kinetických parametrů. Čím je hodnota X_3 vyšší, tím méně kombinace parametrů odpovídá naměřenému stavu.....	125
obr. 4-7	Mapa závislosti parametru X_6 podle vzorce (4.8) na výpočtu modelu m_mikro_f2 s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Graf ukazuje míru shody mezi hodnotami naměřenými experimentálně a hodnotami vypočtenými modelem pomocí kombinace kinetických parametrů. Čím je hodnota X_6 vyšší, tím méně kombinace parametrů odpovídá naměřenému stavu. Osa z (X_6) je pro lepší přehlednost znázorněna v logaritmickém měřítku.	126
obr. 4-8	Mapa závislosti parametru X_6 podle vzorce (4.8) na výpočtu modelu m_mikro_f2 s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Graf představuje podrobnější výpočet situace z obr. 4-7 na užším intervalu kinetických parametrů.....	126
obr. 4-9	Pět obrázků (a) – (e) představuje mapy závislostí parametru X_6 podle vzorce (4.8) na výpočtech modelů po řadě f2, e6, e3, g1, d3 pro kombinaci kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Graf (f) pak vykresluje průměrné hodnoty z ostatních pěti grafů.	128
obr. 4-10	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 m2 pro jednotlivé experimenty. Kinetické parametry jednotlivých modelů byly $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}} = 7,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a $k_{calc} = 4,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	129
obr. 4-11	Porovnání vývoje pH při kompletním experimentu mikrokolony f2 s výpočtem modelu m2_mikro_f2 pro kinetické parametry $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}} = 7,0 \times 10^{-7}$ a $k_{calc} = 4,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Pro lepší přehlednost grafu jsou vynechány body odpovídající vyprázdnění elementu měřicí nádoby, které mají všechny hodnotu pH 5,558.....	130
obr. 4-12	Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty modelu m3_P1 pro parametry kinetiky odpovídající ideálním nalezeným hodnotám v případě modelů mikrokol.	131
obr. 4-13	Průběh vývoje pH při experimentu, během kterého byl rozpouštěn vápenec za nepřístupu vzdušného CO_2	132
obr. 4-14	Srovnání počátku experimentu exp_NR1 se základním modelem kinetického rozpouštění kalcitu v koloně (m1_NR).	133

obr. 4-15	Srovnání počátku experimentu exp_NR1 se základním modelem kinetického rozpouštění kalcitu v koloně (m1_NR) a modelem rozšířeným o první test zahrnutí vlivu nekongruentního rozpouštění (m1nr_NR).....	135
obr. 4-16	Průběh pH a Q/K experimentu při simulování vlivu nekongruentního rozpouštění pomocí modelu m1nr_NR.....	135
obr. 4-17	Okno programu react se zvýrazněnými místy zadání parametrů kinetiky podle rovnice (4.9)....	136
obr. 4-18	Srovnání vývoje experimentu exp_NR1 s první a druhou variantou modelu nekongruentního rozpouštění kalcitu v koloně (m1nr_NR a m2nr_NR). Pro přehlednost je časová osa x zobrazena v logaritmickém měřítku.....	137
obr. 4-19	Průběh pH a Q/K experimentu při simulování vlivu nekongruentního rozpouštění pomocí modelu m2nr_NR.....	138
obr. 4-20	Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty testu 2 modelu m3_P1 pro parametry $k_{CO_2} = 5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a $\Omega = 26$	138
obr. 4-21	Porovnání výsledků experimentu rozpouštění vápence v koloně (exp_RK) s modelem m_RK bez hypotézy 2 (křivka m_RK) a s jejím zahrnutím (m nr_RK).	140
obr. 4-22	Porovnání naměřených hodnot pH (přerušované čáry) s výpočty modelu m3nr_P1 pro parametry $k_{CO_2} = 5,0 \times 10^{-8}$ odpovídající hodnotám získaným z experimentů exp_RC, a s parametry kinetiky rozpouštění kalcitu $k_{calc}^{R1} = 3,0 \times 10^{-12}$ a $k_{calc}^{R2} = 5,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ získanými s pomocí modelu m_NR.....	141
obr. 4-23	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 pro jednotlivé experimenty. Parametry jednotlivých modelů byly $k_{CO_2}^{MN} = 5,0 \times 10^{-12}$ a $k_{calc} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	142
obr. 4-24	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 elementu měřicí nádoby, které mají všechny hodnotu pH 5,558.	142
obr. 4-25	Série pěti grafů s porovnáním vývoje pH v jednotlivých experimentech mikrokolon a k nim příslušných modelů se zahrnutím hypotézy 2.....	143
obr. 5-1	Závislost pH na množství reagujícího kalcitu pro systém v kontaktu s atmosférickým CO ₂	149
obr. 5-2	Závislost množství Ca ²⁺ na množství reagujícího kalcitu. Porovnány jsou totožné výpočty s různými databázemi ThK, ThKP a základní databází Th.	149
obr. 5-3	Srovnání vývoje pH v závislosti na čase pro experiment exp_RCbK a dvou typů modelu tohoto experimentu. Model m1_RCbK byl založen pouze na výpočtu programu React, kdežto model m3_RCbK byl podrobnější a byl počítán programem X1t.	154
obr. 5-4	Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot podle modelu z-m1nr_P1 s upraveným parametrem $k_{CO_2}^{ZB}$	155
obr. 5-5	Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot podle modelu z-m3_P1 s upraveným parametrem $k_{calc} = 6,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Výpočet trval přibližně 3800 s.	156
obr. 5-6	Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty a plné čáry reprezentují vývoj hodnot podle modelu z-m1_P1 s upraveným parametrem $k_{calc} = 6,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a $k_{CO_2}^{ZB} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Výpočet trval přibližně 200 s.....	156

Seznam tabulek

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.	57
tab. 2-1	Srovnání výpočtů jednotlivých metod. V první části jsou parametry dvojí porózy. N_a – aktivní porózita a N_n – neaktivní porózita. Ve druhé části tabulka obsahuje srovnání výsledků výpočtů účelové funkce popsané vzorcem (2.4) a pomocné funkce popsané vzorcem (2.5).	65
tab. 2-2	Tabulka s parametry programu Transport a X1t. Parametry přísluší k testovacím výpočtům, pomocí kterých byla testována shoda jednotlivých programů při výpočtech simulace stopovací zkoušky.....	69
tab. 3-1	Tabulka s parametry programu Transport a parametry pro program X1t. Některé parametry se do programů zadávají v odlišných jednotkách, proto bylo potřeba je sjednotit. Například objem měřicí nádoby z programu Transport je v programu X1t reprezentován elementem o stejném průměru, jaký má zbytek kolony. Jeho objem je tedy zadáván ve formě délky elementu.....	76
tab. 3-2	Tabulka popisuje vybrané parametry změřené pro jednotlivé experimenty s mikrokolonami. První řádek obsahuje označení jednotlivých experimentů. Kromě experimentu b3 se jednalo vždy o dvojici experimentů s totožným obsahem kolony. Na druhém řádku jsou vypsány hmotnosti vápence v koloně. Na dalších řádcích pak minimální a maximální hodnoty pH, které byly vybírány z ustálených hodnot příslušných ke každému intervalu, nikoli ze všech hodnot získaných v průběhu experimentu. Poslední dva řádky obsahují minimální a maximální délky intervalů naplňování měřicí nádoby.....	100
tab. 3-3	Tabulka popisuje vybrané parametry změřené pro jednotlivé experimenty s mikrokolonami. První řádek obsahuje označení jednotlivých experimentů. Na druhém řádku jsou vypsány hmotnosti vápence v koloně. Na dalších řádcích pak minimální a maximální hodnoty pH a minimální a maximální délky intervalů naplňování měřicí nádoby. Hodnoty byly získány stejným způsobem jako v případě tab. 3-2.	100
tab. 5-1	Seznam složek, specií a minerálů v redukované termodynamické databázi <i>ThKP</i> (thermo_kalcit_plus.dat). Seznam rovnic je uveden v příloze. Termínem další specie je vyjádřeno, že označení složky odpovídá také jedné formě specie odvozené od příslušné složky.	146
tab. 5-2	Seznam složek, specií a minerálů v redukované termodynamické databázi <i>ThK</i> (thermo_kalcit.dat). Seznam rovnic je uveden v příloze.....	147
tab. 5-3	Část výstupu programu React pro kompletní výpočet rovnováhy kalcitu s čistou vodou (databáze <i>ThKP</i> a <i>Th</i>). Zobrazeny jsou informace o speciích v posledním kroku výpočtu modelu. Zachováno originální označení sloupců z programu React. Formátování a popisky tabulky odpovídají originálním výstupům programů <i>GWB</i>	148
tab. 5-4	Část výstupu programu React pro kompletní výpočet rovnováhy kalcitu s čistou vodou (databáze <i>ThK</i>). Zobrazeny jsou informace o speciích v posledním kroku výpočtu modelu. Zachováno originální označení sloupců z programu React.	148
tab. 5-5	Doby trvání výpočtu rovnováhy programem React v cyklu o tisíci krocích. Program tisíckrát provedl výpočet rovnováhy systému voda-kalcit-CO ₂	150
tab. 5-6	Doby trvání výpočtu kinetického rozpouštění kalcitu programem React v cyklu o tisíci krocích. Program provedl tisíckrát výpočet kinetického rozpouštění kalcitu v systému voda-kalcit-CO ₂ ..	151

tab. 5-7	Doby trvání výpočtu kinetického rozpouštění kalcitu programem React v cyklu o sto krocích. Program provedl stokrát výpočet kinetického rozpouštění kalcitu v systému voda-kalcit-CO ₂ ...	151
tab. 5-8	Doby trvání výpočtu kinetického rozpouštění kalcitu programem React v cyklu o sto krocích. Program provedl stokrát výpočet kinetického rozpouštění kalcitu v systému voda-kalcit-CO ₂ . Výpočet kinetiky byl v tomto případě rozšířen o výpočet vlivu nekongruentního rozpouštění. .	151
tab. 5-9	Doby trvání výpočtu programu X1t pro model m1_P1 zkrácený na 100 minut. Výpočet kinetiky byl pro jednotlivé databáze počítán jednak klasickým způsobem (označení bez příznaku) a za druhé přístupem rozšířeným o simulaci vlivu nekongruentního rozpouštění podle hypotézy 2 (označeno příznakem nr).....	152
tab. 5-10	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.	153

Značení a seznam zkratek

A_s, A_{sp}	měrný povrch [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, [s^{-1}]
DAE	Diferential and Algebraic Equation Approach
e_i	experimentálně zjištěné hodnoty pH
f_{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_{CO_2}	reakční rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$, [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]
R_{calc}	reakční rychlost rozpouštění kalcitu, [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]
$\kappa(c)_i, \kappa(m)_i$	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_{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_{CO_2}	kinetický parametr pro rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$, [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
$k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}$	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 porózita, [-]
p_{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 porózity, [m^3]
ZB	zásobní barel
ω, Ω	parametry řádu reakce určující míru jeho nelinearity

Úvod

Se zrychlujícím 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 reakčních 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

systemu a navrzení několika 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 a přílohami. 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, základní matematický model transportních jevů a některé nezbytné základy reakčního modelování potřebné pro správné pochopení vytvořených modelů. Důležitou částí je popis vlivu a významu karbonátového systému. Pomocí jednoduchých modelů je představeno jeho chování z pohledu rovnováhy i kinetiky. Na závěr kapitoly je popsáno použité laboratorní vybavení včetně několika nestandardních prvků aparatury a představeno několik základních typů pilotních experimentů.

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 představen první návrh modelu pilotního experimentu a 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 podrobný 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 Základní popis problematiky

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 následující 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.

První část (kapitola 1.1) popisuje postup výstavby korektního modelu. Jedná se o teoretický základní kámen celé práce neboť jejím smyslem je poukázat na význam provázanosti experimentů a modelů nejen ve vědecké praxi. Ve druhé části jsou představeny základy transportně reakčního modelování použitého v práci (kapitoly 1.2, 1.3 a 1.4). Podrobnější popis modelování rovnovážných a kinetických dějů je popsán na příkladu karbonátového systému (kapitola 1.5). V poslední části (kapitola 1.6) následuje základní popis použitého laboratorního vybavení a několika typů provedených experimentů.

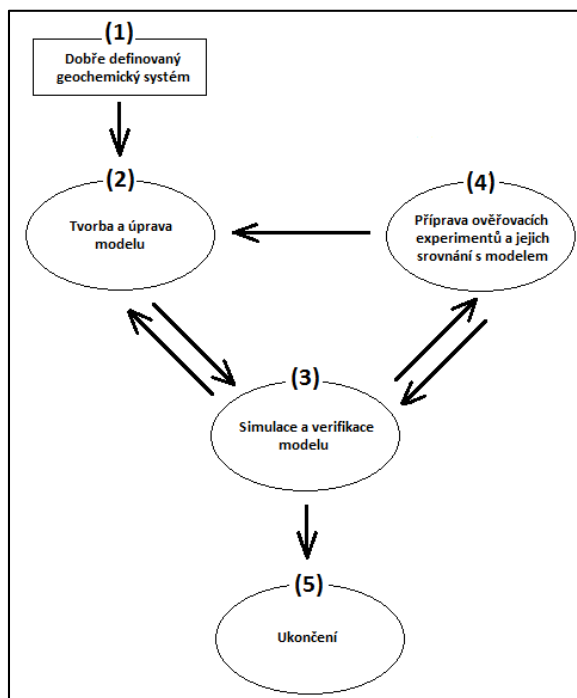
1.1 Postup výstavby korektního modelu

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 navrhovat 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) navrhovaného postupu je nejdůležitější definovat studovaný systém a první hranice, na kterých bude testováno jeho chování. Druhým bodem (2) postupu je vytvoření jednoduchého modelu daného systému. V průběhu řešení bodu 2 je důležité zahrnout do modelu pouze známé a dobře definované jevy. Zahrnutím jevů, jejichž vliv je obtížné

jednoznačně stanovit, je možné zanést do modelu nejistoty, které snižují důvěryhodnost modelu. Bod dva je součástí stále se opakujícího cyklu zpřesňování a doplňování modelu, ze kterého vede cesta pouze přes dílčí výsledky z bodu tři.



obr. 1-1 Struktura postupu tvorby a vývoje modelu

Třetím (3) krokem postupu je porovnání výsledků výpočtu modelu s provedenými experimenty. Při prvním cyklu by nemělo dojít k ukončení procesu tvorby modelu. I v případě úspěšného porovnání modelu s experimenty je důležitý rozbor získaných dat a návrh potvrzovacích experimentů. Bez zahrnutí tohoto kroku není možné s jistotou říci, v jakém rozmezí podmínek bude model experimentům odpovídat. Pomocí potvrzovacích experimentů (4) je možné lépe určit hranice fungování modelu nebo naopak odhalit jeho nedostatky.

Cyklus mezi body 2, 3 a 4 může probíhat v libovolném směru (pouze vazba z bodu 2 do bodu 4 není v popisované struktuře logická). Výsledky výpočtu modelů by měly mít vliv na přípravu potvrzovacích experimentů, v ideálním případě mohou sloužit k jejich přímému návrhu. Naopak výsledky experimentů, obzvláště v hraničních situacích, mohou upozornit na význam jevu, který do modelu v předchozích fázích zahrnut nebyl.

Aktivní spolupráce mezi experimentátory a modeláři může být tedy výrazným přínosem pro obě strany a může zrychlit posouvání lidského poznání. Pomocí kombinace modelů a experimentů je například možné rozlišovat, které jevy mají za určitých podmínek podobný dopad na výsledek, ale v jiných situacích od sebe jdou rozlišit. Jejich rozdělením a samostatným zahrnutím do modelu jsou opět 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).

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. Práce nemá žádné ambice popisovat tytéž jevy za výrazně odlišných teplot. Pro rozšíření modelů pro studium jevů probíhajících v jiných teplotách by bylo potřeba návratu do bodu čtyři, tedy přípravy testovacích experimentů za jiných teplot, a následné úpravy vlastností jevů ovlivněných teplotou.

Na druhou stranu rozšíření modelu, jehož funkčnost je za určitých podmínek ověřena, může být v mnoha případech jednodušší, než tvorba modelu zcela nového. Konkrétní postup při zpřesňování modelu a jeho využití pro studování složitějších jevů bude popsán v následujících kapitolách.

1.2 Modelování transportních 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 advekčně 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 přinesly 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 (Brusseu, 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 byl vytvořen na Technické univerzitě v Liberci a je stále vyvíjen i v rámci této disertační práce. Kromě základních transportních procesů umožňuje program Transport například simulaci různých typů sorpce či vícere porózy.

Matematickým základem programu Transport je řešení systému 1D advekčně-difuzně-disperzních rovnic (Zheng, 2002). Výpočet advekce vychází z rovnice pro transport rozpuštěné látky. Vzhledem k tomu, že v této práci nepočítáme s difuzí, disperzí, adsorpcí ani s nerozpuštěnými částicemi, pro potřeby práce je tedy možné transportní rovnici zjednodušit na tvar konvekční rovnice:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \cdot v) = q_i, \quad (1.1)$$

kde c_i [-] je objemová koncentrace roztoku i .

Pro jednu dimenzi v prostoru, bez zdrojů látky s průměrnou pórovou rychlostí $v(t)$ konstantní v rostoru přejde rovnice do tvaru

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0. \quad (1.2)$$

Pro jednoduchost bude uvažována pouze válcovou kolonu, ve které je průměrná pórová rychlost konstantní a je vypočtena na základě vztahu:

$$v = \frac{Q \cdot l_k}{V_a}, \quad (1.3)$$

kde Q [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] je objemový průtok, délky kolony l_k [m] a V_a [m^3] je objem aktivní porózy.

V modelu může být používán princip dvojí porózy, při kterém dochází k výměně látek mezi aktivní a neaktivní pórovou oblastí. Změna koncentrací při výměnách závisí na koeficientech difuzního přestupu.

$$\frac{\partial c_i^a}{\partial t} = -\frac{Q \cdot l_k}{V_a} \cdot \frac{\partial c_i^a}{\partial x} + D \cdot \frac{N_n \cdot (c_i^n - c_i^a)}{N_a + N_n}, \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial c_i^n}{\partial t} = -D \cdot \frac{N_a}{N_a + N_n} \cdot (c_i^n - c_i^a), \quad (1.5)$$

jsou rovnice výměny, rozšířené v případě oblasti aktivní porózy o konvekční člen, kde N_a [-] je aktivní poróza, N_n [-] je neaktivní poróza, D [s^{-1}] je difuzní koeficient mezi aktivní a neaktivní oblastí, a c_i^j [-] je objemová koncentrace roztoku i v oblasti j (a – aktivní poróza, n – neaktivní poróza). Podrobněji například v práci (Hokr, 2003).

Jednoduchý model je doplněn počátečními a okrajovými podmínkami v následující formě:

$$c_i^a(0, t) = 1, \text{ kde } i \text{ je koeficient roztoku injektovaného v čase } t,$$

$$c_j^a(0, t) = 0, \text{ } j \neq i,$$

$$t \in (0, T).$$

V případě modelu zahrnujícího vstupní komoru je koncentrace na vstupu do kolony počítána pomocí vztahu (2.1).

V základní variantě je v koloně na počátku experimentu čistá voda (roztok $i=1$), v průběhu experimentu je možné vtlačet další roztoky o různém složení.

$$c_{1^a}(x, 0) = c_{1^n}(x, 0) = 1,$$

$$c_{2^a}(x, 0) = c_{2^n}(x, 0) = 0,$$

$$x \in (0, l_k).$$

Rovnice (1) a (2) jsou diskretizovány s použitím upwind explicitní metody konečných objemů na rovnoměrně diskretizované koloně:

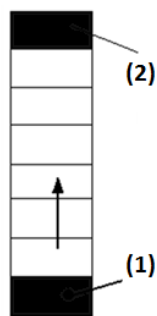
$$\frac{c_i^a(x_j, t_{k+1}) - c_i^a(x_j, t_k)}{\Delta t} = -\frac{Q \cdot \Delta x}{V_a} \cdot \frac{c_i^a(x_j, t_k) - c_i^a(x_{j-1}, t_k)}{\Delta x} + D \cdot \frac{N_n \cdot (c_i^n(x_j, t_k) - c_i^a(x_j, t_k))}{N_a + N_n}, \quad (1.6)$$

kde $j = 1, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$.

$$\frac{c_i^n(x_j, t_{k+1}) - c_i^n(x_j, t_k)}{\Delta t} = D \cdot \frac{N_a \cdot (c_i^n(x_j, t_k) - c_i^a(x_j, t_k))}{N_a + N_n}, \quad (1.7)$$

kde $j = 0, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$.

Základem modelu je tedy prostý válec naplněný porézním materiálem (obr. 1-2). Výstupem jsou koncentrace složek v posledním elementu. Veškeré další výpočty popisující jednotlivé fyzické části experimentu jsou přidány k tomuto základu. Podrobný popis jejich přidání k základnímu modelu s příklady vlivu zahrnutí příslušných částí experimentu na výsledek je uveden v kapitole 2.



obr. 1-2 Schéma jednoduchého modelu kolony. Model je rozdělen na několik stejných elementů. (1) je zdrojový element, ve kterém dochází ke změně okrajové podmínky při výměně vtláčených roztoků. Koncentrace v posledním elementu (2) je výsledkem simulace.

1.3 Reakční 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, 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 skutečně rovnováhy dosaženo. Ustálení dynamické

rovnováhy je závislé na tom, že podmínky určující chování experimentu (např. množství minerálu, jeho reakční povrch nebo poróznost) 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 1.5.

1.4 Transportně reakční modelování

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 a kol., 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). Podrobnější rozbor rovnovážných a kinetických reakcí je uveden v kapitole 1.5.

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
- **DAE** (Differential and Algebraic Equation Approach)

Problémem zmíněných přístupů pro modelování reálných systémů je 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 vedlejších úkolů této práce je otestovat na modelu kolonového experimentu několik metod pro urychlení výpočtu transportně-reakčních procesů.

1.4.1 Software použitý pro výpočty transportně reakčních dějů

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). Základní verze (GWB Essentials) obsahuje pět programů, které dokáží například vypočítat rovnovážné konstanty chemické reakce a podmínky její rovnováhy (program Rxn), nebo rozložení látek ve vodných roztocích a nasycenost potažmo těkavost těchto roztoků (program Spec8). Ostatní tři programy (Act2, Tact a Aqplot) slouží hlavně ke grafickému znázornění výsledků spočtených předchozími dvěma programy.

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 spočítat rovnovážné stavy různých vodných roztoků a následně sledovat změny v uzavřených či otevřených systémech těchto roztoků. Program Gtplot vykresluje průběh reakcí vypočtených programem React. Program React byl dále využit k počítání rovnovážných stavů roztoků během samotného transportu pomocí propojení s programem Transport. Program X1t slouží k výpočtu transportně reakčních procesů v 1D případě, je tedy vhodný pro simulaci kolonových experimentů. Pro zobrazení výsledků výpočtu programu X1t slouží program Xtplot.

K výpočtu transportně reakčních procesů byl využit program X1t a program Transport propojený s programem React pomocí metody rozkladu operátorů. Program Transport je důležitým testovacím softwarem také z hlediska práce s programy z balíku GWB. V dalších fázích práce bude popsána práce se systémy programů, které spolu musí určitým způsobem komunikovat, předávat si vypočtené hodnoty parametrů a ukládat data. Proto bylo v průběhu řešení jednotlivých modelů důležité dobré řízení programů pomocí skriptů.

Skriptem je v této práci myšlen textový soubor obsahující instrukce potřebné pro správné spuštění jednotlivých programů. Programy balíku GWB je možné řídit skripty psanými v jazyku tcl. Výhodou tohoto přístupu k řízení práce jednotlivých programů je možnost spuštění všech vytvořených konstrukcí libovolnému uživateli balíku GWB. Skripty použité v práci jsou popsány přímo v textu nebo v příloze práce, je tedy možné všechny provedené výpočty ověřit či upravovat podle potřeb uživatele. Z tohoto důvodu bylo ve stěžejní části práce využíváno téměř výhradně produktů GWB na úkor vlastního programu Transport.

Důležitou částí komunikace mezi programy je samotné volání programů GWB. Ve starších verzích nebylo umožněno jiné spuštění programů než pomocí okenní aplikace. Při častém volání programu React programem Transport byla neúměrně zvýšená doba výpočtů a vlivem neustále

se otevírajících a zavírajících oken byla navíc v průběhu výpočtu znemožněna práce na počítači. V novějších verzích bylo umožněno externím programům volat výpočet programů GWB pomocí tzv. roury (pipe – v práci je tento způsob komunikace nazýván piping), což významně zrychlilo prováděné výpočty (porovnání dob výpočtů je provedeno v kapitole 5). Podrobnější popis s částí programového kódu je uveden v příloze (A.2.3).

1.4.2 Další použitý software

V práci bylo dále využito několika dalších typů softwaru, které sloužily pro zjednodušení provedení některých modelů či pro lepší práci se získanými daty. Všechny tyto softwary byly vyvinuty v rámci řešení disertační práce a jejich popis je obsažen v příloze C a v příslušných kapitolách. Zde je uveden pouze jejich výčet a základní funkce.

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

Výše uvedené programy slouží převážně pro zjednodušení a zefektivnění práce s připravovanými modely. Pro většinu vytvořených modelů nejsou nezbytně potřeba a uživatel softwaru GWB si může spuštění v práci popisovaných skriptů vyzkoušet i bez použití popisovaných programů. Programy jsou hlavně dobrou pomůckou při další práci s připravenými modely.

1.5 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 CO_2 , voda a kalcit. Do globálního karbonátového cyklu patří i další horniny a minerály. Základními složkami karbonátových hornin jsou minerály kalcit, aragonit a dolomit. K dalším patří například siderit a rhodochrosit, které jsou sice zastoupeny v menší míře, mají ale významný vliv na koncentrace Fe^{2+} a Mn^{2+} (Al a kol, 2000; Jurjovec a kol, 2002; Appelo, 2005).

V práci byly pro laboratorní experimenty využity pouze horniny obsahující iony Ca^{2+} a Mg^{2+} . Základní rozdělení karbonátových hornin obsahující tyto dva iony je popsáno např. v (Appelo, 2005) a vychází jednak z poměru Ca/Mg a jednak z uspořádání Ca^{2+} a Mg^{2+} ionů. Karbonátová hornina obsahující minerály kalcit a aragonit (CaCO_3) je nazývána vápenec, který může

obsahovat příměsi magnésitu (MgCO_3). Vápence jsou dále rozděleny podle poměru Ca/Mg. Důležitým minerálem je také dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), v jehož struktuře jsou atomy vápníku a hořčíku umístěny v oddělených vrstvách. Krystalové uspořádání dolomitu je tedy mnohem uspořádanější než u vápence s vysokým obsahem Mg, kde jsou atomy vápníku a hořčíku rozdělovány více či méně náhodně. U karbonátových hornin je proto potřeba rozlišovat, zda se jedná například o vápenec s vysokým obsahem hořčíku nebo o vápenec s příměsí dolomitu (tzv. dolomitický vápenec).

V případě tvorby modelů bude dále v této práci karbonátovým systémem uvažován 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 a dalších). V této kapitole bude představen pouze stručný popis několika jevů, jejichž popis je nezbytný pro větší přehlednost práce.

V dalších částech práce budou pro lepší pochopení rozebírané problematiky přikládány skripty sloužící pro výpočet jednotlivých modelů. V následující kapitole proto budou společně s popisem karbonátového systému vysvětleny některé základy struktury přikládaných skriptů. Při popisu skriptů bude používáno obecné terminologie popsané např. v (Zeman, 2014) nebo (Pitter, 1990). Celkovou koncentraci daného prvku v roztoku budeme označovat termínem složka (komponenta), kdežto jednotlivé konkrétní formy vzniklé kombinacemi jedné či více složek budeme označovat jako specie.

1.5.1 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 parciálnímu tlaku přibližně $10^{-3,5}$. Hodnota parciálního tlaku $\text{CO}_2(\text{g})$ je proměnná z hlediska času i místa. Například ve větších městech je $p\text{CO}_2$ mírně zvýšena oproti venkovu, a v uzavřených místnostech může její hodnota kolísat i v rámci jednoho řádu. Oba případy byly ověřeny pomocí přístroje VOLTCRAFT CO-100. Správné stanovení fugacity $\text{CO}_2(\text{g})$ v průběhu pokusů může být důležitým faktorem ovlivňujícím srovnání modelů s měřeními. Za malých tlaků odpovídá hodnota fugacity (f_{CO_2}) hodnotě parciálního tlaku ($p\text{CO}_2$).

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 uzavřené 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 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, na kterém bude představeno ustalování rovnováhy čisté vody s plynným CO_2 (skript 1.1). Základem modelu je čistá voda, do které bude postupně rozpouštěn plynný CO_2 až do stavu, který odpovídá přirozeným podmínkám. Vzhledem k tomu, že zatím bude použito pouze rovnovážných výpočtů, nejde o představení skutečného vývoje systému, ale pouze o posloupnost rovnovážných stavů.

Přestože nejde o úplný realistický popis, je možné s jeho pomocí získat dobrou představu o skutečně probíhajících procesech.

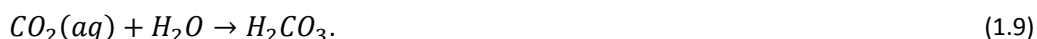
skript 1.1 Model ustalování rovnováhy vody s plynným CO₂

1	temperature = 25 C	
2	H ₂ O = 1 free kg	
3	swap CO ₂ (g) for HCO ₃ ⁻	# nastavení výměny CO ₂ (g) za složku HCO ₃ ⁻
4	CO ₂ (g) = -8 log fugacity	# hodnota fugacity CO ₂ (g), která neovlivní hodnotu pH
5	balance on H ⁺	# dopočítání hodnoty pH rovnovážného stavu
6	slide log fugacity of CO ₂ (g) to -3	# postupné zvyšování fugacity prostředí

Počáteční hodnota f_{CO_2} v modelu byla nastavena dostatečně nízká na to, aby neovlivnila pH. Počáteční hodnota pH tedy odpovídá čisté vodě, které má pH 6,989. V průběhu rozpouštění CO₂(g) dochází k několika vzájemně provázaným procesům. Prvním z nich je vlastní rozpuštění CO₂(g) a vznik jeho rozpuštěné formy CO₂(aq) podle rovnice:



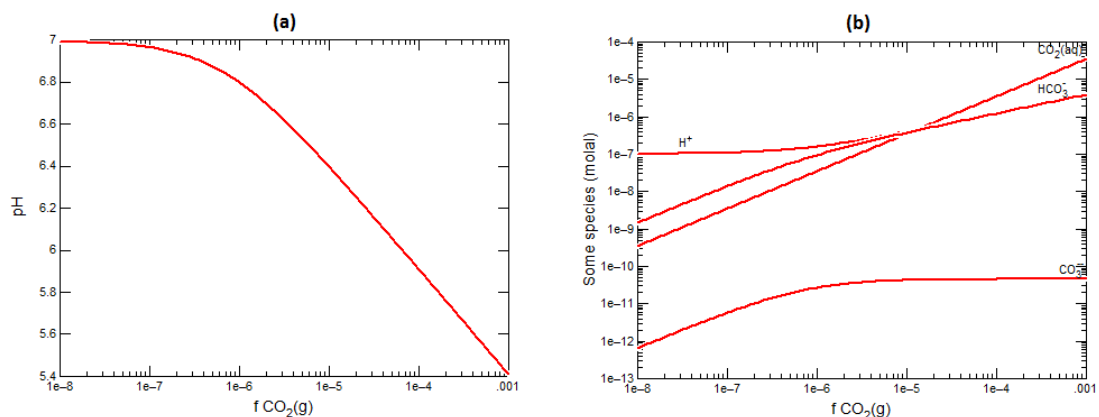
Zároveň s touto přeměnou dochází k slučování s molekulami vody, které vede k vzniku H₂CO₃:



Na tyto dva děje pak navazuje změna speciace vodného roztoku, kterou je možné popsat pomocí rovnic:

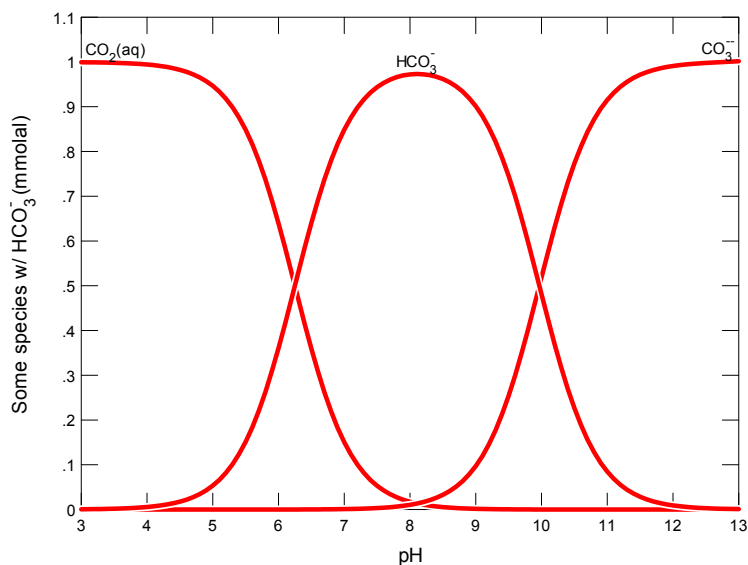


V průběhu dějů popsaných rovnicemi (1.8) a (1.9) dochází k postupnému uvolňování vodíkových ionů, což má za následek snižování hodnoty pH (obr. 1-3a). Zároveň roste hodnota koncentrace CO₃²⁻ a HCO₃⁻. Na obr. 1-3b je dále možné pozorovat, že nedochází k neustálému nárůstu hodnoty koncentrace CO₃²⁻, ale postupně dojde k jejímu ustálení, které koresponduje se zvyšující se rychlostí snižování pH. To odpovídá skutečnosti, že všechny děje popisované pomocí rovnic (1.8)–(1.11) probíhají oběma směry. Rovnováha systému je určena kombinací rovnovážných konstant a vnějšími podmínkami. V popisovaném případě byla změna pH a výsledná distribuce karbonátových látek v roztoku určena parciálním tlakem CO₂(g) v okolním prostředí. Rovnovážné konstanty odpovídající jednotlivým rovnicím jsou uvedeny v příloze (D.3).



obr. 1-3 Rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v čisté vodě. Grafy odpovídají výpočtu programu React podle skriptu 1.1. V části (a) je zobrazena závislost vývoje pH na fugacitě $\text{CO}_2(\text{g})$, v části (b) je vývoj složení roztoku v závislosti na měnící se fugacitě. Osy označené $f \text{CO}_2(\text{g})$ jsou zobrazeny v logaritmickém měřítku.

Obecné rozdělení karbonátových látek v závislosti na pH je uvedeno na obr. 1-4. V souvislosti s předchozím obrázkem (obr. 1-3) je možné porovnat umístění průsečíků křivek označujících koncentrace specií $\text{CO}_2(\text{aq})$ a HCO_3^- . Na obr. 1-4 přísluší tento průsečík, který označuje shodné množství obou specií, hodnotě pH 6,3. Na obr. 1-3b odpovídá průsečík přibližně hodnotě fugacitě $f_{\text{CO}_2} 10^{-5}$, což podle obr. 1-3a znamená hodnotu pH 6,38. Model ze skriptu 1.1 tedy odpovídá obecně používanému distribučnímu diagramu.



obr. 1-4 Distribuce karbonátových látek v závislosti na pH systému (např. Zeman, 2014).

1.5.2 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 popisovaném případě. Při rozpouštění se do roztoku uvolňují vápenné a uhličitánové iony, které následně ovlivňují celkovou speciaci roztoku,

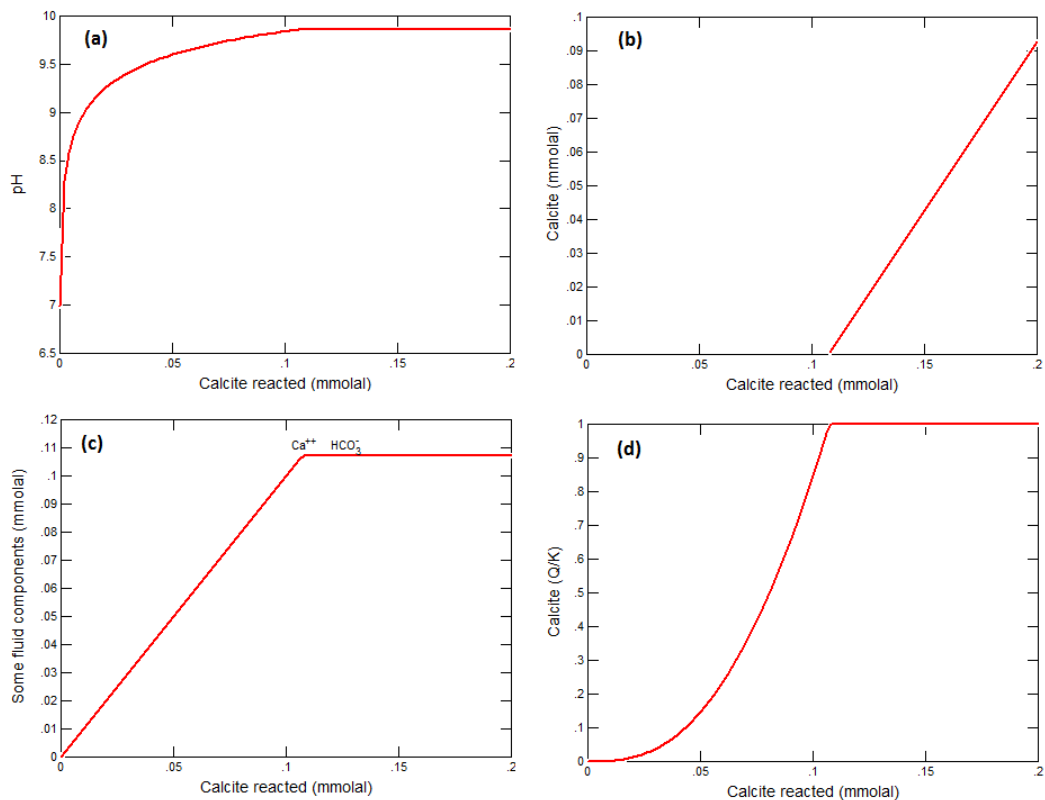
neboť uhličitanové iony vážou vodíkové iony za vzniku karbonátových a bikarbonátových ionů. Při simulaci uzavřeného systému tedy dostáváme zásadité pH. Zmíněný jev je možné popsat pomocí rovnic (1.10) a (1.11), které doplníme o rovnici rozpouštění kalcitu:



Model rozpouštění kalcitu je možné popsat například pomocí skriptu 1.2, kde 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, které je na obr. 1-5 znázorněno zlomem v úrovni hodnoty koncentrace přidaného kalcitu 0,108 mmolal. Až do této hodnoty roste pH, koncentrace Ca^{2+} , HCO_3^- a index nasycení roztoku vůči kalcitu Q/K. Od hodnoty 0,108 mmolal dochází k ukončení rozpouštění kalcitu, což zapříčiňuje zvyšování množství kalcitu v roztoku a stabilizaci ostatních sledovaných parametrů. Maximální dosažené pH tohoto roztoku je 9,861.

skript 1.2 Model rozpouštění kalcitu ve vodě.

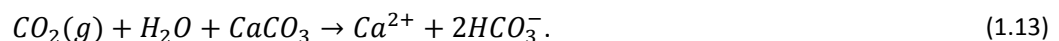
1	HCO3-	= 1e-20 mmolal	# koncentrace neovlivňující pH čisté vody
2	balance on H+		
3	Ca++	= 1e-20 mmolal	# koncentrace neovlivňující pH čisté vody
4	react .2 mmol/kg of Calcite		# množství postupně přidávaného kalcitu



obr. 1-5 Vizualizace rozpouštění kalcitu podle skriptu 1.2. Obrázek (a) představuje vývoj pH, obrázek (b) představuje vývoj množství nerozpuštěného kalcitu, (c) je vývoj koncentrace některých ionů v roztoku a (d) vývoj hodnoty stavu nasycení Q/K v závislosti na množství přidaného kalcitu.

1.5.3 Rovnováha $CaCO_3 - H_2O - CO_2$

Může nastat situace, kdy je systém $H_2O - CaCO_3$ v kontaktu s atmosférickým $CO_2(g)$. Takový systém je možné popsat například spojením rovnic (1.8)–(1.12) do jedné:

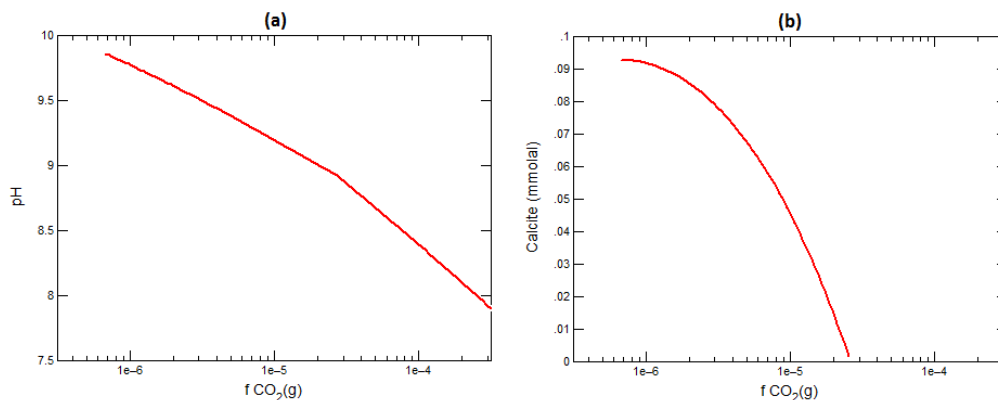


Rozpouštění $CO_2(g)$ ve vodě způsobuje její okyselení, kdežto rozpouštěním kalcitu ve vodě vzniká zásaditý roztok. Pro přesné určení výsledného systému, který vznikne kombinací těchto dvou jevů, je nezbytné použít modelování, neboť výsledek není jednoduše odhadnutelný. Jakým způsobem bude systém reagovat, je možné posoudit například s pomocí skriptu 1.3. Základem tohoto modelu je výsledný stav z předchozí kapitoly 1.5.2, kdy je systém nasycen vůči kalcitu a v roztoku je navíc přítomno malé množství nerozpuštěného kalcitu. Tento systém je následně přiveden do kontaktu s $CO_2(g)$ postupem popsáním v kapitole 1.5.1.

skript 1.3 Model rozpouštění CO_2 ve vodě přesycené vůči kalcitu.

- | | | |
|---|---------------------------------|--|
| 1 | HCO_3^- | = 1e-20 mmolal |
| 2 | balance on H+ | |
| 3 | swap Calcite for Ca^{++} | # způsob zadání množství kalcitu jako počáteční podmínku |
| 4 | Calcite | = .2 mmol/kg |
| 5 | slide log fugacity of $CO_2(g)$ | to -3.5 |

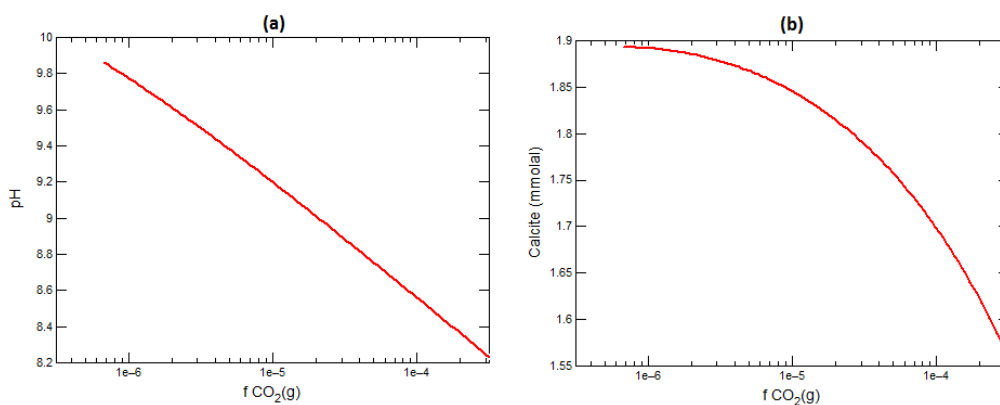
V takto připraveném modelu bude s rostoucí fugacitou $\text{CO}_2(\text{g})$ postupně klesat pH a zároveň bude docházet k rozpouštění kalcitu (obr. 1-6). Zvyšování fugacity tedy vede ke zvýšení rozpustnosti kalcitu. V popisovaném příkladu bylo množství kalcitu dostatečně malé na to, aby se všechen rozpustil. Po ukončení rozpouštění kalcitu došlo s dalším zvyšováním fugacity $\text{CO}_2(\text{g})$ ke zrychlení poklesu pH. Jeho výsledná hodnota pro $f_{\text{CO}_2} 10^{-3,5}$ byla $\text{pH} = 7,9$. Jestliže je na počátku simulace nastaveno dostatečně vysoké množství kalcitu (např. skript 1.4), k jeho úplnému rozpouštění nedochází a pro $f_{\text{CO}_2} 10^{-3,5}$ je rovnovážné $\text{pH} 8,232$ (obr. 1-7).



obr. 1-6 Vývoj pH a množství nerozpuštěného kalcitu v závislosti na hodnotě f_{CO_2} podle skriptu 1.3.

skript 1.4 Model rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ ve vodě přesycené vůči kalcitu.

- 1 $\text{HCO}_3^- = 1\text{e-}20$ mmolal
- 2 balance on H^+
- 3 swap Calcite for Ca^{++}
- 4 Calcite = 2 mmol/kg
- 5 slide log fugacity of $\text{CO}_2(\text{g})$ to -3.5



obr. 1-7 Vývoj pH a množství nerozpuštěného kalcitu v závislosti na hodnotě f_{CO_2} podle skriptu 1.4.

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

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

$$r = k_1 a_{\text{H}^+} + k_2 a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}} - k_4 a_{\text{HCO}_3^-}, \quad (1.14)$$

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. Konkrétní hodnoty rychlostních konstant jsou uvedeny například v (Apello, 2010). Odlišný přístup k modelování kinetiky byl představen např. v pracích (Sjöberg, 1983) nebo (Morse, 1983) a vychází z empirické rovnice:

$$R_{calc} = A_s k_{calc} \left(1 - \frac{Q}{K}\right)^n, \quad (1.15)$$

kde R_{calc} je reakční rychlost [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$, kladná pro rozpouštění], A_s je měrný povrch kalcitu [cm^2], k_{calc} je kinetická konstanta pro rychlost rozpouštění kalcitu [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$], Q a K jsou aktivitní 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 (1.14) a (1.15) je možné získat srovnatelné výsledky. V další práci bude využíváno přístupu podle rovnice (1.15), který je implementován do programů z balíku GWB.

Pro rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ bude používána rovnice (Bethke, 2013):

$$R_{CO_2} = n_w A_{sp} k_{CO_2} (p_{CO_2(g)} - f_{CO_2(g)}), \quad (1.16)$$

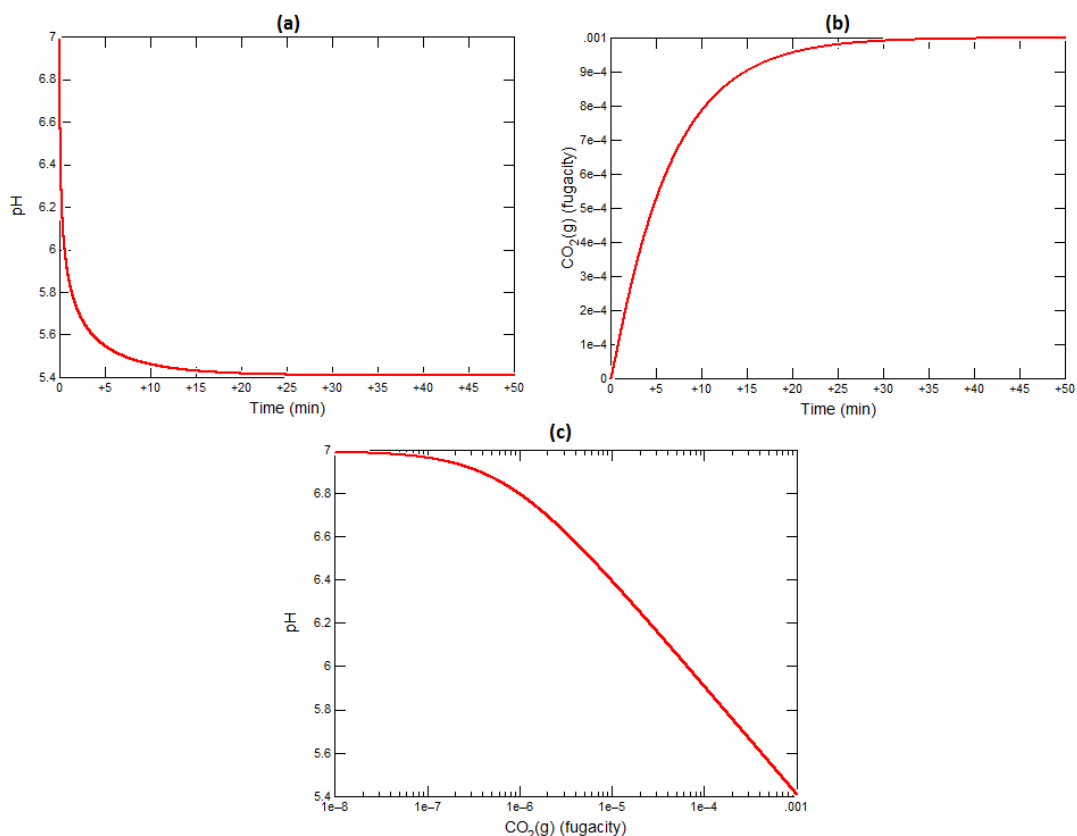
kde n_w je množství roztoku [kg], A_{sp} je specifický měrný povrch [$\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ roztoku], k_{CO_2} je rychlostní konstanta [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] a $(p_{CO_2(g)} - f_{CO_2(g)})$ je rozdíl mezi parciálním tlakem $\text{CO}_2(\text{g})$ v prostředí a aktuální fugacitou $\text{CO}_2(\text{g})$ v roztoku.

V závislosti na použití rovnovážného nebo kinetického přístupu se výsledný stav systému neliší. Rozdíly jsou však ve vývoji systému a v rychlosti dosažení výsledného stavu. což je demonstrováno pomocí obr. 1-8, který odpovídá použití skriptu 1.5. S pomocí tohoto skriptu je simulováno kinetické rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ ve vodě. Oproti skriptu 1.1 není $\text{CO}_2(\text{g})$ do roztoku přidáváno formou postupného zvyšování fugacity, ale kinetickým rozpouštěním z atmosféry podle vzorce (1.16). Kinetické parametry jsou nastaveny na řádku 7 skriptu 1.5. Obdobně jako u skriptu 1.1 stoupá hodnota fugacity $\text{CO}_2(\text{g})$ z 10^{-8} na 10^{-3} , rychlost rozpouštění je zadána pomocí $k_{CO_2} = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a $A_{sp} = 100 \text{ cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. Parametry byly v tomto případě voleny pouze s přihlédnutím k demonstrativním účelům.

Rychlost poklesu pH až k hodnotě 5,4 je znázorněna na obr. 1-8a. Výsledný stav je tedy stejný jako v případě rovnovážného rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$. Pro účely lepšího porovnání s rovnovážným výpočtem byl vykreslen graf obr. 1-8c, který přesně odpovídá grafu obr. 1-3a. Závislost pH na fugacitě $\text{CO}_2(\text{g})$ je tedy naprosto srovnatelná v případě rovnovážného i kinetického výpočtu. Pro vykreslení této závislosti bylo opouze potřeba výrazně zkrátit časový a vykreslovací krok, aby bylo možné porovnat i vývoj při nízkých fugacitách $\text{CO}_2(\text{g})$.

skript 1.5 Kinetika rozpouštění CO₂(g). Řádky 1 a 2 byly doplněny pro podrobnější výpočet.

```
1 delxi = 1e-6 linear # nastavení hodnoty výpočetního kroku
2 dxplot = 1e-6 # nastavení parametru pro vykreslování grafu
3 time start = 0 day, end = 50 min
4 swap CO2(g) for HCO3-
5 CO2(g) = -8 log fugacity
6 balance on H+
7 kinetic CO2(g) f_ext = -3 log fugacity rate_con = 1e-6 surface = 100
```

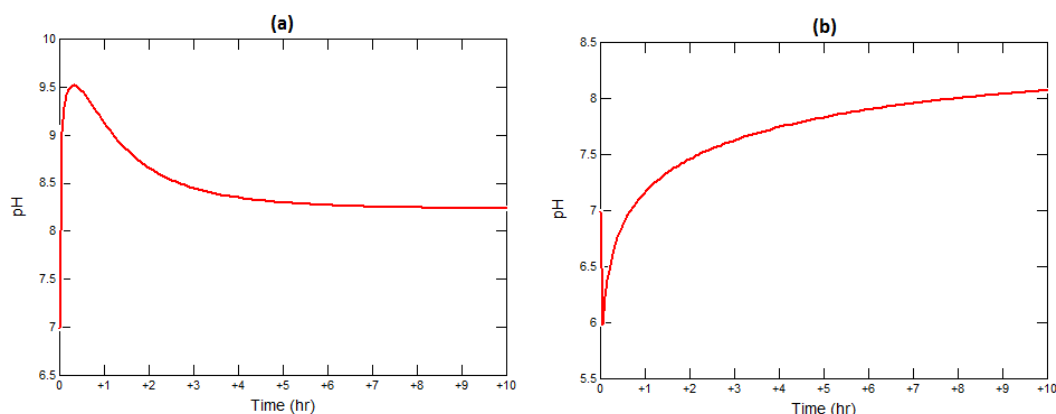


obr. 1-8 Zobrazení průběhu vývoje pH a f_{CO_2} v čase při kinetickém rozpouštění CO₂(g) (části obrázku (a) a (b)). V části (c) je uveden vývoj pH v závislosti na f_{CO_2} .

Obdobným způsobem je možné zadat i kinetické rozpouštění kalcitu. Ve skriptu 1.6 je předvedena kombinace kinetického rozpouštění kalcitu zároveň s CO₂(g). Byly porovnány dva výpočty, které se lišily pouze nastavením hodnot kinetických parametrů. Na obr. 1-9a je průběh výpočtu s převažující rychlostí rozpouštěním kalcitu ($k_{calc} = 5,0 \times 10^{-10}$ a $k_{CO_2} = 10^{-6}$ mol·cm⁻²·s⁻¹). Hodnota pH z počátku stoupá vlivem rozpouštění kalcitu až do hodnoty přibližně 9,5. Poté převáží vliv rozpouštění CO₂(g) a pH klesá k rovnovážnému stavu systému voda-kalcit-CO₂, který přibližně odpovídá pH = 8,2. Jestliže převažuje rychlost rozpouštění CO₂(g) ($k_{calc} = 5,0 \times 10^{-11}$ a $k_{CO_2} = 10^{-4}$ mol·cm⁻²·s⁻¹), pak nastává opačná situace (obr. 1-9b). Nejprve dojde k okyselování roztoku vlivem převažujícího rozpouštění CO₂(g), které je následně vyrovnáváno rozpouštějícím se kalcitem. Hodnota pH opět směřuje k 8,2.

skript 1.6 Model vzájemného kinetického rozpouštění kalcitu a CO₂(g).

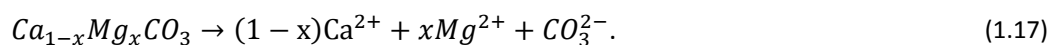
- 1 time start = 0 day, end = 600 min
- 2 temperature = 25 C
- 3 H₂O = 1 free kg
- 4 HCO₃⁻ = 1e-20 mmolal
- 5 balance on H⁺
- 6 Ca⁺⁺ = 1e-20 mmolal
- 7 kinetic CO₂(g) f_ext = -3.5 log fugacity rate_con = 1e-6 surface = 100
- 8 kinetic Calcite 2 mmol/kg rate_con = 5e-10 surface = 1000

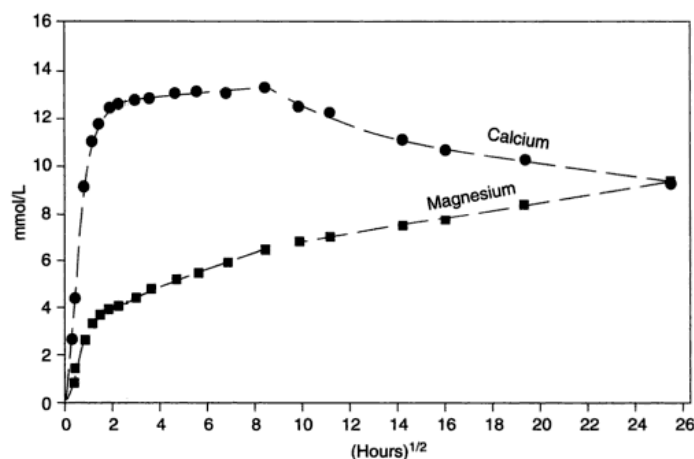


obr. 1-9 Vývoj pH v závislosti na čase při současném kinetickém rozpouštění CO₂(g) a kalcitu. Na obrázku (a) převažuje rychlost rozpouštění kalcitu, na obrázku (b) převažuje rychlost rozpouštění CO₂(g).

1.5.5 Nekongruentní rozpouštění

Poslední podkapitolou týkající se kinetiky rozpouštění karbonátových hornin je stručný popis děje, který se nazývá nekongruentní rozpouštění. Podle (Appelo, 2005) jde o jev provázející rozpouštění vápenců s vysokým obsahem hořčíku. Jestliže se takový minerál rozpouští v destilované vodě, dochází nejprve k nárůstu koncentrace ionů Ca²⁺ a Mg²⁺ vlivem kongruentního rozpouštění. Následně dochází k poklesu rychlosti nárůstu koncentrace Ca²⁺ i Mg²⁺ v roztoku a po určité době začne koncentrace Ca²⁺ klesat, kdežto koncentrace Mg²⁺ stále pozvolna roste (obr. 1-10). Zřejmě dochází zároveň ke srážení vápence s nižším obsahem Mg²⁺. Podle (Thorsten a Plummer, 1977) vypadá stechiometrický zápis tohoto děje:





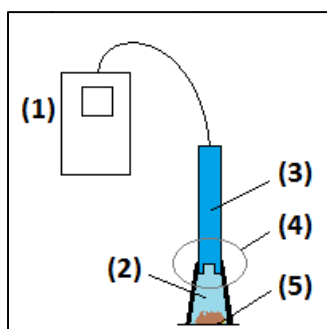
obr. 1-10 Rozpouštění vápenec s vysokým obsahem hořčíku v destilované vodě (Plummer and MacKenzie, 1974).

1.6 Experimentální část

V rámci této podkapitoly je popsána základní struktura prováděných experimentů a představeno několik nestandardních prvků laboratorního vybavení, které byly použity pro lepší kontrolu či přesnější měření. Pro většinu experimentů byla použit vápencová hornina s obsahem přibližně 55% CaCO_3 a 35% MgCO_3 (údaje jsou uvedeny v hmotnostních procentech z celkové hmotnosti směsi). Dále v práci bude z důvodů zjednodušení textu používáno označení vápenec.

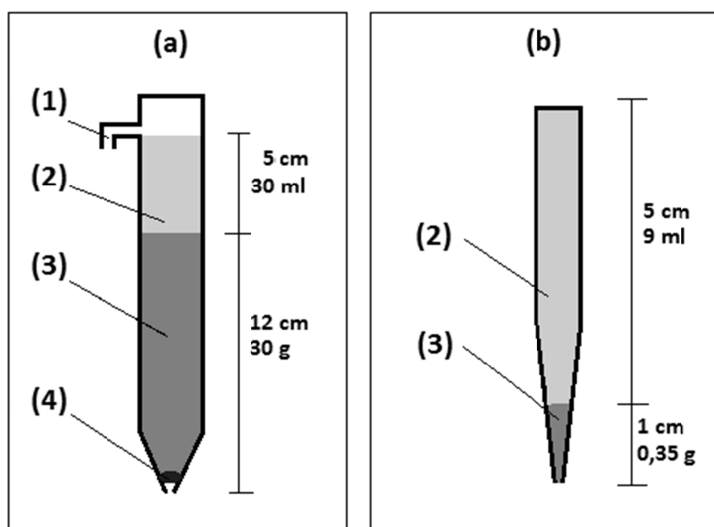
1.6.1 Popis použitého laboratorního vybavení

První nestandardní část laboratorního vybavení (obr. 1-11) sloužila pro analýzu rychlosti rozpouštění minerálů bez přístupu vzduchu. Pro co nejpřesnější stanovení projevů probíhajících dějů při rozpouštění minerálu bylo potřeba připravit měřicí systém tak, aby docházelo k minimálnímu kontaktu s $\text{CO}_2(\text{g})$ ze vzduchu. Důležitou částí byl speciálně upravený plastový nástavec na měřicí elektrodu, který je po naplnění vodou a minerálem možné neprodyšně uzavřít. Při přípravě experimentu by nemělo dojít k vytvoření vzduchových bublin. Správně připravený experiment umožňuje kontinuální měření pH roztoku s rozpouštějícím se minerálem, které není ovlivněno přístupem $\text{CO}_2(\text{g})$ z atmosféry.



obr. 1-11 Vzduchotěsné spojení vytvořené pro měření pH rozpouštěné horniny. (1) – měřicí zařízení, (2) – vodný roztok, (3) – měřicí elektroda, (4) – vzduchotěsné spojení, (5) – studovanou hornina.

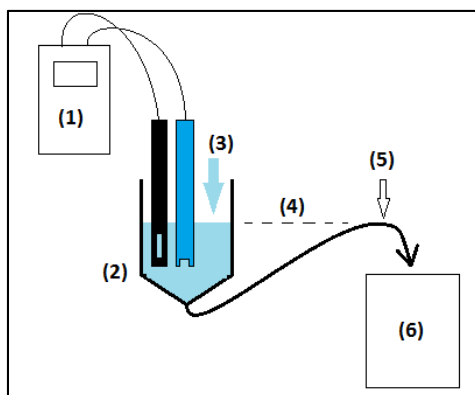
Základem pro většinu provedených experimentů je kolona naplněná studovanou horninou, minerálem nebo jiným referenčním materiálem. Na obr. 1-12 jsou zobrazeny dva typy používaných kolon i s jejich orientačními rozměry. V levé části obrázku je náčrt kolony použité pro pilotní experimenty. Ve spodní části 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 v pravé části obr. 1-12. Vzhledem k výrazně menším rozměrům kolony byla nazvána **mikrokolonou**. Toto původně pracovní označení bude použito i v dalších částech práce.



obr. 1-12 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.

Ve většině experimentů byla použita pouze základní analýza výstupních roztoků. Za výstupem kolony byly stanovovány hodnoty pro pH a vodivost. Pro měření těchto vlastností bylo připraveno jednoduché zařízení, jehož hlavním smyslem bylo získat co největší množství dat, aniž

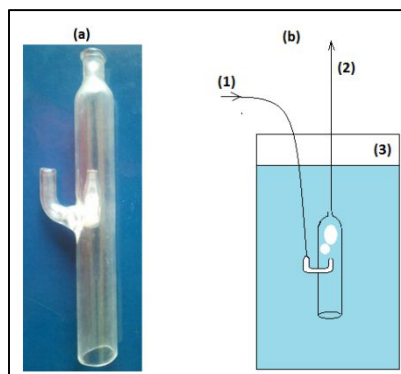
by byl významným způsobem ovlivněn průběh experimentu. Zařízení na obr. 1-13 plní funkci neustálé automatické regulace objemu měřicí nádoby, který je tím pádem nezávislý na velikosti rychlosti průtoku kolonou. Minimalizací objemu měřicí nádoby je maximalizována rychlost odezvy měřicího systému na změnu vlastností výstupního roztoku.



obr. 1-13 Měřicí systém s automatickou stabilizací množství roztoku v měřicí nádobě. (1) – multimetr s připojenými elektrodami, (2) – měřicí nádoba MN, (3) – přítok roztoku do měřicí nádoby, (4) – nastavitelná výška hladiny, (5) – průdch nezbytný pro správné fungování zařízení, (6) – zásobní barel ZB nebo odtok.

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 přívodních hadiček.

Při některých experimentech bylo peristaltické čerpadlo nahrazeno jinou variantou transportu roztoku z výstupu zpět na vstup. Tato druhá metoda využívá malého kompresoru (ELITE 799) a speciálního skleněného zařízení, které bylo převzato z Masarykovy univerzity v Brně (Zeman, 2012). Zařízení z obr. 1-14 transportuje roztok za pomoci vzduchových bublin produkovaných kompresorem a jeho autorské označení je **bublák**. Výhodou je rychlý transport roztoku a malá potřeba sledování zařízení, které dokáže držet experiment v chodu v řádech dní (delší časové úseky nebyly testovány, ale jsou teoreticky možné). Nevýhodou je ovlivnění složení roztoku, neboť vlivem použití bubláku dochází k intenzivnímu provzdušnění transportovaného roztoku. Předmět řešení tohoto problému bude podrobně rozebrán v kapitole 3.



obr. 1-14 Fotka (a) a schématické zobrazení umístění bubláku v zásobním barelu (b). Na přívod vzduchu (1) je připojen kompresor. Z vrchní části bubláku směřuje transportované médium (2) na vstup kolony. (3) označuje zásobní barel ZB, ve kterém je bublák umístěn.

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. Přístroje byly pomocí sériového portu a konvertoru do USB portu propojeny s počítačem, takže bylo umožněno sledování vývoje vybraných parametrů roztoku v reálném čase. Pomocí vzdálené plochy byl průběh experimentů sledován i v době nepřítomnosti na pracovišti.

V průběhu experimentů byla stanovována také hodnota parciální tlaku $\text{CO}_2(\text{g})$ v laboratoři pomocí přístroje (VOLTCRAFT CO-100). Přesnost přístroje je 70 ppm, což je pro analýzu výstupních roztoků dostatečné. Přístroj bylo nezbytné použít z důvodů kolísání hodnoty fugacity v laboratoři.

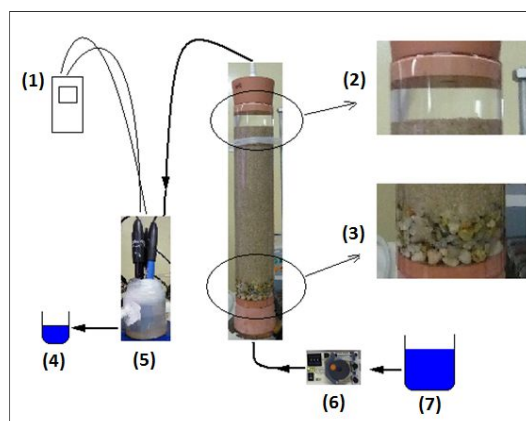
Kombinací popsaného laboratorního vybavení vzniklo několik experimentálních systémů, které umožnily detailní zkoumání probíhajících procesů. Konkrétní experimentální aparatury a význam jednotlivých částí aparatur bude rozebírán při popisu jednotlivých experimentů. Dále budou představeny dva typy kolonových experimentů s rozdílným typem vtlačení roztoku a jeden příklad cyklického experimentu s uzavřeným oběhem.

1.6.2 Vtláčení proti směru gravitace

Struktura prvního typu kolonového experimentu je znázorněna na obr. 1-15. K vtlačení roztoků dochází ve směru proti gravitaci. Rychlost vtlačení může být regulována oběhovým čerpadlem. Kolona je naplněna křemičitým pískem. Ve spodní části kolony je hrubý šterkový filtr, který zabraňuje znečištění přívodních hadiček horninou. Ve vrchní části kolony, tedy v prostoru mezi vrchní částí horniny a výstupem z kolony, je roztok o neměnném objemu. Následuje měřicí aparatura, která může být připravena různými způsoby. V popisovaném případě bylo zvoleno jednoduché uspořádání, kdy z výstupu kolony směřuje vývod do baňky o stálém objemu, ve které dochází k měření vlastností výstupního roztoku (např. pH, Eh, vodivost). Za touto baňkou je zařazena nádoba, kam postupně přitéká roztok opouštějící měřicí nádobu a ze které jsou v určitých intervalech odebírány vzorky pro měření koncentrací ve výstupním roztoku.

Zmíněné uspořádání je v různých obměnách běžně používáno pro jednoduchost přípravy. Jeho nevýhodou je ovlivnění naměřených výsledků vlastním uspořádáním experimentu, které

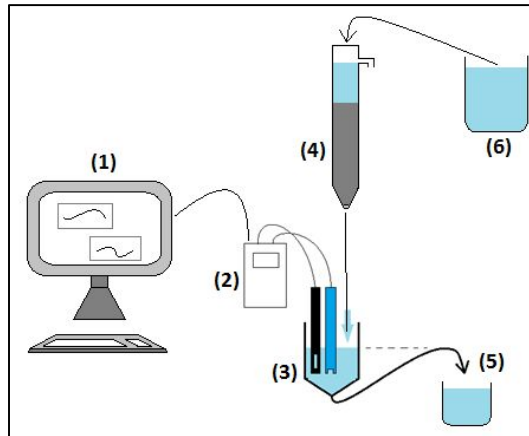
vyžaduje postprocessing (více v následujících kapitolách a v (Žabka, 2011d)). Tomu je možné se vyhnout preciznějším uspořádáním experimentu, které je ale z hlediska přípravy náročnější, než úprava samotného modelu.



obr. 1-15 Schéma kolonového experimentu s vtláčením proti směru gravitace. (1) – multimetr stanovující vodivost, pH a Eh, (2) – výstupní komora K1, (3) – vstupní komora K2, (4) – výstupní baňka pro odebrání vzorků, (5) – měřicí nádoba určená k měření vlastností roztoku, (6) – peristaltické čerpadlo, (7) – zásobní roztok. (předloha obrázku: (Nosek, 2009)).

1.6.3 Průtok ve směru gravitace

Druhý typ experimentu využívá proudění ve směru daném gravitací. Struktura experimentu je navržena tak, aby sledovaný roztok trávil mimo vlastní porézní prostředí pouze minimum času. Tím je zajištěno minimální ovlivnění roztoku způsobené jeho pobytem mimo porézní médium. Jak je patrné z obr. 1-16, směr proudění odpovídá směru gravitace, přičemž průtok je regulován pouze objemem kapaliny na vstupu do kolony. Kolona na obrázku je naplněna kuličkami z křemenného skla o rozměrech v rozmezí 100 – 200 μm . Experimenty s mikrokuličkami jsou dobrou pomůckou při studiu proudění různých roztoků kolonovými experimenty. Výstup z kolony ústí přímo do měřicí nádoby. Objem měřicí nádoby je minimalizován, aby byla odezva měřících přístrojů co nejrychlejší. Z měřicí nádoby výstupní roztok odtéká do odběrné nádoby pro sběr vzorků.

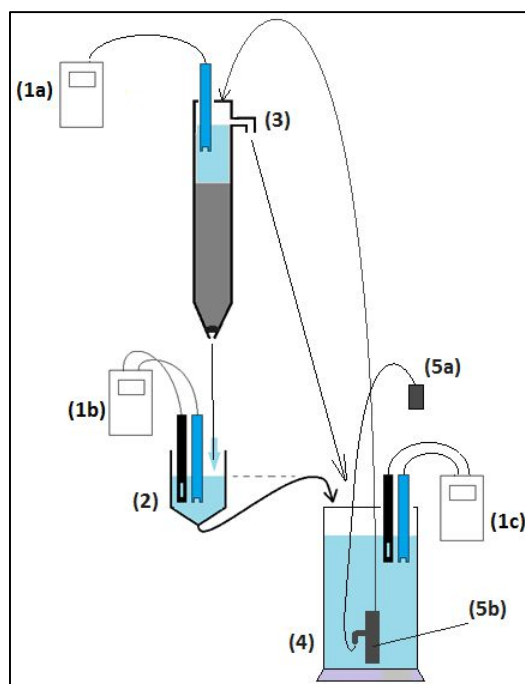


obr. 1-16 Kolonový experiment s prouděním ve směru gravitace. Rychlost průtoku je závislá na množství roztoku ve vrchní části kolony. (1) – automatické zpracování měřených dat, (2) – multimetr s připojenými elektrodami, (3) – měřicí nádoba MN, (4) – kolona s vstupní komorou a kalcitem, (5) – výstupní nádoba pro odběr vzorků, (6) – zásobní roztok. Poměry velikosti jednotlivých částí neodpovídají skutečným poměrům. Číslování bylo provedeno zleva doprava.

Rozdíl mezi oběma typy experimentů vzhledem k následnému zpracování dat je především v míře ovlivnění výsledků geometrií experimentu. U experimentu s prouděním ve směru gravitace prakticky odpadá problém s objemem vody za výstupem z horniny (výstupní komora) a časový posun způsobený objemem vody v hadičkách na výstupu. Přesto je velmi obtížné upravit experiment tak, aby byly omezeny všechny faktory ovlivňující výsledek. Správné zpracování výstupních dat je tedy nezbytné u obou typů experimentu.

1.6.4 Popis experimentu s uzavřeným oběhem

Kombinací prvků popsaných v úvodu kapitoly můžeme připravit kolonový experiment, který je plně automatický. Jeho základem byly experimenty prováděné na MU v Brně, jejichž struktura byla upravena tak, aby bylo možné měřit parametry roztoku automaticky na několika místech zároveň. Průběh experimentu je následující. Vodný roztok ze zásobního barelu je transportován pomocí bubláku a vzduchového kompresoru na vstup do kolony (obr. 1-17). 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 odebírání vzorků. Tím je minimalizováno nebezpečí ovlivnění výsledků jejich měřením.



obr. 1-17 Schéma kolonového experimentu s uzavřeným oběhem. (1a) – multimetr s pH elektrodou ve vstupní komoře K1, (1b) – multimetr s vodivostní a pH elektrodou v měřicí nádobě MN, (1c) – multimetr s vodivostní a pH elektrodou v zásobním barelu ZB, (2) – měřicí nádoba MN, (3) – přepad, (4) – zásobní barel ZB, (5a) – vzduchovač bubláku, (5b) – bublák.

1.6.5 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.

Označení experimentů	Stručný popis	Podrobný popis
exp_P	Jedná se o pilotní experiment, což je experiment s neustálým oběhem a s kolonou naplněnou vápencem.	Kapitola 3.1
exp_RC	Skupina experimentů vytvořená pro stanovení rychlosti rozpouštění CO ₂ (g) ve statickém stavu.	Kapitola 3.3.1
exp_RCbK	Skupina experimentů vytvořená pro stanovení rychlosti rozpouštění CO ₂ (g) v dynamickém stavu. Jedná se o experimenty podobné pilotnímu experimentu, ale bez zahrnutí kolony.	Kapitola 3.3.2
exp_RK	Experimenty vytvořené pro testování dynamického rozpouštění vápence v koloně. Experimenty nebyly cyklické, parametry vstupního roztoku zůstávaly stabilní.	Kapitola 3.3.3
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.	Kapitola 3.3.4
exp_NR	Experimenty testující statické rozpouštění vápence za nepřístupu vzdušného CO ₂ (g). Experiment je zobrazen na obr. 1-11.	Kapitola 4.2.2

2 Vývoj transportního modelu

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).

V první části kapitoly je předvedena implementace jednotlivých částí kolonového experimentu do modelu. Popis implementace je doprovázen jednoduchými příklady experimentů, na kterých je představeno ovlivnění výsledku experimentu. Výpočty byly prováděny pomocí programu Transport. V kapitole 2.4 je popsán postup hledání neznámých parametrů vlastností studované horniny pomocí několika typů modelu. V poslední části (kapitola 2.5) je předveden model experimentu s cyklickým oběhem roztoku. Simulace cyklického experimentu vyžaduje pokročilejší práci s modely, neboť hodnota okrajové podmínky na vstupu do kolony závisí na složení výstupního roztoku. Model bude vytvořen s využitím programu Transport i X1t. Zároveň bude předveden způsob tvorby skriptů pro výpočet programu X1t, čímž bude vytvořen základ transportní části transportně reakčního modelu.

2.1 Popis stopovací zkoušky

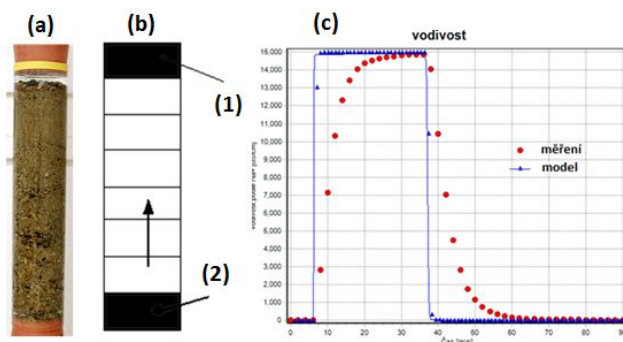
Vývoj modelu je předveden na simulaci skutečného experimentu. Jedná se o běžně používaný kolonový systém s vtlačáním roztoku do horniny proti směru gravitace. Na obr. 1-15 jsou zvýrazněny některé důležité části experimentu. V následující kapitole bude představen vliv přidání jejich simulace na výsledek modelu experimentu.

Na představeném experimentu proběhla stopovací zkouška, při které byl určitou dobu vtlačén vodný 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.

Nástup vodivosti i jeho ukončení odpovídá velmi dobře, neboť parametry kolony byly známy. Tvar křivky ale neodpovídá při počátečním nástupu vodivosti ani při jejím opětovném poklesu. V případě modelu je nástup okamžitý, neboť převažujícím dějem v modelu je advekční 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 víceré porózy. Výsledky modelu by se daly chybným nastavením těchto neznámých parametrů přiblížit k naměřeným hodnotám.

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 experimentů. Následujících podkapitoly jsou zaměřeny na vliv uspořádání experimentu a jeho přesnější simulaci. Místo kalibrování modelu, které může přinést ztrátu jeho objektivitu, bude

provedena validaci 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 obrázku je dvěma způsoby znázorněna část kolonového experimentu. Vedle ilustrační fotografie kolony naplněné pískem (a) je uveden schématický obrázek modelu kolony (b), který nezahrnuje periferní části kolony. V části obrázku (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. (1) – výstup, (2) – zdrojový element.

2.2 Implementace vstupní komory do modelu

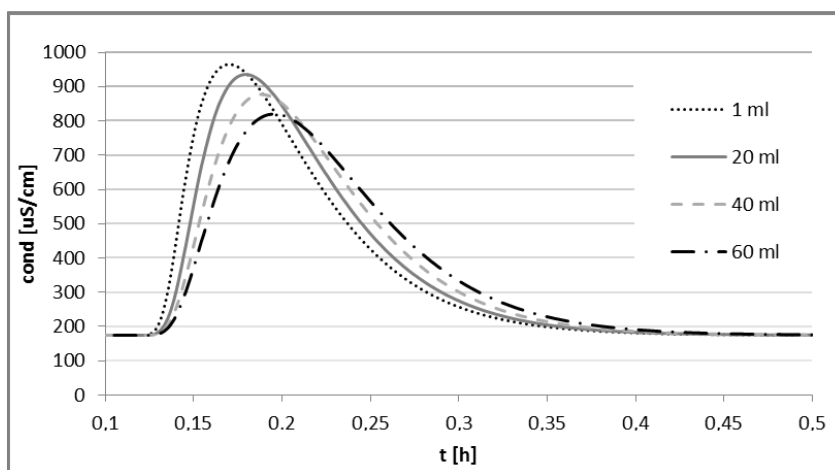
Jako vstupní komora je označena část kolony před vstupem do testované horniny. Ve sledovaném případě je vyplněna hrubým šterkovým filtrem, který brání unikání horniny do systému vtlačení roztoku. Tento objem se často zanedbává, přestože může mít nezanedbatelný vliv na výsledek experimentu.

Vstupní a výstupní komory jsou počítány jako elementy o pevném objemu V_0 :

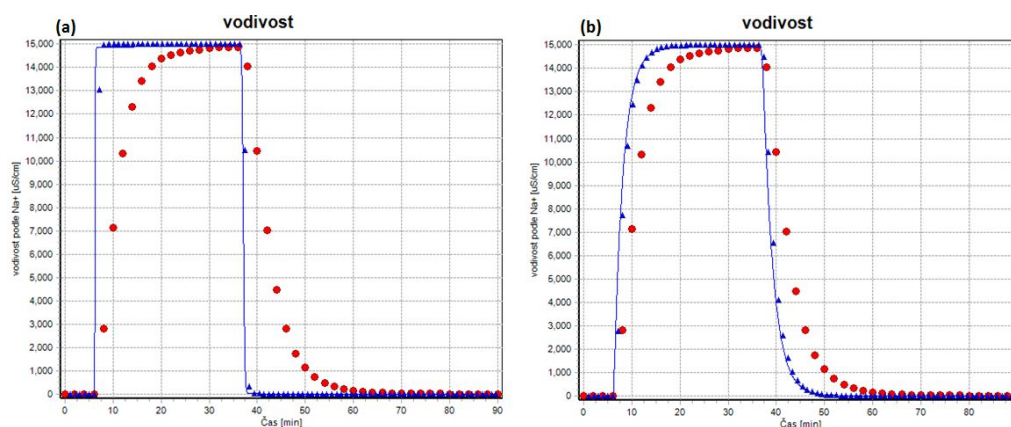
$$c_i(0, t_{k+1}) = c_i(0, t_k) - \frac{Q(t) \cdot \Delta t}{V_0} \cdot (c_2(0, t_k) - c_i(0, t_k)), \quad (2.1)$$

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.

Na obr. 2-2 je zobrazen výsledek simulace krátkého (injekčního) vtlačení stopovače. Zobrazené hodnoty odpovídají simulované vodivosti roztoku na výstupu z kolony. Jediným proměnným parametrem modelu je velikost vstupní komory. Rozdíl ve tvaru křivek i v jejich maximální dosažené hodnotě je zřejmý. Zahrnutím simulace vstupní komory do modelu se výsledek výpočtu změní způsobem uvedeným na obr. 2-3. Objem vstupní komory se dá ve všech experimentech přesně stanovit, proto jeho zahrnutím nezanášíme do modelu žádné další nejistoty. Přidání simulace vstupní komory můžeme tedy označit za zpřesnění modelu bez ztráty věrohodnosti.



obr. 2-2 Závislost vodivosti na čase experimentu. Jednotlivé křivky odpovídají výpočtům modelu s různým nastavení velikosti vstupní komory. Názvy křivek odpovídají objemu vstupní komory.



obr. 2-3 Závislost vývoje vodivosti na čase experimentu. Na obrázcích (a) a (b) je uvedeno porovnání výpočtu dvou typů modelu. Na obrázku (a) je znázorněn výpočet pomocí zjednodušeného modelu, v pravé části na obrázcích (b) pak výpočet modelu se zahrnutím simulace vstupní komory.

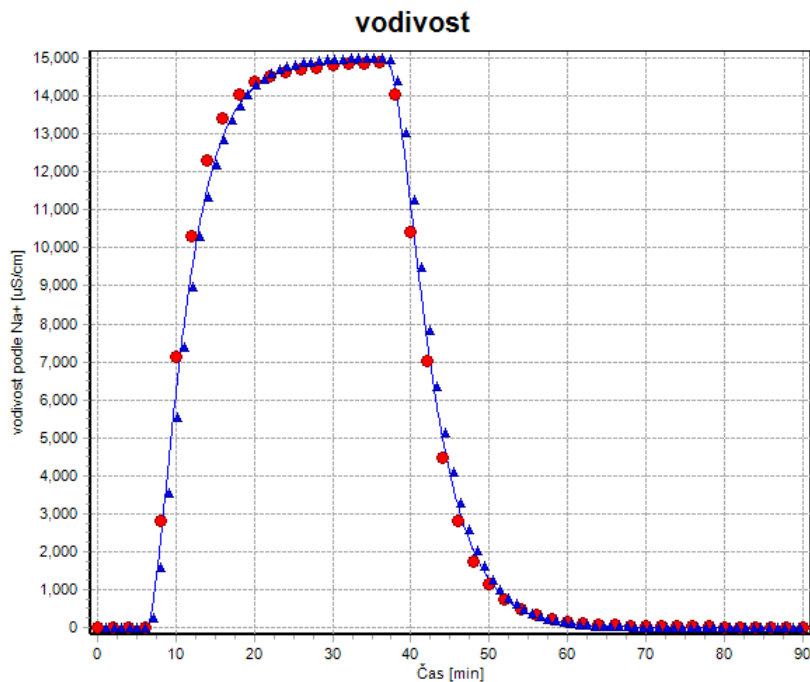
2.3 Implementace výstupní komory a měřicí nádoby do modelu

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 dva byly zahrnuty do programu Transport.

2.3.1 Měřicí nádoba se stálým objemem

Prvním způsobem je zahrnutí měřicí nádoby o stálém objemu za výstupní komoru. Simulace popisovaného systému vypadá tak, že v modelu je výstupní komora rozdělena na dvě části, mezi kterými je časové zpoždění dané objemem spojovací hadičky a rychlostí průtoku. 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 jsou zobrazeny na obr. 2-4, ze kterého je patrné výrazné zpřesnění výpočtu. Další odchylky od měření mohou být dány například rozdílnými parametry difuze či vlivem zmíněné víceré porozity. Jejich stanovení bude s použitím popsaného upraveného modelu výrazně přesnější, neboť nebude zahrnovat vliv zjednodušení experimentu.



obr. 2-4 Závislost vodivosti na čase experimentu. Výpočet modelu (modrá křivka) velmi dobře odpovídá naměřeným hodnotám (červené body). Model zahrnuje systém externích částí experimentu. Všechny parametry modelu byly přesně stanovené.

2.3.2 Měřicí nádoba s proměnným objemem

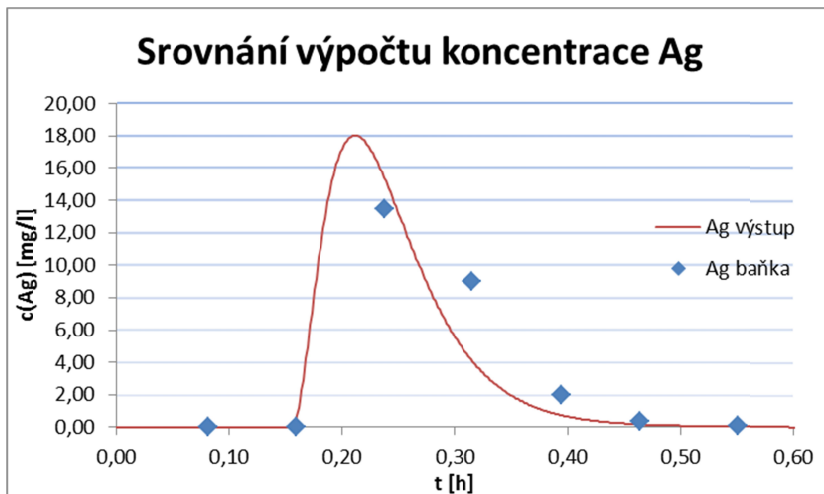
V případě, že není možné parametry roztoku na výstupu měřit přímo, ale je potřeba odebírat a následně stanovovat vzorky o určitém objemu, je vhodné zahrnout do výpočtu nádobu s proměnným objemem. Do programu Transport byla nádoba o proměnném objemu implementována pomocí vzorců:

$$V(x_{N+2}, t_{k+1}) = V(x_{N+2}, t_k) + \Delta t \cdot Q(t), \quad (2.2)$$

$$c_i(x_{N+2}, t_{k+1}) = \frac{c_i(x_{N+2}, t_k) \cdot V(x_{N+2}, t_k) + \Delta t \cdot Q(t) \cdot c_i(x_{N+1}, t_k)}{V(x_{N+2}, t_{k+1})}, \quad (2.3)$$

kde index $N+1$ odpovídá výstupní komoře a index $N+2$ odpovídá měřicí nádobě. Simulace měřicí nádoby odpovídá situaci, kdy dochází k jejímu postupnému naplňování a následnému vyprázdnění (odebrání vzorku pro analýzu).

Pro lepší představu byl přidán příklad simulace provedeného experimentu, při kterém byly analyzovány migrační vlastnosti stříbrných nanočástic. Na vstup kolony bylo v první fázi přivedeno malé množství roztoku obsahujícího stříbrné nanočástice a vodný roztok NaCl o známé vodivosti. Následně byla vtlačena destilovaná voda a na výstupu byla měřena změna vodivosti. Zároveň byly odebírány vzorky pro analýzu obsahu stříbrných nanočástic. Vzorků byl odebrán pouze malý počet, protože pro správné stanovení koncentrace bylo potřeba určité množství roztoku (minimálně 5 ml). Po analýze vzorků, vynesení získaných hodnot do grafu a jejich porovnání se souběžně měřenou vodivostí roztoku byly získány dvě odlišné křivky průběhu. Příčinou je postupné míchání roztoku vytékajícího z měřicí nádoby do výstupní baňky. Pro srovnání obou křivek je nezbytné koncentrace přepočítávat. S použitím simulace výstupní baňky tento přepočet není nutný, neboť k němu dochází už v průběhu simulace. Na obr. 2-5 je zobrazena simulace zmíněné situace. Nepřerušovanou čarou je znázorněna vypočtená hodnota koncentrace na výstupu z měřicí nádoby a body znázorňují koncentraci roztoku v baňce v čase odběru. Pomocí modelu zahrnujícího výstupní baňku je tedy možné jednoduše srovnávat jak výstupy z měřicích přístrojů tak hodnoty z analýz. Průběžně měřená hodnota vodivosti proto mohla být porovnána s výstupem simulace, jímž byla průběžná koncentrace stříbrných nanočástic na výstupu z kolony. Z rozdílu tvarů křivek bylo následně odhadnuto, že část stříbrných nanočástic zůstává vázána v koloně. Tato skutečnost byla později prokázána rozбором obsahu kolony. Podrobnější rozbor tohoto problému je uveden v práci (Žabka, 2011d).



obr. 2-5 Závislost vypočtené koncentrace při stopovací zkoušce injekcí stříbrných nanočástic. Na obrázku je porovnání simulovaných hodnot z měřicí nádoby (červená křivka) a výstupní baňky (modré body).

Bez postprocesingu nebo bez zahrnutí simulace výstupní komory přímo do modelu tedy není možné přesně stanovit koncentraci v daný čas, protože hodnota koncentrace odebíraného vzorku je integrálem koncentrace vytékajícího roztoku přes časový interval naplňování baňky. Výhodou přímého zahrnutí výpočtu do modelu je zjednodušení práce s vypočtenými daty.

2.4 Hledání parametrů horniny pomocí kalibrace parametrů modelu

V následujícím textu je popsán postup hledání neznámých parametrů horniny s pomocí tří typů modelu. Jednotlivé typy modelu se mezi sebou liší mírou zohlednění struktury experimentu a hledanými parametry budou koeficienty vícere porózy. Smyslem této části je ukázat příklad ovlivnění výsledku analýzy prováděné s pomocí modelu s různým stupněm zjednodušení skutečnosti.

Typy porovnávaných experimentů jsou:

- Systém bez komor (jsou zanedbány všechny periferie)
- Systém s jednou výstupní komorou (zanedbáno rozdělení měřicí nádoby a výstupní baňky)
- Systém komor (simuluje vstupní i výstupní komoru a měřicí nádobu)

Náplní kolony byl křemičitý písek s homogenní zrnitostí. U tohoto typu materiálu je možné předpokládat, že bude docházet k proudění celým objemem, protože budou všechny póry aktivní. Popis dvojí porózy je uveden v kapitole 1.2 nebo v práci (Hokr, 2003). Celková stanovená poróza by tedy měla odpovídat porózitě aktivní. Pro všechny tři typy modelů byl nejprve porovnán výsledek výpočtu se stanovenou aktivní porózitou 0,4 a s nulovou druhou porózitou (obr. 2-6). Následně byly všechny tři typy modelů kalibrovány podle naměřených dat. Kalibrovány parametry byly aktivní poróza (N_a) a druhá poróza (N_n). Poločas výměny mezi těmito dvěma myšlenými objemy byl pro všechny typy příkladů pro jednoduchost nastaven stejný. Vzhledem k tomu, že jde hlavně o demonstraci zmíněných jevů, nebyly v tomto případě použity žádné pokročilé kalibrační nástroje. Hledání optimálního řešení probíhalo na základě účelové funkce počítané vzorcem (2.4) zabudované přímo do výpočtu programu Transport.

Pomocí účelové funkce byl počítán absolutní rozdíl mezi naměřenými a spočtenými daty. Tyto hodnoty byly porovnávány pro různá nastavení vstupních parametrů. Nalezením minima bylo dosaženo nejlepšího přiblížení na náběžné a sestupné části křivky. Tedy v místech, která jsou z hlediska určování vlastností horniny nejdůležitější.

$$y = \sum_{i=1}^n |\kappa(c)_i - \kappa(m)_i| \quad (2.4)$$

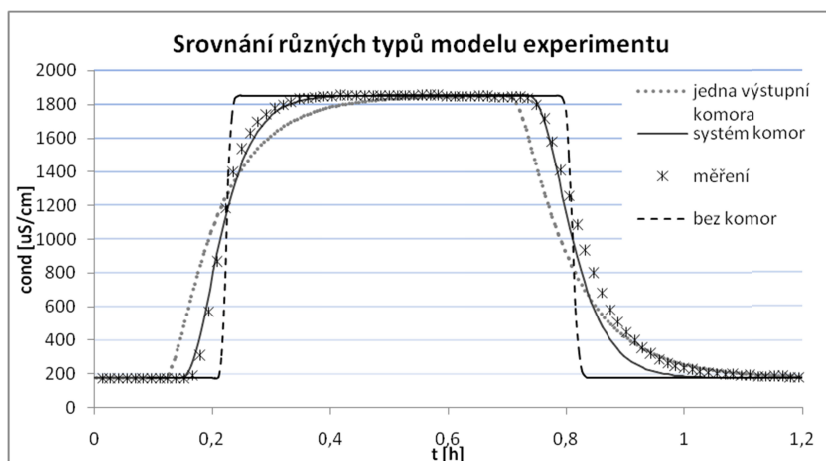
kde $\kappa(c)$ označuje spočtené hodnoty, $\kappa(m)$ jsou naměřené hodnoty a n je počet změřených vzorků.

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

$$y_{\%} = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\kappa(c)_i - \kappa(m)_i}{\kappa(m)_i} \right|. \quad (2.5)$$

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

Výsledky jednotlivých výpočtů pro jednotnou sadu odhadovaných parametrů je možné porovnat například na obr. 2-6. Hodnoty parametrů nalezneme v tab. 2-1. Tvar křivky uspořádání bez komor se významně liší od naměřených hodnot i od ostatních dvou křivek. Uspořádání bez komor nepřesně vystihuje situace, kdy dochází ke změnám vodivosti výstupního roztoku, tedy kdy dochází k míchání dvou roztoků.



obr. 2-6 Závislost vodivosti na čase experimentu. Křivky vyjadřují výstupy jednotlivých metod před kalibrací.

Graf na obr. 2-6 slouží pouze pro demonstraci rozdílnosti tvaru jednotlivých křivek. Pro získání parametrů horniny je nezbytné provést kalibraci. Na obr. 2-7 je zobrazen výsledek kalibrací jednotlivých uspořádání. 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.

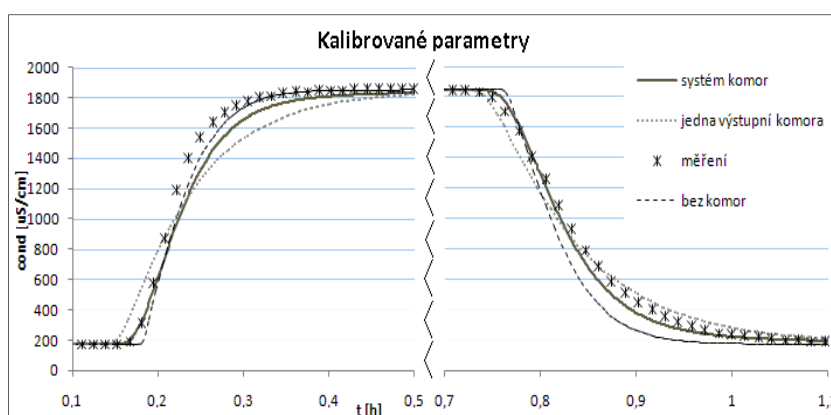
tab. 2-1 Srovnání výpočtů jednotlivých metod. V první části jsou parametry dvojí porózity. N_a – aktivní porózita a N_n – neaktivní porózita. Ve druhé části tabulka obsahuje srovnání výsledků výpočtů účelové funkce popsané vzorcem (2.4) a pomocné funkce popsané vzorcem (2.5).

	Skutečné vlastnosti		nekalibrované		Kalibrované parametry		kalibrované	
	N_a	N_n	γ	$\gamma\%$	N_a	N_n	γ	$\gamma\%$
1) Systém komor			620,00	1,1704	0,38	0,05	515,55	0,9283
2) Jedna výstupní komora	0,4	0	1373,84	2,0210	0,48	0	893,19	1,0556
3) Žádná komora			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 umělé nastavenými parametry. Důležité je srovnání nalezených parametrů. Kalibrací typů modelů 1 a 3

byla získána podobná hodnota celkové porózy, která se neliší od neměřené hodnoty celkové porózy ($N_n + N_a = 0,43$). Vypočtená hodnota celkové porózy se liší pouze u typu modelu 2. Velké rozdíly mezi jednotlivými metodami ale vznikaly ve výpočtu aktivní porózy kolony (viz tab. 2-1).

Parametr aktivní porózy 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 vícero porózy 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.



obr. 2-7 Závislost vodivosti na čase experimentu. Křivky vyjadřují výstupy jednotlivých metod po kalibraci.

Model se zjednodušením situace na výstupu na jednu komoru se od obou ostatních nejvíce liší. Jeho kalibrací byla získána vyšší hodnota porózy, než která byla naměřena. Přesto může mít vyšší výpovědní hodnotu, než model bez komor. Při experimentech často hraje významnou roli reakční složka procesů. K reakcím v experimentu nemusí docházet pouze v hornině, ale i v jednotlivých komorách. V modelu bez komor jsou tyto reakce zanedbány. Jestliže k nim ale dochází a mají vliv na složení roztoku, mohou být výsledky modelu bez komor značně zkresleny. Vlivu zahrnutí reakční složky bude věnována celá kapitola 3.

2.5 Modelování systému uzavřeného oběhu

V poslední části kapitoly bude popsána tvorba modelu uzavřeného oběhu vodného roztoku. Model odpovídá typu experimentu popsaném v kapitole 1.6.4 (obr. 1.17), pomocí kterého bude simulována stopovací zkouška. Model uzavřeného systému oběhu bude představen ve třech různých variantách. Simulování jednoho experimentu různými metodami a různými výpočetními softwary budou lépe určeny možnosti a hranice použitelnosti jednotlivých přístupů. Dále bude provedeno vzájemné porovnání dosažených výsledků a jejich časové náročnosti pro určení nejlepšího postupu v závislosti na stanovených prioritách.

2.5.1 Popis jednotlivých typů modelu

První typ modelu byl založen na komunikaci mezi programem Transport a React. Program React v tomto případě sloužil hlavně pro zadání počáteční podmínky složení roztoku. Neustálý oběh roztoku byl implementován přímo do programu Transport. Způsobem implementace bylo přidání elementu na výstup kolony, který má obdobné vlastnosti jako element výstupní komory (kapitola 2.4). Na začátku každého časového kroku byla měněna okrajová podmínka na vstupu do kolony podle složení výstupního roztoku, čímž byl modelován neustálý oběh. Stabilita výpočtu byla zajištěna automatickou úpravou délky kroku na hodnotu odpovídající mezi stability podle CFL podmínky.

Druhý typ modelu byl počítán pomocí programu X1t. Vstupní parametry programu X1t musely být připraveny formou skriptu, neboť samotný program neumožňuje změnu okrajové podmínky v průběhu výpočtu. Jak je vidět na skriptu 2.1, jeden výpočet programu X1t se pak skládá z cyklu výpočtů stejného modelu, u kterého dochází v každém kroku cyklu pouze ke změnám okrajových a počátečních podmínek. Na konci každého kroku cyklu se uloží stav kolony (složení roztoků v jednotlivých elementech, případně množství minerálu v elementech). Na začátku dalšího kroku se tento konečný stav načítá jako počáteční podmínka.

Třetí typ modelu vychází z kombinace prvních dvou typů. Model kolony je v tomto případě rozdělen na dvě části, které jsou počítány dvěma programy z balíku GWB. Transportní část experimentu v koloně je řešena programem X1t a výpočet situace v zásobním barelu je řešen programem React. Jednotlivé programy si předávají data pomocí textových souborů a řízeny jsou pomocí dávkového souboru (příloha A.2.2).

V následujících kapitolách bude s různými skripty pro programy X1t či React pracováno často, proto je zde přiložen podrobnější popis skriptu sloužícího pro simulaci uzavřeného oběhu (skript 2.1). V první části skriptu (řádek 1–14) jsou uvedeny počáteční podmínky celého experimentu a jeho geometrie. Řádek 5 například reprezentuje rozměry jednotlivých elementů (část textu „20*0,85“ nastavuje velikost dvaceti po sobě jdoucím elementům) a řádek 9 poróznost v těchto elementech. První krok je počítán na 20 vteřin (ř. 3) a po celou dobu prvního kroku je do kolony vtlačěn roztok o složení uvedeném na řádcích 15–19. Druhou částí skriptu je samotný cyklus výpočtu, při kterém už se nemění rozměry jednotlivých elementů, ale pouze složení roztoku na vstupu do kolony. Na řádcích 25–43 je provedeno ukládání průběžných výsledků a složení v jednotlivých elementech na konci každého cyklu. Na řádcích 45–54 je pak uveden výpočet jednotlivého kroku. V uvedeném příkladu je jeden krok dlouhý jednu minutu (ř. 45), v průběhu které do kolony proudí roztok o stejném složení, jako měl poslední element v předchozím časovém kroku (ř. 51–54). Počáteční podmínka na začátku každého cyklu se načítá z textových souborů uložených na konci cyklu předchozího (ř. 47–48).

skript 2.1 Model stopovací zkoušky v systému uzavřeného oběhu.

```
1 script start
2 set nElementu 22
3 time start = 0 day, end = 20 s
4 Nx = $ nElementu
5 delta_x = table {1.02 20*0.85 2.04} cm
6 width = 2.215 cm
7 height = 2.215 cm
8 discharge = .017 cm/s
9 porosity = table {1 20*0.4 1}
10 scope = initial
11 H2O = 1 free kg
12 Cl- = 1e-50 molal
13 Na+ = 1e-50 molal
14 balance on H+
15 scope = inlet
16 H2O = 1 free kg
17 Cl- = 1 mmolal
18 Na+ = 1 mmolal
19 balance on H+
20 go
21 set out_pH [open "out_pH.txt" w]
22 set out_NaCelk [open "out_Na.txt" w]
23 for {set i 0} {$i < 60} {incr i} {
24 set out_Na [open "Na.txt" w]
25 set out_Cl [open "Cl.txt" w]
26 for {set ii 0} {$ii < $ nElementu } {incr ii} {
27 report set_node $ii
28 puts -nonewline $out_Na "[report concentration original fluid Na+]\t"
29 puts -nonewline $out_Cl "[report concentration original fluid Cl-]\t"
30 if {$ii < [expr {$ nElementu -1}]} {
31 puts -nonewline $out_NaCelk "[report concentration original fluid Na+]\t"
32 puts -nonewline $out_pH "[report pH]\t"
33 }
34 if {$ii == [expr {$ nElementu -1}]} {
35 puts $out_NaCelk "[report concentration original fluid Na+]"
36 puts $out_pH "[report pH]\t"
37 }
38 }
39 close $out_Cl
40 close $out_Na
41 time start = 0 day, end = 1 min
42 scope = initial
43 Na+ = Na.txt molal
44 Cl- = Cl.txt molal
45 balance on H+
46 report set_node [expr {$ nElementu -1}]
47 scope = inlet
48 Na+ = [report concentration original fluid Na+] molal
49 Cl- = [report concentration original fluid Cl-] molal
50 balance on H+
51 go }
52 close $out_NaCelk
53 close $out_pH
54 quit
```


2.5.2 Testovací výpočty

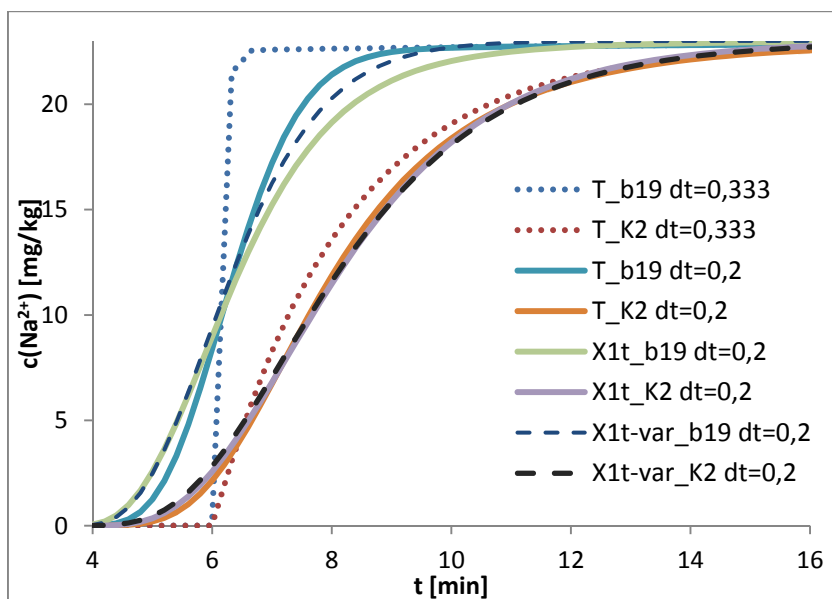
Pro ověření základní funkčnosti jednotlivých modelů byl nejprve simulován experiment stopovací zkoušky bez oběhu. Parametry výpočtu pro jednotlivé programy jsou uvedeny v tab. 2-2. Některé parametry jsou programům zadávány v různých jednotkách, proto musely být jednotky přepočítány. U jednotlivých modelů se liší i průřez kolony, který je v případě programu Transport kruhový, kdežto u programu X1t čtvercový. Při zachování stejného obsahu průřezu ale probíhá výpočet pro oba případy totožně.

tab. 2-2 Tabulka s parametry programu Transport a X1t. Parametry přísluší k testovacím výpočtům, pomocí kterých byla testována shoda jednotlivých programů při výpočtech simulace stopovací zkoušky.

	Parametry pro Transport	Parametry přepočtené pro X1t
průtok kolonou	5 ml·min ⁻¹	0,017 cm·s ⁻¹
délka horniny	17 cm	17 cm
průměr/hrana	2,5 cm	2,215 cm
poróznost	0,4	0,4
Objem barelu	10 ml	2,04 cm
Koncentrace Stopovače NaCl	1 mmol	1 mmol
trvání stopovací zkoušky	20 min	20 min

Porovnání výpočtu jednotlivých modelů bylo provedeno pro dvě úlohy stopovací zkoušky na koloně s jednou výstupní komorou. Jednotlivé modely byly porovnávány v poslední buňce kolony a ve výstupní komoře. Všechna porovnání lze vyčíst z grafu obr. 2-8. Graf je výřezem výsledků výpočtů modelu od 4. do 16. minuty. Jestliže pracují všechny modely se stejným časovým krokem (program Transport umožňuje potlačit přepočet délky kroku podle CFL podmínky), jsou výsledky z výstupní komory naprosto srovnatelné.

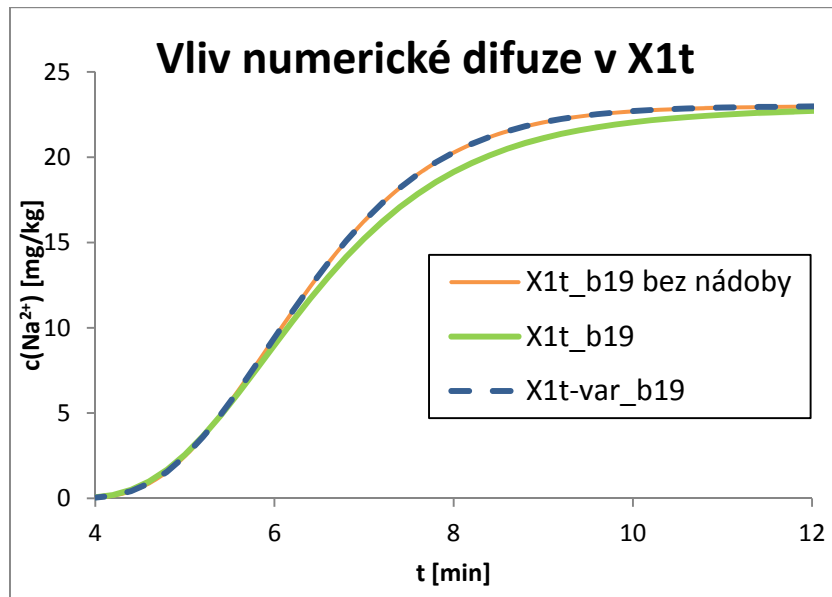
Výsledky z poslední buňky kolony jsou ovlivněny numerickou difuzí. Nejlépe je vliv numerické difuze patrný z porovnání výpočtů s rozdílnou délkou kroku. U programu Transport byla využita možnost nastavení velikosti délky kroku podle CFL podmínky na hodnotu blízkou mezi stability, čímž jsme snížili numerickou difuzi na minimum. Mezi stability odpovídá pro použité parametry výpočtu délka kroku 0,333 min, přičemž výsledky po tuto hodnotu jsou zobrazeny tečkovanou čarou. Programy GWB si stabilitu řídí samy, proto není nastavení délky kroku plně v moci uživatele. Velikost numerické difuze lze při použití programů GWB řídit pouze částečně.



obr. 2-8 Graf závislosti vypočtené koncentraci sodných ionů na čase. V grafu jsou uvedeny porovnání simulace stopovací zkoušky pomocí tří typů modelu (T označuje Transport, X1t, X1t-var). Pro každý model jsou zobrazena data z posledního elementu kolony (b19) a z výstupní komory (K2). U každé křivky je uvedena délka časového kroku v minutách. Tečkovanou čarou jsou znázorněny výpočty programu Transport na mezi stability.

Problém s numerickou difuzí může nastat v případě, kdy jejím prostřednictvím dochází k simulaci komunikace částí experimentu, které spolu nejsou přímo propojeny. Tato situace odpovídá testovacímu výpočtu stopovací zkoušky, kdy spolu není fyzicky propojena kolona a měřicí nádoba, a nemůže tedy docházet k difuzi mezi posledním elementem kolony a měřicí nádobou. Na obr. 2-9 jsou znázorněny dva výsledky výpočtu situace v posledním elementu kolony pomocí programu X1t. V prvním případě je model kolony rozdělen na dvacet stejně velkých elementů, ve druhém případě je přidán element s pořadovým číslem 20 a s větším objemem (situace odpovídá předchozímu popisovanému případu a situaci na obr. 2-8). Výsledky výpočtů v elementu s pořadovým číslem 19 si neodpovídají, neboť ve druhém případě je výpočet ovlivněn elementem č. 20. Koncentrace v elementu 19 se snižuje vlivem komunikace s elementem 20. Do grafu byla přidána třetí křivka, která odpovídá obdobnému výpočtu pomocí varianty 3, kdy je měřicí nádoba (element 20) řešena výpočtem externího programu React. V tomto případě není výpočet ovlivněn přidáním komory a model lépe odpovídá realitě.

Popisované rozdíly v koncentracích jsou pouze minimální. Mohou se však zvětšovat s rostoucím objemem měřicí nádoby, či s implementací odlišných vlastností této nádoby (např. kontakt s atmosférickým $\text{CO}_2(\text{g})$). Konkrétní příklady jsou popsány v kapitole 3.3.4.

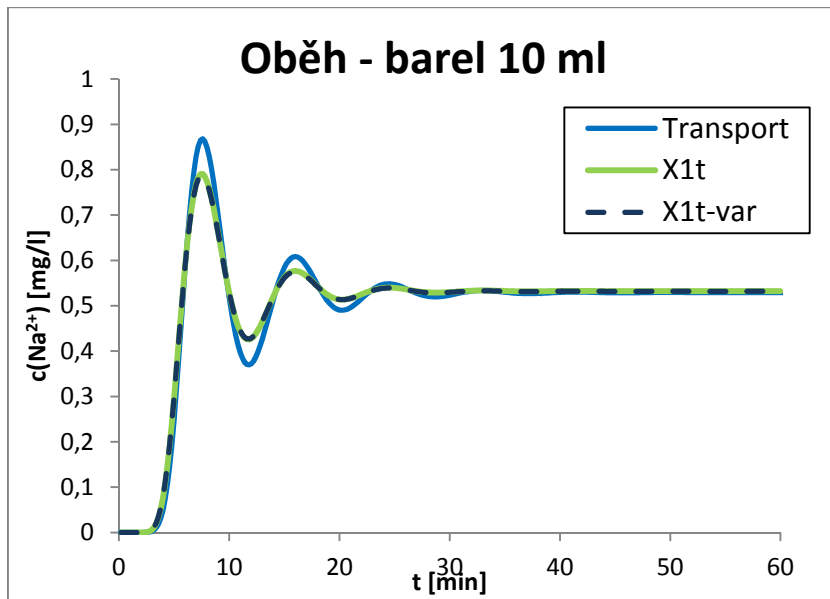


obr. 2-9 Graf výsledků simulace závislosti sodných ionů na čase pomocí dvou typů modelu X1t a X1t-var. Porovnání bylo provedeno v elementu 19, který představuje poslední element kolony. Za tímto elementem následuje v případě modelu X1t element 20 s výrazně větším objemem, který představuje měřicí nádobu. Křivka X1t_b19 bez nádoby zobrazuje výsledky téhož modelu X1t, ze kterého byl odstraněn element představující měřicí nádobu.

2.5.3 Modely uzavřeného oběhu

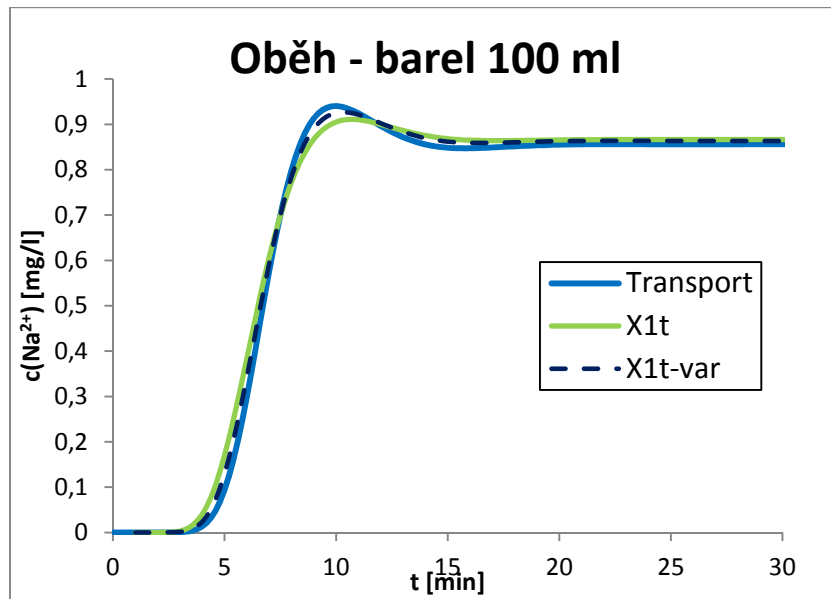
Simulace uzavřeného oběhu byla provedena také všemi třemi typy modelů. Nejprve byla simulována situace z předchozího případu podle parametrů z tab. 2-2. Koncentrace stopovače i velikost výstupní komory zůstaly zachovány, pouze se prodloužila doba trvání myšleného experimentu na 60 minut a stopovač byl vtlačěn pouze po dobu 0,2 minuty. Z grafu na obr. 2-10 je dobře patrné kolísání koncentrace stopovače v zásobním barelu, který je reprezentován posledním elementem modelu. Situace v barelu kopíruje situaci ze vstupu do kolony, kam krátkou dobu přitéká koncentrovaný stopovač, než je celý systém oběhu uzavřen a na vstup proudí roztok z posledního elementu modelu. Z počátku je v posledním elementu čistá voda, proto po počátečním nástupu koncentrace přichází pokles. Perioda střídání nástupu a poklesu koncentrace přímo souvisí s dobou průtoku roztoku kolonou, kdežto velikost amplitud závisí na množství a koncentraci stopovače a velikosti objemu posledního elementu.

Rozdíly mezi programem Transport a dvěma variantami X1t způsobené difuzí jsou v tomto případě dobře patrné. Rychlejší transport stopovače kolonou vlivem numerické difuze má za následek zmenšení amplitud příslušných křivek a rychlejší ustálení rovnováhy. Vzhledem ke stejným parametrům modelů je ale perioda kmitů u všech modelů stejná.



obr. 2-10 Závislost koncentrace stopovače na čase podle výpočtu tří typů modelu. Modely popisují kolonový experiment s uzavřeným oběhem a velikostí objemu zásobního barelu 10 ml.

Obdobné srovnání bylo provedeno pro model s větším objemem posledního elementu (obr. 2-11). Zároveň byla prodloužena doba vtláčení stopovače na jednu minutu. Vzhledem k velkému rozdílu objemu jednotlivých elementů kolony a zásobního barelu byl vliv numerické difuze v případě samotného programu X1t nejvyšší. K částečnému potlačení tohoto jevu došlo u varianty 3 díky rozdělení na dva modely, kdy model samotné kolony obsahoval pouze elementy jedné velikosti a model zásobního barelu byl počítán nezávisle programem React. Výpočet pomocí varianty 3 byl proto podobnější výpočtu programu Transport než výpočet pomocí samotného programu X1t.



obr. 2-11 Závislost koncentrace stopovače na čase podle výpočtu tří typů modelu. Modely popisují kolonový experiment s uzavřeným oběhem a velikostí objemu zásobního barelu 100 ml.

2.6 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 nejvěrnější popis probíhajících dějů z hlediska transportu. Vývoj se týkal převážně externích jevů, které ovlivňují výsledky experimentu. Úpravy modelu popisované v první části kapitoly 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. Také je tím vytvořen prostor pro další vývoj modelu pro simulaci složitějších experimentů.

V druhé části kapitoly byly popsány úpravy, pomocí kterých je možné simulovat experiment s neustálým uzavřeným oběhem. Úpravy vycházely z předchozího vývoje modelu a lepším preprocessingem a postprocessingem je nahradit nelze. Model uzavřeného oběhu byl vytvořen ve třech provedeních testovaných na několika situacích. Výsledky výpočtů všech tří typů modelu byly srovnatelné a výběr nejvhodnějšího z nich je vázán na typ simulované úlohy. Simulace dlouhodobějšího vývoje určitého systému (myšleno v rámci hodin až dní) je možné provést pomocí libovolného z nich. Je-li naopak riziko vzniku numerické difuze vyšší než přípustné, ukázalo se vhodnějším použít program Transport nebo variantu kombinace programu X1t a React.

Vzhledem k dobré porovnatelnosti výstupů jednotlivých typů modelu bude v dalších částech práce využito především programů z balíku GWB. Jednou z hlavních výhod je jednodušší struktura skriptů, ze které plyne lepší srozumitelnost. Dále pak větší transparentnost

jednotlivých modelů. Všechny vytvořené modely jsou přiloženy k práci a uživatel softwaru GWB je může spustit, aniž by potřeboval ovládat program Transport.

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

3 Vývoj transportně-reakčních modelů

V předcházejících kapitolách byla popsána transportní složku transportně reakčních procesů včetně schémat kolonových experimentů a popisu jejich modelů. V závěru kapitoly byl rozebrán vliv zjednodušení modelu na výsledek výpočtu a na hodnotu parametrů nalezených s pomocí modelování. V následující kapitole bude do modelování zahrnuta reakční složka v rovnovážném i kinetickém pojetí.

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.

V úvodu kapitoly je popsána struktura pilotního experimentu a naměřené výsledky. Dále je představeno několik základních způsobů simulace pilotního experimentu pomocí rovnovážných a kinetických přístupů. Na základě výpočtů základního modelu je pak v kapitole 3.3 popsáno několik navazujících experimentů, které slouží jednak pro potvrzení stávající formulace modelu a jednak jako cenný zdroj informací pro další vývoj modelu a co nejlepší odhad neznámých parametrů. Na základě výsledků navazujících experimentů a k nim příslušných modelů je v kapitole 3.4 popsán vývoj modelu pilotního experimentu směrem k lepšímu popisu skutečnosti. V kapitole 3.5 jsou diskutovány klady a nedostatky vytvořeného modelu pilotního experimentu.

3.1 Pilotní experiment

Předlohou pro hlavní experiment se stala sada několika experimentů provedených na Masarykově univerzitě 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 předchozích částech práce byly připraveny modely, které dobře popisují transportní vlastnosti modelu. V této kapitole budou jednotlivým částem kolony přidány i vlastnosti související s reakční složkou probíhajících procesů tak, aby se model co nejvíce přiblížil skutečným dějům. S pomocí takového modelu bude možné lépe studovat chování reálných přírodních systému založených na reakcích karbonátových látek.

3.1.1 Popis pilotního experimentu

Základem experimentu je kolona naplněná vápencovou horninou. Tou protéká z počátku destilovaná voda, která je na výstupu jímána v zásobním barelu. Zvláštností experimentu, která umožňuje jeho jednoduchou údržbu, je vracení vody ze zásobního barelu zpět na vstup kolony (kapitola 1.6.1). Tento proces je zajištěn systémem přetlakové komůrky (bubláku), která pomocí vzduchu transportuje roztok po malých množstvích ze zásobního barelu na vstup kolony. Aby byl

zachován stabilní průtok, je vstup kolony opatřen přepadem, takže část roztoku přivedeného na vstup kolony se vrací zpět do zásobního barelu.

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.

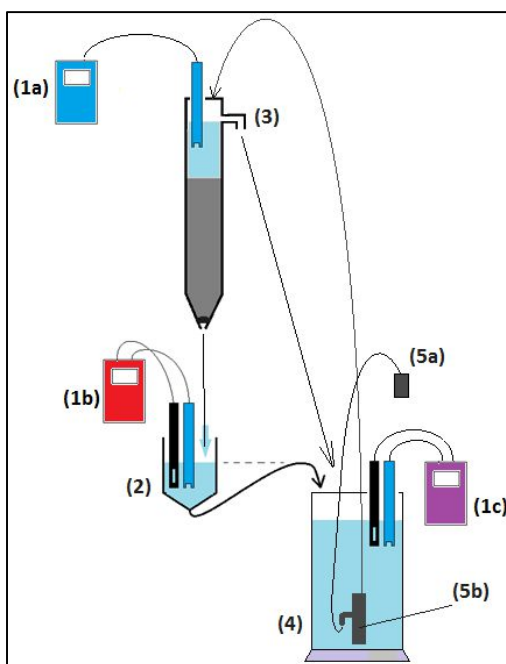
Oproti původním experimentům prováděným v Brně bylo provedeno několik úprav. Zásadní úpravou bylo přidání měřicí nádoby, aby bylo možné lépe sledovat chování celého systému. Výsledná struktura je znázorněna na (obr. 3-1). Dále byl z důvodů zrychlení experimentu zmenšen objem zásobního barelu. Vliv této změny byl dále testován několika dalšími experimenty s různým objemem zásobního barelu. Parametry pilotního experimentu jsou uvedeny v tab. 3-1.

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 zároveň. Rychlost proudění v zásobním barelu odpovídala rychlosti transportu roztoku vlivem bubláku na vstup kolony. Rychlost proudění v zásobním barelu tedy odpovídala součtu rychlosti proudění v koloně a rychlosti odtoku vlivem přepadu.

tab. 3-1 Tabulka s parametry programu Transport a parametry pro program X1t. Některé parametry se do programů zadávají v odlišných jednotkách, proto bylo potřeba je sjednotit. Například objem měřicí nádoby z programu Transport je v programu X1t reprezentován elementem o stejném průměru, jaký má zbytek kolony. Jeho objem je tedy zadáván ve formě délky elementu.

	Změřené parametry		Parametry přepočtené pro X1t	
průtok kolonou	6	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	0,0175	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
průtok barelem	24	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	0,0700	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
délka horniny	17	cm	17	cm
průměr/hrana	2,7	cm	2,3922	cm
porózita	0,3		0,3	
objem/délka vstupní komory	80	ml	14	cm
objem/délka měřicí nádoby	24	ml	4,2	cm
objem/délka zásobního barelu	240	ml	42	cm
koncentrace stopovače NaCl	1	mmol	1	mmol
trvání stopovací zkoušky	20	min	20	min

Na schématu experimentu jsou barevně znázorněna místa měření pH. Barvy odpovídají barvám křivek naměřených hodnot obr. 3-2. Hodnoty vodivosti a pH byly měřeny kontinuálně a ukládány po deseti vteřinách.



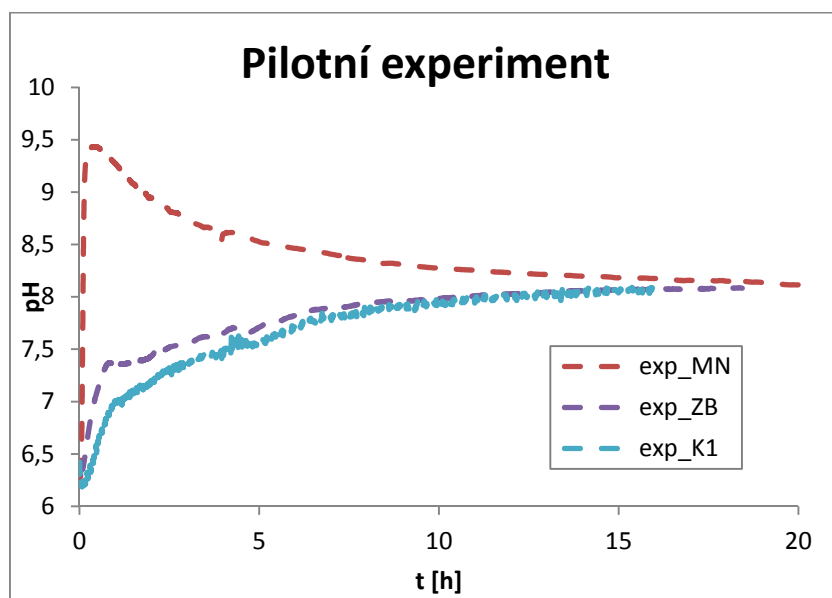
obr. 3-1 Schéma kolonového experimentu s uzavřeným oběhem. (1a) – multimetr (modrá barva) s pH elektrodou ve vstupní komoře K1, (1b) – multimetr (červená barva) s vodivostní a pH elektrodou v měřicí nádobě MN, (1c) – multimetr (fialová barva) s vodivostní a pH elektrodou v zásobním barelu ZB, (2) – měřicí nádoba MN, (3) – přepad kolony, (4) – zásobní barel ZB, (5a) – vzduchovač bubláku, (5b) – bublák. Barvy multimetrů odpovídají křivkám na obr. 3-2.

V souvislosti s kontinuálním měřením pH, kdy není pH elektroda vyjímána z měřeného roztoku, byla řešena otázka míry objektivity naměřených dat. Obecným postupem měření pH je postupné vyjímání elektrody a její čištění v destilované vodě před měřením každého nového vzorku. V případě kontinuálního měření ale k žádnému vyjímání elektrody mezi odběrem jednotlivých vzorků nedochází. V rámci několika experimentů byla tedy ověřována věrohodnost popsaného postupu v rozsahu daném rychlostmi proudění, jež byly používány. Roztok vytékající z měřicí nádoby byl jímán do odměrných baněk a pH bylo měřeno obvyklým postupem. Odchylna od hodnot pH měřených kontinuálně byla minimální a pravděpodobně byla způsobena spíše manipulací s roztokem a delší dobou rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ do roztoku. Kontinuálním měřením pH tedy není vnášena žádná podstatná chyba. Obdobným způsobem bylo testováno i měření vodivosti roztoku.

3.1.2 Rozbor prvotního experimentu

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. 3-1. 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 $\text{CO}_2(\text{g})$. Dokonale čistá voda bez kontaktu s atmosférickým $\text{CO}_2(\text{g})$ by měla hodnotu pH 6,989 (viz. kapitola 1.5), přičemž dokonale čistá voda v rovnováze s atmosférou by měla hodnotu pH 5,5.

Naměřená hodnota na počátku experimentu pH 6,2 je v mezích daných těmito dvěma hodnotami, což mohlo být způsobeno malým množstvím příměsí ve vodě nebo nedokonalým dosažením rovnováhy s $\text{CO}_2(\text{g})$. 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.



obr. 3-2 Graf závislosti pH na čase. Jedná se o pilotní experiment popsaný schématem z obr. 3-1. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony.

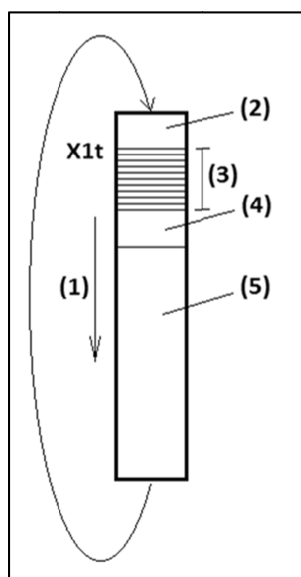
Po začátku experimentu začíná hodnota pH na všech elektrodách strmě stoupat v závislosti na tom, kdy se do konkrétní části experimentu dostane roztok s rozpuštěným vápencem. V měřicí nádobě se postupně míchá roztok z kolony s destilovanou vodou, proto pH roste až k hodnotě blízké nasycení vody vůči kalcitu 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.

3.2 Základní model pilotního experimentu

Základní model byl připraven v programu X1t a zohledňuje všechny důležité části experimentu. Na obr. 3-3 je zobrazeno jeho základní schéma, které bude v průběhu práce postupně rozšiřováno pro přiblížení skutečnému experimentu.



obr. 3-3 Základní schéma modelu pilotního experimentu m_P1. Celý model je počítán programem X1t a objemy jednotlivých zobrazených částí jsou zadávány pomocí délky elementů (např. skript 3.1). (1) – směr proudění, (2) – vstupní komora K1, (3) – diskretizovaná část kolony obsahující minerál kalcit, (4) – měřicí nádoba MN, (5) – zásobní barel ZB.

Uspořádání experimentu bylo doplněno o nastavení různých parametrů pro jednotlivé elementy (skript 3.1). Například první element odpovídající vstupu do kolony, kde je pouze vstupní roztok a žádný kalcit, má objem odpovídající objemu skutečnému, porózitu rovnou jedné a nulové množství kalcitu (řádky 8, 13 a 26). Obdobně jsou upraveny také elementy na výstupu, které odpovídají měřicí nádobě a zásobnímu barelu. Pro jednotlivé elementy jsou také nastaveny různé reakční vlastnosti, jako je například kontakt s $\text{CO}_2(\text{g})$ v zásobním barelu (ř. 27), který je v tomto zjednodušeném modelu řešen rozdílnou reakční plochou. Další části skriptu jsou popsány v příloze A.

script 3.1 Část skriptu sloužícího pro simulaci cyklického kolonového experimentu programem X1t. Na řádce 8 jsou nastaveny rozměry jednotlivých částí popisovaných na obrázku obr. 3-3. Příslušným částem jsou pak přiřazeny specifické vlastnosti jako například poróznost (ř. 13), počáteční fugacita (ř. 17) nebo množství kalcitu odpovídající objemu konkrétního elementu (ř. 26). Příklad nastavení kinetických vlastností jednotlivých buněk pro rozpouštění kalcitu je uveden na (ř. 27). V této části skriptu chybí část simulující oběh. Kompletní skript je uveden v příloze A.

```

1 script start
2 set Nelementu 13
3 set TimeStep 60
4 printout = on
5 plot off
6
7 time start = 0 day, end = $TimeStep sec
8 delta_x = table {14 10*1.05 4.19 41.9} cm
9 width = 2.3922 cm
10 height = 2.3922 cm
11 Nx = $Nelementu
12 discharge = .0175 cm/s
13 porosity = table {1 10*0.3 2*1}
14 scope = initial
15 H2O = 1 free kg
16 swap CO2(g) for HCO3-
17 CO2(g) = table {-3.3 10*-6 2*-3.3} log fugacity
18 Ca++ = table {1e-10 10*1e-4 2*1e-10} molal
19 balance on H+
20 scope = inlet
21 H2O = 1 free kg
22 swap CO2(g) for HCO3-
23 CO2(g) = -3.3 log fugacity
24 Ca++ = 1e-10 molal
25 balance on H+
26 react Calcite table {0 10*70 2*0} volume%
27 kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = 1e-3 surface = table {1e6 10*0 2*1e6}

```

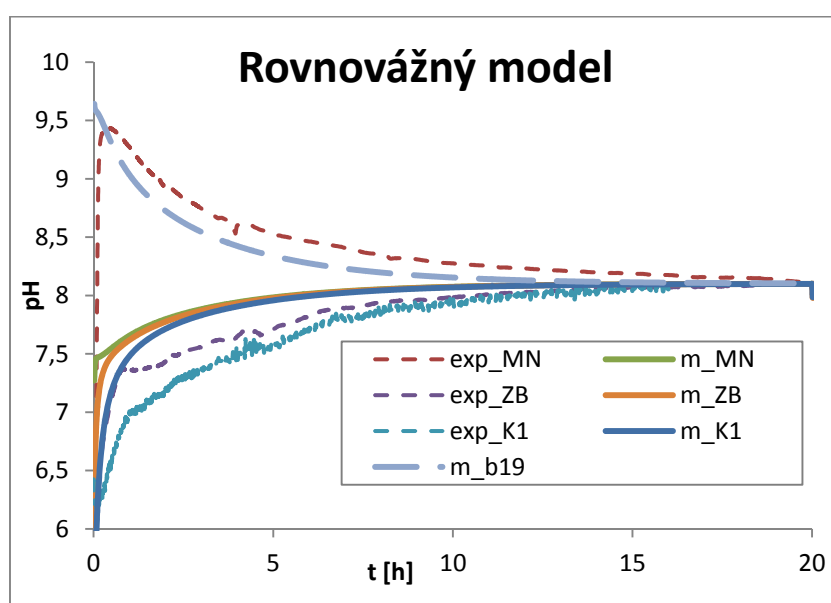
Úloha není elementárně jednoduchá, neboť složení vstupního roztoku je závislé na aktuální situaci na výstupu. Okrajová podmínka v každém kroku se tedy při každém kroku mění. Tato situace byla řešena opakovaným spouštěním výpočtu. Na konci každého kroku byl uložen stav ve všech elementech. Tento stav 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.

3.2.1 Rovnovážný model

Aby byla zachována co největší míra objektivit modelů, 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. Při nastavení pH, které

odpovídá průměrným hodnotám v atmosféře $f_{CO_2} = 10^{-3,5}$ by došlo pouze k posunu výsledků modelu, trend grafu by zůstal stejný.

Nejprve byl vytvořen rovnovážný model (m1a_P1) s nekonečně rychlým rozpouštěním kalcitu v koloně a velmi rychlým rozpouštěním $CO_2(g)$ v těch částech experimentu, které nebyly uzavřeny vůči atmosféře. U rovnovážného modelu relativně dobře odpovídá trend vývoje pH v zásobním barelu i na vstupu do kolony (obr. 3-4). Výrazně se ale odlišuje pH na výstupu z kolony. Tato skutečnost je způsobena nereálně rychlým rozpouštěním $CO_2(g)$ v měřicí nádobě. Rychlost ustálení celého systému je také větší než v případě reálného experimentu, což odpovídá situaci, kdy všechny kinetické děje probíhají rychleji. Křivka m_b19 odpovídá hodnotě pH v posledním elementu kolony. Naměřeným datům je bližší průběhem i hodnotami. Roztok v měřicí nádobě by se tímto způsobem choval v případě, kdyby byl průtok měřicí nádobou dostatečně rychlý a v modelu by bylo zanedbáno rozpouštění $CO_2(g)$ v měřicí nádobě.



obr. 3-4 Graf ukazuje závislost pH na čase experimentu. Porovnáva výsledky pilotního experimentu s výsledky vypočtenými pomocí rovnovážného modelu karbonátového systému. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. K ní přísluší plná zelená křivka výstupu z modelu. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. K nim přísluší výstupy z modelu znázorněné po řadě křivkami zelenou, oranžovou a modrou. Přerušovaná světle modrá křivka označená jako m_b19 odpovídá situaci v posledním elementu kolony.

3.2.2 Částečně kinetický model

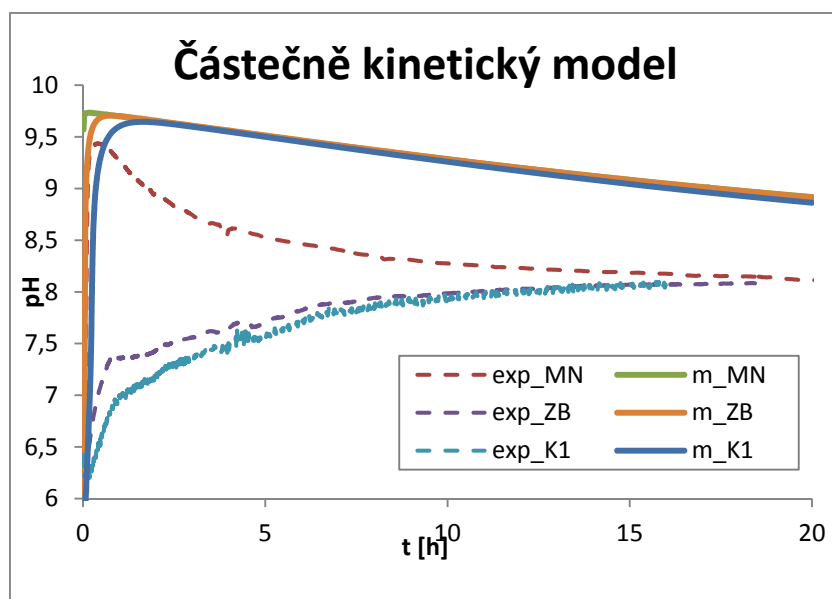
Pro částečně kinetický model (m1b_P1) byly nejprve nastaveny pouze parametry pro rychlost rozpouštění $CO_2(g)$ v příslušných částech experimentu (zobrazeno ve skriptu 3.2).

script 3.2 Část skriptu představující zadání parametrů pro výpočet kinetického rozpouštění $CO_2(g)$.

```
1 kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = 2e-7 surface = table {60 10*0 200 20}
```

Rychlost rozpouštění kalcitu byla v tomto případě nekonečně vysoká, neboť nebylo nastaveno rovnovážné rozpouštění. Na grafu (obr. 3-5) je možné pozorovat převažující vliv rozpouštění

kalcitu. Ten se v koloně rozpouští až do rovnovážného stavu, přičemž roztoku odebírá ionty H^+ , čímž zvyšuje pH. Rozpouštění $CO_2(g)$ v ostatních částech kolony je řízeno kineticky, proto dochází k pomalejší speciaci a ionty H^+ se do roztoku uvolňují pomaleji než v případě rovnováhy s atmosférou.



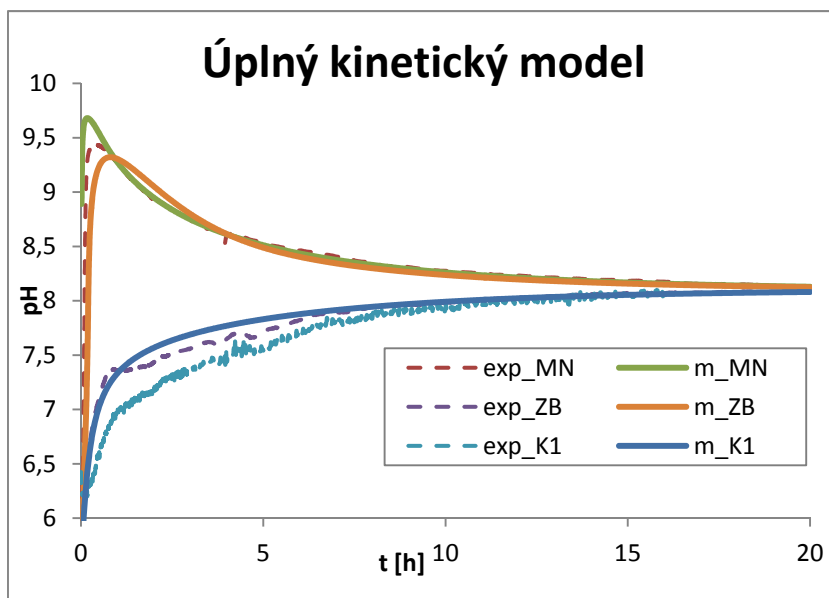
obr. 3-5 Graf ukazuje závislost pH na čase experimentu. Porovnává výsledky pilotního experimentu s výsledky vypočtenými pomocí rovnovážného modelu rozpouštění kalcitu s kinetickým výpočtem rozpouštění $CO_2(g)$. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. K ní přísluší plná zelená křivka výstupu z modelu. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním baretu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. K nim přísluší výstupy z modelu znázorněné po řadě křivkami zelenou, oranžovou a modrou.

3.2.3 Úplný kinetický model

Dalším testovacím modelem (m1c_P1) pilotního experimentu bylo nastavení kinetiky rozpouštění $CO_2(g)$ i kalcitu zároveň. Hodnoty kinetických parametrů (skript 3.3) byly pro počáteční testování nastaveny v závislosti na literatuře (pro $CO_2(g)$ podle (Bethke, 2013); a pro kalcit řádově podle (Pačes, 2011)). Pro lepší popis experimentu bylo zahrnuto rychlejší rozpouštění $CO_2(g)$ v první buňce modelu, které teoreticky odpovídá provzdušnění vstupního roztoku pomocí bubláku. Graf na obr. 3-6 ukazuje velmi dobrou shodu naměřených a modelovaných hodnot v případě měřicí nádoby a vstupní komory. Hodnota pH na výstupu z kolony v případě modelu rostla z počátku rychleji a dosáhla vyšších hodnot, než v případě měření. Přibližně po jedné hodině došlo ke srovnání naměřených a vypočtených hodnot v této části kolony. K ustalování rovnovážného stavu docházelo v případě modelu stejnou rychlostí jako při experimentu. Nejvýraznější rozdíly jsou v hodnotách pH v zásobním baretu pravděpodobně proto, že zde vlivem přepadu dochází ke složitějším procesům, než které jsou v první variantě modelu zohledněny.

script 3.3 Část skriptu představující zadání parametrů pro výpočet kinetického rozpouštění CO₂(g) a kinetického rozpouštění kalcitu.

- | | |
|---|--|
| 1 | kinetic Calcite table {0 10*70 2*0} volume% rate_con = 1e-9 surface = 1000 |
| 2 | kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = 2e-7 surface = table {1e8 10*0 200 20} |



obr. 3-6 Závislost hodnoty pH na čase. Srovnání výsledků modelu (plné čáry) a experimentu (čárkované čáry). Hodnoty pH byly počítány a měřeny na třech místech podle obr. 3-1. Model zahrnoval výpočet kinetiky pro rozpouštění CO₂(g) i kalcitu. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. K ní přísluší plná zelená křivka výstupu z modelu. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. K nim přísluší výstupy z modelu znázorněné po řadě křivkami zelenou, oranžovou a modrou.

Pro lepší porozumění systému bylo potřeba nalézt optimální hodnoty parametrů kinetiky a otestovat chování modelu v okolí těchto rovnovážných hodnot.

3.2.4 Kalibrace parametrů

Doposud testované parametry kinetiky byly zatíženy velkou nejistotou. Bylo tedy potřeba otestovat citlivost modelu na jejich změny. Pro testování vlivu jejich nastavení byl použit software UCODE. S pomocí programu UCODE byly nalezeny takové kinetické parametry, aby výsledek výpočtu co nejlépe odpovídal naměřeným datům.

Cílem práce nebylo pouze nalezení parametrů, které by odpovídaly experimentu, ale snaha zjistit co nejvíce o chování systému s pomocí měnění kinetických parametrů. Sledováním dopadu jejich změny na celkový výsledek je možné dosáhnout zodpovězení některých otázek, které se týkají prováděných experimentů.

3.2.4.1 Popis modelu

Základem byl úplný kinetický model experimentu m1c_P1. S pomocí programu UCODE byly kalibrovány parametry pro kinetické rozpouštění kalcitu a kinetické rozpouštění CO₂(g) v měřicí

nádobě a v zásobním barelu. Vzhledem k tomu, že v této fázi šlo pouze o přibližný odhad parametrů, byla použita dvě zjednodušení, která budou v dalších kapitolách odstraněna.

Obě zjednodušení vychází z reálného průběhu experimentu, kdy dochází vlivem přepadu k neustálé výměně mezi zásobním barelem a vstupní komorou. Roztok, který je pomocí bubláku transportován ze zásobního barelu na vstup kolony, je cestou intenzivně probublán, čímž vzniká významný rozdíl v pH mezi zásobním barelem a vstupem do kolony. Na grafu experimentu je tento rozdíl patrný, zjednodušený model experimentu ale tuto cirkulaci nezahrnuje. Odhad rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ tedy neodpovídá stavu v klidu, ale součtu několika souběžných jevů způsobených použitím bubláku.

V kalibrovaném modelu byly použity tři rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$, každá v jiné části experimentu. První kalibrovanou hodnotou byl parametr $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}$, který odpovídá kinetickému parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě. Tato rychlost nebyla při skutečném experimentu ovlivněna použitím bubláku, má tedy nejblíže ke skutečné rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$. Druhým kalibrovaným parametrem byl $k_{\text{CO}_2}^{\text{ZB}}$ v zásobním barelu. Třetí kinetický parametr $k_{\text{CO}_2}^{\text{K1}}$ pro rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ na vstupu do kolony nebyl stanovován pomocí UCODE, ale byl nastaven dostatečně velký, aby výsledná rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ odpovídala rovnovážnému stavu nasycení roztoku atmosférickým $\text{CO}_2(\text{g})$. Vzhledem k intenzivnímu probublávání roztoku mířícímu do této části kolony je toto zjednodušení zanedbatelné. Třetím kalibrovaným kinetickým parametrem byl k_{calc} pro rychlost rozpouštění kalcitu v koloně.

Kalibrovaný model vycházel z původního kinetického modelu. Měnily se pouze parametry kinetiky (zvýrazněny na výřezu skriptu 3.4). Reakční povrch kalcitu (surface) byl nastaven na běžně používaný odhad přibližně odpovídající použité frakci horniny. Podle použitého vzorce pro výpočet kinetiky kalibrování tohoto parametru nemá žádný význam, neboť rychlost rozpouštění je závislá na součinu kinetické konstanty a reakčního povrchu. Kalibrací tedy není zjišťována konkrétní rychlostní konstanta, ale součin této konstanty s pevně stanoveným reakčním povrchem. Obdobně je tomu i u rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$, kde také vystupuje parametr reakčního povrchu. V případě rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ lze tento povrch jednoduše stanovit. Hodnoty měrného reakčního povrchu byly nastaveny tak, aby skutečná hodnota povrchu odpovídala provedeným experimentům.

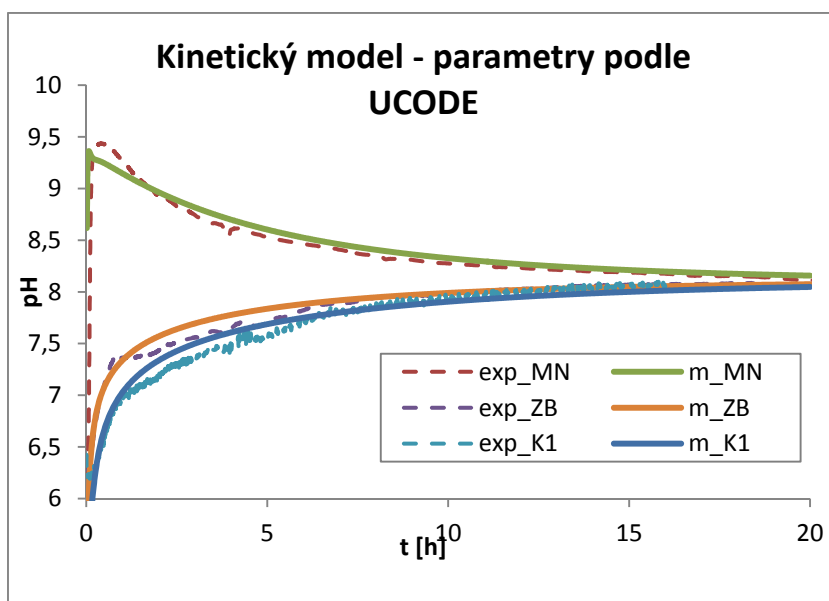
script 3.4 Část skriptu pro program UCODE představující zadání parametrů pro výpočet kinetického rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ a kinetického rozpouštění kalcitu. Zvýrazněné hodnoty odpovídají ideálním hodnotám nalezeným pomocí programu UCODE.

```
1 kinetic Calcite table {0 10*70 2*0} volume% rate_con = 4.450E-14 surface = 1000
2 kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = table {2e-7 10*0 6.332E-08 3.617E-06}
surface = table {1e8 10*0 200 20}
```

3.2.4.2 Dosažené výsledky a citlivostní analýza

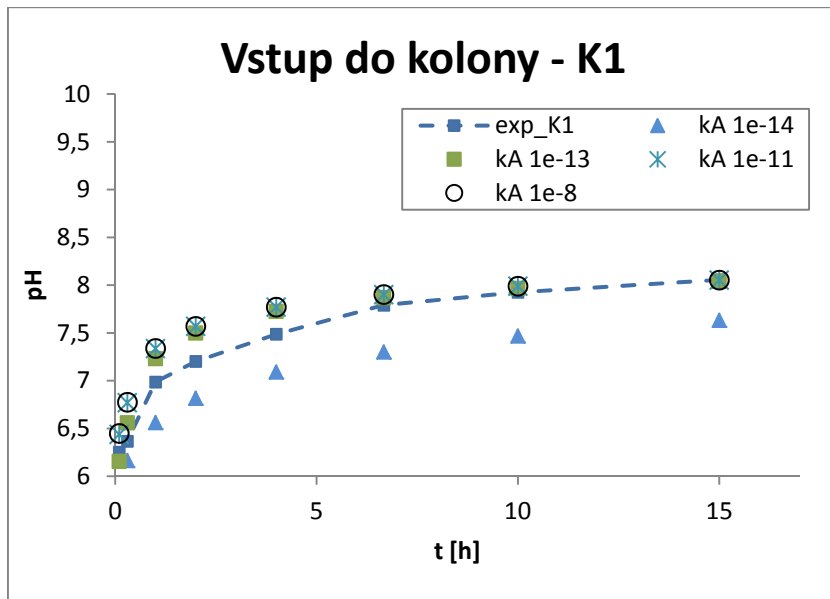
Kalibrace byla provedena pro 24 vybraných naměřených hodnot pH tedy po 8 hodnotách od každého ze tří měření odpovídajících měřeným místům (obr. 3-7). Plné čáry odpovídají výpočtům modelu, čárkované křivky představují naměřené hodnoty. I přesto, že byl model zjednodušen, byla dosažena poměrně dobrá shoda s naměřenými výsledky. 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. Aby bylo možné lépe posoudit, v čem si model a experiment neodpovídají, byla provedena analýza citlivosti modelu na změnu kinetických parametrů.

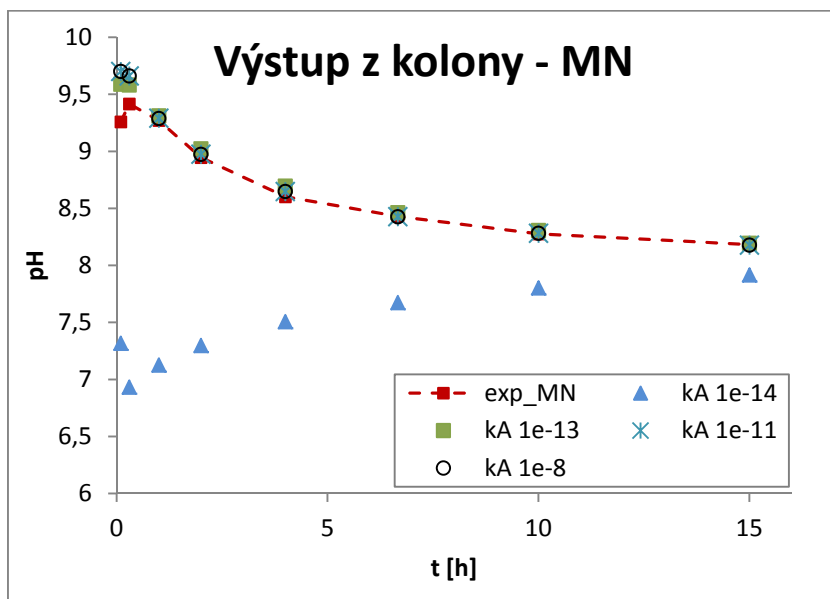


obr. 3-7 Závislost hodnoty pH na čase. Srovnání výsledků modelu s kinetickými parametry nalezenými pomocí programu UCODE (plné čáry) a experimentu (čárkované čáry). Hodnoty pH byly počítány a měřeny na třech místech podle obr. 3-1. Červená křivka (exp_MN) odpovídá vývoji v měřicí nádobě umístěné za výstupem z kolony. K ní přísluší plná zelená křivka výstupu z modelu. Fialová křivka (exp_ZB) odpovídá pH měřenému v zásobním barelu a modrá křivka (exp_K1) patří měřicímu přístroji s elektrodou umístěnou na vstupu do kolony. K nim přísluší výstupy z modelu znázorněné po řadě křivkami zelenou, oranžovou a modrou.

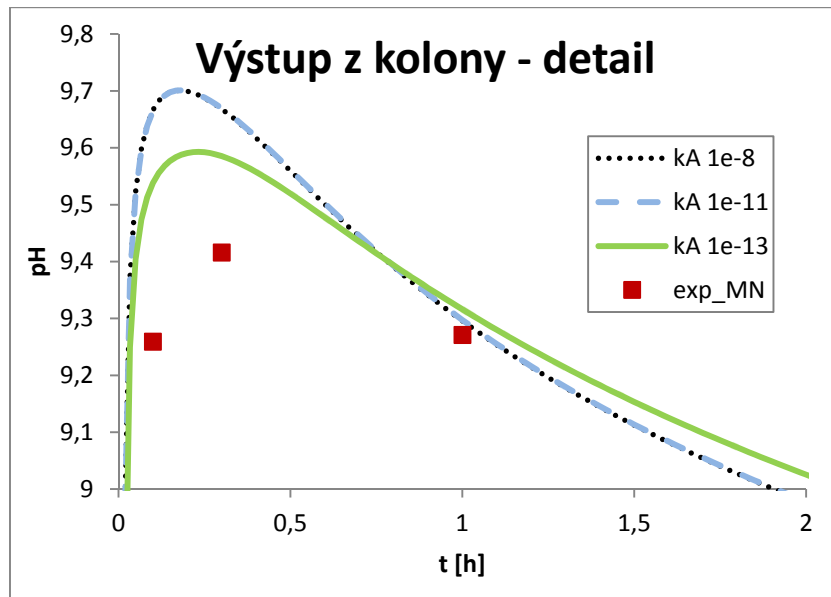
Citlivost byla testována postupně pro všechny tři kalibrované parametry. Při každém testu byla velikost hodnoty dvou parametrů zachována a jeden parametr byl proměnný. Nejprve byl testován vliv změny parametru k_{calc} . Na grafech (obr. 3-8, obr. 3-9 a obr. 3-10) je postupně provedeno porovnání simulované situace v jednotlivých částech kolony pro sadu parametrů kinetiky rozpouštění kalcitu. Porovnání bylo provedeno jen v bodech stanovených pro kalibraci pomocí programu UCODE. Body naměřených hodnot jsou z důvodů lepší přehlednosti spojeny přerušovanou čarou. Ve všech případech je patrné, že nastavení kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu na hodnotu $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a vyšší si vzájemně odpovídá. Malá odchylka nastává při nastavení $k_{calc} = 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Pro hodnotu parametru o řád vyšší už simulované hodnoty neodpovídají naměřeným datům.



obr. 3-8 Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění na vstupu do kolony. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE.



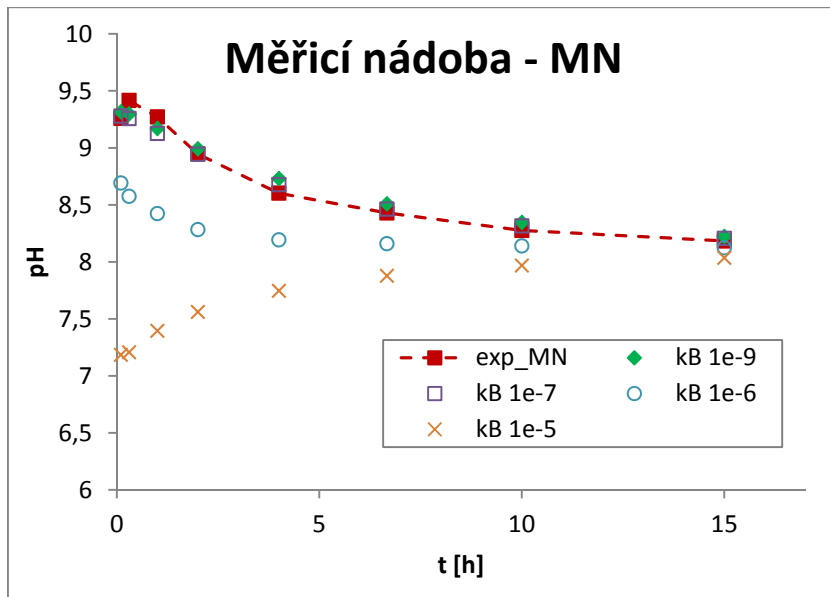
obr. 3-9 Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění v měřicí nádobě na výstupu z kolony. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE.



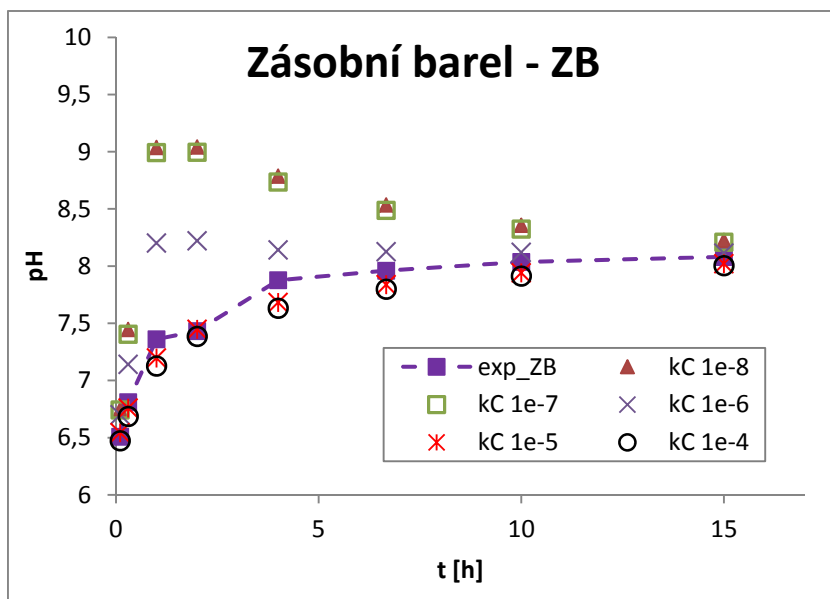
obr. 3-10 Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění v měřicí nádobě na výstupu z kolony. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE. Obrázek je výřezem z obr. 3-9 pro několik počátečních hodnot. Porovnání je tentokrát provedeno ve všech vypočtených bodech.

Dále byl pro danou rychlost rozpouštění kalcitu testován vliv změny rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ ve dvou různých částech kolony. Na obr. 3-1 je možné porovnat vliv změny $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}$. Tato změna má znatelný vliv pouze v měřicí nádobě a výrazněji neovlivňuje pH v ostatních částech experimentu. Je to způsobeno rychlejším rozpouštěním $\text{CO}_2(\text{g})$ v zásobním barelu. Pro hodnoty $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a nižší si křivky vzájemně odpovídají. Od hodnoty $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ výše pak dochází k výraznému posunu křivky pH.

Posledním testovaným parametrem byla $k_{\text{CO}_2}^{\text{ZB}}$. Vzhledem k výrazně rychlejšímu rozpouštění ve vstupní komoře nebyla posledními změnami ovlivněna žádná jiná část kolony. Jestliže byla nastavena hodnota testovaného parametru vyšší než $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, ke změnám nedocházelo. V případě snižování hodnoty docházelo k významné změně tvaru křivek (obr. 3-12). Situace je tedy opačná oproti případu změny parametru kinetiky v měřicí nádobě.



obr. 3-11 Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění v měřicí nádobě na výstupu z kolony. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v zásobním barelu a kinetický parametr rychlosti rozpouštění kalcitu byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE.



obr. 3-12 Graf ukazuje porovnání vývoje pH v průběhu pilotního experimentu (křivka exp_K1) a pH vypočteného pomocí modelu s různými hodnotami kinetického parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě. Označení bodů odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Porovnávané hodnoty přísluší umístění v zásobním barelu. Parametry pro výpočet kinetiky rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě a kinetický parametr rychlosti rozpouštění kalcitu byly nastaveny na hodnotu získanou pomocí programu UCODE.

Z výsledků provedené analýzy plyne, že s použitím popisované verze modelu není možné použít jednu hodnotu parametru k_{CO_2} pro všechny části kolony. V závislosti na této skutečnosti byly cíle další práce rozděleny do dvou kategorií. První kategorií je co nejpřesnější experimentální stanovení kinetických parametrů, aby byla snížena míra nejistoty výpočtu modelu. Druhým cílem bylo vylepšení modelu zásobního barelu a cirkulace zásobního roztoku způsobená uspořádání experimentu.

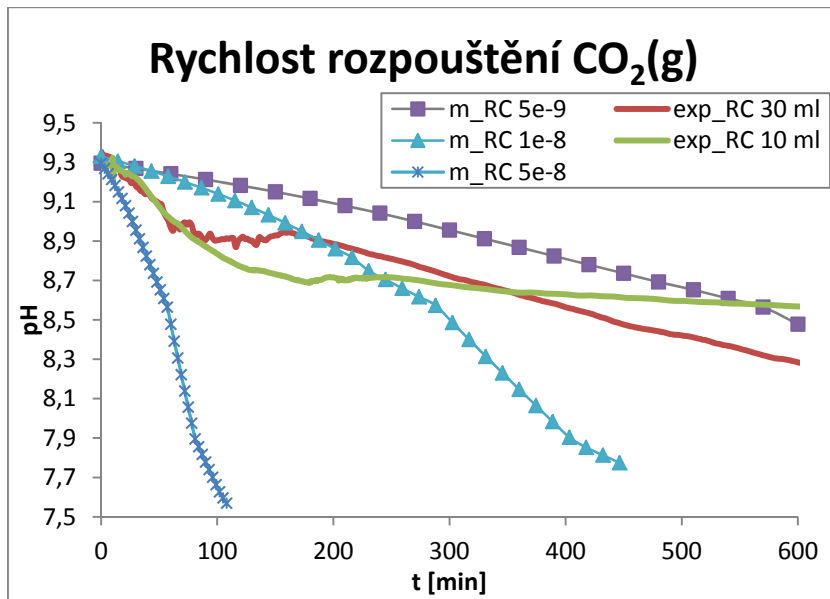
3.3 Experimentální stanovení parametrů kinetiky

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.

3.3.1 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). Pro hodnoty objemu a plochy blízké parametrům pilotního experimentu byla rychlost poklesu pH krátkém čase srovnatelná. Na obr. 3-13 je možné porovnat experimenty exp_RC 1 a exp_RC3, které se lišily objemem měřeného roztoku.

Pomocí programu React byl vytvořen model (s označením m_RC), na kterém byly testovány tři hodnoty parametru k_{CO_2} (obr. 3-13). Kontaktní plocha byla nastavena na $350 \text{ cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, což odpovídalo skutečné ploše hladiny $10,5 \text{ cm}^2$. Kinetický parametr pro rychlost rozpouštění byl nastavován pro tři hodnoty v rozmezí $5,0 \times 10^{-8}$ až $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Odhad je pouze orientační, neboť modelovaný průběh pH při kinetickém rozpouštění kalcitu neodpovídal naměřeným průběhům. Z porovnání naměřených a spočtených průběhů vyplývá, že hledaná hodnota parametru k_{CO_2} bude pravděpodobně v intervalu $1,0 \times 10^{-8}$ až $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

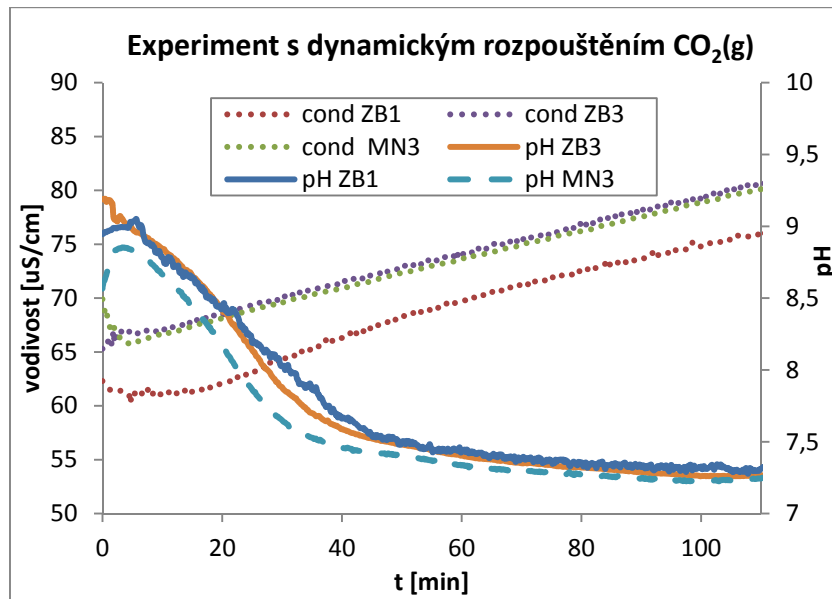


obr. 3-13 Porovnání vývoje pH při statických testech s rozpouštěním $\text{CO}_2(\text{g})$ a k nim příslušících modelů. Graf zobrazuje výsledky dvou experimentů s rozdílným objemem roztoku (10 ml a 30 ml). Další křivky odpovídají výpočtům modelu s různými hodnotami parametru k_{CO_2} . Číslo v názvu křivek odpovídá hodnotě parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.3.2 Rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v odměrném válci

Pro odhad kinetického parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ 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 nejdříve zachována původní struktura pilotního experimentu (obr. 3-1), 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. Popis přípravy a průběhu experimentu je uveden v příloze B.

Na obr. 3-14 je zobrazeno porovnání výsledků dvou experimentů. U experimentu s označením exp_RCbK1 byla měřena vodivost a pH pouze v zásobním barelu, kterým byl v tomto případě odměrný válec. V případě experimentu s označením exp_RCbK3 byly měřeny ještě hodnoty pro pH a vodivost v měřicí nádobě na vstupu do zásobního barelu (v samotném experimentu toto umístění odpovídá výstupu z kolony). Výsledky experimentů byly velmi podobné, což může znamenat, že rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ vlivem bubláku probíhá relativně stabilní rychlostí. Druhým poznatkem je, že při uspořádání experimentu bez kolony nemá rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě žádný významný vliv, protože převažuje vliv rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ pomocí bubláku.



obr. 3-14 Porovnání vývoje pH a vodivosti v průběhu experimentů exp_RCbK1 a exp_RCbK3. Hodnoty jsou porovnávány v zásobním barelu (označení křivek ZB) a v případě experiment exp_RCbK3 i v měřicí nádobě (MN).

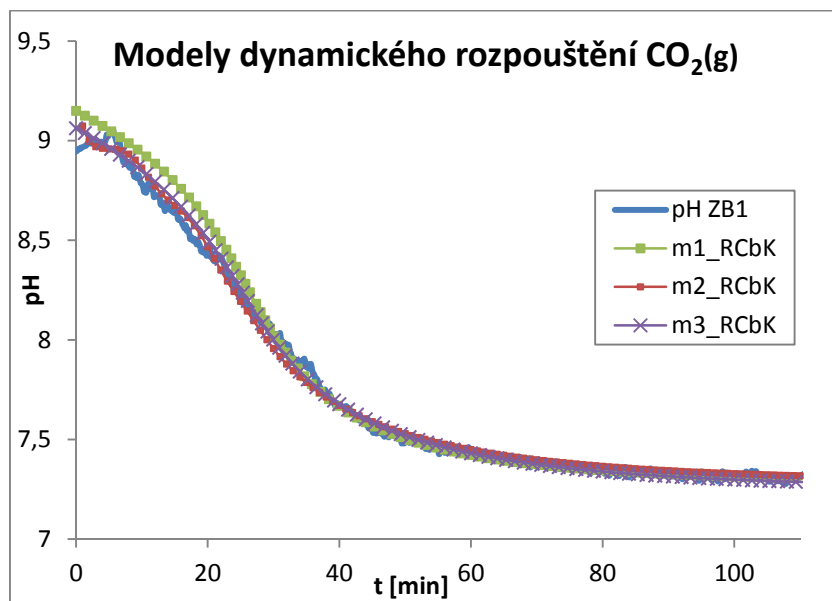
Pro simulaci provedených experimentů, bylo vytvořeno několik modelů, které se lišily mírou zjednodušení (příloha A). Nejprve byl vytvořen zjednodušený model pomocí programu React (m1_RCbK). Model simuloval rozpouštění v jedné buňce, ve které nedochází k žádnému proudění, ale pouze ke kinetickému rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$. Část modelu obsahující zadání kinetických parametrů je zobrazena ve skriptu 3.5.

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 $\text{CO}_2(\text{g})$ pouze ve vrchním elementu barelu. Část modelu obsahující zadání kinetických parametrů je zobrazena ve skriptu 3.6.

Třetí model (m3_RCbK) vychází z experimentu exp_RCbK3, který lze rozdělit na tři oddělené části (skript 3.7). Element 1 představuje soustavu bubláku a přívodní hadičky, ve které dochází vlivem probublávání k nejintenzivnějšímu rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$. 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 $\text{CO}_2(\text{g})$ a v elementu 3 dochází k měření pH (obr. 3-15). Třetí částí modelu je zásobní barel složený z více elementů, ze kterých pouze první element je v kontaktu s $\text{CO}_2(\text{g})$. Pro elementy 2 a 4 byla nastavena přibližná hodnota k_{CO_2} z experimentu popsaného v kapitole 3.3.1.

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 $\text{CO}_2(\text{g})$ v různých částech experimentu. Výsledky jednotlivých

modelů si navzájem velmi dobře odpovídají a jejich trend i hodnoty odpovídají naměřeným výsledkům (obr. 3-15).



obr. 3-15 Srovnání vývoje pH při experimentu exp_RCbK1 (křivka „pH ZB1“) a tří typů modelu tohoto experimentu.

Pro m1_RCbK byla jako nejlepší stanovena hodnota parametru $k_{CO_2} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, což je výrazně více než hodnota předpokládaná podle experimentů exp_RC. Vyplývá to ze zjednodušení modelu, kdy v sobě nalezený parametr k_{CO_2} obsahuje rozpouštění ve všech částech experimentu. Pomocí tohoto jednoduchého modelu od sebe nejsou příspěvky rozpouštění vlivem různých jevů dobře odlišitelné. Parametr nalezený podle modelu m2_RCbK má větší vypovídací hodnotu, neboť zahrnuje pouze rozpouštění ve dvou místech kolony. Nejvěrohodnější je pak model m3_RCbK, který rozděluje všechna místa, kde k rozpouštění dochází (skript 3.7, ř. 2). Můžeme tedy přesněji analyzovat vypočtené hodnoty a porovnat je s provedeným experimentem.

script 3.5 Část skriptu pro výpočet modelu m1_RCbK (React), zobrazeny jsou parametry pro výpočet rychlosti rozpouštění $CO_2(g)$. Celý skript je uveden v příloze A.

```
1 kinetic CO2(g) f_ext = -3.12 log fugacity rate_con = 4e-6 surface = 5
```

script 3.6 Část skriptu pro výpočet modelu m2_RCbK (X1t), zobrazeny jsou parametry pro výpočet rychlosti rozpouštění $CO_2(g)$. Skript je uveden v příloze A.

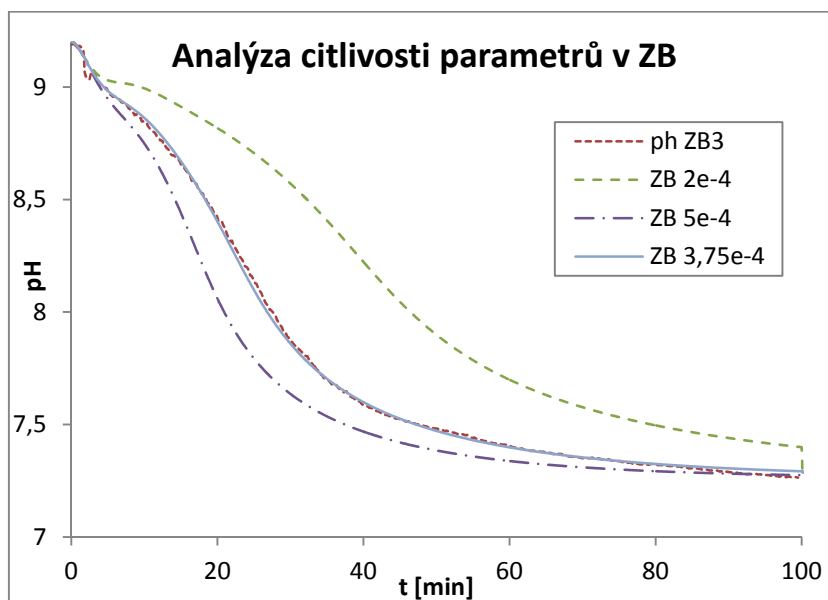
```
1 kinetic CO2(g) f_ext = -3.12 log fugacity rate_con = 7e-5 surface = table {430 10 19*0}
```

script 3.7 Část skriptu pro výpočet modelu m3_RCbK (X1t rozšířený), zobrazeny jsou parametry kolony a parametry pro výpočet rychlosti rozpouštění $CO_2(g)$. Skript je uveden v příloze A.

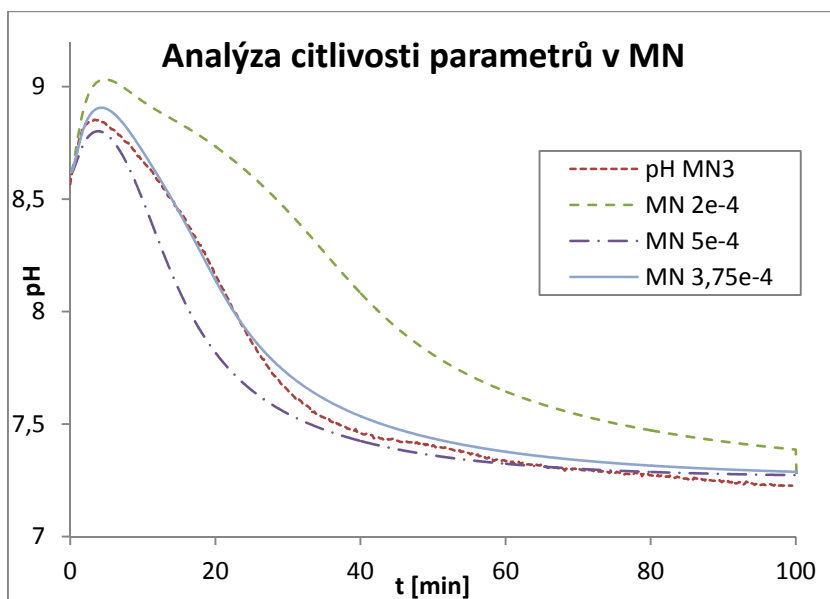
```
1 delta_x = table {0.1 2.5 2.5 4*5} cm
2 kinetic CO2(g) f_ext = -3.12 log fugacity rate_con = table {3.75e-4 5e-8 0 5e-8 3*0} surface =
table {100 120 0 100 3*0}
```


Nalezená hodnota kinetického parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v prvním elementu modelu m3_RCbK byla výrazně vyšší, než u ostatních modelů. To je způsobeno tím, že rychlost odpovídá přivodním hadičkám, jejichž objem je velmi malý. V tomto elementu není možné přesně určit reakční povrch, který je nutné stanovovat společně s rychlostí rozpouštění. Pro výpočet modelu je důležitý pouze součin reakční plochy a parametru k_{CO_2} , stačí tedy jeden z parametrů nastavit libovolně a hledat pouze druhý.

Pomocí porovnání experimentů a modelů byla stanovena optimální hodnota kinetického parametru pro rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ $3,75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pro element odpovídající hadičce. Pro lepší představu o významu tohoto parametru na vývoj celého systému bylo provedeno porovnání výpočtů s několika různými hodnotami. Na obr. 3-16 jsou znázorněny výsledky porovnání pro zásobní barel a na obr. 3-17 pro měřicí nádobu. Hodnota neznámého parametru byla měněna pouze v rámci jednoho řádu. I přes to byl tvar křivek pro jednotlivé spočtené hodnoty velmi rozdílný. Pro optimální hodnotu naopak výsledky modelů téměř přesně odpovídají naměřeným hodnotám pH i celkovému trendu průběhu pH v tomto experimentu. Nalezené optimum bude tedy použito i v případě dalších modelů.



obr. 3-16 Srovnání hodnot pH naměřených při experimentu exp_RCbK3 s výpočty modelu m3_RCbK pro několik hodnot kinetického parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ vlivem bubláku. Názvy křivek odpovídají hodnotám parametru v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Srovnání je provedeno v zásobním barelu.



obr. 3-17 Srovnání hodnot pH naměřených při experimentu exp_RCbK3 s výpočty modelu m3_RCbK pro několik hodnot kinetického parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ vlivem bubláku. Názvy křivek odpovídají hodnotám parametru v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Srovnání je provedeno v zásobním barelu.

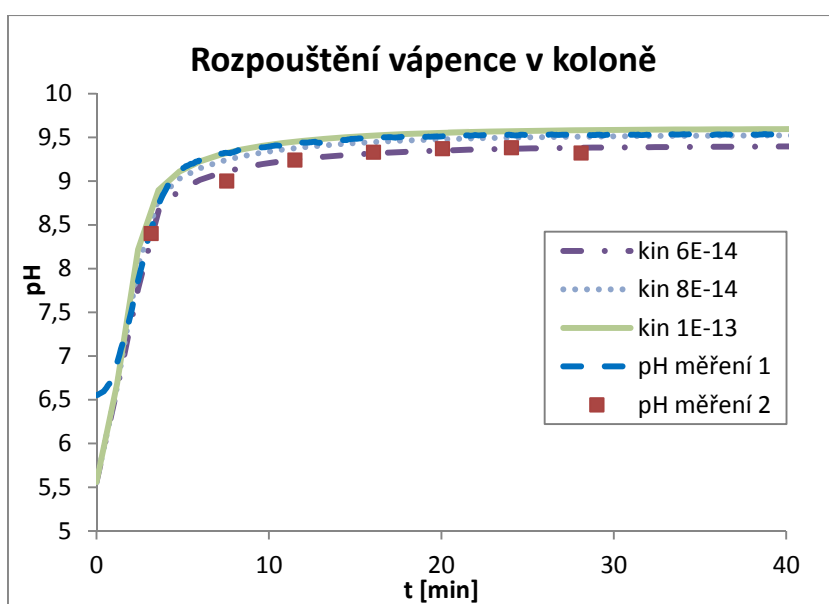
Pro model m3_RCbK byla provedena také analýza citlivosti na kinetický parametr odpovídající rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě. Pro tento parametr byly nastavovány hodnoty od $1,0 \times 10^{-8}$ až po $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Ukázalo se, že výsledky výpočtu totožné nejsou, ale významně se neliší. Graf je uveden v příloze D.2. Vliv bubláku převažuje, což odpovídá předpokladům.

3.3.3 Rychlost rozpouštění vápence v koloně

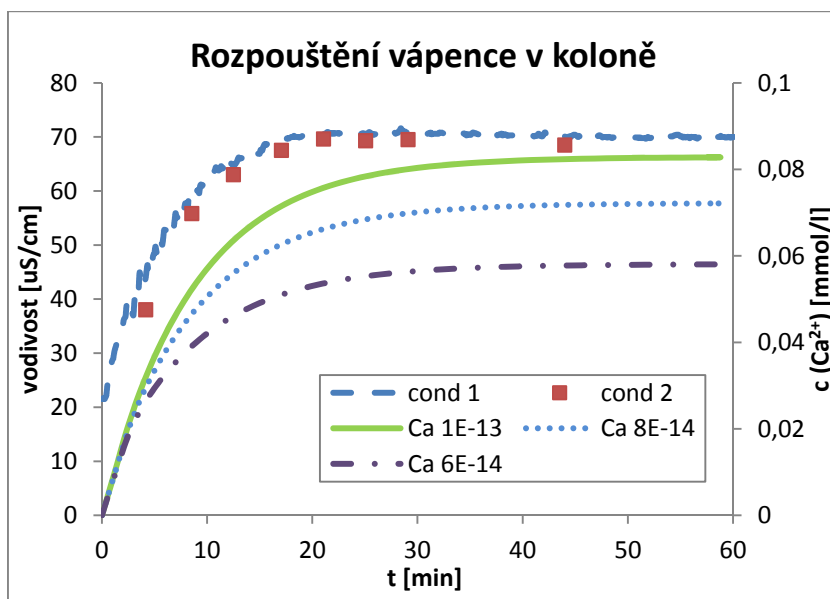
V průběhu kalibrace parametrů pilotního experimentu bylo stanoveno přibližné rozpětí hodnot parametru k_{calc} . Nalezené rozpětí však bylo příliš rozsáhlé. Z důvodů nalezení lepšího odhadu parametrů kinetiky rozpouštění vápence proto byly navrženy další experimenty (exp_RK). Experimenty s označením exp_RK sestávaly pouze z kolon naplněných vápencem a z měřicí nádoby. 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 (obr. 3-18).

Pro otestování přesnosti kontinuálního měření byl roztok vytékající z měřicí nádoby odebírán a okamžitě analyzován. Při těchto testech byla měřena vodivost a pH a hodnoty byly porovnány s hodnotami získanými pomocí kontinuálního měření. Průběh hodnot získaných statickým dávkovým měřením a průběžným měřením v protékajícím roztoku si odpovídá. Pro další experimenty je tedy možné využít oba typy měření.

Vybraný experiment byl simulován pomocí programu X1t (m_RK). Výpočet byl proveden pro několik hodnot parametru k_{calc} a porovnán s měřeními. Na prvním grafu obr. 3-18 je možné vidět porovnání pH pro jednotlivé hodnoty parametrů kinetiky. Optimální nalezené hodnoty se pohybují ve stejném řádu jako v případě kalibrace modelu pilotního experimentu. Na druhém grafu (obr. 3-19) je znázorněno orientační porovnání naměřených hodnot vodivosti a spočítané koncentrace vápníku. Trendy jsou podobné, což odpovídá předpokladu, že výrazný vliv na vodivost roztoku budou mít hlavně složky roztoku vzniklé při rozpouštění vápence. Porovnání vodivosti a koncentrace Ca^{2+} na výstupu je bráno pouze jako orientační, neboť v tomto případě vápník stanovován nebyl a výpočet vodivosti v programu X1t zatím není plně funkční a srovnatelný se skutečností.



obr. 3-18 Porovnání vývoje pH naměřeného při experimentu exp_RK1 s modelem m_RK pro několik hodnot parametru k_{calc} . Měření pH označené pořadovým číslem 1 probíhalo kontinuálně v měřicí nádobě a pH označené pořadovým číslem 2 odpovídá vzorkům odebraným ze zásobního barelu.

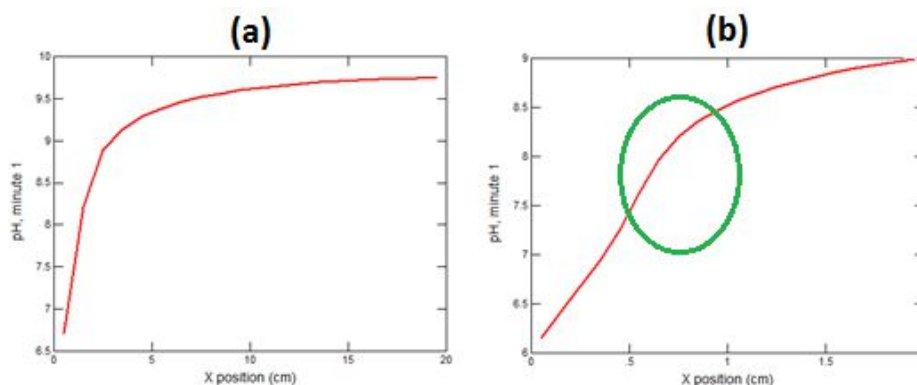


obr. 3-19 Porovnání vývoje vodivosti naměřené při experimentu exp_RK1 s hodnotami koncentrace Ca^{2+} vypočtenými modelem m_RK pro několik hodnot parametru k_{calc} . Měření vodivosti označené „cond 1“ probíhalo kontinuálně v měřicí nádobě a vodivost označená „cond 2“ odpovídá vzorkům odebraným ze zásobního barelu.

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. Stav v koloně odpovídá situaci blízké nasycení roztoku vůči kalcitu. Aby bylo možné lépe pochopit průběh rozpouštění vápence a přesněji stanovit jeho rychlost, bylo potřeba připravit podrobnější experimenty. Sada nových experimentů byla vzhledem k malým rozměrům použitých kolon a malému množství jejich náplně nazvána mikrokolonami (viz obr. 1.12b z kapitoly 1.6).

3.3.4 Mikrokolony

Kolonové experimenty s větším množstvím vápence (řádově desítky gramů) nesplňovaly takové podmínky, aby bylo možné lépe pochopit proces rozpouštění vápence. Snižováním množství vápence až na hranice možností kolony nebylo dosaženo očekávaného poklesu pH. Pro odhadnutí dostatečně malého množství v kombinaci s dostatečně velkým samovolným průtokem bylo využito předchozích modelů. Model odpovídající předchozím experimentům je zobrazen v pravé části obr. 3-20, kde je možné vidět, že většina obsahu kolony má pH přibližně 9,5, což je stav blízký nasycení vody vůči kalcitu. Cílem bylo zmenšit kolonu takovým způsobem, aby bylo možné pozorovat pokles pH, který je zeleně vyznačený v pravé části téhož obrázku. Dostatečným zmenšením množství vápence v koloně by se experiment přiblížil hraničnímu stavu, při kterém se v koloně nestihne rozpustit dostatečné množství vápence a pH bude 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.



obr. 3-20 Závislost hodnoty pH v koloně na vzdálenosti od počátku kolony. Oba grafy na obrázku odpovídají výpočtu modelu se stejnými transportně reakčními parametry. Graf (b) je částí grafu (a) při jemnějším výpočetním a zobrazovacím kroku. Zvýrazněn je hledaný úsek s výraznějším rozdílem pH mezi elementy modelu.

3.3.4.1 Popis experimentů

Struktura experimentů vychází ze základního schématu použitého v celé práci (viz obr. 1-16 z kapitoly 1.6.3). Kolona je naplněna vápencem a ve směru gravitace dochází 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. Aktuální hodnota parciálního tlaku $\text{CO}_2(\text{g})$ byla hlídána pomocí přístroje VOLTcraft CO-100.

Kolona byla ve spodní části částečně ucpána vatovou ucpávkou, následně bylo přidáno malé množství skleněných kuliček (o průměru řádově stovky mikrometrů), což bránilo úniku větších částic vápence do měřicí nádoby. Množství použitých kuliček bylo tak malé, že nemohlo dojít k ovlivnění systému jejich rozpouštěním (tato domněnka byla testována). Samotný vápenec byl do kolony přidáván v kombinaci s vodou, aby bylo minimalizováno riziko vzniku vzduchových bublin, které by mohly ovlivnit výsledky experimentu. Množství vápence se v kolonách pohybovalo v rozmezí 0,35–3,25 g. Před začátkem experimentu byla voda ve vstupní komoře několikrát vyměněna, aby obsahovala pouze minimální množství prachového vápence. Ten by mohl rozpouštěním ve vrchních částech experimentu, které jsou v kontaktu se vzduchem, ovlivňovat výsledky experimentu. Množství vápence v experimentu bylo zjištěno zvážení vysušeného obsahu kolony po ukončení experimentu.

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. Experimenty s písmenným označením a–c a experimenty d–g byly měřeny na dvou různých přístrojích. Jejich srovnávání bude pro zachování co největší míry objektivnosti prováděno v rámci každé skupiny podle měřicího přístroje. Kromě experimentu s označením b3 byly všechny provedené experimenty zdvojeny. To znamená, že na jedné koloně byly provedeny dva navazující testy

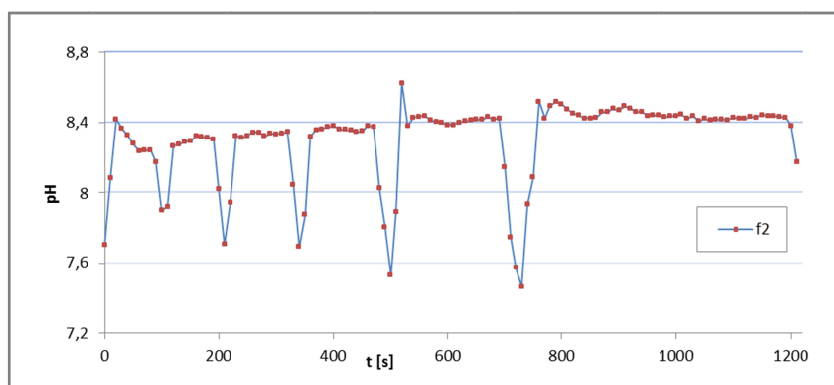
s totožnou náplní kolony. Rozdělení jednotlivých experimentů je lépe patrné z tabulek tab. 3-2 a tab. 3-3.

3.3.4.2 Průběh experimentů

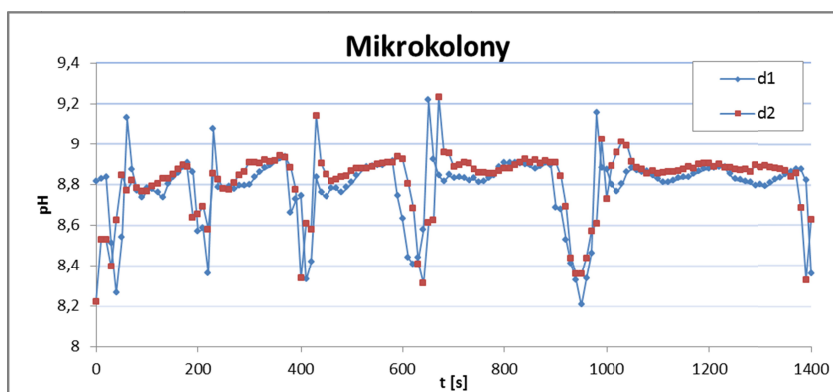
U jednotlivých experimentů byl samovolně měněn průtok změnou výšky vodního sloupce v koloně. Od započetí do ukončení fáze experimentu nebyla dolévána žádná voda, čímž docházelo k postupnému snižování rychlosti proudění. Měřicí nádoba byla z počátku prázdná a postupem času se naplňovala až do objemu 5 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. Například experiment s označením a2 navázal na experiment a1 dolitím destilované vody na vstup kolony na úroveň odpovídající počátečnímu stavu experimentu a1.

Jednotlivé fáze experimentu můžeme pozorovat na obr. 3-21, který odpovídá průběhu experimentu f2. 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 (v měřicí nádobě je potřeba cca 1 ml, aby byla ponořena celá měřicí část elektrody). Prodlužující se čas mezi jednotlivými propady pH je způsoben postupnou změnu rychlosti průtoku. V první části byl experiment f2 ovlivněn předchozím experimentem f1. Před prvním vylitím přitékal do měřicí nádoby zbytek roztoku z experimentu f1, který se v koloně rozpouštěl za pomalejšího průtoku. Pomalejšímu průtoku odpovídalo přibližně pH 8,4 (stejně jako na konci experimentu f2), kdežto rychlejšímu průtoku odpovídalo pH 8,2. Tato skutečnost nijak nesnižuje výsledky experimentů a byla prezentována pro dokreslení popisu provádění experimentů s mikrokolonami.

Úspěšné opakování experimentu je patrné na obr. 3-22. Do tohoto grafu jsou vyneseny dva po sobě jdoucí experimenty d1 a d2 (nedošlo ke změně podmínek, pouze k opětovnému zvýšení vodního sloupce v koloně). Oba experimenty měly téměř totožný průběh jak z hlediska rychlosti průtoku a hodnoty pH, tak z hlediska průběhu ustalování elektrody, které nebylo tak hladké jako v případě experimentu f2.



obr. 3-21 Závislost pH na čase experimentu f2. Vzdálenost mezi jednotlivými poklesy odpovídá době, kterou trvalo naplnění měřicí nádoby o objemu 5 ml.



obr. 3-22 Závislost pH na čase experimentu d1 a d2. Vzdálenost mezi jednotlivými poklesy odpovídá době, kterou trvalo naplnění měřicí nádoby o objemu 5 ml.

3.3.4.3 Zpracování výsledků experimentů s mikrokolonami

Vlastní zpracování naměřených výsledků probíhalo tím způsobem, že z každého měřeného vzorku (myšleno postupné naplňování 5ml měřicí nádoby) byla stanovena jedna hodnota pH a určena doba, kterou trvalo naplnění nádoby o objemu 5 ml. Jako určující hodnota byla stanovena hodnota pH na konci každého sledovaného intervalu před vypuštěním měřicí nádoby, protože v tu chvíli již měla elektroda dostatek času k ustálení. V případě, že pH v tomto okamžiku neodpovídalo předchozímu průběhu (pouze ve výjimečných případech), byla hodnota pH stanovena odhadem tak, aby co nejlépe vystihovala průběh ustalování elektrody. Zjednodušený průběh přípravy dat je znázorněn na obr. 3-23. Pro lepší představu je uveden graf závislosti pH na rychlosti průtoku. Ve skutečnosti se nejedná o rychlost průtoku kolonou, protože ta se mění i v průběhu plnění jednoho vzorku. V práci je proto pro porovnání používána doba naplnění jednoho vzorku, která odpovídá průměrné době zdržení. Toto zjednodušení je v rámci provedených měření zanedbatelné a nesnižuje přesnost výsledků experimentů.

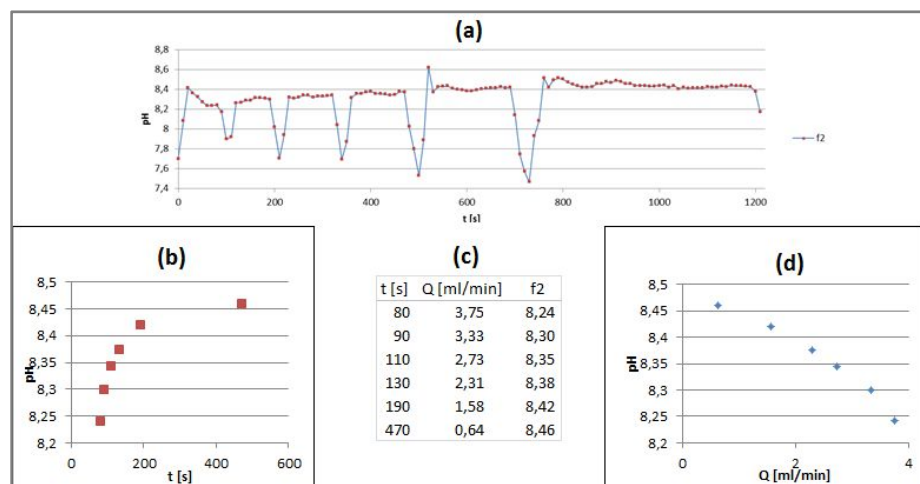
Pro každý experiment byla vybrána maximální a minimální hodnota pH (tab. 3-2 a tab. 3-3) a pro kontrolu byla tabulka doplněna o minimální a maximální dobu zdržení, která reprezentuje rychlost průtoku. Z tabulek jde vyčíst velké množství zajímavých informací, které nemusí být na první pohled zřejmé. Proto byly experimenty rozděleny opět do dvou skupin podle použité měřicí elektrody a hodnoty minimálního a maximálního pH byly vyneseny do grafu v závislosti na množství použitého vápence.

tab. 3-2 Tabulka popisuje vybrané parametry změřené pro jednotlivé experimenty s mikrokolonami. První řádek obsahuje označení jednotlivých experimentů. Kromě experimentu b3 se jednalo vždy o dvojici experimentů s totožným obsahem kolony. Na druhém řádku jsou vypsány hmotnosti vápence v koloně. Na dalších řádcích pak minimální a maximální hodnoty pH, které byly vybírány z ustálených hodnot příslušných ke každému intervalu, nikoli ze všech hodnot získaných v průběhu experimentu. Poslední dva řádky obsahují minimální a maximální délky intervalů naplňování měřicí nádoby.

	a1	a2	b1	b2	b3	c1	c2	c3	c4
m [g]	1,36		6,00		0,80	0,35		1,11	
pH _{min}	8,87	8,84	9,00	9,00	8,95	8,32	8,23	8,95	8,96
pH _{max}	9,08	9,02	9,03	9,03	9,01	8,50	8,45	9,02	9,03
t _{min} [s]	570	710	170	240	230	60	60	70	180
t _{max} [s]	1210	2000	400	540	1450	210	300	450	1230

tab. 3-3 Tabulka popisuje vybrané parametry změřené pro jednotlivé experimenty s mikrokolonami. První řádek obsahuje označení jednotlivých experimentů. Na druhém řádku jsou vypsány hmotnosti vápence v koloně. Na dalších řádcích pak minimální a maximální hodnoty pH a minimální a maximální délky intervalů naplňování měřicí nádoby. Hodnoty byly získány stejným způsobem jako v případě tab. 3-2.

	d1	d2	d3	d4	e1	e2	e3	e4	e5	e6	f1	f2	g1	g2
m [g]	1,49		3,25		3,19		0,65		0,39		0,38		1,16	
pH _{min}	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
pH _{max}	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
t _{min} [s]	140	150	110	140	160	180	130	170	60	70	60	80	90	110
t _{max} [s]	430	420	330	310	360	540	190	370	300	400	280	470	310	460



obr. 3-23 Znázornění postupu získání dat z měření pH jedné mikrokolony (f2). Naměřené hodnoty jsou znázorněny v části (a). Z naměřených hodnoty byly odečteny intervaly naplňování měřicí nádoby (sloupec t[s] v části (c)), ze kterých byly následně vypočteny hodnoty rychlosti průtoku (sloupec Q [ml/min]). Dále byly pro každý interval stanoveny hodnoty pH, které odpovídaly stavu na konci intervalu (sloupec f2 v části (c)). Závislost pH na době naplňování měřicí nádoby je zobrazena v části (b) a závislost pH na velikosti rychlosti průtoku v části (d).

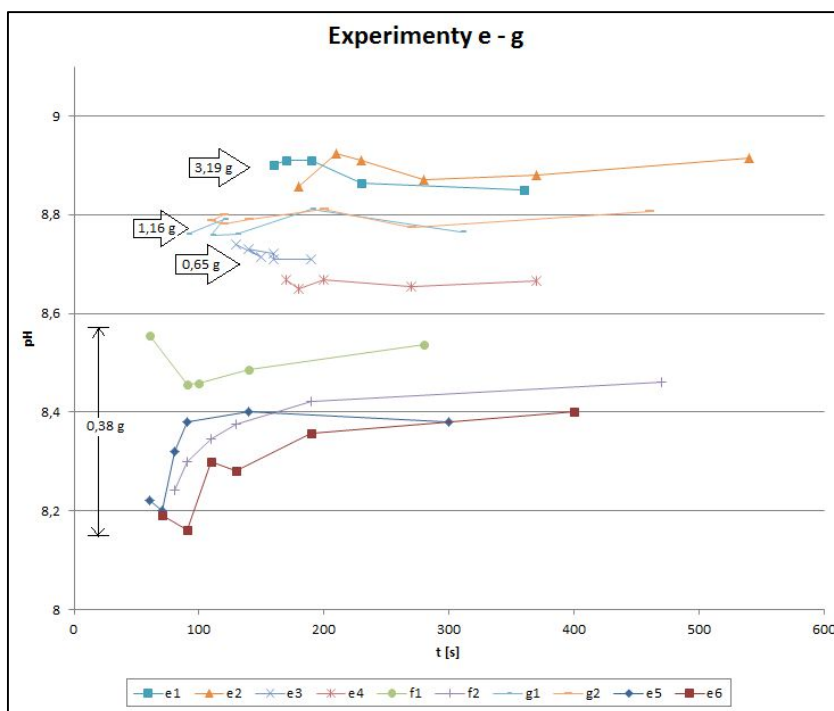
Před vlastním rozbořem výsledků budou vysloveny dva předpoklady. První z nich předpokládá, že se vzrůstající rychlostí průtoku (zmenšující se doba zdržení roztoku v koloně) bude pH klesat. Podle druhého předpokladu bude pH klesat se zmenšujícím se množstvím vápence v koloně.

Závislost pH na době zdržení roztoku v koloně je možné sledovat jednotlivě pro každý experiment, kdy postupným snižováním vodního sloupce docházelo k poklesu rychlosti průtoku kolonou. Pro přehlednost rozdělíme experimenty do dvou skupin. Výsledky experimentů e až g jsou zobrazeny na obr. 3-24, neboť byly všechny měřeny jednou elektrodou a průměrná doba zdržení u nich byla podobná. Pro přehlednost byla z grafu vynechána skupina všech experimentů d, které hodnotami pH odpovídají experimentům e1 a e2. Ostatní experimenty (a až c) jsou zobrazeny na obr. 3-25. Při tomto porovnání je důležitým faktorem hlavně vývoj jednotlivých posloupností bodů. První bod křivky je často ovlivněn předchozím pokusem, proto je mu v úvahách přiřkládána menší priorita.

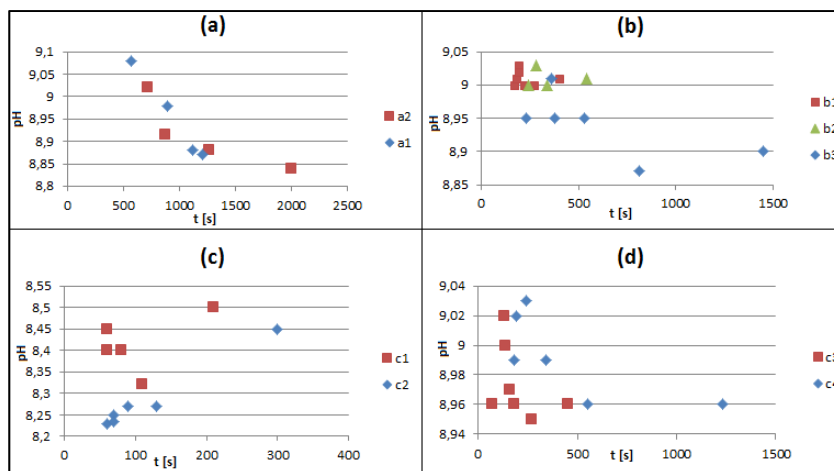
Křivky (posloupnosti bodů) je možné rozdělit do tří skupin. Mezi rostoucí patří e5, e6, f1 (kromě prvního bodu), f2 a c1. Jednoznačně klesající jsou pouze a1 a a2. U ostatních křivek nelze jednoznačně určit, zda klesají nebo rostou. Experimenty, u kterých je pH významně závislé na rychlosti průtoku odpovídají bez výjimky experimentům s nejmenším množstvím vápence. Jedinou anomálií s klesajícím průběhem je naopak dvojice experimentů a1 a a2, která měla výrazně delší dobu zdržení než ostatní experimenty. Doba zdržení byla v řádech desítek minut, proto se již mohl projevit vliv rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$.

První předpoklad o zvyšujícím se pH při prodlužované době zdržení potvrzují provedené experimenty pouze pro malé množství vápence. Aby došlo k jednoznačné změně ve vývoji pH i u ostatních experimentů, bylo by pravděpodobně potřeba výrazněji zvýšit hodnoty průtoků.

Při ověřování předchozího předpokladu bylo zjištěno, že množství vápence v experimentu má vliv na hodnotu pH. Aby byla příslušná skutečnost zřetelnější, byly do grafu doplněny hodnoty množství vápence v experimentu obr. 3-24. Experimenty s označením d spadají všechny do kategorie s nejvyšším pH a zároveň obsahují podle tab. 3-3 více než 1,5 g vápence. Nevybočují tedy z trendu ostatních experimentů, což bude lépe patrné na obr. 3-27.



obr. 3-24 Závislost pH na době zdržení roztoku v koloně pro jednotlivé experimenty s mikrokolonami e až g. Do grafu je přidáno označení hmotnostních skupin jednotlivých experimentů podle hmotnosti vápence v koloně.

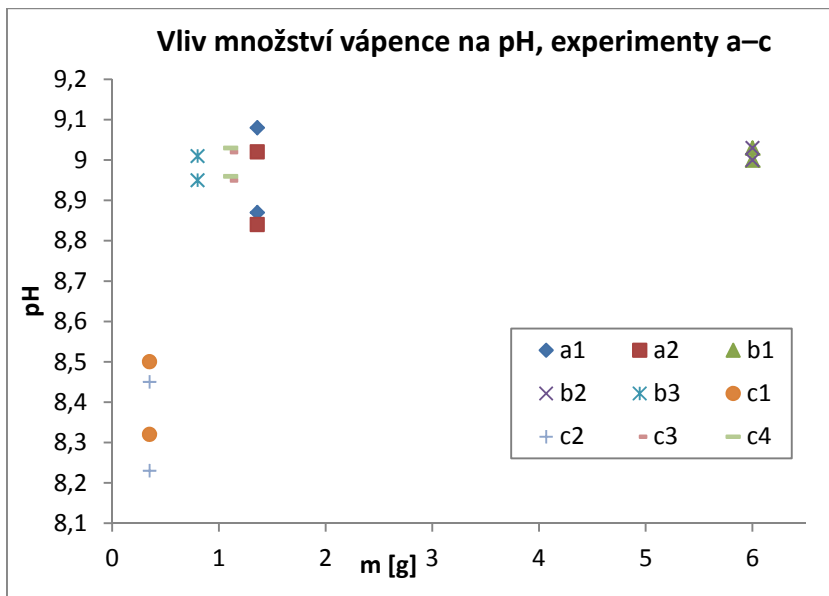


obr. 3-25 Závislost pH na době zdržení roztoku v koloně pro jednotlivé experimenty a až c. Pro tyto experimenty bylo z důvodů přehlednosti použito zobrazení po skupinách.

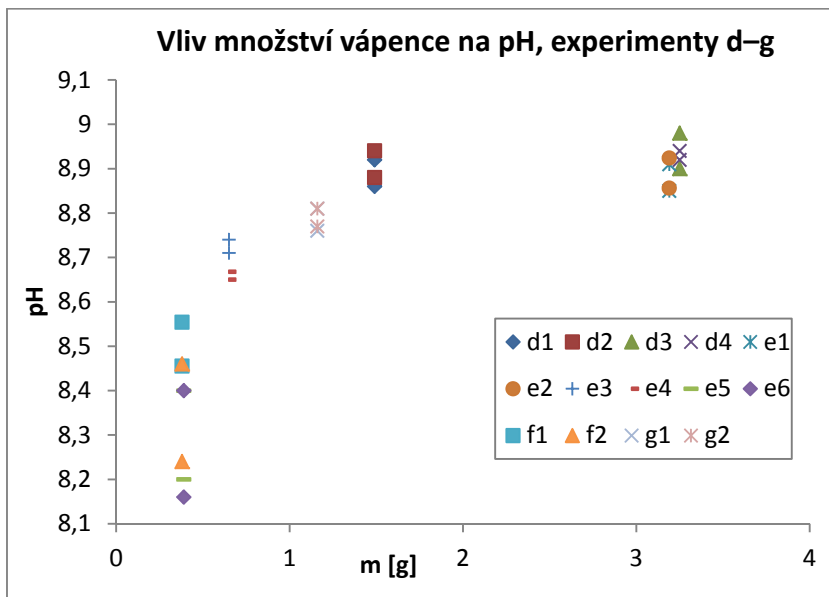
Aby bylo možné efektivně a efektně porovnat data získaná ze všech experimentů, byla provedena další syntéza dat. Podle tabulek tab. 3-2 a tab. 3-3 byly do dalších grafů vyneseny pouze minimální a maximální hodnoty pH pro jednotlivé experimenty v závislosti na množství vápence v koloně.

Opět došlo k rozdělení experimentů podle použitých měřicích elektrod. Výsledky u obou skupin jsou srovnatelné. Na prvním obrázku (obr. 3-26) jsou porovnány experimenty a až c.

Jednotlivé experimenty se od sebe výrazně liší velikostí průtoku, proto trend grafu není jednoznačný. Lepší porovnání je vidět na obr. 3-27. V tomto případě již je zřetelnější 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 rozptýl hodnot větší, kdežto experimenty s větším množstvím vápence si držely stabilnější hodnotu pH.



obr. 3-26 Závislost minimální a maximální hodnoty pH jednotlivých experimentů a až c na množství vápence v koloně.



obr. 3-27 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. Přes malé množství experimentů nebyl žádný z testovaných předpokladů zpochybněn. 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, je potřeba vytvořit funkční modely, které budou odpovídat provedeným experimentům.

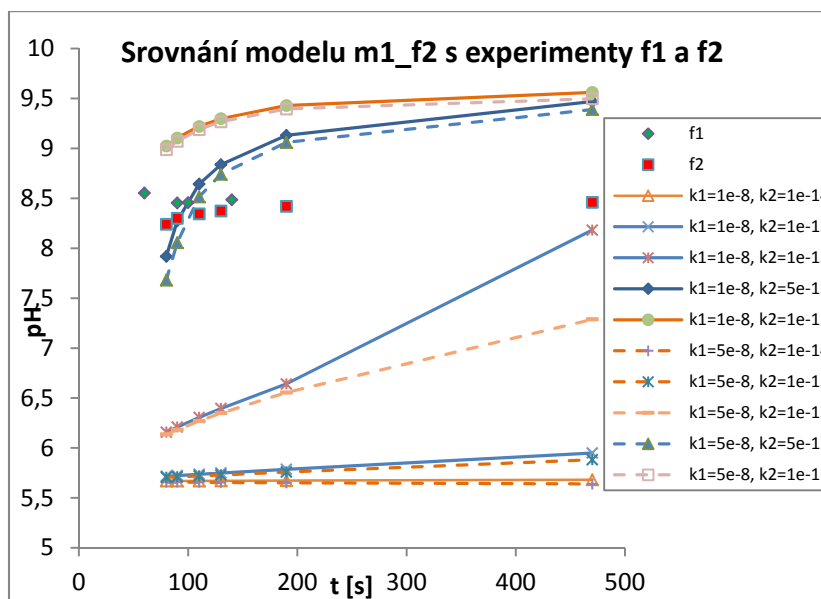
3.3.4.4 Základní model experimentu s mikrokolonami

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, protože se podle naměřených hodnot pohybovaly na hledané hranici (velký rozptyl pH). Nastavení modelu odpovídalo parametrům experimentu. Model byl tvořen kolonou a měřicí nádobou. Velikost měřicí nádoby byla nastavena zvětšením objemu posledního elementu modelu. Tento element měl i odlišné vlastnosti od zbytku kolony (počáteční podmínky, kontakt se vzduchem). Nastavení modelu je přiloženo ve formě skriptu v příloze A.1.3.

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. Při testování parametrů kinetiky bylo vycházeno z předchozích modelů a experimentů. Hodnota k_{CO_2} byla nastavována podle experimentu exp_RC v rozmezí $1,0 \times 10^{-8}$ až $5,0 \times 10^{-8}$ mol·cm⁻²·s⁻¹. Hodnota k_{calc} byla testována podle modelu m_P1 v rozmezí 10^{-14} – 10^{-11} mol·cm⁻²·s⁻¹.

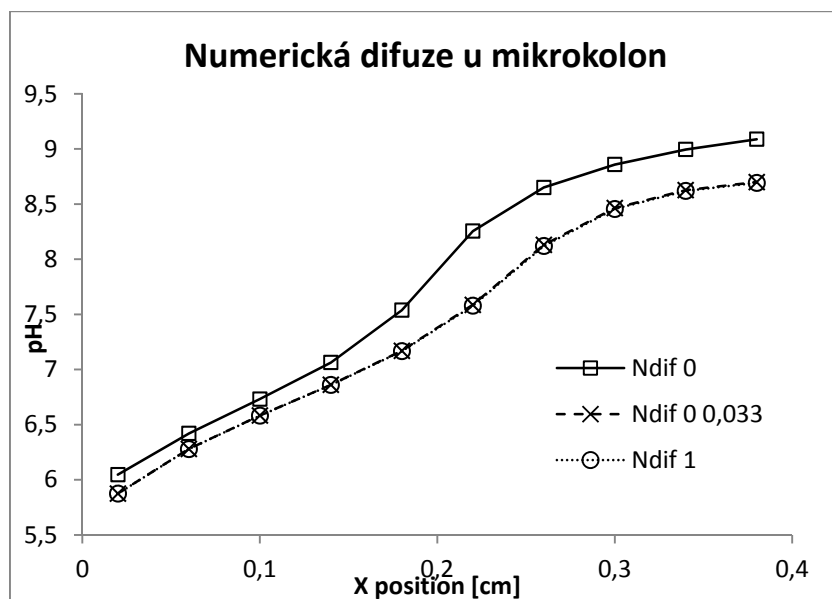
Výsledky výpočtu modelu pro několik testovacích hodnot jsou zobrazeny na obr. 3-28. Pro hodnoty parametru k_{calc} nižší než 10^{-13} mol·cm⁻²·s⁻¹, nedojde v modelu k žádnému výraznějšímu rozpouštění kalcitu. Vypočtené hodnoty pH se pohybují na hranici pH vstupního roztoku. Pro hodnotu $k_{calc} = 10^{-11}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ a vyšší dochází k příliš rychlému rozpouštění kalcitu a pH je výrazně vyšší. Změny parametru k_{CO_2} měly na hodnotu pH minimální vliv, který rostl pouze při velmi pomalém průtoku.



obr. 3-28 Závislost pH na čase pro různé hodnoty kinetických parametrů modelu m1_mikro-f2. Samostatné body znázorňují pH změřené při experimentech exp_mikro-f1 a exp_mikro-f2. Ostatní body proložené čarami odpovídají výpočtům modelu m1_mikro-f2 s kinetickými parametry uvedenými v názvu příslušných křivek. Přičemž k_1 a k_2 odpovídají po řadě parametrům $k_{CO_2}^{MN}$ a k_{calc} .

Simulací mikrokolon byla zmenšena velikost intervalu, ve kterém se pravděpodobně pohybuje parametr k_{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 nevytláčí, ale zachovává si stále stejný objem. Druhým nedostatkem mohla být stabilita výpočtu, která je ohrožena použitím elementů o výrazně odlišných objemech. Kvůli zachování stability program X1t mění časový krok, což má za následek ovlivnění vypočtených výsledků numerickou difuzí (jak bylo popsáno v kapitole 2.5).

Pro otestování vlivu numerické difuze bylo provedeno několik výpočtů modelu m1_mikro-f2. Nejprve byly porovnány výpočty modelu m1_mikro-f2 s elementem odpovídajícím měřicí nádobě (křivka „NDif 1“ z obr. 3-29) a bez tohoto elementu („NDif 0“). Vstupní data obou modelů byla totožná, rozdíl v hodnotách pH v jednotlivých částech kolony na konci výpočtu modelu byl způsoben pouze vynecháním či zahrnutím posledního elementu. Následně byla modelu bez posledního elementu zvyšována hodnota difuzního koeficientu z původních 10^{-6} na $3,3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Hodnoty pH v tomto novém případě odpovídaly výpočtu modelu se zahrnutím elementu měřicí nádoby, což potvrzuje teorii ovlivnění výpočtu numerickou difuzí. Hodnota numerické difuze byla v tomto konkrétním případě stanovena na $3,3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

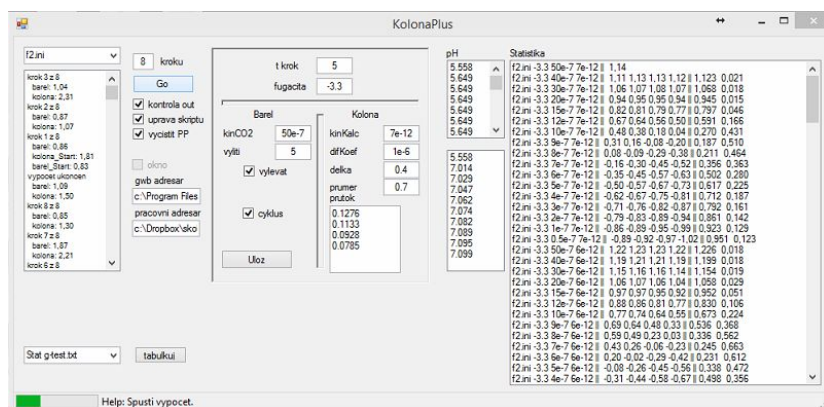


obr. 3-29 Graf zobrazuje hodnoty pH v závislosti na vzdálenosti elementu od začátku kolony. Hodnoty odpovídají poslednímu kroku výpočtu modelu m1_mikro-f2. Křivka „Ndif 1“ odpovídá výpočtu modelu s elementem odpovídajícím měřicí nádobě. Křivka „Ndif 0“ odpovídá téměř modelu bez elementu měřicí nádoby. Křivka „Ndif 0 0,033“ odpovídá modelu bez zahrnutí měřicí nádoby se zvýšeným difuzním koeficientem. U všech křivek jsou zobrazeny pouze elementy odpovídající vnitřku kolony.

3.3.4.5 Rozšířený model mikrokolon

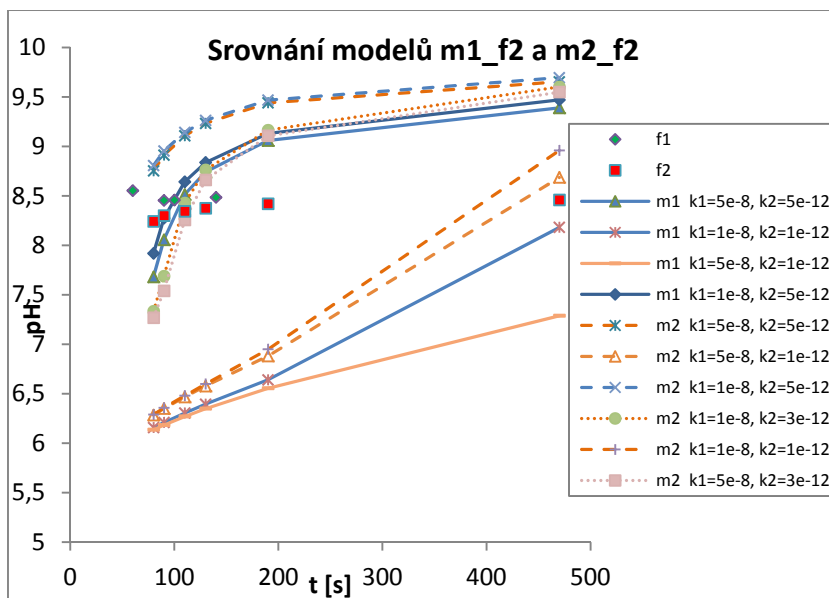
Odstraněním problémů základního modelu vznikl model rozšířený. Jeho hlavní myšlenkou je použití kombinace programu X1t pro výpočet situace v koloně a programu React pro simulaci měřicí nádoby. Oproti modelům z kapitoly 2.5.3 obstarává komunikaci mezi programy X1t a React samostatný programový kód *KolonaPlus*, s jehož pomocí je možné výpočty cyklicky opakovat s pozměněnými parametry. Přidáním jednoduchých statistických funkcí bylo možné významně zjednodušit hledání optimálních parametrů a porovnávat získané výsledky. Kompletní popis programu *KolonaPlus* a výhod jeho použití je uveden v příloze C.2.

V rozšířeném modelu m2_mikro je možné zvolit vlastnosti měřicí nádoby podle typu experimentu. Programový kód dokáže podle instrukcí uživatele udržovat v nádobě stálý objem nebo nádobu postupně naplňovat a vyprázdnit při dosažení stanoveného objemu (změny provádí úpravou řídicích skriptů). V případě naplňování je objem nádoby počítán pomocí výstupních údajů programu X1t o aktuální rychlosti průtoku. Obdobně je možné nastavit automatické přepočítávání specifického měrného povrchu roztoku v měřicí nádobě pro komunikaci s atmosférickým $\text{CO}_2(\text{g})$ podle množství roztoku v měřicí nádobě. Toto nastavení lépe simuluje povrch roztoku v měřicí nádobě v průběhu jejího naplňování. Použitím těchto možností výpočtu se model přibližuje skutečnému laboratornímu experimentu, čímž jsou zpřesňovány odhady kinetických parametrů.



obr. 3-30 Ukázka okna programu KolonaPlus, který slouží pro efektivnější práci se skripty při využívání modelů m2_mikro.

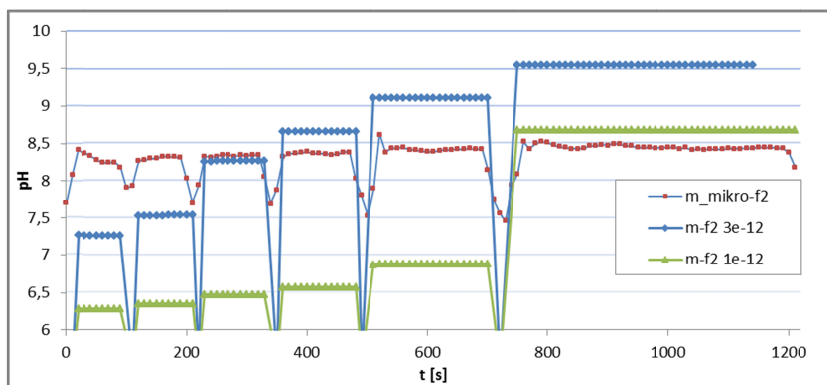
Pomocí modelů m2_mikro byly nejprve otestovány intervaly hodnot kinetických parametrů a porovnány s jednodušším modelem m1_mikro. Bylo dosaženo podobných výsledků (obr. 3-31). Nejlepší shoda s naměřenými daty odpovídala intervalu od $1,0 \times 10^{-12}$ do $5,0 \times 10^{-12}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ pro k_{calc} a změna hodnoty k_{CO_2} ve vymezeném intervalu měla pouze minimální vliv. Oproti předchozímu modelu ale došlo k posunu výsledků na vyšší hodnoty pH. Srovnatelné jsou výsledky pro $k_{calc} = 5,0 \times 10^{-12}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ z jednoduššího modelu a $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ z rozšířeného modelu. Trend nejlepší nalezené křivky v rámci stanovených intervalů odpovídá měření, spočtené hodnoty mají ale výrazně větší rozptyl.



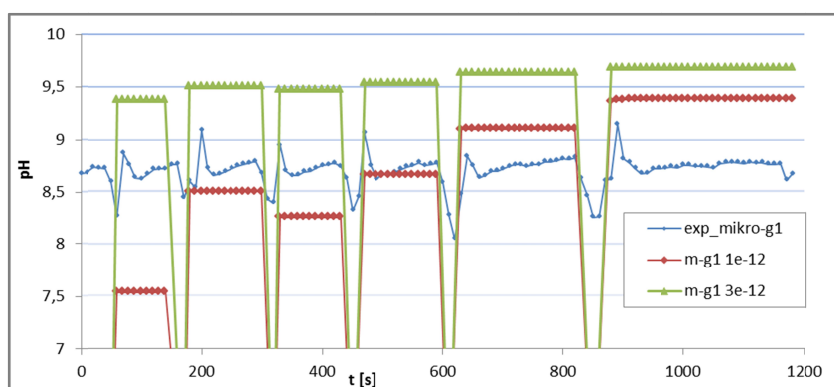
obr. 3-31 Závislost pH na čase pro různé hodnoty kinetických parametrů modelu m1_mikro-f2 a m2_mikro-f2. Samostatné body znázorňují pH změřené při experimentech exp_mikro-f1 a exp_mikro-f2. Ostatní body proložené čarami odpovídají výpočtům modelu m1 a m2 s kinetickými parametry uvedenými v názvu příslušných křivek. Přičemž k1 a k2 odpovídají po řadě parametrům $k_{CO_2}^{MN}$ a k_{calc} .

Podrobnější porovnání mezi naměřenými hodnotami a provedeným výpočtem je znázorněno na obrázku (obr. 3-32). Výrazné poklesy naměřených i vypočtených hodnot jsou způsobeny

vylitím měřicí nádoby. 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 (obr. 3-33). Kolísání hodnot pH je způsobeno nepřesným provedením experimentu. Odchylna je ale velmi malá a jak je vidět z naměřených dat, neměla vliv na výsledek experimentu. Pro jednotlivé experimenty byly nalezeny nepatrně rozdílné ideální parametry k_{calc} . Pro experiment f2 bylo $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, kdežto pro experiment g1 bylo optimální $k_{calc} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.



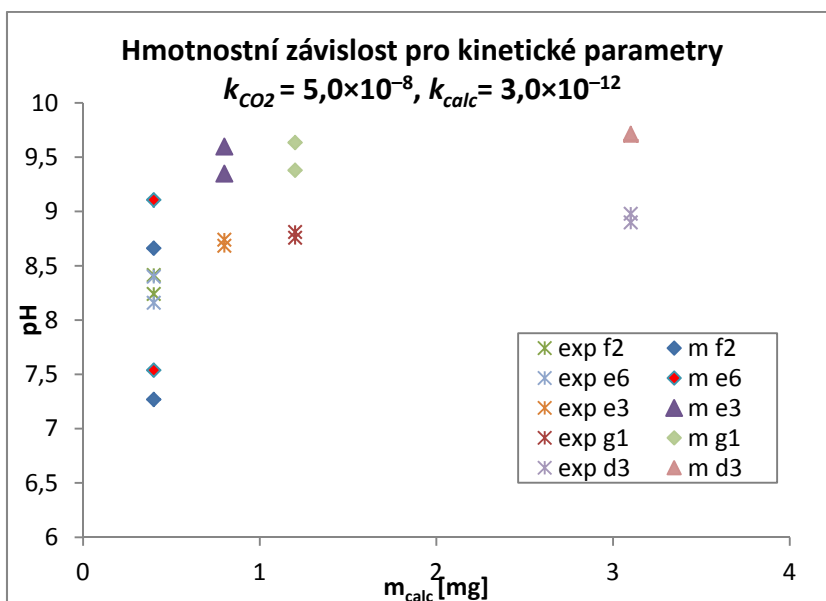
obr. 3-32 Graf závislosti pH na čase. Podobné srovnání výsledků experimentu f2 s výsledky výpočtu modelu m2_mikro-f2 pro dvě různé hodnoty parametru k_{calc} .



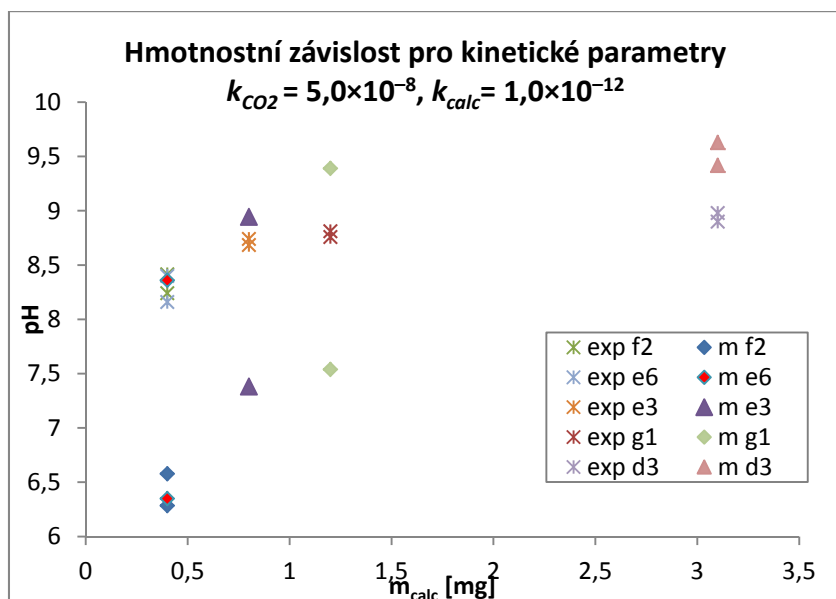
obr. 3-33 Graf závislosti pH na čase. Podobné srovnání výsledků experimentu g1 s výsledky výpočtu modelu m2_mikro-g1 pro dvě různé hodnoty parametru k_{calc} .

Pro lepší celkové porovnání byl proveden výpočet vždy s jednou hodnotou parametru k_{calc} pro vybranou skupinu experimentů. Experimenty byly vybrány tak, aby byly pokryty všechny hmotnostní kategorie kolon. Porovnání bylo provedeno obdobně jako na obr. 3-27. Pro lepší porovnatelnost byly vybrány vždy čtyři hodnoty pH pro každý experiment. Výběr probíhal tak, aby byly mezi jednotlivými experimenty srovnatelné rychlosti průtoků pro jednotlivé hodnoty. Byly například vynechány hodnoty naměřené při nejpomalejších průtocích. Ze čtyř vybraných hodnot bylo nalezeno minimum a maximum. Tyto dvě hodnoty byly vyneseny do grafů a porovnávány s odpovídajícími naměřenými hodnotami.

První graf (obr. 3-34) ukazuje rozptyl hodnot pH jednotlivých experimentů v závislosti na množství vápence v koloně pro parametr $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Tento parametr byl nalezen podle modelu m2_mikro-f2. 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. 3-32 a obr. 3-33). 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 (obr. 3-35).



obr. 3-34 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). Parametry modelů byly $k_{CO_2}^{MN} = 5,0 \times 10^{-8}$ a $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.



obr. 3-35 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 m2 pro jednotlivé experimenty. Parametry modelů byly $k_{CO_2}^{MN} = 5,0 \times 10^{-8}$ a $k_{calc} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

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.

3.4 Postup vývoje modelu pilotního experimentu

V předchozích kapitolách byl popsán postup odhadu kinetických parametrů pro rozpouštění kalcitu a $CO_2(g)$. K jejich získání byla použita kombinace několika experimentátorských postupů kombinovaných s různými druhy modelů, které tyto experimenty popisovaly. V rámci kapitoly je popsán postup implementace získaných parametrů do 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. Směr vývoje nebyl řízen snahou o shodu s vypočtenými daty, ale myšlenkou zlepšování schopností modelu v jednotlivých fázích co nejlépe popisovat probíhající děje. Přidáním specifických vlastností jednotlivým periferiím byl

vytvořen finální model pilotního experimentu. V závěru podkapitoly je uveden rozbor výsledků výpočtu a jeho porovnání s naměřenými daty.

3.4.1 Model pilotního experimentu – typ 1

První typ modelu byl připraven v programu X1t a vychází ze základního modelu m1c_P1 popsaného v kapitole 3.2.3. 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.

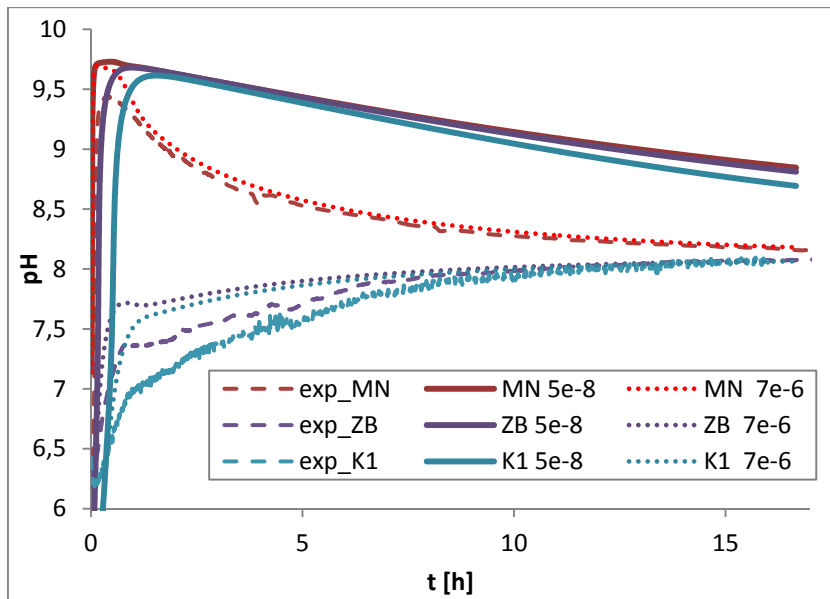
Aby model odpovídal struktuře experimentu a aby v něm mohla být lépe použita data získaná z modelování pomocných experimentů, musel projít několika změnami. Mezi jednotlivými kroky vývoje byl model testován a byla ověřována míra shody s předchozími verzemi modelu.

Hlavní změnou je diskretizace periferních částí modelu a nastavení příslušných okrajových podmínek. Například $\text{CO}_2(\text{g})$ se na vstupu kolony rozpouští jenom v prvním z elementů nově představujících diskretizovanou vstupní komoru. První varianta modelu (m1c_P1) předpokládala jeho rozpouštění v celé vstupní komoře. Pro porovnání je přiložen výřez z rozšířeného modelu m1d_P1. Tento model je rozdělen na 23 elementů, přičemž kalcit je obsažen pouze v deseti prostředních elementech a kontakt s atmosférou je nastaven pouze v elementech 1, 19 a 20, které odpovídají vstupu do kolony, měřicí nádobě a zásobnímu barelu. Kinetické parametry byly nastavovány v souladu s experimenty popsanými v kapitolách 3.3.1 a 3.3.4.

script 3.8 Část skriptu sloužící pro simulaci pilotního experimentu.

```
1 delta_x = table {0.1 7*2 10*1.05 4.2 4*10.5} cm
2 porosity = table {1 7*1 10*0.3 1 4*1}
3 CO2(g) = table {-3.3 7*-3.3 10*-6 -3.3 4*-3.3} log fugacity
4 kinetic Calcite table {0 7*0 10*70 0 4*0} volume% rate_con = 3e-12 surface = 1000
5 kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = table {3.75e-4 7*0 10*0 5e-8 5e-8 3*0}
   surface = table {100 7*0 10*0 200 0 80 3*0}
```

Výsledek výpočtu modelu m1d_P1 (obr. 3-36) byl srovnatelný s dříve provedeným výpočtem modelu m1b_P1 s pomalou kinetikou rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ (obr. 3-5). Model m1d_P1 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. 3-36 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.

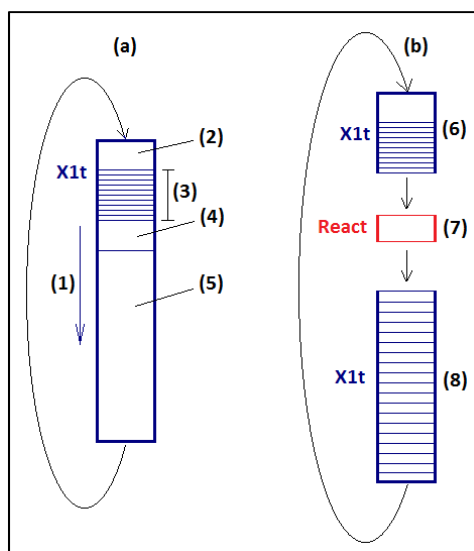


obr. 3-36 Graf závislosti pH v jednotlivých částech experimentu na čase. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených podle modelu m1d_P1. Tečkované čáry ukazují vývoj hodnot podle modelu m1d_P1 se zvýšenou hodnotou parametru. Číslo v názvu křivky odpovídá hodnotě parametru $k_{CO_2}^{ZB}$ a měřicí nádobě. Je uvedeno v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pro uvedený model byly také testovány různé počáteční podmínky na hranici nejistot některých parametrů. Ukázalo se, že jiné počáteční podmínky nemají na průběh experimentu téměř žádný vliv a průběh měření se v několika krocích stabilizuje a pokračuje totožně pro všechny testované scénáře.

3.4.2 Model pilotního experimentu - typ 2

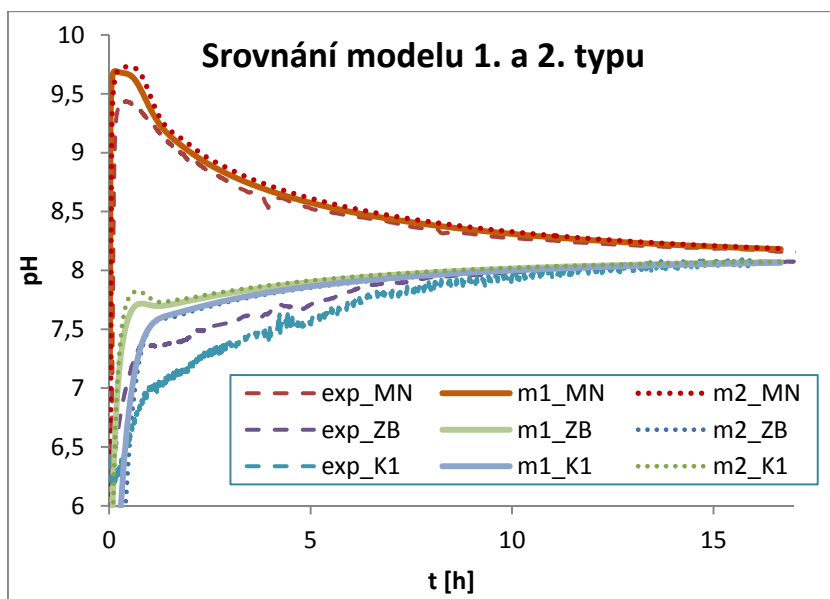
Druhý typ modelu pilotního experimentu (m2_P1) vznikl jako mezistupeň potřebný pro ověření správné funkčnosti. Jednotlivé elementy měly stejné parametry, jejich simulace ale byla řešena odlišným způsobem. Celý kolonový experiment byl simulován pomocí tří nezávislých skriptů (obr. 3-37b). První komora a samotná kolona byly vytvořeny v programu X1t, měřicí nádoba v programu React a zásobní barel opět v programu X1t. Jako manažer těchto tří nezávislých skriptů byl vytvořen program s označením *Kolonator*, který dokáže jednotlivé skripty podle požadavků modeláře upravovat, čímž řídí jejich výpočet. Další funkcí programu *Kolonator* je zajištění kompatibility jednotlivých skriptů mezi sebou (hlídá například rychlost průtoku nebo časový krok). Pro lepší kontrolu také v reálném čase průběžně zobrazuje vypočtené hodnoty pH ve sledovaných částech kolony. Program *Kolonator* je rozšířenou verzí programu *KolonaPlus* pro model složený ze tří skriptů. Podrobnější popis jeho vlastností a odlišností od programu *KolonaPlus* je uveden v příloze C.3.



obr. 3-37 Porovnání modelů pilotního experimentu typu 1 a 2. Schéma modelu typu 1 zobrazené v části (a) odpovídá schématu obr. 3-3, struktura druhého typu modelu je zobrazen v části (b). Modře zobrazené části odpovídají skriptům pro program X1t a červené pro program React. (1) – směr proudění, (2) – vstupní komora K1, (3) – diskretizovaná část vnitřku kolony obsahující kalcit, (4) – měřicí nádoba MN, (5) – zásobní barel ZB, (6) – řešeno pomocí skriptu kolona.x1t, (7) – řešeno pomocí skriptu banka.rea, (8) – řešeno pomocí skriptu barel.x1t.

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. 3-38), rozdíly mezi výpočty pomocí dvou typů modelů mohly být způsobeny potlačenou numerickou difuzí, neboť v modelu m2_P1, stejně jako ve skutečném experimentu, není umožněna difuze mezi třemi částmi kolony odpovídajícími jednotlivým skriptům.

Do grafu jsou orientačně přidány i průběhy naměřených hodnot. Ale vzhledem k tomu, že parametr $k_{CO_2}^{ZB}$ nevycházal v tomto případě z žádných podložených úvah, slouží tyto konkrétní výpočty pouze pro porovnání funkčnosti dvou různých přístupů k modelu jednoho experimentu. Aby bylo možné využít podložené parametry, je potřeba model upravit tak, aby lépe odpovídal provedenému experimentu. Podle těchto požadavků vznikl model třetího typu.



obr. 3-38 Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených podle modelů m1d_P1 a m2_P1 s podobně upraveným parametrem pro rychlost rozpouštění CO₂(g) v zásobním barelu ($7,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

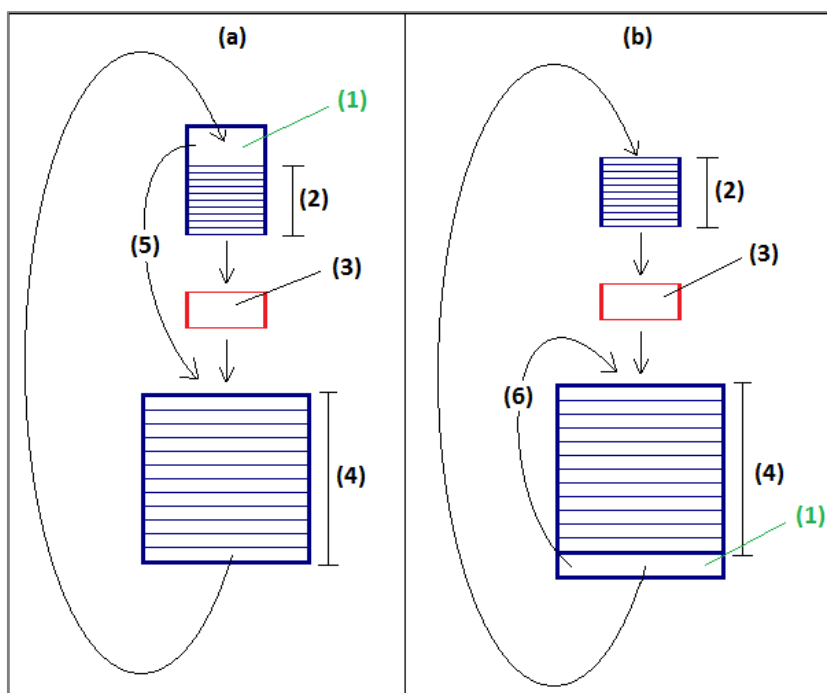
3.4.3 Model pilotního experimentu - typ 3

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. Rozdělením experimentu do tří nezávislých částí bylo umožněno použití 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*.

3.4.3.1 Postup simulace přepadu

V experimentu je přepad v koloně zahrnut proto, aby byl průběh experimentu automatický a nepotřeboval neustálý dohled. Vzhledem k době trvání experimentu je zahrnutí přepadu nezbytné. Popisované testovací experimenty trvaly maximálně 20 hodin, ale původní experimenty, ze kterých bylo v práci vycházeno, trvaly i několik dní. Delší doba trvání těchto experimentů byla zapříčiněna použitím zásobního barelu o větším objemu, i nižšími rychlostmi průtoku.

Systém přepadu je obtížně modelovatelný z důvodů dvou různých rychlostí proudění v jednotlivých částech experimentu (proudění v koloně a proudění mezi přepadem a zásobním barelem). Jedním z možných řešení je přidání čtvrtého nezávislého elementu s pomocí skriptu v programu React, což by ale vedlo k dalšímu zkomplikování celého systému modelu. Odlišný přístup je zobrazen na obr. 3-39. Je založen na myšlence přesunutí elementu vstupní komory (která odpovídá elementu s přepadem) z počátku kolony na konec zásobního barelu. Tím dojde ke zjednodušení modelu, které ale teoreticky neovlivní jeho chování.



obr. 3-39 Schéma zobrazující přesunutí elementu přepadu ze vstupu do kolony (a) na konec zásobního barelu (b). Tento postup umožňuje lépe simulovat vliv přepadu. Obrázek (b) schematicky odpovídá modelu m3_P1. Modré části jsou počítány programem X1t, červené části programem React. (1) – přesouvaný element odpovídající vstupní komoře K1, (2) – vnitřní část kolony, (3) – měřicí nádoba MN, (4) – zásobní barel ZB, která má pro třetí typ modelu odlišný průměr od kolony, (5) – přepad v koloně, (6) – nová reprezentace přepadu.

Oproti modelu m2_P1 bylo provedeno několik úprav. První z nich bylo přesunutí prvního elementu z kolony za poslední element zásobního barelu a s tím spojené odlišné nastavení rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v tomto elementu. Druhou změnou byla úprava geometrie zásobního barelu tak, aby odpovídala skutečným rozměrům experimentu. V modelech m1 mohl být použit pouze jeden průměr kolony, proto musely být rozměry zásobního barelu přepočítávány. Druhá změna umožnila zavedení druhé rychlosti průtoku do modelu, která odpovídala skutečně měřené rychlosti v průběhu experimentu.

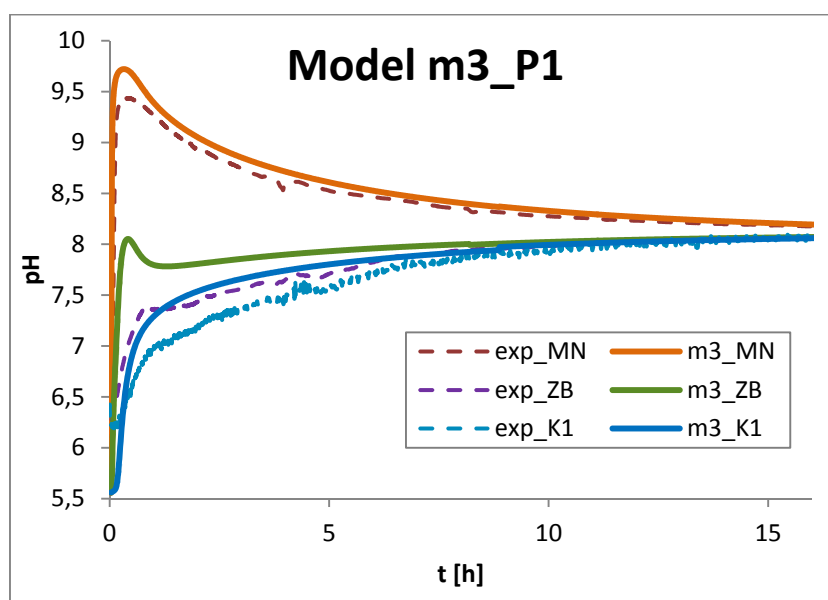
Nejvýznamnější změnou z pohledu přibližování modelu ke skutečnosti bylo zavedení míchání roztoků způsobené přepadem. Toto míchání bylo implementováno přímo do řídicího programu *Kolonator*. Pro co největší zjednodušení (bez ztráty přesnosti) bylo zavedení přepadu na vstup barelu provedeno formou úpravy 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.

3.4.3.2 Výsledky a jejich diskuze

Díky provedeným změnám byl získán robustní 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. Všechny parametry byly nastaveny v souladu s předchozími experimenty. Kinetický parametr pro výpočet rychlosti rozpouštění kalcitu byl nastaven na hodnotu získanou simulací experimentů s mikrokolonami ($k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12}$). Kinetický parametr výpočet rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ vlivem transportu pomocí bubláku byl stanoven pomocí simulace experimentu exp_RCbK ($k_{\text{CO}_2}^{\text{K1}} = 3,75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). A kinetické parametry pro rychlost rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě a zásobním barelu byly nastaveny na hodnotu zjištěnou pomocí experimentu exp_RC ($k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}} = k_{\text{CO}_2}^{\text{ZB}} = 5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Výsledky výpočtu modelu (obr. 3-40) 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
- 3) konkrétní hodnoty pH.



obr. 3-40 Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených pomocí modelu m3_P1 s parametry modelu odpovídajícími skutečným měřením a 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 i 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.

3.5 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 výsledků a dílčích modelů pomocných experimentů. Nalezené hodnoty nejistých parametrů byly dosazeny do připraveného modelu pilotního experimentu a porovnány s naměřenými hodnotami. Shoda nebyla perfektní, ale některé důležité aspekty průběhu experimentu se podařilo úspěšně simulovat. 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. Tím se otevírá možnost pro studium složitějších dějů, které nemají navenek jednoznačné projevy, nebo které jsou lehce zaměnitelné s jevy jinými. 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 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. Modely byly připravovány takovým způsobem, aby co nejpřesněji vystihovaly základní jevy probíhající při kolonových experimentech. Motivací nebylo přiblížení se k naměřeným datům, ale vytvoření nástroje, který pomůže studovat celý systém experimentu.

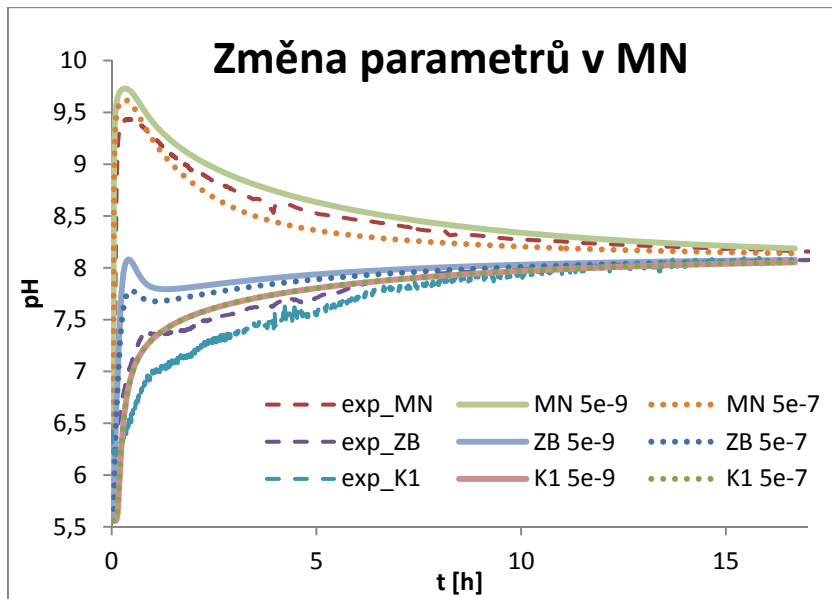
V této kapitole bude představena práce se systémem modelů. Nejprve bude provedena analýza výsledků předchozích výpočtů. Na základě této analýzy budou vysloveny hypotézy, které mají potenciál vysvětlit odchylky simulovaných hodnot od naměřených dat. Jednotlivé hypotézy budou poté prověřeny celým systémem experimentů a modelů. Na závěr kapitoly bude provedeno zhodnocení možné platnosti jednotlivých hypotéz.

4.1 Analýza předchozích výsledků

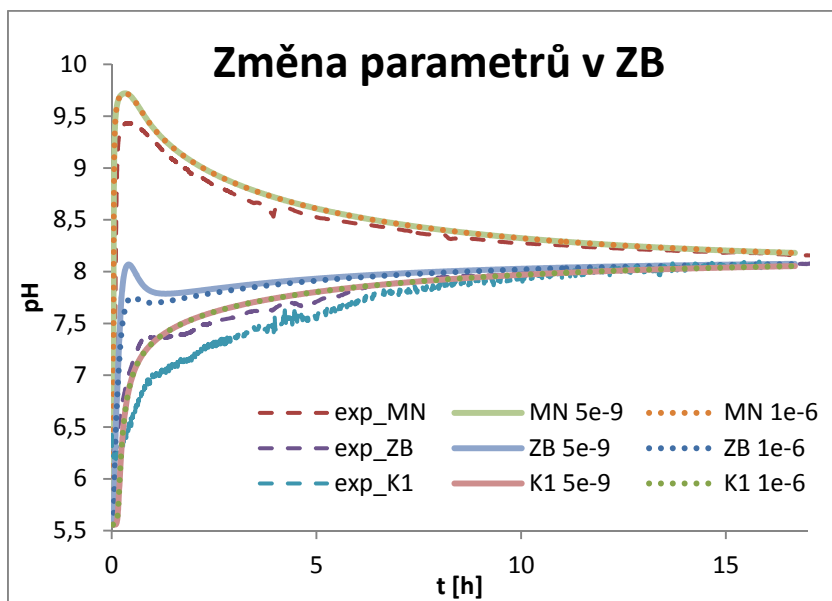
V části práce popsané v kapitole 3 byl vytvořen úplný model pilotního experimentu. Model zahrnuje všechny jevy, které mají podle předpokladů významný vliv na průběh experimentu. Většina parametrů jednotlivých jevů byla nastavena podle přímých měření. Některé parametry kinetiky byly odhadnuty za použití sady testovacích experimentů a jejich modelů. Přestože byly všechny parametry změřeny nebo ověřeny, výsledky simulace neodpovídaly naměřeným hodnotám dokonale. Smyslem této části práce je analyzování nedokonalosti simulace a nalezení možné příčiny nepřesností.

Výsledek výpočtu poslední verze modelu (m3_P1) je zobrazen na obr. 3-40. Shoda naměřených dat a výpočtů modelu byla posuzována v závěru kapitoly 3. V této kapitole bude provedeno posouzení vlivu změn vybraných parametrů na výsledky simulací. Pro porovnání byly vybrány ty parametry, které nebyly měřeny přímo a jejichž míra nejistoty je tedy nejvyšší.

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 $k_{CO_2}^{MN}$ vliv měla a je možné ho posoudit na obr. 4-1. 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 (obr. 4-2).



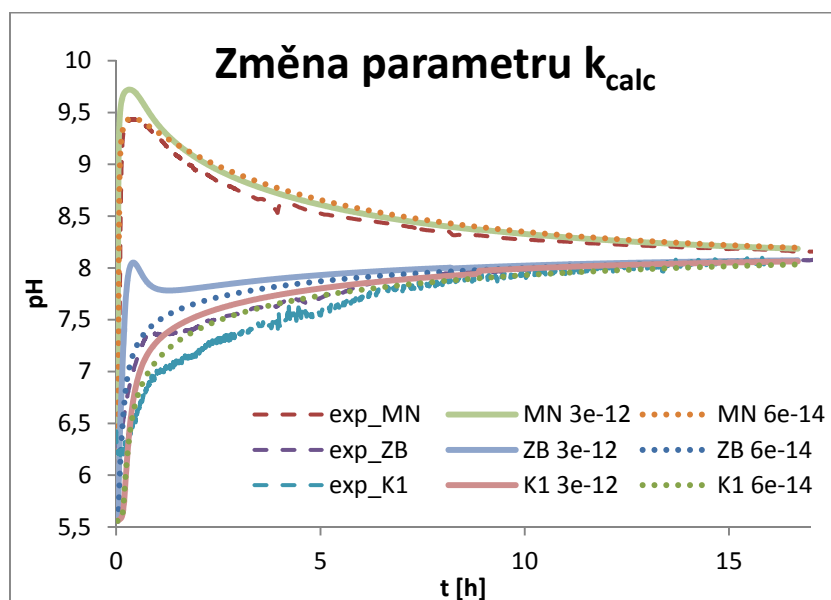
obr. 4-1 Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty modelu m3_P1 pro dvě různé hodnoty kinetického parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě. Názvy křivek obsahují označení části kolony a hodnotu parametru $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}$ v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.



obr. 4-2 Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty modelu m3_P1 pro dvě různé hodnoty kinetického parametru rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v zásobním barelu. Názvy křivek obsahují označení části kolony a hodnotu parametru $k_{\text{CO}_2}^{\text{MN}}$ v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dále byl porovnáván vliv změny parametru k_{calc} . Hodnota tohoto parametru je obtížně zjistitelná a testované hodnoty mají také největší rozpětí. Pomocí experimentů exp_mikro (kapitola 3.3.4) byla odhadnuta optimální hodnota parametru na $k_{\text{calc}} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Výsledky výpočtu modelu pilotního experimentu pro odhadnutou hodnotu kinetického parametru a počáteční testovací hodnotu ($k_{\text{calc}} = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) se téměř neliší, odchylky jsou výrazně menší než nejistota měření. Zvyšováním hodnoty parametru k_{calc} tedy nedochází ke

změně vypočtených hodnot pH. Jestliže je parametr naopak snižován, vypočtené hodnoty pH klesají a přibližují se k hodnotám naměřeným. Pro hodnotu $k_{calc} = 6,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ odpovídají všechny naměřené hodnoty hodnotám vypočteným velmi dobře (obr. 4-3). Taková hodnota parametru ale odporuje výsledkům modelů mikrokolon. Čím menší je množství vápence v koloně, tím větší je rozdíl experimentálních a simulovaných dat. Přestože naměřené hodnoty pro pilotní experiment velmi dobře odpovídají, není možné nalezený parametr k_{calc} považovat za správný, neboť jeho správnost nelze potvrdit pomocí ostatních experimentů.



obr. 4-3 Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty modelu m3_P1 pro dvě různé hodnoty kinetického parametru pro rychlost rozpouštění kalcitu v koloně. Názvy křivek obsahují označení části kolony a hodnotu parametru k_{calc} v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Z analýz výsledků provedených experimentů a k nim příslušných výpočtů modelu je patrné, že s jednou sadou 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 $\text{CO}_2(\text{g})$ a snižováním kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu můžeme 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 $\text{CO}_2(\text{g})$ má významný vliv na pH v karbonátovém systému při všech situacích. Je tedy možné, že při statickém

experimentu, kdy vyšla hodnota kinetické konstanty přibližně $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, je rychlost rozpouštění jiná než při kolonovém experimentu. Vliv mohlo mít například odkapávání roztoku z kolony do měřicí nádoby, čímž se zrychlovalo rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v případě experimentů s kolonami. 2) Druhá hypotéza se snaží vysvětlit rozdíly mezi modelem a experimentem odlišným 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. V dalších podkapitolách bude na sérii předchozích modelů a experimentů ukázán postup jejich dokazování či vyvracení.

4.2.1 Testování hypotézy 1 – zvýšený vliv rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$

Hypotéza 1: v případě kolonových experimentů dochází v částech s volným přístupem $\text{CO}_2(\text{g})$ 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} , při jehož určování bylo často vycházeno ze znalosti parametru k_{CO_2} . 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. Systém mikrokolon byl zvolen proto, že z hlediska systému provedených experimentů jde o nejucelenější podsystém, který navíc simuluje jeden z hraničních stavů. Nalezená kombinace parametrů by tím pádem měla mít největší vypovídací hodnotu.

Kromě konkrétní kombinace optimálních parametrů bylo testováno, jakým způsobem se model chová v okolí těchto parametrů. Pro účel testování 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

4.2.1.1 Statistika a grafické zpracování

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 X_1 podle vzorců

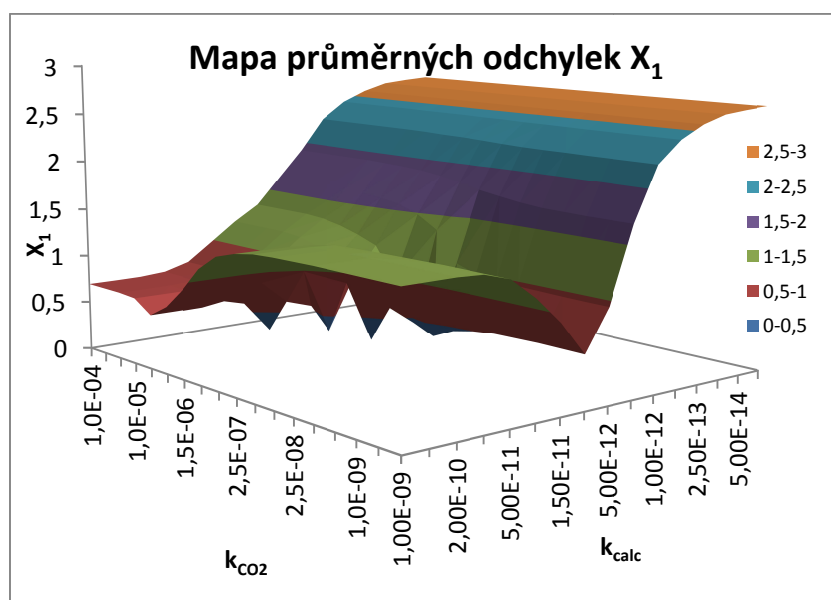
$$x_k = |e_k - m_k|, \quad \forall k \in N, \quad k \leq n \quad (4.1)$$

$$X_1 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k \quad (4.2)$$

kde $\{e_n\}$ odpovídá naměřeným hodnotám pH pro daný experiment a $\{m_n\}$ odpovídá hodnotám pH vypočtených modelem pro konkrétní dvojici parametrů k_{calc} a k_{CO_2} , n je počet testovaných hodnot pH (pro základní porovnání je $n=4$).

Výsledky výpočtů byly pro přehlednost zobrazeny do 3D grafu, přičemž průměrná odchylka byla vynášena v závislosti na hodnotách obou kinetických parametrů (k_{calc} a k_{CO_2}). K zobrazování 3D map byl využíván převážně software gnuplot (Crawford, 2015) a pro jednoduché ukázky program Excel (Barilla, 2013). Na prvním obrázku je zobrazena mapa průměrných odchylek X_1 . Pro porovnání jsou použity hodnoty vypočtené s pomocí modelu $m_mikro-f2$.

Oranžové hodnoty na obr. 4-4 odpovídají $k_{calc} = 10^{-14}$. Při těchto hodnotách parametru k_{calc} nedochází k žádnému rozpouštění kalcitu, kolonou tedy protéká pouze voda s počátečním pH 5,5. Naměřené hodnoty pH se pohybovaly v okolí pH 8,3, proto je rozdíl průměrných odchylek v rozmezí 2,5 a 3. Opačným extrémem je zelená oblast odpovídající hodnotě kinetického parametru $k_{calc} = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Pro rychlé rozpouštění kalcitu a pomalé rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ je stanovovaný roztok blízký stavu nasycení vůči kalcitu bez přístupu $\text{CO}_2(\text{g})$, proto je pH 9,8. Pro parametr X_1 stav odpovídá maximální odchylce 1,5.

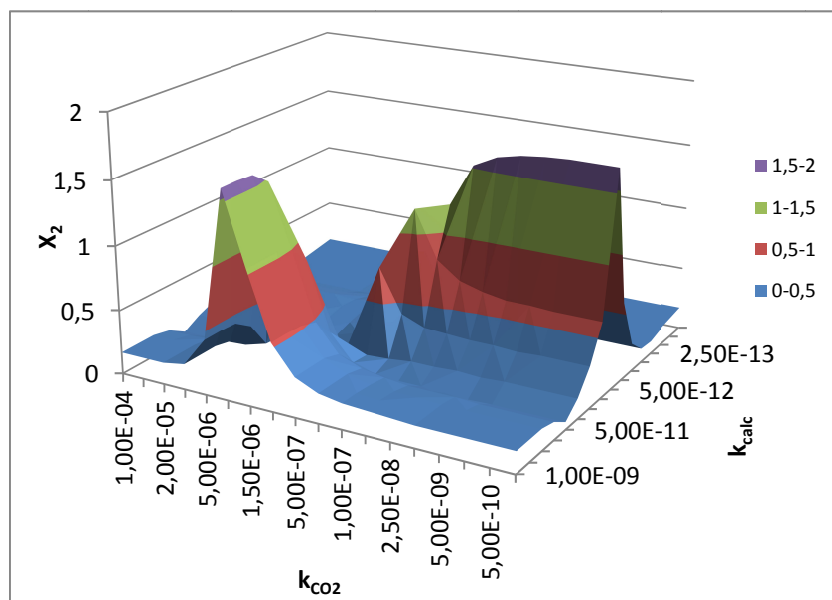


obr. 4-4 Mapa závislosti průměrných odchylek naměřených hodnot pH od hodnot vypočtených pomocí vzorců (4.1) a (4.2) na výpočtu modelu s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Graf byl vypočten pomocí modelu $m2_mikro-f2$ a odpovídá experimentu $f2$. Jednotlivé odchylky jsou spočítány pro kombinaci příslušných kinetických parametrů na osách x a y . Čím je hodnota X_1 vyšší, tím méně kombinace parametrů odpovídá naměřenému stavu.

Vzhledem k tomu, že důležité nejsou pouze konkrétní hodnoty pH, ale hlavně jejich vývoj, byl zaveden pomocný parametr X_2 , který vývoj pH částečně reprezentuje. Porovnáván byl rozdíl minima a maxima pro simulované i měřené pH podle vzorce

$$X_2 = |\max\{x_n\} - \min\{x_n\}|. \quad (4.3)$$

Nejvyšší hodnoty parametru X_2 na obr. 4-5 odpovídají kombinacím kinetických parametrů, při kterých je velký rozdíl mezi jednotlivými spočtenými hodnotami pH. Jedná se o stav blízky hledanému hraničnímu stavu (např. obr. 3-32), ale také o případ kdy některé spočtené hodnoty pH vybočují z řady ostatních. Nejedná se o nejpřesnější porovnání korelace naměřených a vypočtených hodnot, ale s ohledem na charakter posuzovaných hodnot a jednoduchost implementace jde o velmi efektivní způsob doplnění porovnávací metody podle vzorce (4.2).

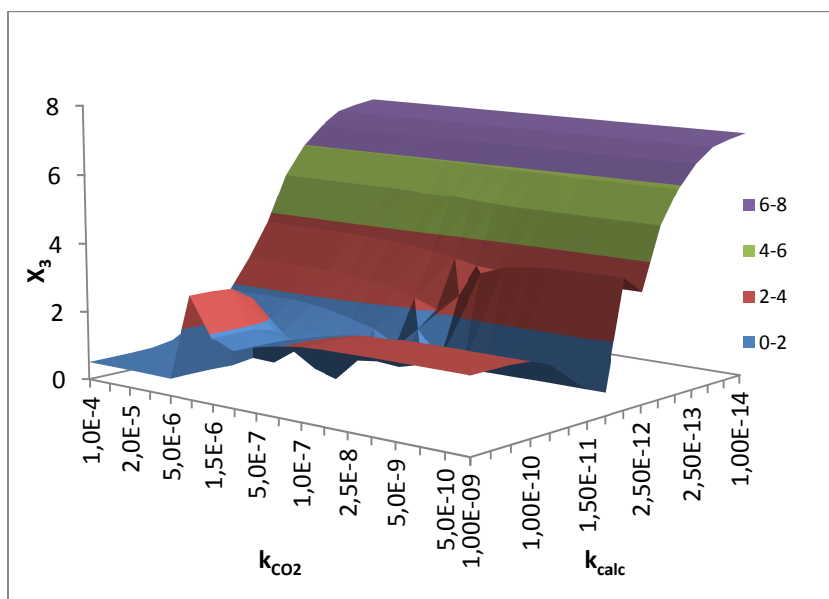


obr. 4-5 Mapa závislosti parametru X_2 podle vzorce (4.3) na výpočtu modelu m2_mikro_f2 s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Čím je hodnota X_2 vyšší, tím méně kombinace parametrů odpovídá naměřenému stavu.

Kombinací X_1 a X_2 vzniklo třetí hodnotící kritérium, jímž je součet kvadrátů průměrné odchylky a zmíněného rozdílu od extrémů

$$X_3 = X_1^2 + X_2^2. \quad (4.4)$$

Ve všech případech platí, že čím je hodnota sledovaného parametru blíže nule, tím lépe si odpovídají naměřená a simulovaná data. Graf na obr. 4-6 vychází z kombinace obrázků obr. 4-4 a obr. 4-5. Je vidět, že celkový tvar grafu zůstává obdobný jako při zobrazení hodnot X_1 . Pouze na některých místech se projevuje vliv parametru X_2 .



obr. 4-6 Mapa závislosti parametru X_3 podle vzorce (4.4) na výpočtu modelu m2_mikro-f2 s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Jedná se o kombinaci obrázků obr. 4-4 a obr. 4-5. Graf ukazuje míru shody mezi hodnotami naměřenými experimentálně a hodnotami vypočtenými modelem pomocí kombinace kinetických parametrů. Čím je hodnota X_3 vyšší, tím méně kombinace parametrů odpovídá naměřenému stavu.

Hodnotící kritérium X_3 bylo nahrazeno normovaným hodnotícím kritériem X_6 , které lépe vystihuje charakter experimentu. Odchyly od jednotlivých měření byly vztaženy k maximálním a minimálním vypočteným hodnotám pro každý experiment zvlášť a následně normovány pro lepší porovnání výsledků mezi jednotlivými experimenty. Tyto operace jsou popsány vzorci

$$y_k = \begin{cases} \frac{x_k}{\min\{M\}}, & x_k < 0, & \forall k \in N, & k \leq n \\ \frac{x_k}{\max\{M\}}, & x_k \geq 0, & \forall k \in N, & k \leq n \end{cases} \quad (4.5)$$

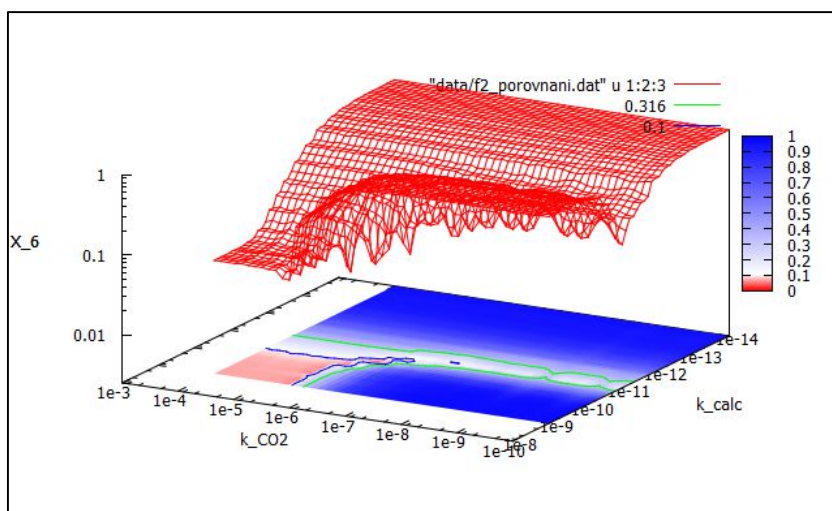
$$X_4 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k, \quad (4.6)$$

$$X_5 = \frac{|\max\{x_n\} - \min\{x_n\}|}{|\max\{M\} - \min\{M\}|}, \quad (4.7)$$

$$X_6 = X_4^2 + X_5^2, \quad (4.8)$$

kde M je množina všech hodnot x_k ze vzorce (4.1) pro všechny výpočty provedené pro konkrétní experiment.

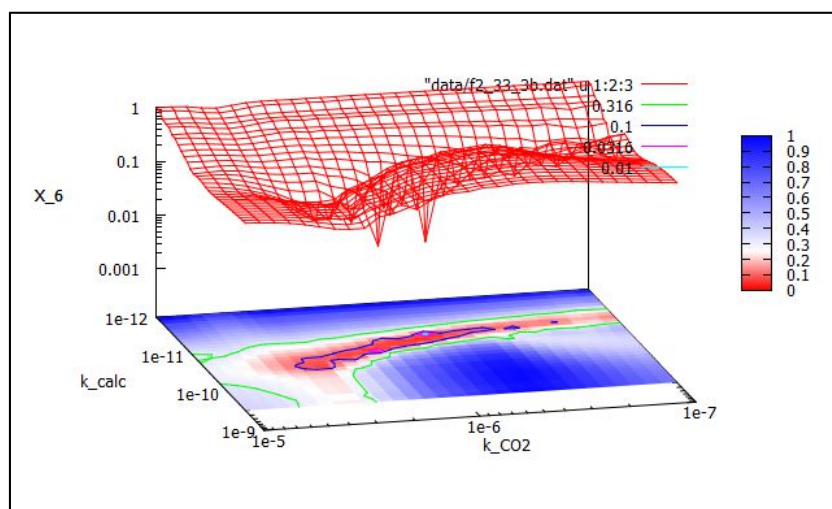
Pro další porovnání byl používán software gnuplot, který je méně náročný na strukturu vykreslovaných dat než program Excel a umožňuje lepší práci se zobrazovanými výsledky. Pro porovnání zobrazovacích metod je uveden výsledek výpočtu kritéria X_6 v podání programu gnuplot obr. 4-7. Skript používaný pro vykreslování dat pomocí programu gnuplot je uveden v příloze (A.2.1).



obr. 4-7 Mapa závislosti parametru X_6 podle vzorce (4.8) na výpočtu modelu m2_mikro-f2 s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Graf ukazuje míru shody mezi hodnotami naměřenými experimentálně a hodnotami vypočtenými modelem pomocí kombinace kinetických parametrů. Čím je hodnota X_6 vyšší, tím méně kombinace parametrů odpovídá naměřenému stavu. Osa z (X_6) je pro lepší přehlednost znázorněna v logaritmickém měřítku.

4.2.1.2 Výpočty

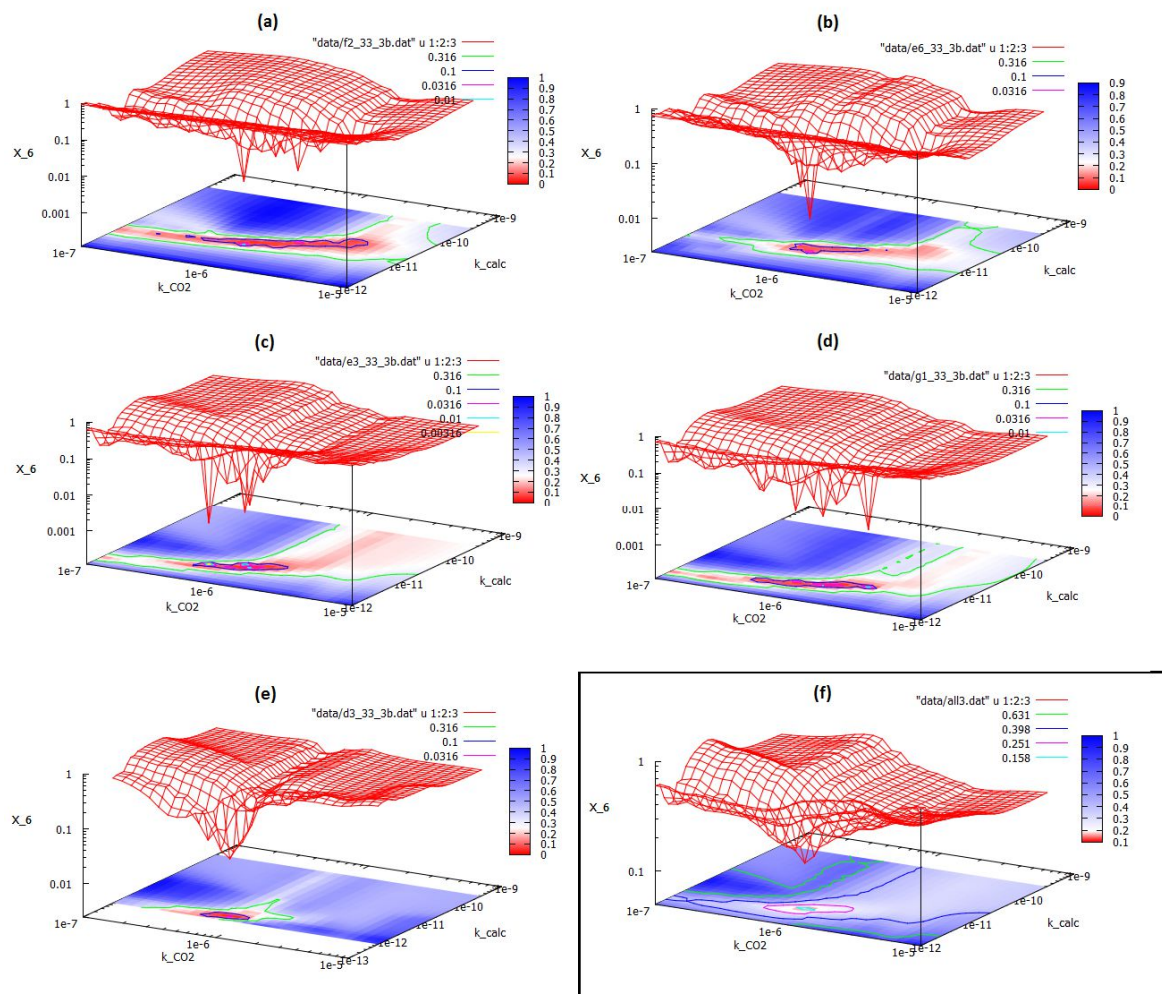
V průběhu testování různých typů zobrazení byly zúženy intervaly vhodné pro testování parametrů k_{calc} a k_{CO_2} . Při zužování intervalů nebyl v první fázi brán žádný ohled na podstatu simulovaných jevů. Snahou bylo pouze nalezení co nejlépe odpovídajících parametrů. Detailní výpočet modelu m2_mikro-f2 je zobrazen na obr. 4-8. Graf je zobrazením jemnější sítě provedených výpočtů na zúženém intervalu. Odpovídá tedy části předchozího grafu s největší shodou, tedy v okolí nejnižších hodnot kritéria X_6 . Oproti některým předchozím grafům je pro lepší přehlednost použita logaritmická osa z (X_6).



obr. 4-8 Mapa závislosti parametru X_6 podle vzorce (4.8) na výpočtu modelu m2_mikro-f2 s kombinací kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Graf představuje podrobnější výpočet situace z obr. 4-7 na užším intervalu kinetických parametrů.

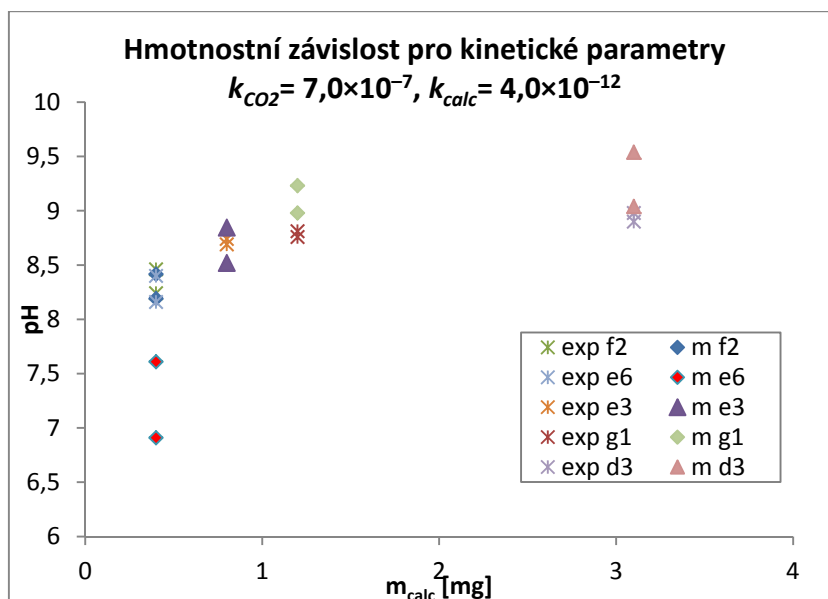
Obdobný proces hledání kinetických parametrů byl na stejném intervalu zopakován pro několik dalších vybraných experimentů. Použité experimenty byly vybírány tak, aby byly zastoupeny všechny skupiny hmotností vápence (obdobný výběr jako v případě kapitoly 3.3.4). Na obr. 4-9 je možné vidět porovnání výsledků pro jednotlivé experimenty mikrokolon. Samostatné grafy jsou uvedeny v příloze D.1. Zde slouží pouze pro zběžné porovnání. V posledním grafu (obr. 4-9f) je zobrazena průměrná odchylka všech pěti experimentů pro příslušné hodnoty parametrů k_{calc} a k_{CO_2} . Z obrázků je patrné, že nejlepší shody s naměřenými daty je dosaženo pro parametry $k_{calc} = 4,0 \times 10^{-12}$ a $k_{CO_2} = 7,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dvojice grafů (a), (b) a (c), (d) na obr. 4-9 odpovídají přibližně stejným hmotnostem vápence v koloně. Graf (e) je pak experiment d3, který obsahoval nejvíce vápence. Na grafech můžeme pozorovat posouvání nalezeného optima směrem k nižším hodnotám parametru k_{calc} . Pro experimenty s minimem vápence ((a), (b)) je optimum v hladině $k_{calc} = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Pro střední hodnotu hmotnosti vápence ((c), (d)) je to už $k_{calc} = 5,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a pro experiment d3 (e) jde o hodnotu přibližně $k_{calc} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Tento klesající trend odpovídá odhadované hodnotě parametru k_{calc} pro pilotní experiment z kapitoly 4.1, která byla $6,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, přičemž v koloně bylo přítomno několikanásobně větší množství vápence než v případě mikrokolon.



obr. 4-9 Pět obrázků (a)–(e) představuje mapy závislosti parametru X_6 podle vzorce (4.8) na výpočtech modelů po řadě f2, e6, e3, g1, d3 pro kombinaci kinetických parametrů k_{CO_2} a k_{calc} . Graf (f) pak vykresluje průměrné hodnoty z ostatních pěti grafů.

Pomocí provedených výpočtů byla nalezena jedna sada kinetických parametrů. Pro nalezenou ideální dvojici parametrů byly do společného grafu (obr. 4-10) vyneseny porovnávané hodnoty všech testovaných experimentů podle příkladu z kapitoly 3.3.4. Trend vývoje pH v závislosti na množství vápence v koloně odpovídá, ale konkrétní hodnoty vykazují opět velký rozptyl.

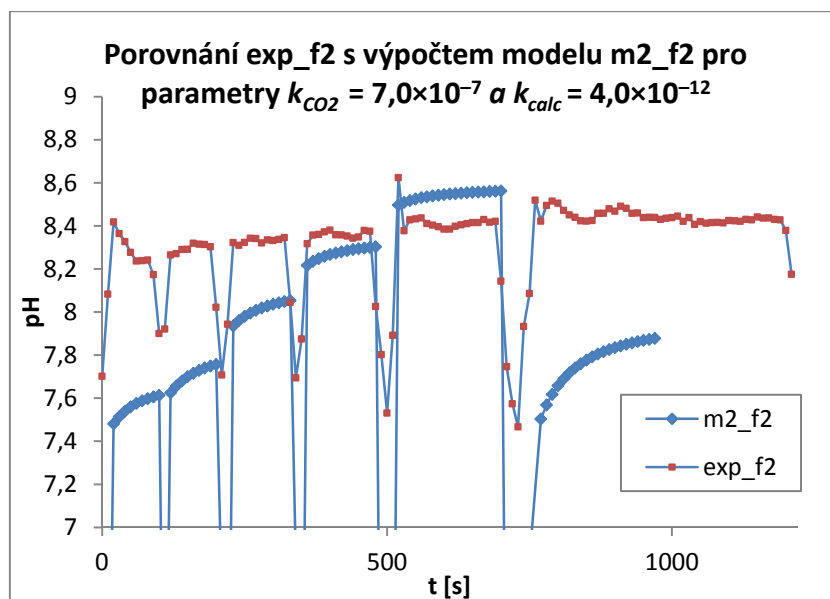


obr. 4-10 Závislost minimální a maximální hodnoty pH jednotlivých experimentů f2–d3 na množství vápence v koloně (křížkované body). V grafu je uvedeno srovnání s výpočty modelu m2 pro jednotlivé experimenty (plné body). Parametry modelů byly $k_{CO_2}^{MN} = 7,0 \times 10^{-7}$ a $k_{calc} = 4,0 \times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

Na grafu z obr. 4-10 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. 3-34 z kapitoly 3.3.4). Pro otestování získaných hodnot bylo provedeno několik dalších výpočtů.

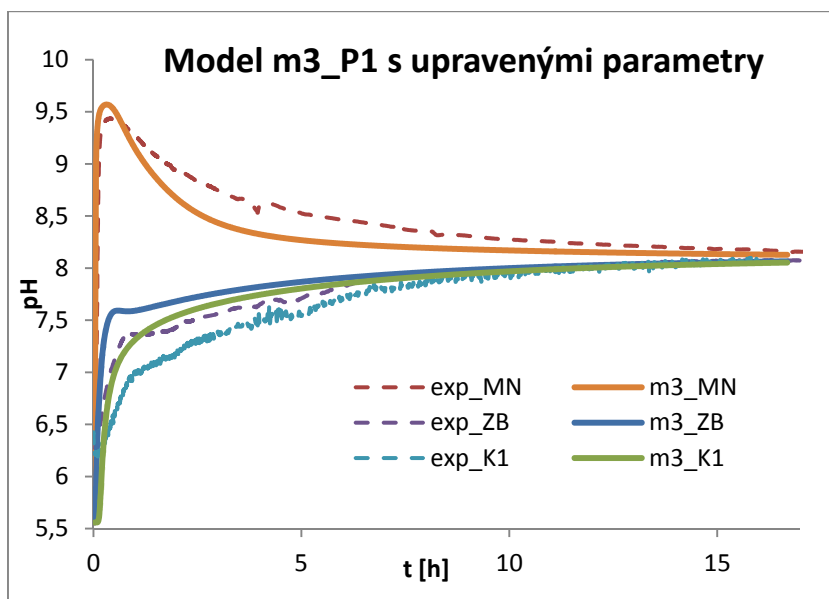
Jedním z testů bylo srovnání výsledků konkrétního experimentu exp_mikro_f2 s modelem m2_mikro-f2. Porovnání je provedeno na obr. 4-11. V poslední části grafu od času 650 s, který odpovídá poslední fázi experimentu, je patrná velká odlišnost měření a výpočtu. K odchylce došlo v důsledku toho, že rychlost průtoku byla oproti předchozím částem experimentu výrazně menší, byla tedy prodloužena doba, během které se mohlo rozpouštět $CO_2(g)$. Rozpouštění $CO_2(g)$ svým vlivem převážilo vliv rozpouštění vápence, čímž došlo v této části simulace k výraznému poklesu pH. Obdobný pokles byl pozorován i ostatních modelů jednotlivých mikrokolon. Velikost této odchylky byla úměrná velikosti rychlosti průtoku potažmo době zdržení roztoku v měřicí nádobě.

Při porovnávání experimentů a modelů mikrokolon byly použity pouze čtyři hodnoty pH, které měly reprezentovat jeho průběh při podobných rychlostech průtoku pro jednotlivé experimenty (podrobněji kapitola 3.3.4). Pro dosavadní porovnání tedy nebyla použita například hodnota pH z poslední části experimentu f2. Při opravě tohoto zjednodušení a zahrnutí všech naměřených hodnot pH odpovídajících jednotlivým průtokům došlo pouze k minimální změně nalezených ideálních parametrů kinetiky. Ty se pro jednotlivé experimenty změnilly, ale celkově se vliv těchto lokálních změn kompenzoval a graf na obr. 4-10 zůstal téměř nezměněn.



obr. 4-11 Porovnání vývoje pH při kompletním experimentu mikrokolony f2 s výpočtem modelu m2_mikro-f2 pro kinetické parametry $k_{CO_2}^{MN} = 7,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a $k_{calc} = 4,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Pro lepší přehlednost grafu jsou vynechány body odpovídající vyprázdnění elementu měřicí nádoby, které mají všechny hodnotu pH 5,558.

Pro úplnost byly optimální hodnoty parametrů nalezené pomocí simulace mikrokolon dosazeny i do modelu pilotního experimentu m3_P1. Výsledek je zobrazen na obr. 4-19. Simulované hodnoty pH se v případě křivek m3_K1 a m3_ZB nepatrně přiblížily naměřeným hodnotám, kdežto rychlost přechodu systému do rovnováhy se podle grafu m3_MN zvětšila. Vzhledem k provedeným testům je možné předpokládat, že žádná úprava rychlosti rozpouštění $CO_2(g)$ vycházející ze simulací mikrokolon nemůže mít pozitivní efekt na vytvořený model m3_P1. Hypotézu 1 je možné považovat za nepotvrzenou. Efekt rozpouštění $CO_2(g)$ je sice jedním z určujících dějů všech provedených experimentů, nelze jím ale vysvětlit dosavadní odchylky mezi provedenými měřeními a příslušnými modely.



obr. 4-12 Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty modelu m3_P1 pro parametry kinetiky odpovídající ideálním nalezeným hodnotám v případě modelů mikrokol.

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 (kapitola 1.5.5). V testované případě se může jednat o dolomit, kalcit a aragonit. Vlivem současného srážení a rozpouštění může být ovlivněn vývoj pH.

4.2.2.1 Příklady experimentů

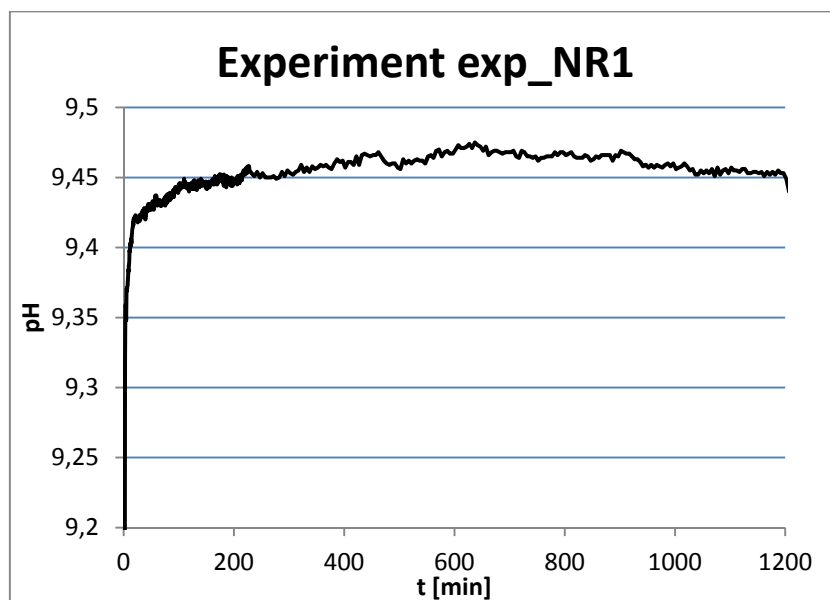
Z důvodů co nejpřesnějšího stanovení vlivu případného nekongruentního rozpouštění byl připraven nový typ experimentu exp_NR1. Základní myšlenkou byla absolutní vzduchotěsnost měřicí nádoby, protože testovaný jev by podle předpokladu měl mít na hodnotu pH podobný efekt jako má rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ z atmosféry.

Byl připraven plastový válec o stejném průměru jako má měřicí elektroda pro stanovení pH roztoku. Elektroda byla vsunuta do válce, přičemž byla zachována vzduchotěsnost. Válec byl po okraj naplněn destilovanou vodou takovým způsobem, že elektroda tvořila záklopku na spodní straně válce. Do vody bylo přisypáno přesně stanovené množství vápence a tento systém byl plastovou fólií uzavřen tak, aby nevznikly bubliny.

Průběh experimentu je možné rozdělit do čtyř fází podle vývoje pH (obr. 4-13). V první fázi došlo k rychlému nárůstu pH na hodnotu 9,42. Přibližně se jedná o maximální hodnotu naměřenou v předchozích kolonových experimentech. Tato velmi rychlá fáze trvala přibližně 13 minut. V druhé fázi, která probíhala 100 minut, došlo k výraznému zpomalení růstu pH, které za tuto dobu vzrostlo pouze o několik setin. Dalších 9 hodin byl trend změny pH stále rostoucí

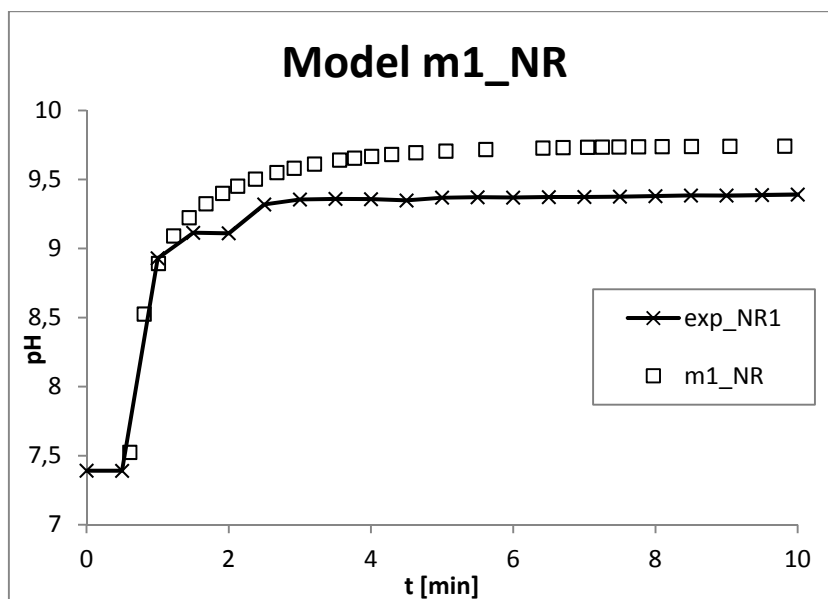
až do maximální naměřené hodnoty 9,475. V tomto bodě se trend otočil a pH začalo zvolna klesat až do ukončení experimentu po celkovém čase 20 hodin.

Podle (Appelo, 2005) se jedná o jev, kdy dochází k postupnému rozpouštění jedné formy vápence, které je postupně doplněno rekrystalizací na jinou formu. Nejprve tedy dochází vlivem rozpouštění minerálu k spotřebování ionů H^+ , které s postupně rostoucí vlivem rekrystalizace přechází na jejich uvolňování.



obr. 4-13 Průběh vývoje pH při experimentu, během kterého byl rozpouštěn vápenec za nepřístupu vzdušného $CO_2(g)$.

Na dalším grafu (obr. 4-14) je zobrazeno porovnání kinetického modelu $m1_NR$ a experimentu exp_NR1 . Kinetický koeficient byl dosazen v souladu s ostatními experimenty popisovanými v kapitole 3 ($k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Rychlost rozpouštění v první fázi modelu odpovídá experimentálním datům, hodnota pH však v případě modelu stoupá až k rovnovážnému stavu. Porovnání je provedeno na výřezu pro prvních několik minut experimentu. Z provedených změn parametrů vyplynulo, že případná změna kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu má vliv na horizontální posun křivky nikoli však na maximální hodnoty pH, kterých skutečný systém dosahuje.



obr. 4-14 Srovnání počátku experimentu exp_NR1 se základním modelem kinetického rozpouštění kalcitu v koloně (m1_NR).

4.2.2.2 Návrh zahrnutí jevu a testování nastavení

Přímý model nekongruentního rozpouštění pro použité minerály, pomocí kterého by se daly popsat provedené experimenty, v rámci práce vytvořen nebyl. 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 kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu 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.

4.2.2.3 Test 1

V prvním případě byla testována změna parametru k_{calc} v závislosti na poměru Q/K. Do skriptů jednotlivých modelů bylo přidáno automatické rozhodování mezi dvěma hodnotami k_{calc} . První hodnota byla nastavena v souladu s modelem m_mikro, druhá hodnota byla hledána. Skript pro program React (skript 4.1) byl doplněn úpravou způsobu výpočtu kinetického parametru rychlosti rozpouštění kalcitu (skript 4.2). Implementace nového výpočtu kinetiky je uvedena na řádce 8 příkazem rate_law. Parametr rate_con na tomtéž řádce nemá na výpočet žádný vliv, přesto jeho vynechání způsobuje chybu při výpočtu programu X1t. Skript 4.2 představuje výpočet upraveného kinetického zákona podle hypotézy 2. Nastavená hodnota pro porovnání s aktuální hodnotou stavu nasycení (tj. Q/K) na řádce 3 (0,182) odpovídá stavu systému s pH 9,4. V případě, že je aktuální hodnota Q/K menší než 0,182, je pro výpočet použit

kinetický parametr $k_{calc}^{R1} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (řádek 1), ve všech ostatních případech platí hodnota z řádku 2 tedy $k_{calc}^{R2} = 5,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

script 4.1 Skript pro program React sloužící pro výpočet kinetického rozpouštění kalcitu. Upravený kinetický zákon je načítán pomocí souboru re1.bas postupem zobrazený na řádku 8.

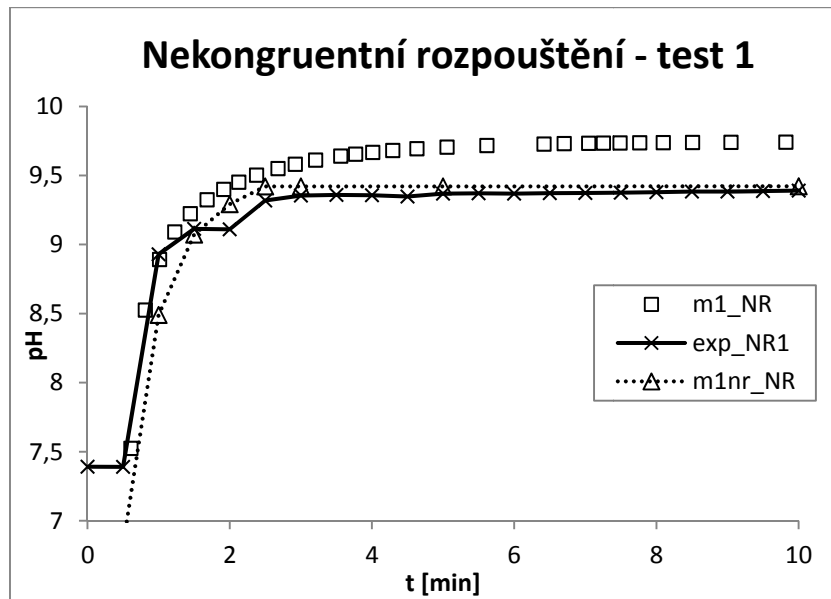
```
1 time start = 0 day, end = 10 min
2 temperature = 25 C
3 H2O = .005 free kg
4 balance on H+
5 swap CO2(g) for HCO3-
6 CO2(g) = -3.3 log fugacity
7 Ca++ = 1e-20 mmol/kg
8 kinetic Calcite 1 g rate_law = file re1.bas rate_con = 5e-13 surface = 1000
```

script 4.2 První verze upraveného kinetický zákona podle testu 1 z hypotézy 2 (soubor re1.bas).

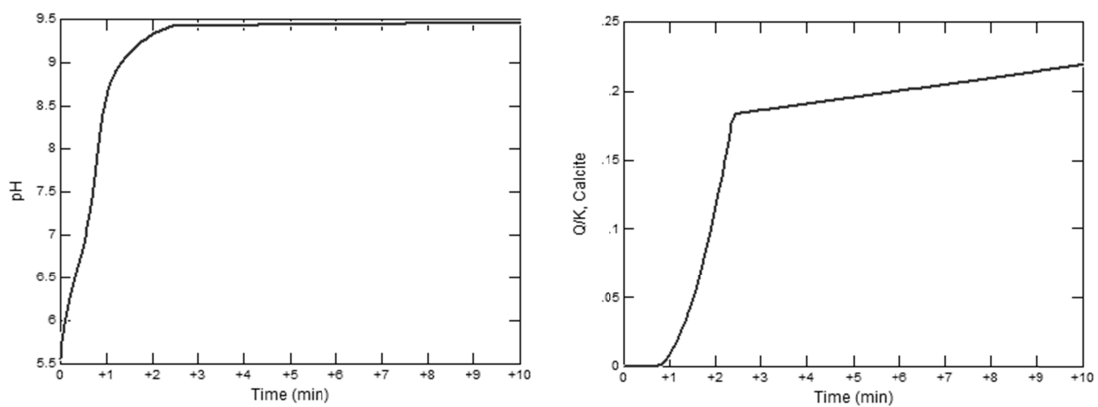
```
1 R1 = 3E-12
2 R2 = 5E-16
3 coef = 0.182
4 IF QoverK < coef THEN 20 ELSE 80
5 20: rate = R1
6 GOTO 100
7 80: rate = R2
8 100: RETURN rate * surface * (1.0 - QoverK)
```

Na grafu obr. 4-15 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot pH experimentu exp_NR1 s původním modelem m1_NR a modelem s upravenou kinetikou m1nr_NR. Z grafu je patrné, že oba modely simulují první fázi experimentu srovnatelně dobře. Rozdíly mezi výpočty obou modelů se projevují v čase t 2,4 minuty, kdy model m1nr_NR odpovídá naměřeným datům lépe. Ani jeden z modelů nepopisuje fázi experimentu, při které dochází ke snižování pH pravděpodobně v důsledku převažujícího vlivu rekrystalizace. Pro lepší představu o fungování modelu byl přidán graf vývoje pH v čase porovnaný s vývojem hodnoty Q/K v čase (obr. 4-16). Na obrázku můžeme v čase 2,4 minuty vidět zlom ve vývoji pH i Q/K, který je způsoben právě změnou rovnice výpočtu kinetiky.

Problémem popsaného postupu je, že v tomto provedení nelze implementovat do modelu pro X1t. Při pokusu o implementaci program X1t počítá pouze do chvíle, než v některém ze svých elementů narazí na hranici Q/K = 0,182. V tu chvíli výpočet ukončí a ohlásí chybu. Program X1t výpočet dokončí pouze v případě, že hodnoty parametrů k_{calc}^{R1} a k_{calc}^{R2} jsou totožné nebo pouze minimálně odlišné (v desítkách procent). Nebylo tedy možné přímo otestovat funkčnost přístupu na modelech experimentů, které používají při výpočtu program X1t.



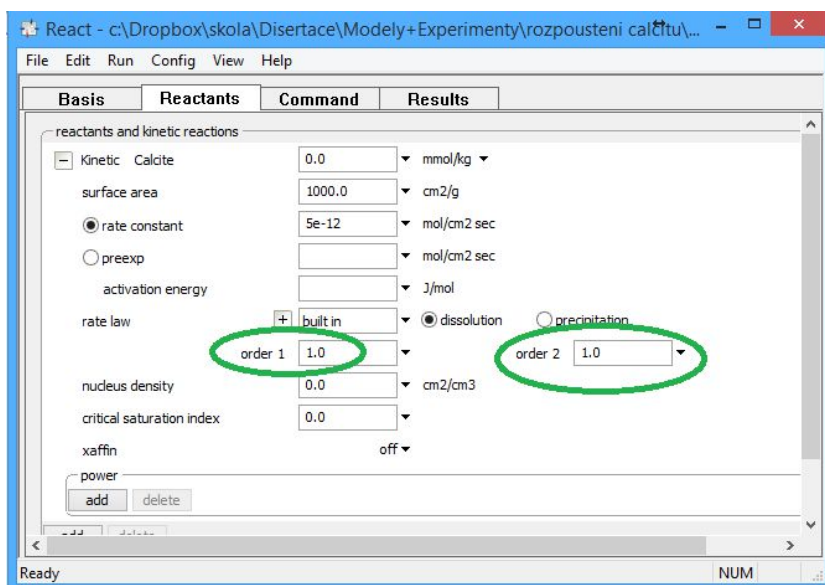
obr. 4-15 Srovnání počátku experimentu exp_NR1 se základním modelem kinetického rozpouštění kalcitu v koloně (m1_NR) a modelem rozšířeným o první test zahrnutí vlivu nekongruentního rozpouštění (m1nr_NR).



obr. 4-16 Průběh pH a Q/K experimentu při simulování vlivu nekongruentního rozpouštění pomocí modelu m1nr_NR.

4.2.2.4 Test 2

Myšlenkou druhého testu bylo upravení výpočtu programu React méně invazivně, tedy bez přímého zásahu do rovnic výpočtu kinetiky. Byly upraveny pouze hodnoty pro řád kinetické rovnice. Umístění jejich zadání je zvýrazněno na obrázku okna programu React (obr. 4-17). Ve výpisu kódu (skript 4.3) je zmíněné nastavení zobrazeno na řádku 11.



obr. 4-17 Okno programu react se zvýrazněnými místy zadání parametrů kinetiky podle rovnice (4.9).

Význam jednotlivých parametrů je lépe patrný z rovnice

$$r = \text{sgn}\left(1 - \frac{Q}{K}\right) A_s k_{calc} \left|1 - \left(\frac{Q}{K}\right)^\omega\right|^\Omega, \quad (4.9)$$

kde r je rychlost reakce (mol s^{-1} , kladná pro rozpouštění), A_s je měrný povrch kalcitu (cm^2), k_{calc} je kinetická konstanta pro rychlost rozpouštění kalcitu ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), a Q a K jsou aktivní produkt a rovnovážná konstanta pro rozpouštěcí reakci, ω a Ω odpovídají parametrům order 1 a order 2, které definují nelinearitu procesu.

script 4.3 Skript popisuje spouštění programu React s různě dlouhou dobou rozpouštění. Skript sloužil pro komunikace s programem UCODE při testu 2 hypotézy 2. Později byl cyklický skript nahrazen jedním odpovídajícím výpočtem s výpisem výsledků v různých časech.

```

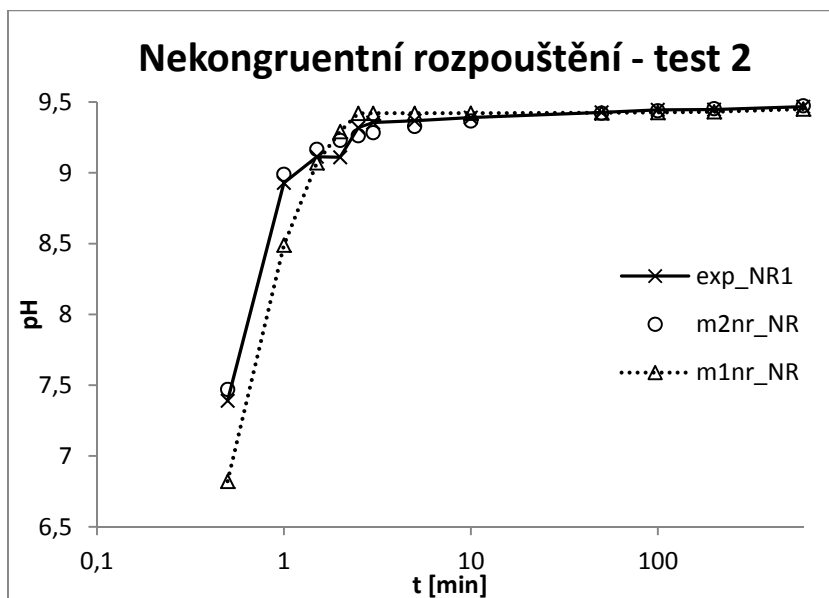
1 set ord1 1
2 set ord2 26
3 set kinKalc 3E-12
4 set x {0.5 1 1.5 2 2.5 3 5 10 50 100 200 600}
5 temperature = 25 C
6 H2O = .005 free kg
7 balance on H+
8 swap CO2(g) for HCO3-
9 CO2(g) = -3.3 log fugacity
10 Ca++ = 1e-20 mmol/kg
11 kinetic Calcite 1 g rate_con = $kinKalc surface = 1000 order1 = $ord1 order2 = $ord2
12 set out_pH [open ".out_pH.txt" w]
13 foreach a [lrange $x 0 end] {
14   time start = 0 day, end = $a min
15   go
16   puts -nonewline $out_pH "$a\t"
17   puts $out_pH "[report pH]\t"
18 }
19 close $out_pH
23 quit

```

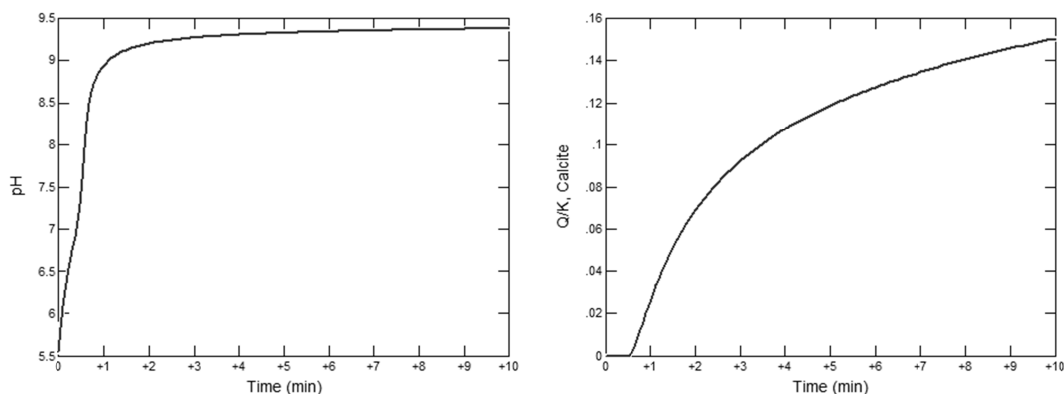
Jednoduchost výpočtu pomocí modelu m_NR umožňovala hledání parametrů připojením k programu UCODE. Podrobnosti k propojení je možné nalézt v (Poeter, 2005). Ideální nalezené parametry odpovídaly řádu reakce 26 ($\omega = 1, \Omega = 26$), což je pro testovaný případ nerealistické číslo. Cílem ale nebylo nalezení řádu reakce, ale snaha upravit rovnici rychlosti rozpouštění kalcitu tak, aby co nejlépe odpovídala jevu nekongruentního rozpouštění. Na úpravu řádu reakce je tedy možné pohlížet jako na vynásobení rovnice rozpouštění kalcitu (1.15) testovací funkcí podle vzorce

$$f(x) = \left| 1 - \frac{Q}{K} \right|^{25}. \quad (4.10)$$

Na obr. 4-18 je znázorněno porovnání grafu měřených hodnot a hodnot vypočtených kalibrací modelu $m2nr_NR$. Shoda obou grafů je velmi dobrá. Aby bylo možné porovnat všechny hodnoty v jednom grafu, je časová osa zobrazena v logaritmickém měřítku. Na obr. 4-19 je opět zobrazeno porovnání vývoje pH a Q/K v čase. Vývoj pH přibližně odpovídá grafu na obr. 4-16, kdežto průběh hodnoty Q/K je mírně odlišný. Ani jeden z grafů pak nezahrnuje ostrý zlom v čase 2,4 minuty, průběh pH je hladší.

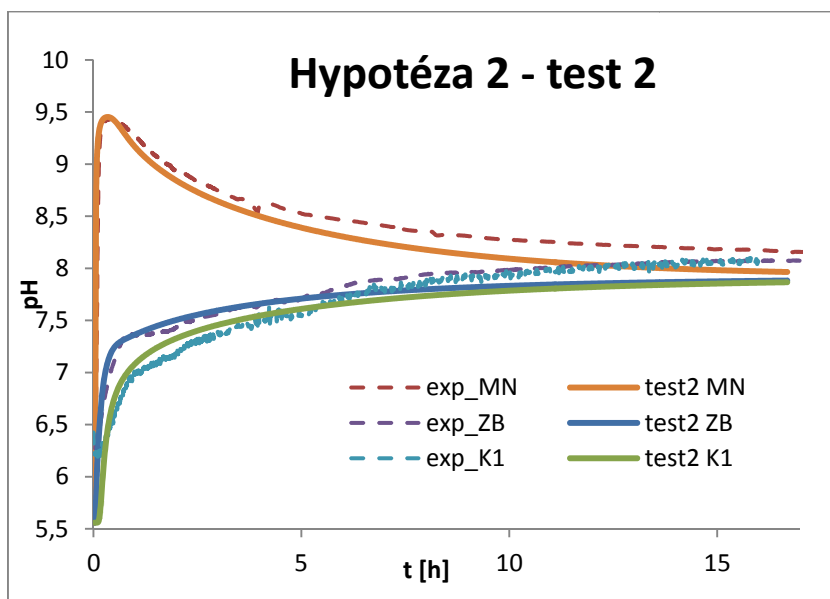


obr. 4-18 Srovnání vývoje experimentu exp_NR1 s první a druhou variantou modelu nekongruentního rozpouštění kalcitu v koloně ($m1nr_NR$ a $m2nr_NR$). Pro přehlednost je časová osa x zobrazena v logaritmickém měřítku.



obr. 4-19 Průběh pH a Q/K experimentu při simulování vlivu nekongruentního rozpouštění pomocí modelu m2nr_NR.

Hladký průběh hodnot stavu nasycení (tj. Q/K) umožňuje testování druhé varianty hypotézy 2 i pro modely ostatních experimentů v programu X1t. Při testování na soustavě mikrokolon výpočet sice proběhl, k výraznějšímu zlepšení korelace mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami ale nedošlo. Při aplikování stejného principu výpočtu na model pilotního experimentu m3_P1 také nedošlo ke zlepšení shody (obr. 4-20). Simulovaný systém v tomto případě směřuje k jiné hodnotě rovnovážného pH.



obr. 4-20 Porovnání naměřených hodnot pH (přerušovaně) s výpočty testu 2 modelu m3_P1 pro parametry $k_{CO_2} = 5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a $\Omega = 26$.

Ani s pomocí modelu s nastavitelným řádem reakce nebylo možné potvrdit ani vyvrátit hypotézu 2. Vyhlazení vývoje hodnot Q/K umožňuje pro další testování využít kromě programu React také program X1t.

4.2.2.5 Test 3

Test 3 je spojením obou předchozích pokusů. Základ vychází z testu 1, tedy z předpokladu, že pro testované časové úseky experimentu dochází k rozpouštění kalcitu dvěma odlišnými rychlostmi. Oproti testu 1 však není hodnota kinetického parametru pro rychlost rozpouštění kalcitu měněna skokově, ale ke změně dochází postupně podle rostoucího poměru Q/K.

Cílem této kapitoly není přesný popis nekongruentního rozpouštění, ale nalezení základní formy, která dokáže jev popsat pro všechny zatím provedené experimenty a použité modely. Hlavním úkolem tudíž není nalezení přesné formy skriptu, ale pouze formy dostatečně vhodné a teoreticky přijatelné. Byla proto hledána forma dostatečně jednoduchá s minimem přidaných parametrů. Tato formu pak byla testována na všech kompletních modelech provedených experimentů.

Pro test 3 došlo oproti modelu m3_P1 k přidání pouze jediného parametru. Byl jím parametr k_{calc}^{R2} , který je pro výpočet použit ve chvíli, kdy systém dosáhne určitého stavu nasycení vůči kalcitu daného poměrem Q/K. Původní kinetický parametr pro rychlost rozpouštění kalcitu je označen jako k_{calc}^{R1} . Ten je ve výpočtu použit vždy až do té doby, než v systému dosáhne poměr Q/K hodnoty 0,001. Přechod mezi těmito dvěma kinetickými parametry je počítán na řádku 6 a 7 ve skriptu 4.4. Do modelu je zahrnut proto, aby nedocházelo k chybám výpočtu programu X1t. Výpočet vyhlazovací funkce je proveden tak, aby změna byla dostatečně rychlá a aby nedocházelo k ostrým přechodům mezi dvěma parametry k_{calc}^{R1} a k_{calc}^{R2} . Ukázalo se, že výpočet v této formě je možné provést i pomocí programu X1t, což umožňuje detailní rozbor pro všechny provedené experimenty a připravené modely.

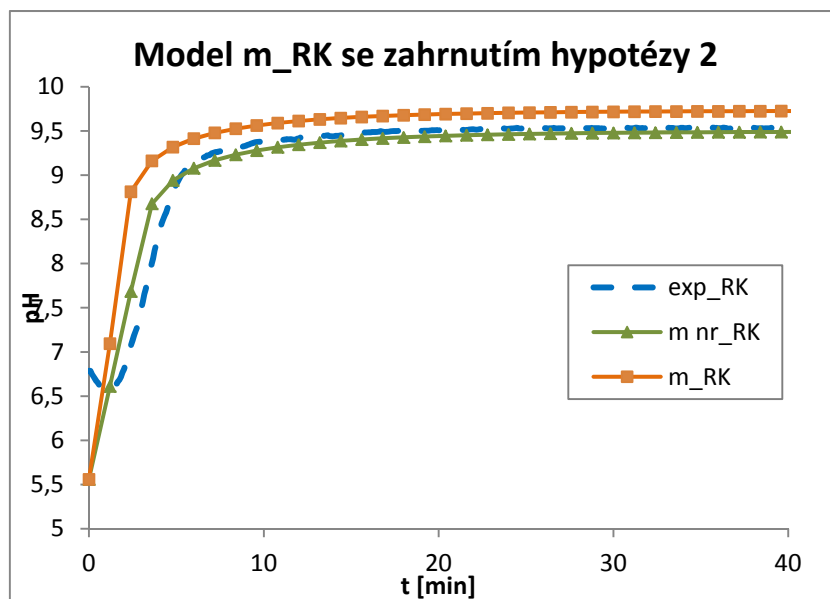
script 4.4 Třetí verze upraveného kinetického zákona podle hypotézy 2. Přechod mezi parametry R1 a R2 je vyhlazen pomocí funkce na řádku 7.

```
1 R1 = 3E-12
2 R2 = 5E-14
3 IF QoverK < 0.001 THEN 20 ELSE 40
4 20: rate = R1
5 GOTO 100
6 40: IF QoverK < (0.001*R1/R2) THEN 60 ELSE 80
7 60: rate = R1 * (0.001/QoverK)
8 GOTO 100
9 80: rate = R2
10 100: RETURN rate * surface * (1.0 - QoverK)
```

4.2.3 Výsledky modelů se zahrnutým vlivem nekongruentního rozpouštění

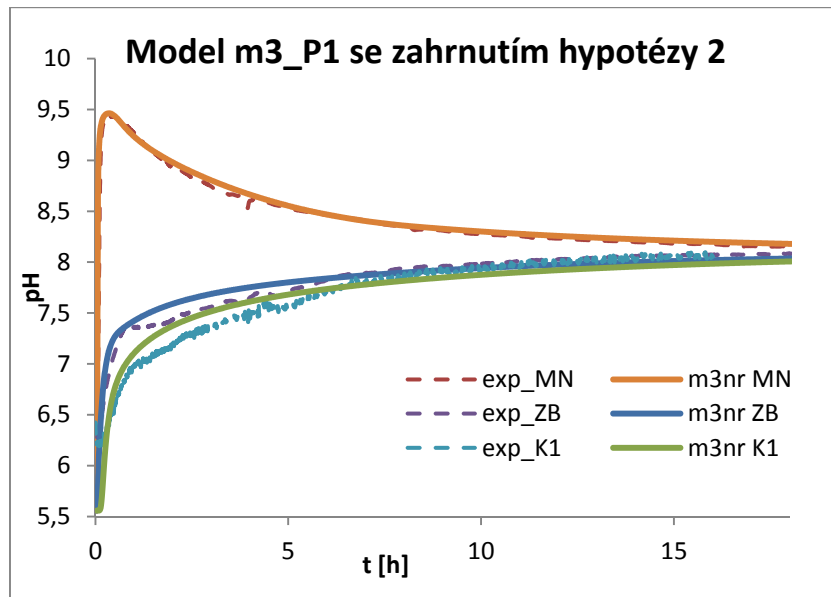
Zbývá ověřit, zda modelové vyjádření hypotézy 2 odpovídá všem typům experimentů. Pro ověření byl použit připravený systém modelů a všechny parametry byly nastaveny tak, jak byly změřeny. Jedinými neznámými parametry tedy zůstaly k_{CO_2} a kinetické konstanty pro rychlost rozpouštění kalcitu. Všechny tyto hodnoty byly nastaveny v závislosti na výsledcích základních provedených experimentů. V případě kinetického parametru pro rychlost rozpouštění $CO_2(g)$ byl podobně jako v předchozích modelech brán za základ experiment exp_RC a parametr k_{CO_2} byl měněn pouze v rámci mezí daných tímto experimentem ($1,0 \times 10^{-8}$ až $5,0 \times 10^{-8}$ mol·cm⁻²·s⁻¹).

Parametry kinetiky rozpouštění kalcitu $k_{calc}^{R1} = 3,0 \times 10^{-12}$ a $k_{calc}^{R2} = 5,0 \times 10^{-14}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ byly stanoveny podle základního modelu kolony m_RK. Na obr. 4-21 je zobrazeno porovnání výsledků původního modelu m_RK s parametrem $k_{calc} = 3,0 \times 10^{-12}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ a modelu rozšířeného o hypotézu 2.



obr. 4-21 Porovnání výsledků experimentu rozpouštění vápence v koloně (exp_RK) s modelem m_RK bez hypotézy 2 (křivka m_RK) a s jejím zahrnutím (m nr_RK).

Doplněním modelu m3_P1 o rozšířený výpočet kinetiky pomocí souboru re11.bus (např. skript 4.4) 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. 4-22. Odpovídají si nejen trendy jednotlivých křivek, ale dokonce i hodnoty pro všechny části experimentu. Pro křivky pH v zásobním barelu a na vstupu do kolony se pouze mírně smývají nerovnosti způsobené geometrií experimentu.

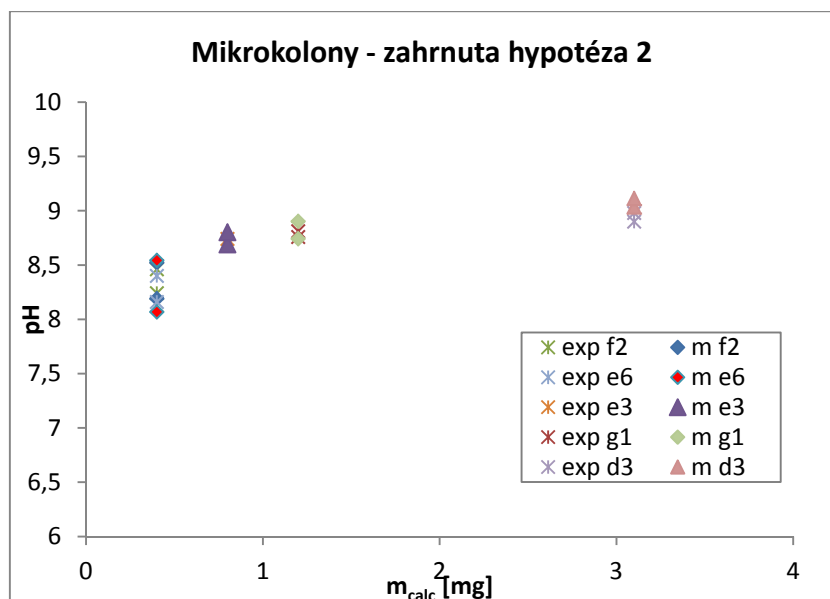


obr. 4-22 Porovnání naměřených hodnot pH (přerušované čáry) s výpočty modelu m3nr_P1 pro parametry $k_{CO_2} = 5,0 \times 10^{-8}$ odpovídající hodnotám získaným z experimentů exp_RC, a s parametry kinetiky rozpouštění kalcitu $k_{calc}^{R1} = 3,0 \times 10^{-12}$ a $k_{calc}^{R2} = 5,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ získanými s pomocí modelu m_NR.

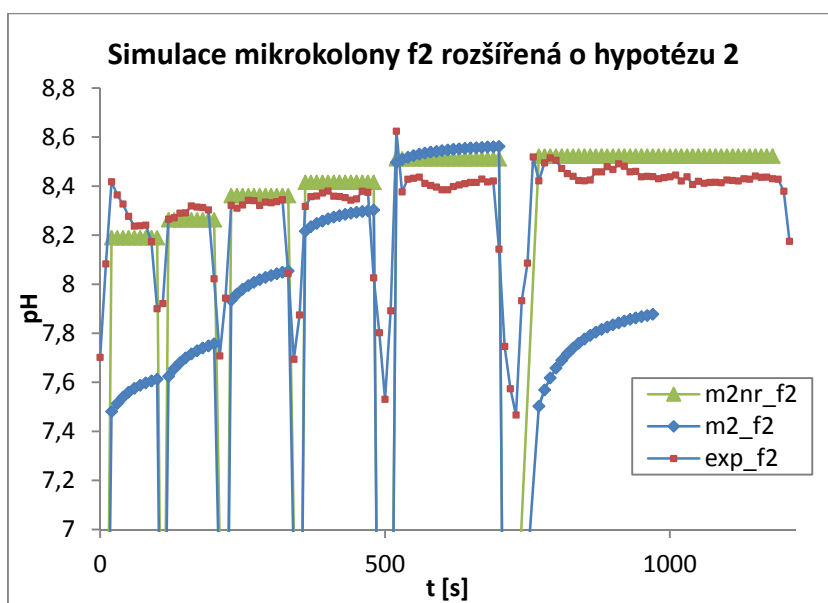
Dalším důležitým krokem bylo zjistit, jak obstojí popisovaný model v případě simulace mikrokolon, které byly sestaven právě pro co nejpřesnější ověření rychlosti rozpouštění vápence a jeho chování v hraničních situacích (kapitola 3.3.4). Tentokrát nebyl systém experimentů a modelů použit pro hledání parametrů, ale pouze pro ověření míry shody naměřených hodnot s výsledky výpočtu modelů s parametry stanovenými pomocí základních experimentů (kapitola 3.3).

Jedinou úpravou proti dříve připraveným modelům jednotlivých mikrokolon byla změna výpočtu rychlosti rozpouštění vápence podle souboru re11.bus (skript 4.4) a nastavení kinetické konstanty rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ na hodnotu $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Pro vyjádření míry shody byla použita kombinace vizualizačních prostředků a statistických výpočtů použitých v kapitole 4.2.1.

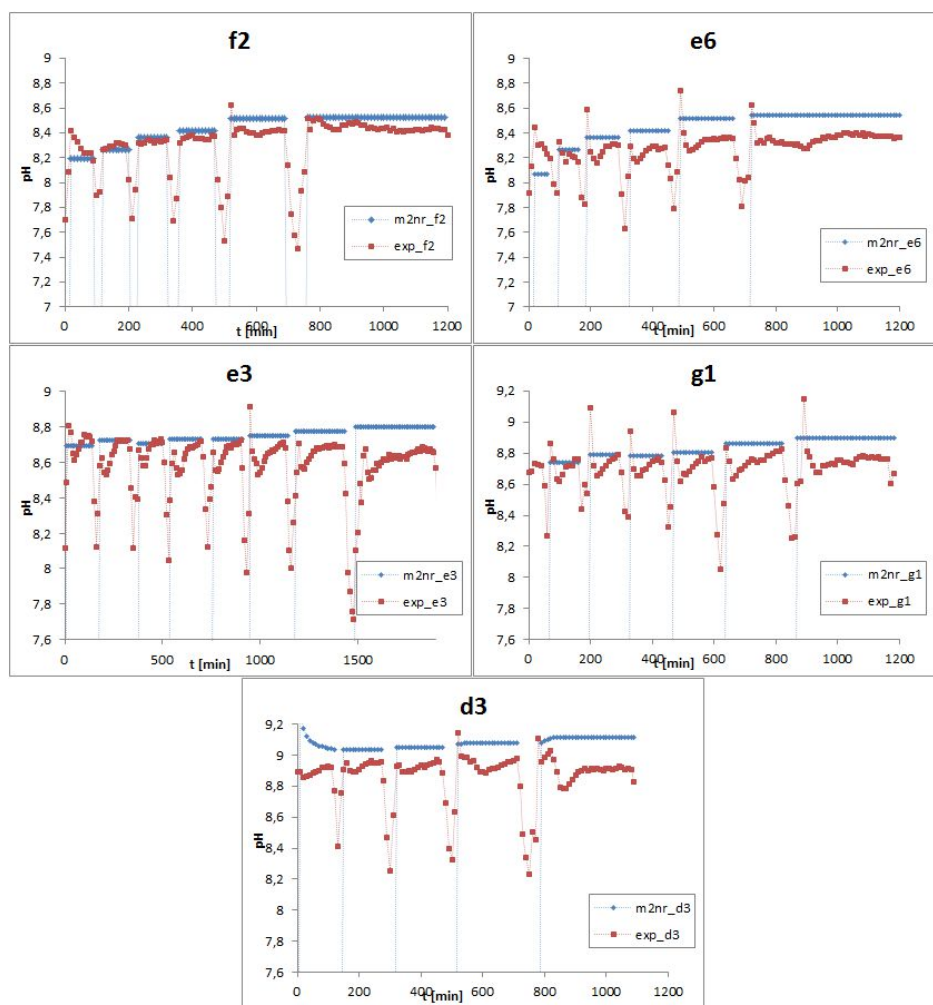
Míra shody je nejlépe patrná z grafů na obr. 4-23. Nejprve jsou porovnány celkové výsledky vybraných mikrokolon obdobně jako na obr. 4-10. I zde je možné posoudit míru shody naměřených a vypočtených dat, která je nejvyšší ze všech dosavadních modelů. Pro lepší porovnání bylo měřítko osy y ponecháno stejné jako u předchozích porovnání (obr. 4-10). Výsledky vykazují vysokou míru shody, mohou však být zavádějící, protože se zde celá skupina mnoha experimentů vměstná pouze do několika hodnot grafu. Na obr. 4-24 a obr. 4-25 je proto porovnávána ještě míra shody mezi jednotlivými provedenými výpočty. Oproti předchozím kapitolám zde nebylo vybráno pouze několik hodnot jednotlivých experimentů, které si vzájemně odpovídají rychlostí průtoku, ale bylo provedeno porovnání pro všechny naměřené hodnoty. Ze všech grafů je patrné, že i jednotlivé dílčí experimenty byly simulovány velmi přesně.



obr. 4-23 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 $k_{CO_2} = 5,0 \times 10^{-8}$, $k_{calc}^{R1} = 3,0 \times 10^{-12}$ a $k_{calc}^{R2} = 5,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.



obr. 4-24 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 elementu měřicí nádoby, které mají všechny hodnotu pH 5,558.



obr. 4-25 Série pěti grafů s porovnáním vývoje pH v jednotlivých experimentech mikrokolon a k nim příslušných modelů se zahrnutím hypotézy 2.

Průměrná míra shody pro modely mikrokolon s hypotézu 1 byla pro hodnotící kritérium $X_6 = 0,22$ pro nejlepší nalezený výsledek na testované oblasti. Hodnota tohoto čísla pro hypotézu 2 je 0,025. Parametr X_6 v sobě zahrnuje kombinaci několika informací o hodnotách pH a jejich vývoji v porovnání s naměřenými hodnotami. Je velmi dobrou pomůckou pro porovnání několika sad výsledků, ale jeho význam je obtížně představitelný. Pro jasnější představu je vhodnější použít parametr X_1 , který reprezentuje průměrnou odchylku naměřených a vypočtených hodnot pH. Tento průměr byl vypočten ze všech stanovovaných hodnot pH (počet hodnot byl větší než 30) příslušných k jednotlivým experimentům. Hodnota průměrné odchylky se pohybovala v řádech setin pH (konkrétní hodnota je 0,0882), což je na hranici přesnosti měřicího přístroje a pravděpodobně za hranicí přesnosti přípravy experimentů.

Z teorie nekongruentního rozpouštění je zřejmé, že v určité fázi dojde k zastavení projevů rozpouštění a převáží projevy srážení. Tato situace není v našem zjednodušeném přístupu nijak obsažena. Důvodem je předpoklad, že k této další změně rychlosti rozpouštění dochází až po velmi dlouhé době, která v našich provedených experimentech nebyla dosažena.

Další cesta k posunutí hranic vytvořeného modelu by tedy měla vést přes provedení experimentů s pomalejším prouděním a vyšším množstvím vápence. Tím by teoreticky byla vytvořena situace, kdy systém v rámci kolony dosáhne bodu, při kterém iniciativu převezme srážecí proces. V tomto případě by ale došlo například ke zvýšenému vlivu rychlosti rozpouštění $\text{CO}_2(\text{g})$ v měřicí nádobě a tím k zvýšení nároků na jeho přesné stanovení.

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_{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 a obecně uznávána. 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, jejichž modely nebyly zatím publikovány, a 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 jiném programu pro výpočet transportně reakčních procesů.

5 Zrychlování výpočtu

Pro využití modelování v praxi (zejména sanační) je často podstatnější rychlost výpočtu modelu a určení směru vývoje celého systému než podrobné studování jednotlivých jevů. Závěr práce je tedy zaměřen na několik metod vedoucích ke zrychlení výpočtu.

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. Do té doby, než budou mnohonásobně zdokonaleny výpočetní systémy, povede cesta zrychlování hlavně přes zjednodušování modelu. Tato úroveň ale musí být v souladu s předchozí prací, neboť přehnaným zjednodušením modelu může dojít k jeho degradaci. V této kapitole bude na připraveném modelu pilotního experimentu představeno několik variant zrychlení výpočtu modelu.

V první části kapitoly je popsán postup při redukci termodynamické databáze. Zároveň je poukázáno na základní výhody a nebezpečí tohoto procesu. Dále jsou vyhodnoceny změny rychlosti výpočtu a odchylky vzniklé použitím různě redukovaných databází. V rámci kapitoly je také analyzována doba výpočtu jednotlivých typů modelu pilotního experimentu, které byly použity v předchozích částech práce. Na základě analýzy je pak navrženo několik postupů zjednodušení modelu pro co nejefektivnější využití výpočetního času. V závěrečné části kapitoly je posouzena míra shody jednotlivých zjednodušených modelů.

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 databázi znovu rozšířit. Termodynamická databáze bývá rozsáhlá provázaná soustava založená na velkém množství spolu souvisejících experimentů. Pro laika proto není bezpečné její doplňování, neboť by mohla být narušena její struktura a ovlivněna věrohodnost následných výpočtů. 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 redukovaných databází byly porovnány s výpočty provedenými s použitím databáze kompletní.

5.1.1 Postup úpravy databáze

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. Obě také vycházejí z běžně používané databáze *thermo.dat* (dále zkráceně *Th*), která obsahuje mimo jiné 47 složek, 551 specií a 622 minerálů.

Prvním krokem společným pro redukci dvou testovacích databází bylo stanovení množiny složek. V práci bylo vycházeno ze základní definice karbonátového systému a reakcí v něm probíhajících (kapitola 1.5). Kromě vody a vodíku byly zachovány složky přítomné při rozpouštění kalcitu, tedy vápník a hydrogenuhličitanový anion. Dále bylo potřeba přidat rozpuštěný kyslík, 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). Do výpočtu nebyly zahrnuty octan vápenatý ($\text{CaCH}_3\text{COO}^+$) a minerál grafit (čistý C), které sice jsou obsaženy v základní termodynamické databázi, ale jejichž výskyt nebyl předpokládán. Z původní databáze byly tedy vyloučeny pouze specie, které by neměly výpočet rozpouštění kalcitu nijak ovlivnit. Po zkrácení databáze byly programem React vygenerovány všechny rovnovážné rovnice, se kterými program počítá. Rovnice jsou uvedeny v příloze D (ThKP.1)-(ThKP.13).

Druhá redukovaná 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 1.5. Výpočet programu React tím byl přiblížen základní teoretické představě o probíhajících procesech v rámci karbonátového systému. Počet počítaných rovnic byl zredukován na pět, což je teoretické minimum (příloha D.3). 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. Redukovaný seznam složek, specií a minerálů pro databázi *ThK* je uveden v tab. 5-2.

tab. 5-1 Seznam složek, specií a minerálů v redukované termodynamické databázi *ThKP* (*thermo_kalcit_plus.dat*). Seznam rovnic je uveden v příloze D.3. Termínem další specie je vyjádřeno, že označení složky odpovídá také jedné formě specie odvozené od příslušné složky. Formát označení složek, specií a minerálů odpovídá zadání v *GWB*.

	Označení	počet
složky	Ca^{2+} , H_2O , H^+ , HCO_3^- , $\text{O}_2(\text{aq})$	5
další specie	$\text{CO}_2(\text{aq})$, CO_3^{2-} , CaHCO_3^+ , CaCO_3 , OH^- , CaOH^+	6
minerály	Aragonite, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{c})$, Calcite, Lime, Monohydrocalcite, Portlandite	6
řídící rovnice		13

tab. 5-2 Seznam složek, specií a minerálů v redukované termodynamické databázi *ThK* (*thermo_calcit.dat*). Seznam rovnic je uveden v příloze D.3. Označení odpovídá zadání v *GWB*.

	označení	počet
složky	Ca ²⁺ , H ₂ O, H ⁺ , HCO ₃ ⁻ , O ₂ (aq)	5
další specie	CO ₂ (aq), CO ₃ ²⁻ , OH ⁻	3
minerály	Calcite	1
řídící rovnice		5

5.1.2 Vliv redukce na přesnost a rychlost výpočtu programu React

Pro posouzení časové úspory byly provedeny testovací výpočty s jednou úplnou (*Th*) a dvěma redukovanými databázemi (*ThK*, *ThKP*). Pro testování rychlosti byl použit skript 5.1. Skript obsahuje pouze výpočet rovnováhy konkrétní varianty systému, kde se v čisté vodě v kontaktu s atmosférickým CO₂(g) rozpustí 0,05 g kalcitu. Tři varianty výpočtu se od sebe liší pouze použitou termodynamickou databází (řádky 6-8).

skript 5.1 Skript sloužící pro testování rychlosti výpočtu programu React s různými typy databází.

```

1  script start
2  printout = off           # vypnutí vytváření výpisu
3  plot = off              # vypnutí vytváření grafického výstupu
4  delxi = 1 linear
5
6  read thermo.dat         # aktuálně používaná databáze
7  #read thermo_calcit.dat # databáze v poznámce, tedy aktuálně nepoužívaná
8  #read thermo_calcit_plus.dat
9
10 swap CO2(g) for HCO3-
11 CO2(g) = -3.5 log fugacity
12 Ca++ = 1e-10 molal
13 balance on H+
14 react .05 g of Calcite
15 fix fugacity of CO2(g)
16
17 for {set i 0} {$i < 1000} {incr i} { go } # tisíckrát puštěný výpočet
18 quit

```

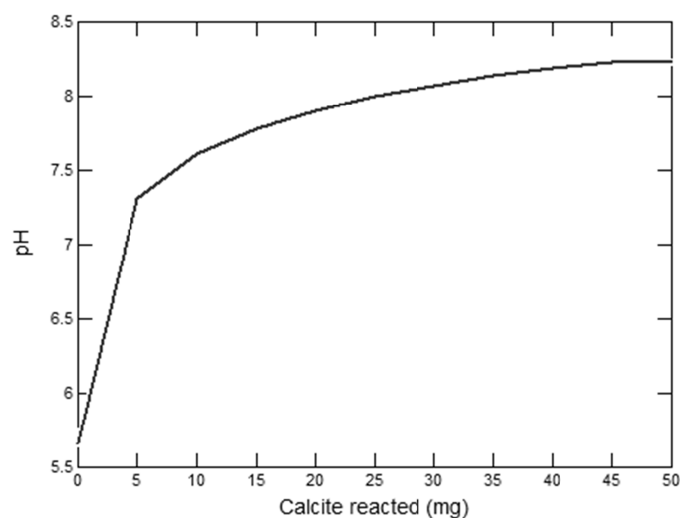
Výsledky výpočtu programu React pro jednotlivé databáze jsou téměř shodné. Hodnoty pH pro všechny tři typy odpovídají až do řádu tisícín pH, přičemž výpočty s *ThKP* a *Th* jsou naprosto totožné (sledováno pouze do jedenáctého řádu). Pro množství rozpuštěného kalcitu platí totéž, jen rozdíl mezi dvojicí *Th* a *ThK* je zřetelnější (obr. 5-2). Jestli je rozdíl ve vypočtených hodnotách zanedbatelný či důležitý, záleží na konkrétní situaci, a analýza tohoto rozdílu není podstatou této kapitoly. Další rozdíl mezi vypočtenými hodnotami je v koncentracích jednotlivých specií, ale přesahuje méně než jedno procento příslušné koncentrace. Na obrázcích (obr. 5-1, obr. 5-2) je vidět vývoj pH a množství nerozpuštěného kalcitu v závislosti na množství kalcitu do systému přidaného. V tabulkách tab. 5-3 a tab. 5-4 jsou části výstupního souboru programu React, které obsahují všechny zahrnuté specie s nenulovou hodnotou. V těchto tabulkách je možné porovnat rozdíl v koncentracích jednotlivých složek, který je způsoben použitím dvou rozdílných databází.

tab. 5-3 Část výstupu programu React pro kompletní výpočet rovnováhy kalcitu s čistou vodou (databáze *ThKP* a *Th*). Zobrazeny jsou informace o speciích v posledním kroku výpočtu modelu. Bylo zachováno originální označení sloupců z programu React. Formátování a popisky tabulky odpovídají originálním výstupům programů *GWB*.

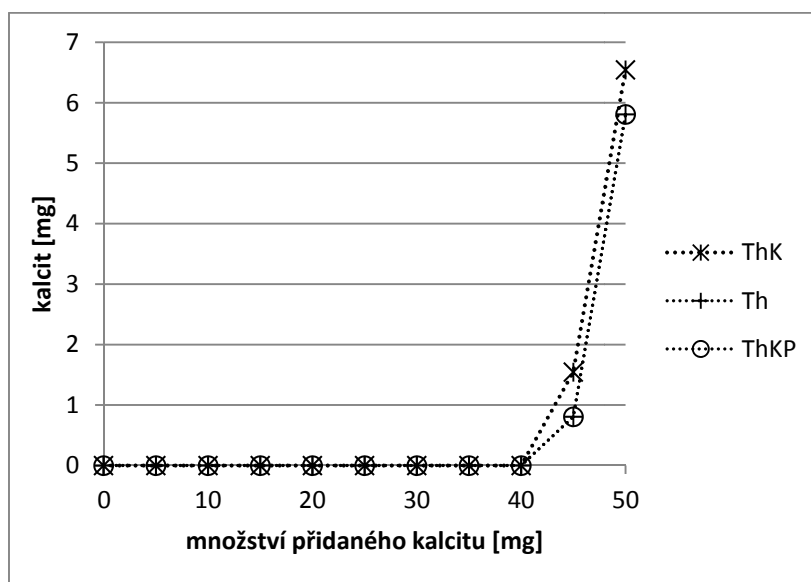
Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
HCO ₃ ⁻	0.0008534	52.07	0.9606	-3.0863
Ca ⁺⁺	0.0004324	17.33	0.8536	-3.4328
CO ₂ (aq)	1.116e-05	0.4910	1.0000	-4.9524
CO ₃ ⁻⁻	7.445e-06	0.4467	0.8513	-5.1981
CaHCO ₃ ⁺	5.250e-06	0.5308	0.9609	-5.2971
CaCO ₃	3.846e-06	0.3849	1.0000	-5.4150
OH ⁻	1.832e-06	0.03116	0.9602	-5.7547
CaOH ⁺	1.343e-08	0.0007667	0.9604	-7.8894
H ⁺	6.088e-09	6.136e-06	0.9625	-8.2321

tab. 5-4 Část výstupu programu React pro kompletní výpočet rovnováhy kalcitu s čistou vodou (databáze *ThK*). Zobrazeny jsou informace o speciích v posledním kroku výpočtu modelu. Zachováno originální označení sloupců z programu React.

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.
HCO ₃ ⁻	0.0008517	51.96	0.9606	-3.0872
Ca ⁺⁺	0.0004342	17.40	0.8536	-3.4311
CO ₂ (aq)	1.116e-05	0.4910	1.0000	-4.9524
CO ₃ ⁻⁻	7.415e-06	0.4449	0.8513	-5.1998
OH ⁻	1.828e-06	0.03110	0.9602	-5.7556
H ⁺	6.100e-09	6.148e-06	0.9625	-8.2312



obr. 5-1 Závislost pH na množství reagujícího kalcitu pro systém v kontaktu s atmosférickým CO₂(g).



obr. 5-2 Závislost množství Ca²⁺ na množství reagujícího kalcitu. Porovnány jsou totožné výpočty s různými databázemi ThK, ThKP a základní databází Th.

Pro porovnání časové náročnosti jednotlivých výpočtů byl vytvořen program *StopGwBatch.exe*. Jeho hlavním úkolem bylo spouštět programy React a X1t dávkově v různých variantách volání a následně měřit dobu jejich výpočtu. Další funkcí je základní statistické zpracování naměřených časů. Pomocí programu *StopGwBatch.exe* byla analyzována průměrná doba výpočtu některých typů modelů. Výpočet rovnováhy byl pro větší přesnost spuštěn tisíckrát, což je vidět ve skriptu 5.1 (ř. 17). Aby byly potlačeny chyby vzniklé nestabilní odezvou počítačového systému, bylo provedeno opakované spuštění skriptu (10x) a stanovena průměrná doba výpočtu, nejkratší doba výpočtu a průměrná odchylka od aritmetického průměru. Celkově

bylo tedy pro každou termodynamickou databázi spuštěno 10^4 výpočtů rovnováhy daného systému.

Krácení databáze mělo výrazný vliv na dobu výpočtu (tab. 5-5). Pro použitý skript je to o více než 3 vteřiny na 1000 výpočtů což odpovídá zrychlení o 28% v případě kratší databáze *ThKP* a o 32% v případě nejkratší databáze *ThK*. Což je výrazné zrychlení obzvláště pro variantu databáze *ThKP*, jejíž výpočet je totožný s výpočtem pomocí databáze nekrácené.

tab. 5-5 Doby trvání výpočtu rovnováhy programem React v cyklu o tisíci krocích. Program tisíckrát provedl výpočet rovnováhy systému voda-kalcit-CO₂.

Použitý typ databáze	Průměrná doba výpočtu [s]	Minimální doba výpočtu [s]	Průměrná odchylka [s]
<i>ThK</i>	7,73	7,49	0,195
<i>Th</i>	11,45	11,13	0,215
<i>ThKP</i>	8,18	7,84	0,285

Obdobný test byl proveden pro kinetický výpočet podle běžné rovnice a pro tentýž kinetický výpočet se zahrnutím hypotézy 2 (skript 5.2). Rozdíl mezi skripty je na řádku 10, kde v případě zahrnutí hypotézy dva přebývá příkaz „rate_law = file re11a.bas“. Oproti rovnovážnému skriptu bylo provedeno několik úprav. Pro lepší porovnání výsledků byla zahrnuta stabilizace fugacity CO₂(g) (ř. 11) a vzhledem ke kinetické podstatě bylo nutné přidat časový údaj o době trvání experimentu (ř. 5). Pro výpočet kinetiky podle hypotézy 2 byl skript upraven přidáním volání souboru re11.bus (ř. 10).

skript 5.2 Část skriptu sloužící pro testování rychlosti výpočtu kinetického rozpouštění programem React s různými typy databází.

```

1 #read thermo.dat
2 read thermo_calcit.dat
3 #read thermo_calcit_plus.dat
4
5 time start = 0 day, end = 60 min
6 swap CO2(g) for HCO3-
7 CO2(g) = -3.5 log fugacity
8 Ca++ = 1e-10 molal
9 balance on H+
10 kinetic .05 g of Calcite rate_law = file re11a.bas rate_con = 5e-12 surface = 1000
11 fix fugacity of CO2(g)
12
13 for {set i 0} {$i < 100} {incr i} { go }
14 quit

```

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 u jednoduché kinetiky přibližně pětinasobně prodloužila a zrychlení výpočtu v případě krácených databází bylo výrazně nižší, než u rovnovážných reakcí. Pro jednoduchou kinetiku jsou data uvedena v tabulce tab. 5-6 pro tisíc kroků cyklu. Na grafech srovnání odchylek výpočtů provedených s použitím

různých termodynamických databází nejsou žádné odchylky patrné. Grafy jsou uvedeny v příloze D.2.

Pro výpočet modelu zahrnujícího kinetiku podle hypotézy 2 došlo k dalšímu výraznému prodloužení výpočetního času přibližně desateronásobně. Pro velkou časovou náročnost byl spouštěn pouze skript se sto opakováními (oproti tisíci z předchozích případů). I tentokrát byl každý skript spuštěn desetkrát pro stanovení míry kolísání výpočetních časů. Pro lepší porovnání byl skript se stejným počtem opakování výpočtu analyzován i pro předchozí případ jednoduché kinetiky (tab. 5-7). V tabulce (tab. 5-8) je uvedeno porovnání dob výpočtu pro kinetiku z hypotézy 2 se sto opakováními. Zrychlení výpočtů vlivem použití zkrácené databáze pro kinetiku hypotézy 2 odpovídá řádově zrychlení výpočtů pro jednoduchou kinetiku.

tab. 5-6 Doby trvání výpočtu kinetického rozpouštění kalcitu programem React v cyklu o tisíci krocích. Program provedl tisíckrát výpočet kinetického rozpouštění kalcitu v systému voda-kalcit-CO₂.

Použitý typ databáze	Průměrná doba výpočtu [s]	Minimální doba výpočtu [s]	Průměrná odchylka [s]
<i>ThK</i>	44,23	42,58	0,60
<i>Th</i>	50,40	49,33	0,60
<i>ThKP</i>	47,23	45,23	0,98

tab. 5-7 Doby trvání výpočtu kinetického rozpouštění kalcitu programem React v cyklu o sto krocích. Program provedl stokrát výpočet kinetického rozpouštění kalcitu v systému voda-kalcit-CO₂.

Použitý typ databáze	Průměrná doba výpočtu [s]	Minimální doba výpočtu [s]	Průměrná odchylka [s]
<i>ThK</i>	5,04	4,91	0,11
<i>Th</i>	5,91	5,66	0,23
<i>ThKP</i>	5,33	5,06	0,22

tab. 5-8 Doby trvání výpočtu kinetického rozpouštění kalcitu programem React v cyklu o sto krocích. Program provedl stokrát výpočet kinetického rozpouštění kalcitu v systému voda-kalcit-CO₂. Výpočet kinetiky byl v tomto případě rozšířen o výpočet vlivu nekongruentního rozpouštění.

Použitý typ databáze	Průměrná doba výpočtu [s]	Minimální doba výpočtu [s]	Průměrná odchylka [s]
<i>ThK</i>	42,76	36,03	4,93
<i>Th</i>	49,65	37,42	5,72
<i>ThKP</i>	42,92	37,01	2,88

Pro všechny testované skupiny skriptů platí, že přesnost výpočtů je srovnatelná. V případě částečné redukce databáze jsou výsledky totožné. Pro všechny testované skupiny (podle složitosti výpočtu) také platí, že čím je databáze více redukována, tím rychleji výpočet proběhne. Jednotlivé varianty výpočtu se ale liší velikostí časové úspory. 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.

5.1.3 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. K volání jednotlivých výpočtů došlo opakovaně z důvodů určení co nejpřesnější průměrné doby výpočtu. Skript udávající parametry výpočtu programu X1t byl spuštěn postupně se třemi variantami termodynamické databáze. Výpočet s kompletní databází *Th* a s databází zkrácenou o nepotřebné specie *ThKP* byl opět totožný. Průměrné časy výpočtu se lišily pouze minimálně (tab. 5-9). Použití databáze *ThK* vedlo k malému zrychlení výpočtu. 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 je rychlejší a srovnatelně přesný. Pro porovnání je uvedena doba výpočtu programu X1t s použitím volání okenní aplikace (tab. 5-9 řádek „Th_okenní aplikace“). Všechny ostatní výpočty proběhly s voláním programu pomocí pipingu.

tab. 5-9 Doby trvání výpočtu programu X1t pro model m1_P1 zkrácený na 100 minut. Výpočet kinetiky byl pro jednotlivé databáze počítán jednak klasickým způsobem (označení bez příznaku) a za druhé přístupem rozšířeným o simulaci vlivu nekongruentního rozpouštění podle hypotézy 2 (označeno příznakem nr).

Použitý typ databáze	Průměrná doba výpočtu [s]	Minimální doba výpočtu [s]	Průměrná odchylka [s]
Th_okenní aplikace	44,49	40,21	2,46
Th	18,79	14,58	3,62
ThKP	19,31	14,47	3,81
ThK	18,16	13,98	2,87
Th + nr	112,61	94,34	8,60
ThKP + nr	112,52	94,44	6,66
ThK + nr	111,32	90,25	6,66

Pro porovnání by zařazeny ještě doby výpočtů dalších modelů tentokrát bez vlivu použité databáze. 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.

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 z tab. 5-10 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 provedeného porovnání vycházejí další podkapitoly, v jejichž rámci bude předvedeno zrychlení výpočtu redukcí časově nejnáročnějších fází výpočtu.

tab. 5-10 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

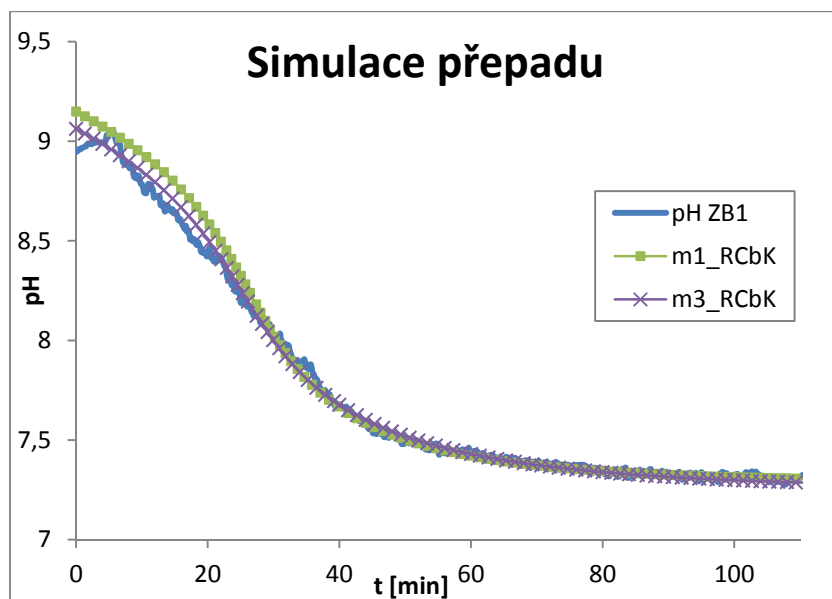
5.2 Zjednodušení modelu pilotního experimentu

Základem pro popisované zjednodušování modelů je dobrá znalost simulovaného systému a kompletní model pilotního experimentu. V dalším textu budou tyto dva předpoklady považovány za splněné.

5.2.1 Zjednodušení simulace přepadu

Z předcházejících analýz dob výpočtu jednotlivých modelů vyplývá, že jejich časově nejnáročnější fází je simulace přepadu. Efektivnější simulací této fáze experimentu 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 (kap 3.3.2), který principiálně odpovídá samotnému přepadu.

Experiment byl simulován pomocí tří typů modelu. Na obr. 5-3 jsou zobrazeny výsledky výpočtu dvou vybraných typů. Přestože se modely lišily principem simulace i simulačním programem, jsou výsledky naprosto srovnatelné. Složitější typ modelu m3_RCbK věrně odpovídal rozvržení celého experimentu a počítal se známými parametry. Model m1_RCbK oproti tomu sestával pouze z jednoho elementu s upravenou rychlostí rozpouštění CO₂(g).



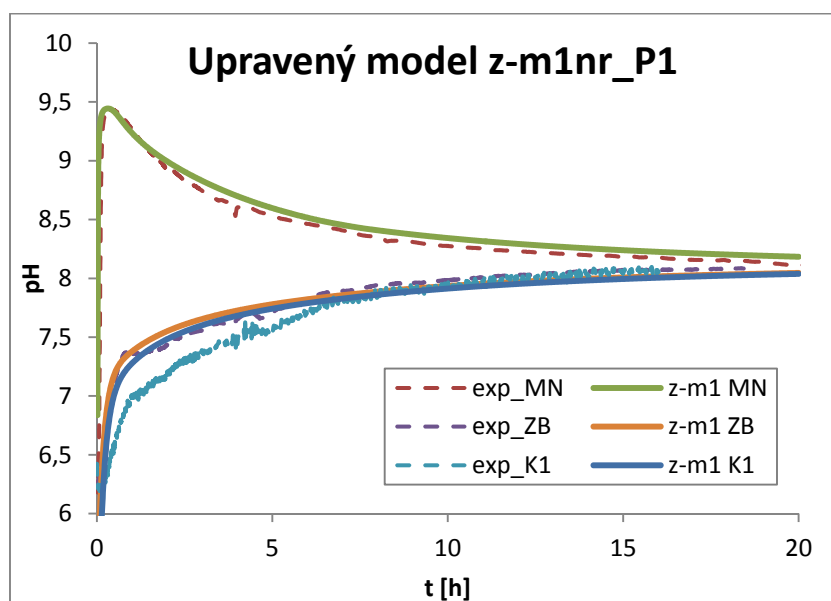
obr. 5-3 Srovnání vývoje pH v závislosti na čase pro experiment exp_RCbK a dvou typů modelu tohoto experimentu. Model m1_RCbK byl založen pouze na výpočtu programu React, kdežto model m3_RCbK byl podrobnější a byl počítán programem X1t.

Pro zjednodušení simulace přepadu byly tedy využity parametry příslušné části modelu m1_RCbK z kapitoly 3.3.2. Celý výpočet situace v zásobním barelu byl nahrazen jednou buňkou, která odpovídala 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 ve zjednodušeném případě v celém barelu. Reakční plocha byla nastavena opět tak, aby odpovídala změřené hodnotě plochy hladiny zásobního barelu. Systém přepadu je tedy v rámci modelu nahrazen zjednodušeným výpočtem. Je však potřeba brát v úvahu, že dosazené parametry jsou uměle stanoveny, a že zjednodušený model bude při dalších úpravách potřeba konfrontovat s modelem úplným.

Výhodou zjednodušení modelu je možnost použití pouze jednoho výpočtu v programu X1t bez kombinace několika navazujících skriptů a jejich řízení externím programem. Celý model se tím zpřehlední a zrychlení výpočtu je přibližně dvojnásobné. Podstatným nedostatkem může být fakt, že pro nalezení odpovídající hodnoty nového kinetického parametru rychlosti rozpouštění $CO_2(g)$ v barelu je potřeba použít úplný model pilotního experimentu. Dalším nedostatkem je vliv numerické difuze na výsledek výpočtu, která může při nevhodných volbách kroku zanést do výpočtu lokální nepřesnosti. Oba tyto nedostatky jsou ale vyváženy mnohdy výrazně kratší dobou výpočtu.

Výsledek výpočtu se zahrnutým zjednodušením je zobrazen na následujícím obrázku (obr. 5-4). Zjednodušený model z-m1nr_P1 byl oproti kapitole 4.2.3 upraven pouze v hodnotě kinetického parametru pro rychlost rozpouštění $CO_2(g)$ v zásobním barelu. Pro porovnání byl doplněn o výpočet kinetiky rozpouštění vápence v koloně podle hypotézy 2. Data získaná ze zjednodušeného modelu vystihují vývoj systému velmi dobře. Jediným nedostatkem je simulace hodnot pH ve vstupní komoře, kde vlivem nahrazení simulace barelu jedním elementem dochází k rychlejšímu transportu rozpuštěných látek z výstupu kolony zpět na vstup

kolony. Celkový vývoj experimentu zůstává zachován, ale vývoj situace ve vstupní komoře odpovídá více situaci v zásobním barelu.



obr. 5-4 Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených podle modelu z-m1nr_P1 s upraveným parametrem $k_{CO_2}^{ZB}$.

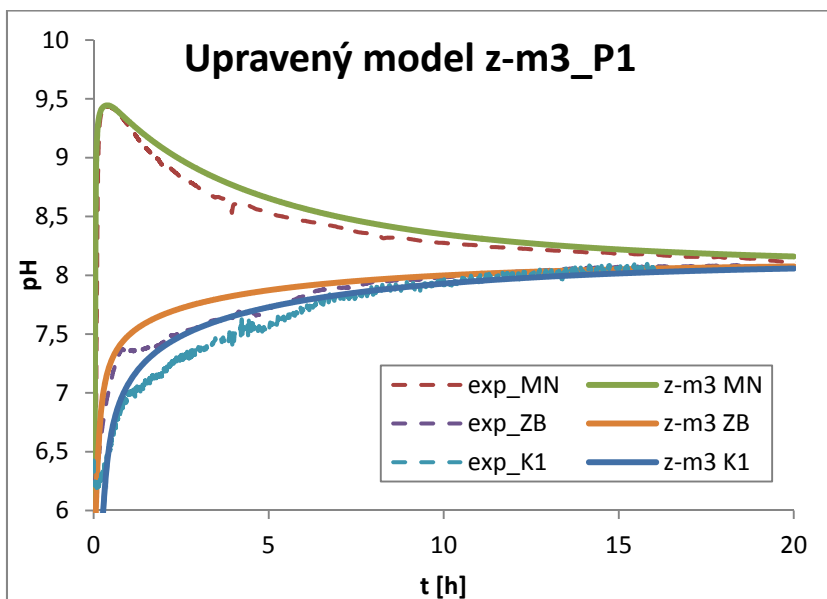
5.2.2 Úprava rychlosti rozpouštění kalcitu

Z měření dob výpočtu jednotlivých variant dále vyplývá, že pokud je k výpočtu využit pouze program X1t a nikoli kombinaci skriptů, je další časově nejnáročnější fází výpočtu zahrnutí hypotézy 2. Výpočet simulace pilotního experimentu je možné zrychlit pomocí promyšleného nezahrnutí této hypotézy. Opět tím ale dojde k omezení intervalu, na kterém je model věrohodný.

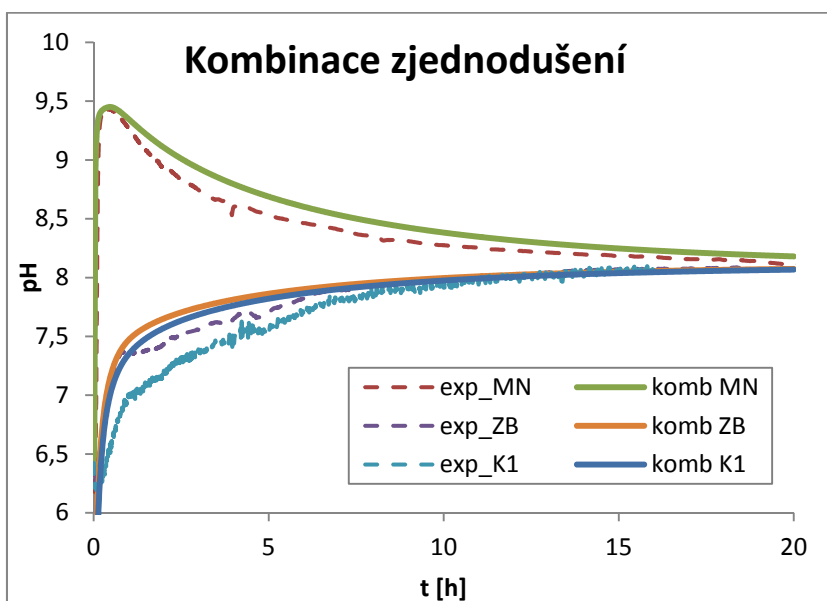
Kolona je v rámci pilotního experimentu naplněna dostatečným množstvím vápence pro to, aby byl systém v koloně neustále v blízkosti rovnováhy nasycení vody vůči kalcitu za nepřístupu $CO_2(g)$. Poměr Q/K , který určuje vývoj výpočtu varianty zahrnutí nekongruentního rozpouštění, bude tedy téměř neustále větší než nula, což podle hypotézy 2 znamená výpočet s pomocí parametru k_{calc}^{R2} (script 4.4, $k_{calc} = 6,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Stačí obecné nastavení nižší ze dvou hodnot kinetických parametrů pro rychlost rozpouštění kalcitu a výsledek výpočtu bude srovnatelný s původním. Rychlost výpočtu se tímto procesem několikanásobně zrychlí.

Obdobně jako v předchozích případech zjednodušování modelu je nutné zahrnout toto zjednodušení do analýzy výsledků výpočtu. Je potřeba testovat, zda není původcem chyby výpočtu a zda nepatřičným způsobem neovlivňuje vlastnosti modelu a jeho vypovídací hodnotu. Na grafu obr. 5-5 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot a výpočtu modelu bez zahrnutí hypotézy 2 ale s využitím přepadu. Výsledek odpovídá výpočtům modelu m3_P1 s upravenou hodnotou parametru k_{calc} . Na obr. 5-6 je pak znázorněna kombinace dvou předchozích zjednodušení. Graf vystihuje situaci, kdy je nekongruentní rozpouštění nahrazeno parametrem

k_{calc}^{R2} a systém přepadu jedním elementem s upravenou hodnotou parametru $k_{CO_2}^{MN}$. Z obou grafů je zřejmé, že využitím zjednodušení dochází k menším nepřesnostem ve výpočtu, zrychlení ale může být podle tab. 5-10 až dvacetinásobné. Zjednodušený model je pak možné využít například k testovacím výpočtům a úplný model používat pouze k výpočtům finálním.



obr. 5-5 Graf závislosti pH na čase v průběhu pilotního experimentu. Čárkované čáry reprezentují naměřené hodnoty, plné čáry reprezentují vývoj hodnot vypočtených podle modelu z-m3_P1 s upraveným parametrem $k_{calc} = 6,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Výpočet trval přibližně 3800 s.



obr. 5-6 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 s upraveným parametrem $k_{calc} = 6,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a $k_{CO_2}^{ZB} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Výpočet trval přibližně 200 s.

5.3 Závěr kapitoly

V rámci kapitoly Zrychlování výpočtu 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 popsany 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 provedenou 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 takové množství horniny, aby bylo možné co nejlépe studovat její 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 jejich 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 projevu 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 projevu 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 blízkém 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 také 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 výsledků. 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 připravitelné 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 odebírány 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.

Dalším možným směrem vývoje, který v sobě může spojovat obě větve, je výraznější zapojení programu PhreeqC. V první fázi by bylo možné testovat například výpočty programu React, Transport a X1t s použitím dalšího druhu softwaru. Větší škála možných nastavení tohoto programu by pak mohla umožnit například hodnotnější studium procesů nekongruentního rozpouštění. Zajímavou otázkou by mohlo být například i porovnávání rychlostí výpočtů provedených různými variantami modelů.

Citovaná literatura

- Al, T. A., Martin, C.J. a Blowes, D.W., 2000. Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3933-3948.
- 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.
- Barilla, J. a kol. 2013. *Excel 2013 – podrobná uživatelská příručka*. Computer press Brno, Albatros media. ISBN 978-80-251-4114-4.
- 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 Dynamics 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.
- Jurjovec, J., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 1511-1523.
- 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.
- Morse, J.W., Arvidson, R.S. a Lüttge, A., 2007. Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chem. Rev.* 107, 342-381.
- Nosek, J., 2009. Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza, disertační práce, FM TUL, Liberec.
- Pačes, T., 2011. Úvod do hydrogeochemie, 1.vyd. Praha - Liberec: Technická univerzita v Liberci, 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. & 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. & 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. & 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 numerical 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. 1983. EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: user's guide and documentation. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-53414, Livermore, CA.

- Wolery, T.J. 1992. EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 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., a Bennett, G.D., 2002. Applied Contaminant Transport Modeling, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 621 pp.

Další literatura:

- Bethke, C.M., 1996. Geochemical Reaction Modeling : Concepts and Applications: Concepts and Applications, URL: <https://books.google.cz/books?id=QfOlj7yfCOUC> Oxford University Press, USA.
- Engesgaard, P., & Kipp, K.L., 1992. A Geochemical Transport Model for Redox-Controlled Movement of Mineral Fronts in Groundwater Flow Systems: A Case of Nitrate Removal by Oxidation of Pyrite. *Water Resources Research*, 28(10), PP. 2829-2843.
- Glynn, P.D. & Plummer, L.N., 2005. Geochemistry and the understanding of ground-water systems. *Hydrogeology Journal*, 13(1), 263–287.
- Hoffmann, J., Kräutle, S. & Knabner, P., 2009. A parallel global-implicit 2-D solver for reactive transport problems in porous media based on a reduction scheme and its application to the MoMaS benchmark problem. *Computational Geosciences*. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s10596-009-9173-7>.

- Horner, C., Holzbecher, E. & Nützmann, G., 2007. A coupled transport and reaction model for long column experiments simulating bank filtration. *Hydrological Processes*, 21(8), 1015-1025.
- Miotliński, K., 2008. Coupled Reactive Transport Modeling of Redox Processes in a Nitrate-Polluted Sandy Aquifer. *Aquatic Geochemistry*, 14(2), 117-131.
- Molins, S. a kol., 2004. A formulation for decoupling components in reactive transport problems. *Water Resources Research*, 40, 13 PP.
- Prommer, H., Barry, D.A. & Zheng, C., 2003. MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. *Ground Water*, 41(2), 247-257.
- Samper, J., Xu, T. & Yang, C., 2008. A sequential partly iterative approach for multicomponent reactive transport with CORE2D. *Computational Geosciences*, 13(3), 301-316.
- Yeh, G., Zhang, F., Sun, J., Li, Y., Li, M., Siegel, M.D., and Fang, Y., 2009. Numerical modeling of coupled fluid flow and thermal and reactive biogeochemical transport in porous and fractured media. *Computational Geosciences*, vol.14, pp.149-170.
- Zheng, C., Weaver, J. & Tonkin, M., 2009. MT3DMS, a modular three-dimensional multispecies transport model-user guide to the hydrocarbon spill source (HSS) package. *Athens, Georgia: US Environmental Protection Agency*.

Soubor vlastních prací

- Šembera, J., Žabka, V., Nešetřil, K., Lacinová, L., Kracíková, B., Rosická, D., Kakosová, E., 2012. Vývoj a zavedení nástrojů aditivně modulujících proces bioremediace půdy a vody, Roční výzkumná zpráva o výsledcích řešení IV. tématického okruhu projektu FR-TI1/456, FM TUL, Liberec.
- Žabka, V., 2009a. Simulace chemických reakcí v kolonovém experimentu, diplomová práce FM TUL.
- Žabka, V., 2009b. Zpráva o programu Transport v2.0, zpráva FM TUL.
- Žabka, V., 2009c. Zpráva o programu Transport v2.1, zpráva FM TUL.
- Žabka, V., Šembera, J., 2010a. Simulation of transport column experiments – tracing tests, článek v recenzovaném sborníku PANM 2010.
- Žabka, V., Šembera, J., 2010b. Transport program and simulation of transport column experiments. Článek ve sborníku konference Hydropredict 2010.
- Žabka, V., Šembera, J., 2010c. Využití programu Transport pro modelování kolonových experimentů – simulace migrace nanoželeza. Sborník abstraktů konference Hydromode 2010.
- Žabka, V., 2010d. Software Transport v2.2.**

Žabka, V., Šembera, J., 2011a. Coupled reactive transport modeling – The programe Transport. Článek ve sborníku konference Coupled Problems 2011 (Greece).

Žabka, V., Bruský, I., Šembera, J., 2011b. Modeling of column experiments – influence of glass micro balls. Příspěvek ve sborníku abstraktů konference Goldschmidt 2011.

Žabka, V., Šembera, J., 2011c. 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., Rosická, D., 2011d. Návrh kolonových experimentů a model a interpretace realizovaných kolonových experimentů s transportem nanočástic a koloidních částic. Zpráva FM TUL.

Žabka, V., Šembera, J., 2012a. Ověření schopnosti simulace kolonových experimentů pomocí programu Transport, roční zpráva o řešení projektu MoKoTran, FM TUL, Liberec.

Žabka, V., Šembera, J., 2012b. Testování funkčnosti modelu kolonového experimentu a optimalizace strategie jeho využití pro vyhodnocování laboratorních zkoušek, roční zpráva o řešení projektu SanMod, FM TUL, Liberec.

Žabka, V., Šembera, J., 2012c. Indirect transport parameter identification using simulation software Transport. Sborník abstraktů konference Inverse Problems: Modeling & Simulation, Antalya, Turkey.

Žabka, V., 2013a. Kolonové experimenty se zeolity a nanoželeznými částicemi, výroční zpráva pro projekt ADIREM. FM TUL, Liberec.

Žabka, V., 2013b. Software Zebra.

Žabka, V., Šembera, J., 2014a. Geochemical model of calcite dissolution in column experiments. Sborník abstraktů konference Modeling 2014. Rožnov pod Radhoštěm.

Žabka, V., Štrajt, M., 2014b. Testování algoritmů, dílčí zpráva pro projekt ZAVOD. FM TUL, Liberec.

Žabka, V., 2014c. Software TransReact.

A Příloha

A.1 Vybrané skripty

V této příloze jsou přiloženy skripty, jejichž části byly uvedeny v práci nebo které mohou posloužit pro lepší pochopení hlavního textu. Všechny ostatní použité skripty jsou na přiloženém CD ve struktuře adresářů odpovídající kapitolám práce.

A.1.1 Základní model pilotního experimentu

Skript m1_P1 sloužil pro testování vlivu zahrnutí kinetických procesů do první varianty rovnovážného modelu pilotního experimentu. Jedná se o model experimentu uzavřeného oběhu, který byl podrobněji popsán v práci (kapitola 3.2), proto je zde uvedeno pouze pár poznámek.

Vzhledem k různým vlastnostem jednotlivých elementů kolony bylo potřeba rovnovážné rozpouštění CO₂ nastavit formou rychlého rozpouštění kinetického (ř. 27). Nastavení úplného kinetického výpočtu je uvedeno v poznámce na řádcích 29–31. Skript sloužil v různých variantách i k dalším modelům pilotního experimentu. Rozdíly mezi skripty byly hlavně ve způsobu zadání geometrie experimentu a podmínek v okrajových elementech. Okrajovými elementy jsou myšleny ty části modelu, které byly v určitém kontaktu s CO₂(g).

Druhá část skriptu sloužící pro vypisování mezivýsledků (ř. 34–50) byla v práci měněna pouze v závislosti na množině dat, které bylo při konkrétních případech vhodné sledovat či ukládat. Poslední část skriptu (ř. 51–61) odpovídající zadání počátečních a okrajových podmínek v každém novém čase výpočtu také nebyla v průběhu práce měněna. Proto je přiložen pouze tento jeden typ skriptu, který v různých variacích odpovídá modelům pilotního experimentu. Jednotlivé skripty odpovídající práci jsou přiloženy na CD v adresářích příslušících jednotlivým kapitolám.

```
1 # skript m1_P1
2 script start
3 set Nelementu 13
4 set TimeStep 60
5
6 time start = 0 day, end = $TimeStep sec
7 delta_x = table {14 10*1.05 4.19 41.9} cm
8 width = 2.3922 cm
9 height = 2.3922 cm
10 Nx = $Nelementu
11 discharge = .0175 cm/s
12 porosity = table {1 10*0.3 2*1}
13 scope = initial
14 H2O = 1 free kg
15 swap CO2(g) for HCO3-
16 CO2(g) = table {-3.3 10*-6 2*-3.3} log fugacity
17 Ca++ = table {1e-10 10*1e-4 2*1e-10} molal
18 balance on H+
19 scope = inlet
20 H2O = 1 free kg
21 swap CO2(g) for HCO3-
22 CO2(g) = -3.3 log fugacity
23 Ca++ = 1e-10 molal
```

```

24  balance on H+
25
26          # rovnovážný model
27  react Calcite table {0 10*70 2*0} volume%
28  kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = 1e-3 surface = table {1e6 10*0 2*1e6}
29
30          # kinetický model
31  # kinetic Calcite table {0 10*70 2*0} volume% rate_con = 1e-9 surface = 1000
32  # kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = 2e-7 surface = table {1e8 10*0 200 20}
33
34  go
35
36  set out_pH [open "out_pH.txt" w]
37  set x 0
38  for {set i 0} {$i < 1200} {incr i} {
39    incr x
40    set out_fuga [open "fuga.txt" w]
41    set out_Ca [open "Ca.txt" w]
42
43    for {set ii 0} {$ii < $Nelementu} {incr ii} {
44      report set_node $ii
45      puts -nonewline $out_Ca "[report concentration original fluid Ca++]\t"
46      puts -nonewline $out_fuga "[report fugacity CO2(g)]\t"
47      if {$ii < [expr {$Nelementu -1}]} {puts -nonewline $out_pH "[report pH]\t"}
48      if {$ii == [expr {$Nelementu -1}]} {puts $out_pH "[report pH]\t"}
49    }
50    close $out_fuga
51    close $out_Ca
52
53  scope = initial
54  swap CO2(g) for HCO3-
55  CO2(g) = fuga.txt fugacity
56  Ca++ = Ca.txt molal
57  balance on H+
58  scope = inlet
59  swap CO2(g) for HCO3-
60  CO2(g) = [report fugacity CO2(g)] fugacity
61  Ca++ = [report concentration original fluid Ca++] molal
62  balance on H+
63  go
64  }
65  close $out_pH
66  quit

```

A.1.2 Tři typy skriptů modelů m_RCbK

Model simuloval rozpouštění v jedné baňce, ve které nedochází k žádnému proudění, ale pouze ke kinetickému rozpouštění CO₂. Model principiálně odpovídá přípravě experimentu. V první části (ř. 2 až 10) je simulována příprava roztoku blízkého nasycení vůči kalcitu za nepřístupu CO₂(g). Na řádce 11 je pak znázorněna filtrace roztoku od nerozpuštěných zbytků vápence a na řádce 12 částečné rozpuštění CO₂(g) vlivem kontaktu s atmosférou při přípravě experimentu. V poslední části skriptu (ř. 18 až 20) je zjednodušené simulován průběh samotného experimentu.

```

1  # m1_RCbK.rea
2  script start
3  H2O = 1 kg
4  balance on H+
5  Ca++ = 1e-30 mmol

```

```

6  swap CO2(g) for HCO3-
7  CO2(g)   = -6 log fugacity
8  react 10 g of Calcite
9
10 go
11 pickup fluid
12 slide CO2(g) to -5 log fugacity
13
14 go
15 pickup fluid
16 H+ ?
17 balance on H+
18 time start = 0 s, end = 8000 s
19 kinetic CO2(g) f_ext = -3.12 log fugacity rate_con = 4e-6 surface = 5
20 go

```

Model m2_RCbK počítá pomocí programu X1t s prouděním roztoku ve směru gravitace a s kontaktem s CO₂ pouze ve vrchním elementu barelu. Na ř. 4–8 je počáteční složení roztoku vzniklé přípravou experimentu, které odpovídá první fázi modelu m1_RCbK. V další části modelu pak dochází k uzavřenému oběhu ve smyslu skutečného experimentu. Model ještě plně neodpovídá skutečné geometrii experimentu, neboť rozpouštění CO₂(g) zrychlené vlivem bubláku není počítáno v samostatném elementu, ale v prvním elementu kolony. Zde tím pádem dochází ke kombinaci vlivu rozpouštění CO₂(g) ze vzduchu s vlivem rozpouštění CO₂(g) vlivem bubláku.

```

1  # script m2_RCbK.x1t
2  script start
3  set Nelementu 20
4  set TimeStep 1
5  printout = on
6  plot off
7
8  time start = 0 day, end = $TimeStep min
9  length = 22 cm
10 width = 3.19 cm
11 height = 3.19 cm
12 Nx = $Nelementu
13 discharge = .0393 cm/s
14 porosity = 1
15 H2O      = 1 kg
16 swap CO2(g) for HCO3-
17 CO2(g)   = -5.1 log fugacity
18 Ca++     = .000108154 molal
19 balance on H+
20 scope = inlet
21 H2O      = 1 kg
22 swap CO2(g) for HCO3-
23 CO2(g)   = -5.1 log fugacity
24 Ca++     = .000108154 molal
25 balance on H+
26 kinetic CO2(g) f_ext = -3.12 log fugacity rate_con = 7e-5 surface = table {430 19*0}
27
28 go
29 set out_CaCelk [open "out_CaCelk.txt" w]
30 set out_pH [open "out_pH.txt" w]
31

```

```

32 for {set i 0} {$i < 200} {incr i} {
33   set out_fuga [open "fuga.txt" w]
34   set out_Ca [open "Ca.txt" w]
35   set Cas [expr {$TimeStep*[expr {$i+1}]]]
36   puts -nonewline $out_CaCelk "$Cas\t"
37   puts -nonewline $out_pH "$Cas\t"
38
39   for {set ii 0} {$ii < $Nelementu} {incr ii} {
40     report set_node $ii
41     puts -nonewline $out_Ca "[report concentration original fluid Ca++]\t"
42     puts -nonewline $out_fuga "[report fugacity CO2(g)]\t"
43
44     if {$ii < [expr {$Nelementu - 1}]} {
45       puts -nonewline $out_CaCelk "[report concentration original fluid Ca++]\t"
46       puts -nonewline $out_pH "[report pH]\t"
47     }
48     if {$ii == [expr {$Nelementu - 1}]} {
49       puts $out_CaCelk "[report concentration original fluid Ca++]"
50       puts $out_pH "[report pH]\t"
51     }
52   }
53   close $out_fuga
54   close $out_Ca
55
56   scope = initial
57   swap CO2(g) for HCO3-
58   CO2(g) = fuga.txt fugacity
59   Ca++ = Ca.txt molal
60   balance on H+
61
62   scope = inlet
63   swap CO2(g) for HCO3-
64   CO2(g) = [report fugacity CO2(g)] fugacity
65   Ca++ = [report concentration original fluid Ca++] molal
66   balance on H+
67   go
68 }
69 close $out_CaCelk
70 close $out_pH
71 quit

```

Skript m3_RCbK je nejvěrnějším modelem experimentu. Element 1 představuje soustavu bubláku a přírodní hadičky, ve které dochází vlivem probublávání k nejintenzivnějšímu rozpouštění CO₂(g). Elementy 2 a 3 tvoří měřicí baňku, která je umístěna mezi kolonou a hadičkami, a ve které dochází k měření pH a vodivosti. Element 2 je v kontaktu s CO₂(g) a v elementu 3 dochází k měření hodnoty pH (obr. 3-15). Třetí částí modelu je zásobní barel složený z více elementů, ze kterých pouze první element je v kontaktu s CO₂(g). Pro elementy 2 a 4 byla nastavena přibližná hodnota k_{CO_2} z experimentu popsaného v kapitole 3.3.1.

```

1 # m3_RCbK.x1t
2 set Nelementu 6
3 set TimeStep 0.1
4
5 time start = 0 day, end = $TimeStep min
6 delta_x = table {0.1 5 4*5} cm
7 width = 3.19 cm
8 height = 3.19 cm

```

```

9  Nx = $Nelementu
10 discharge = .036 cm/s
11 diffusion_coef = table {1e-10 1e-6 4*1e-6} cm2/s
12 porosity = 1
13  H2O      = .23 kg
14  swap CO2(g) for HCO3-
15  CO2(g)   = table {2*-4.5 4*-5.162} log fugacity
16  Ca++     = .000108154 molal
17  balance on H+
18 scope = inlet
19  H2O      = .23 kg
20  swap CO2(g) for HCO3-
21  CO2(g)   = -4.5 log fugacity
22  Ca++     = .000108154 molal
23  balance on H+
24 kinetic CO2(g) f_ext = -3.12 log fugacity rate_con = table {5e-4 5e-8 5e-8 0 0 0 } surface =
table {100 60 100 0 0 0 }
25
26 go
27 set out_CaCelk [open "out_CaCelk.txt" w]
28 set out_pH [open "out_pH.txt" w]
29
30 for {set i 0} {$i < 1000} {incr i} {
31 set out_fuga [open "fuga.txt" w]
32 set out_Ca [open "Ca.txt" w]
33 set Cas [expr {$TimeStep*[expr {$i+1}]]]
34 # puts -nonewline $out_CaCelk "$Cas\t"
35 # puts -nonewline $out_pH "$Cas\t"
36
37 for {set ii 0} {$ii < $Nelementu} {incr ii} {
38 report set_node $ii
39 puts -nonewline $out_Ca "[report concentration original fluid Ca++]\t"
40 puts -nonewline $out_fuga "[report fugacity CO2(g)]\t"
41 if {$ii < [expr {$Nelementu -1}]} {
42 puts -nonewline $out_CaCelk "[report concentration original fluid Ca++]\t"
43 puts -nonewline $out_pH "[report pH]\t"
44 }
45 if {$ii == [expr {$Nelementu -1}]} {
46 puts $out_CaCelk "[report concentration original fluid Ca++]"
47 puts $out_pH "[report pH]\t"
48 }
49 }
50 close $out_fuga
51 close $out_Ca
52
53 scope = initial
54  H2O      = .23 kg
55  swap CO2(g) for HCO3-
56  CO2(g)   = fuga.txt fugacity
57  Ca++     = Ca.txt molal
58  balance on H+
59 scope = inlet
60  H2O      = .23 kg
61  swap CO2(g) for HCO3-
62  CO2(g)   = [report fugacity CO2(g)] fugacity
63  Ca++     = [report concentration original fluid Ca++] molal
64  balance on H+
65 go
66 }

```

```
67 close $out_CaCelk
68 close $out_pH
69 quit
```

A.1.3 Skripty pro simulaci mikrokolon

Nejprve je představen skript sloužící pro samostatné modelování mikrokolon bez použití programu KolonaPlus. Na řádku 4 jsou uvedeny doby zdržení roztoku, tak jak byly stanoveny přímo z experimentu. Následuje nastavení rozměrů kolony, počátečních a okrajových podmínek (ř. 6–24) a nastavení parametrů pro výpočet kinetických dějů (ř. 25 a 26). Za řádků 29 až 37 je uveden cyklus výpočtu pro jednotlivé doby zdržení roztoku v měřicí nádobě. Rychlost průtoku roztoku kolonou je přepočtena na řádku 31. Nevýhodou tohoto modelu je nepřesná simulace měřicí nádoby, která je v případě modelu průtočná, což neodpovídá experimentům, kdy byla postupně naplňována. Proto byl vytvořen rozšířený model experimentů uvedený dále.

```
1 # skript m1_mikro-f2
2 script start
3 set nElementu 11
4 set cas {80 90 110 130 190 470}
5
6 Nx = $nElementu
7 time start = 0 day, end = 300 s
8 delta_x = table {10*.04 10} cm
9 width = .7 cm
10 height = .7 cm
11 discharge = .05 cm/s
12 porosity = table {10*.3 1}
13 scope = initial
14 H2O = 1 free kg
15 swap CO2(g) for HCO3-
16 CO2(g) = -6 log fugacity
17 Ca++ = 1e-20 molal
18 balance on H+
19 scope = inlet
20 H2O = 1 free kg
21 swap CO2(g) for HCO3-
22 CO2(g) = -3.3 log fugacity
23 Ca++ = 1e-20 molal
24 balance on H+
25 kinetic Calcite table {10*70 0} volume% rate_con = 5e-12 surface = 1000
26 kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = table {10*0 1e-8} surface = table {10*0
1000}
27
28 set out_pH [open ".out_pH.txt" w]
29 foreach a [lrange $cas 0 end] {
30 time start = 0 day, end = $a s
31 discharge = [expr {10.0/$a}] cm/s
32
33 go
34
35 report set_node [expr {$nElementu-1}]
36 puts $out_pH "[report pH]\t"
37 }
38 close $out_pH
39 quit
```

Skript kolona.x1t odpovídá typově ostatním skriptům kolon bez uzavřeného oběhu, proto bude popsán pouze v částech, které jsou odlišné. Řádky 4–12 slouží pro jednodušší práci se skriptem. Jednotlivá klíčová slova a hodnoty parametrů jsou načítány na jednom místě a v jednotné formě, správné nastavení je tedy lépe kontrolovatelné a může být s pomocí programu KolonaPlus automatizované.

```

1  # skript kolona.x1t
2  script start
3
4  set Nelementu 10
5  set delka 0.8
6  set EndTime 5
7  set fugacita -3.3
8  set kinKalc 13e-12
9  set difKoeff 1e-6
10 set prutok 0.0408
11 set porozita 0.3
12 set prumer 0.7
13
14 time start = 0 day, end = $EndTime sec
15 Nx = $Nelementu
16 length = $delka cm
17 width = $prumer cm
18 height = $prumer cm
19 discharge = $prutok cm/s
20 diffusion_coef $difKoeff cm2/s
21 porosity = $porozita
22 scope = initial
23 swap CO2(g) for HCO3-
24 Ca++ = Ca.txt molal
25 CO2(g) = fuga.txt fugacity
26 balance on H+
27 scope = inlet
28 H2O = 1 free kg
29 swap CO2(g) for HCO3-
30 CO2(g) = $fugacita log fugacity
31 Ca++ = 1e-20 molal
32 balance on H+
33 #kinetic Calcite 70 volume% rate_law = file "re1.bas" rate_con = $kinKalc surface = 1000
34 kinetic Calcite 70 volume% rate_con = $kinKalc surface = 1000
35 go
36
37 set out_CaCelk [open "out_Ca.txt" a]
38 set out_CalcCelk [open "out_Calcite.txt" a]
39 set out_pH [open "out_pH.txt" a]
40
41 set out_fuga [open "fuga.txt" w]
42 set out_Ca [open "Ca.txt" w]
43 set out_HC [open "HC.txt" w]
44 set out_Calc [open "Calc.txt" w]
45 set out_barel_In [open "barel_In.txt" w]
46
47 for {set ii 0} {$ii < $Nelementu} {incr ii} {
48   report set_node $ii
49   puts -nonewline $out_fuga "[report fugacity CO2(g)]\t"
50   puts -nonewline $out_Ca "[report concentration original fluid Ca++]\t"
51   puts -nonewline $out_HC "[report concentration original fluid HCO3-]\t"

```

```

52 puts -nonewline $out_Calc "[report mass_remaining Calcite]\t"
53
54 if {$ii < [expr {$Nelementu -1}]} {
55     puts -nonewline $out_CaCelk "[report concentration original fluid Ca++]\t"
56     puts -nonewline $out_CalcCelk "[report mass_remaining Calcite]\t"
57     puts -nonewline $out_pH "[report pH]\t"
58 }
59 if {$ii == [expr {$Nelementu -1}]} {
60     puts -nonewline $out_CaCelk "[report concentration original fluid Ca++]\t"
61     puts -nonewline $out_barel_In "[report concentration original fluid Ca++]\t"
62     puts -nonewline $out_barel_In "[report concentration original fluid HCO3-]\t"
63     puts $out_CalcCelk "[report mass_remaining Calcite]"
64     puts $out_pH "[report pH]\t"
65     puts $out_barel_In "[expr {$EndTime*[report discharge]*$prumer*$prumer}]\r\n"
66 }
67 }
68 close $out_fuga
69 close $out_Ca
70 close $out_HC
71 close $out_Calc
72 close $out_barel_In
73 close $out_CaCelk
74 close $out_CalcCelk
75 close $out_pH
76 Quit

```

Druhý skript použitý pro modelování mikrokolon nese název *barel.rea* a slouží k simulaci měřicí nádoby. V první části (ř. 6–9) jsou informace o vlastnostech barelu. Řádek 5 značí objem barelu. Druhá část na řádcích 11–40 slouží k načtení parametrů z předchozího výpočtu a z výpočtu skriptu kolona.x1t. A od řádku 41 do 54 program opět ukládá data z průběhu výpočtu pro pozdější zpracování.

V druhé části skriptu je provedeno několik důležitých výpočtů. Barel je primárně nastaven podle experimentů tak, že je po naplnění vyléván. Pro testovací účely je ale zachována možnost udržovat barel o stálém objemu (řádek 23 a 24). O zvoleném způsobu výpočtu rozhoduje uživatel volbou v základním menu programu KolonaPlus. Na řádcích 26–29 je provedeno mechanické míchání přitékajícího roztoku a roztoku, který byl v barelu v předchozím kroku. K míchání dochází v poměru daném objemy obou roztoků. Teprve po tomto míchání dochází k výpočtu rovnováhy pomocí programu React.

Výpočet rovnováhy je doplněn výpočtem kinetického rozpouštění CO_2 z okolní atmosféry. Také tuto operaci je možné provést ve dvou variantách, které se liší parametrem reakční plochy rozpouštění CO_2 . Při reálném experimentu se sice mění objem měřicí nádoby, ale ta má takový tvar, že hladina má téměř po celou dobu výpočtu stejný povrch. Aby měl model stejné vlastnosti, upravujeme v každém kroku měrný povrch kapaliny. Tento výpočet je na řádce 37. Pro testovací účely je možné spustit i výpočet o proměnném povrchu pro rozpouštění (řádek 38).

```

1 # skript barrel.rea
2 script start
3 plot = off
4 delxi = 1 linear
5
6 set EndTime 5
7 set vyliti 5

```



```

8  set fugacita -3.3
9  set kinCO2 5e-7
10
11 set in_id [open "barel_In.txt" r]
12 gets $in_id barel_Ca
13 close $in_id
14 set in_id [open "barel.txt" r]
15 gets $in_id barel_i
16 close $in_id
17
18 set cCa [lindex $barel_Ca 0]
19 set cHC [lindex $barel_Ca 1]
20 set dV [lindex $barel_Ca 2]
21 set cCaB [lindex $barel_i 1]
22 set cHCB [lindex $barel_i 0]
23 #set V [lindex $barel_i 2]nebo set V $vyliti
24 set V [lindex $barel_i 2]
25
26 set cCa [expr {$cCa*$dV}]; set cCaB [expr {$cCaB*$V}]; set cCa [expr {$cCa+$cCaB}]; set
ddV [expr {$V+$dV}]
27 set cCa [expr {$cCa/$ddV}]
28 set cHC [expr {$cHC*$dV}]; set cHCB [expr {$cHCB*$V}]; set cHC [expr {$cHC+$cHCB}];
29 set cHC [expr {$cHC/$ddV}]
30
31 time start = 0 day, end = $EndTime sec
32 H2O = [expr {$ddV*1e-3}] kg
33 Ca++ = $cCa molal
34 HCO3- = $cHC molal
35 balance on H+
36
37 kinetic CO2(g) f_ext = $fugacita log fugacity rate_con = $kinCO2 surface = [expr
{3000/$ddV}]
38 #kinetic CO2(g) f_ext = $fugacita log fugacity rate_con = $kinCO2 surface = 1000
39
40 go
41 set out_pH [open "out_barel_pH.txt" a]
42 set out_barel [open "barel.txt" w]
43 set out_CaCelk [open "out_Ca.txt" a]
44
45 puts -nonewline $out_barel "[report concentration original fluid HCO3-]\t"
46 puts -nonewline $out_barel "[report concentration original fluid Ca++]\t"
47 if {$ddV < $vyliti} {puts $out_barel "$ddV"} else {puts $out_barel "1e-50"}
48
49 puts $out_CaCelk "[report concentration original fluid Ca++]"
50 puts $out_pH "[report pH]\t"
51 close $out_barel
52 close $out_CaCelk
53 close $out_pH
54 Quit

```

A.1.4 Skripty pro testování rychlostí výpočtu

Řídící program spustí skript 01b.rea, který sloužil pro testování doby výpočtu rovnovážného rozpouštění kalcitu. Ve skriptu je na druhém řádku nastavení zapnutí textového výstupu programu React. Na třetím je načtena příslušná termodynamická databáze. Řádky 4–7 určují počáteční složení roztoku, řádek 8 určuje množství přidávaného kalcitu a řádek 9 znamená pevné nastavení fugacity prostředí. Klíčovým slovem na řádku 10 je příkaz *go*, který spustí výpočet

programu pro definovaný geochemický systém. V tomto konkrétním případě byl výpočet proveden tisíckrát, z důvodů přesnějšího testování doby výpočtu.

```
1 # skript 01b.rea
2 printout = on
3 read thermo.dat
4 swap CO2(g) for HCO3-
5 CO2(g) = -3.5 log fugacity
6 Ca++ = 1e-10 molal
7 balance on H+
8 react .05 g of Calcite
9 fix fugacity of CO2(g)
10 for {set i 0} {$i < 1000} {incr i} { go }
11 quit
```

Druhý skript Stop.x1t sloužil pro testování doby výpočtu kinetického rozpouštění kalcitu při uzavřeném oběhu pro různé typy termodynamických databází. Názvy databází jsou uvedeny na řádcích 8–10. Na řádcích 31–33 jsou uvedeny různé varianty testované kinetiky. Samotný cyklus začíná na řádce 37.

```
1 # script Stop.x1t
2 script start
3 set Nelementu 24
4 set TimeStep 60
5 printout = on
6 plot off
7
8 read thermo.dat
9 #read thermo_calcit.dat
10 #read thermo_calcit_plus.dat
11
12 time start = 0 day, end = $TimeStep sec
13 delta_x = table {0.1 7*2 10*1.05 2*2.1 4*10.5} cm
14 width = 2.3922 cm
15 height = 2.3922 cm
16 Nx = $Nelementu
17 discharge = .0175 cm/s
18 porosity = table {1 7*1 10*0.3 2*1 4*1}
19 scope = initial
20 H2O = 1 free kg
21 swap CO2(g) for HCO3-
22 CO2(g) = table {-3.3 7*-3.3 10*-6 2*-3.3 4*-3.3} log fugacity
23 Ca++ = table {1e-10 7*1e-10 10*6e-5 2*1e-10 4*1e-10} molal
24 balance on H+
25 scope = inlet
26 H2O = 1 free kg
27 swap CO2(g) for HCO3-
28 CO2(g) = -3.3 log fugacity
29 Ca++ = 1e-10 molal
30 balance on H+
31 kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = table {3.75e-4 7*0 10*0 5e-8 0 2e-6 3*0}
   surface = table {200 7*0 10*0 250 0 200 3*0}
32 #kinetic Calcite table {0 7*0 10*70 2*0 4*0} volume% rate_law = file re11.bas rate_con =
   6e-12 surface = 1000
33 kinetic Calcite table {0 7*0 10*70 2*0 4*0} volume% rate_con = 5e-14 surface = 1000
34
35 go
```

```

36 set out_pH [open "out_pH.txt" w]
37 for {set i 0} {$i < 1500} {incr i} {
38 set out_fuga [open "fuga.txt" w]
39 set out_Ca [open "Ca.txt" w]
40
41 for {set ii 0} {$ii < $Nelementu} {incr ii} {
42 report set_node $ii
43 puts -nonewline $out_Ca "[report concentration original fluid Ca++]\t"
44 puts -nonewline $out_fuga "[report fugacity CO2(g)]\t"
45
46 if {$ii < [expr {$Nelementu -1}]} {
47 puts -nonewline $out_pH "[report pH]\t"
48 }
49 if {$ii == [expr {$Nelementu -1}]} {
50 puts $out_pH "[report pH]\t"
51 }
52 }
53 close $out_fuga
54 close $out_Ca
55 scope = initial
56 swap CO2(g) for HCO3-
57 CO2(g) = fuga.txt fugacity
58 Ca++ = Ca.txt molal
59 balance on H+
60
61 scope = inlet
62 swap CO2(g) for HCO3-
63 CO2(g) = [report fugacity CO2(g)] fugacity
64 Ca++ = [report concentration original fluid Ca++] molal
65 balance on H+
66 go
67 }
68 close $out_pH
69 quit

```

A.1.5 Finální zjednodušený skript kinetického modelu experimentu uzavřeného oběhu

Poslední verze skriptu, ve kterém byla kombinována dvě zjednodušení modelu pomocí nahrazení nekongruentního rozpouštění vápence změněným kinetickým parametrem, a nahrazení modelování přepadu pomocí upraveného kinetického parametru v prvním elementu zásobního barelu.

```

1 # z-m1_P1
2 script start
3 set Nelementu 20
4 set TimeStep 60
5 printout = on
6 plot off
7
8 time start = 0 day, end = $TimeStep sec
9 delta_x = table {0.1 7*2 10*1.05 4.2 42} cm
10 width = 2.3922 cm
11 height = 2.3922 cm
12 Nx = $Nelementu
13 discharge = .0175 cm/s
14 porosity = table {1 7*1 10*0.3 1 1}
15 scope = initial

```

```

16  H2O      = 1 free kg
17  swap CO2(g) for HCO3-
18  CO2(g)   = table {-3.3 7*-3.3 10*-6 -3.3 -3.3} log fugacity
19  Ca++     = table {1e-10 7*1e-10 10*1e-5 1e-10 1e-10} molal
20  balance on H+
21  scope = inlet
22  H2O      = 1 free kg
23  swap CO2(g) for HCO3-
24  CO2(g)   = -3.3 log fugacity
25  Ca++     = 1e-10 molal
26  balance on H+
27  kinetic Calcite table {0 7*0 10*70 0 0} volume% rate_con = 6e-14 surface = 1000
28  kinetic CO2(g) f_ext = -3.3 log fugacity rate_con = table {3.75e-4 7*0 10*0 5e-8 4e-6} surface
   = table {100 7*0 10*0 200 20}
29  #kinetic Calcite table {0 7*0 10*70 0 0} volume% rate_law = file re11.bas rate_con = 3e-12
   surface = 1000
30
31  go
32  set out_pH [open "out_pH2_4komb.txt" w]
33  set out_pH1 [open ".out_pH.txt" w]
34  set x 0
35  for {set i 0} {$i < 1200} {incr i} {
36    incr x
37    set out_fuga [open "fuga.txt" w]
38    set out_Ca [open "Ca.txt" w]
39
40    for {set ii 0} {$ii < $Nelementu} {incr ii} {
41      report set_node $ii
42      puts -nonewline $out_Ca "[report concentration original fluid Ca++]\t"
43      puts -nonewline $out_fuga "[report fugacity CO2(g)]\t"
44      if {$ii < [expr {$Nelementu -1}]} {
45        puts -nonewline $out_pH "[report pH]\t"
46      }
47      if {$ii == [expr {$Nelementu -1}]} {
48        set Cas [expr {$TimeStep*[expr {$i+1}]}]
49        puts $out_pH "[report pH]\t"
50      }
51    }
52    close $out_fuga
53    close $out_Ca
54
55  scope = initial
56  swap CO2(g) for HCO3-
57  CO2(g)   = fuga.txt fugacity
58  Ca++     = Ca.txt molal
59  balance on H+
60  scope = inlet
61  swap CO2(g) for HCO3-
62  CO2(g)   = [report fugacity CO2(g)] fugacity
63  Ca++     = [report concentration original fluid Ca++] molal
64  balance on H+
65  go
66  if {$x == 50} {
67    report set_node 12
68    puts -nonewline $out_pH1 "$Cas\t"
69    puts $out_pH1 "[report pH]\t"
70    set x 0
71  }
72  }

```

```
73 close $out_pH
74 close $out_pH1
75 quit
```

A.2 Další kódy

V této sekci jsou umístěny další kódy, na které je odkazováno v práci a které mohou být vodítkem pro lepší porozumění nebo pro vlastní testování provedených výpočtů.

A.2.1 gnuplot

Příklad skriptu sloužícího pro vykreslení 3D grafu z dat uložených v souboru `f2_porovnani.dat`.

```
1 set pm3d at b
2 set dgrid3d 50,50 qnorm 4
3 set ticslevel 0.3
4 set autoscale xy
5 set logscale xyz
6 set palette defined (0 "red", 0.2 "white", 2 "blue")
7 set contour base
8 set xtics format "1e%T"
9 set xlabel 'x'
10 set ylabel 'y'
11 set zlabel 'z'
12 set ytics format "1e%T"
13 splot "data/f2_porovnani.dat" u 1:2:3 with lines
```

A.2.2 Dávkový soubor

Dávkový soubor sloužící k cyklickému spouštění skriptů `kalcit1D-barel_VSE.X1t` a `barel.rea`.

```
1 start /min /wait kalcit1D-barel_Start.x1t
2 start /min /wait barel.rea
3
4 SET /a i=0
5 :loop
6 IF %i%==100 GOTO END
7 start /min /wait kalcit1D-barel_VSE.x1t
8 start /min /wait barel.rea
9 SET /a i=%i%+1
10 GOTO LOOP
```

A.2.3 Piping

Pro ilustraci je přiložena část kódu používaná pro vytvoření roury (pipy) sloužící pro komunikaci mezi libovolným řídicím programem a programem z balíku GWB. Hlavní program volá program `gwb.exe` (řádek 4), kterému posílá důležité informace o typu skriptu a jeho umístění. Na řádku 15 je například řečeno, že skript je určen programu React a na řádku 18 je uveden název příslušného skriptu v kombinaci s klíčovým slovem `read`.

```
1 Process pipeClient = new Process();
2   NamedPipeServerStream pipeServer = new
NamedPipeServerStream("GWB1", PipeDirection.Out);
3   StreamWriter PipeSw;
4   pipeClient.StartInfo.FileName = cestaGWB + "gwb.exe";
5   using (pipeServer)
6   {
7       pipeClient.StartInfo.UseShellExecute = false;
8       pipeClient.StartInfo.RedirectStandardInput = true;
9       pipeClient.StartInfo.CreateNoWindow = true;
10      pipeClient.Start();
11  }
12  PipeSw = pipeClient.StandardInput;
13  PipeSw.AutoFlush = true;
14  PipeSw.Encoding.GetDecoder();
15  PipeSw.WriteLine("react");
16  PipeSw.WriteLine("chdir \"" +
Environment.CurrentDirectory.ToString() + "\\GWB" + "\"");
17  PipeSw.WriteLine("script start");
18  PipeSw.WriteLine("read 01b.rea");
19  PipeSw.Close();
20  pipeClient.WaitForExit();
```

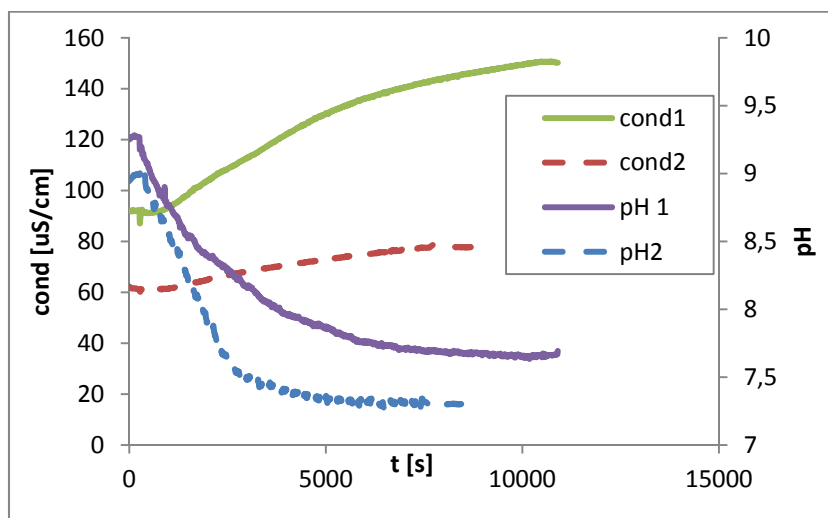
B Příloha

B.1 Popis experimentu RCbK

Nejprve byl připraven vodný roztok ve stavu blízkém nasycení vůči vápenci. K rozpouštění vápence docházelo bez kontaktu s atmosférou. Následně byl roztokem naplněn odměrný válec. Objem roztoku byl 230 ml. Bublákem byl ze spodní části barelu vháněn roztok přes sérii hadiček do vrchní části odměrného válce. Tím byly simulovány podmínky kolonového experimentu. Jediným rozdílem bylo, že v systému nebyla zapojena kolona a že k výměně roztoků docházelo rychleji, než kdyby kolona připojena byla. V odměrném válci byla měřena vodivost a pH.

Dva experimenty uvedené na grafu (Obrázek 1) se liší přípravou roztoku. V roztoku s pořadovým číslem 1 bylo patrné zakalení, což znamená, že v něm bylo přítomno menší množství nerozpuštěného vápence. Roztok č. 2 byl před nalitím do odměrného válce přefiltrován přes kolonu s malým množstvím vápence. V druhém případě byl tedy roztok bez nerozpuštěného vápence, na druhé straně byl delší dobu vystavován kontaktu s atmosférou. Pravděpodobně z toho důvodu kleslo pH z hodnoty na hodnotu 9.

Dále byl proveden obdobný experiment nazvaný exp_RCbK3. Roztok byl tentokrát odebírán do 100ml nádob, u kterých bylo v průběhu odebírání měřeno pH a které byly následně neprodyšně uzavřeny. Měřicí nádoba byla na počátku experimentu napuštěna pomocí bubláku, odměrný válec byl doplněn připraveným roztokem a pak pokračoval experiment obdobně jako v případě exp_RCbK1. Porovnání experimentů exp_RCbK1 a exp_RCbK3 je uvedeno v práci na obr. 3-14. Průběh je velmi podobný, i když oba experimenty byly mírně odlišné. Podobnost je důležitá hlavně z hlediska nastavení parametrů kinetiky pro hlavní model experimentu.

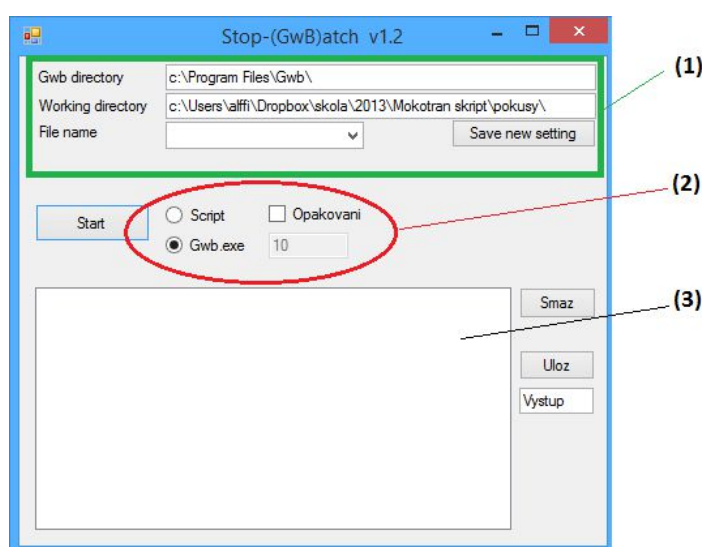


Obrázek 1 Závislost vodivosti a pH na době experimentu exp_RCbK1.

C Příloha

C.1 Program StopGwBatch

Program slouží pro dávkové spuštění jednotlivých programů z balíku GWB a pro jednoduché statistické zpracování dob výpočtu spuštěných programů. V rozbalovací liště v části (1) Obrázek 2 se zobrazí všechny skripty vhodné pro software GWB, které jsou ve vyšších složkách, než je zadaná cesta. V části (2) je možné zadat způsob výpočtu zvoleného skriptu. Možností je buď spuštění skriptu pomocí okenní aplikace nebo bez okna s pomocí pipingu. Zvolením zatrhávacího pole *Opakovani* je otevřena možnost zadání počtu opakování výpočtu zvoleného skriptu. Z provedený časů pak program automaticky vypočítá průměrný čas jednoho výpočtu skriptu, průměrnou odchylku od průměru a minimální dobu výpočtu jednoho skriptu. V pravé části vedle okna výpisu je pak uvedena možnost výstup uložit, nebo zobrazovací okno vymazat.



Obrázek 2 Obrázek zobrazuje okno programu StopGwBatch. (1) – načítání souborů a ukládání nastavení, (2) – volba způsobu výpočtu, (3) – okno zobrazující výsledky výpočtu.

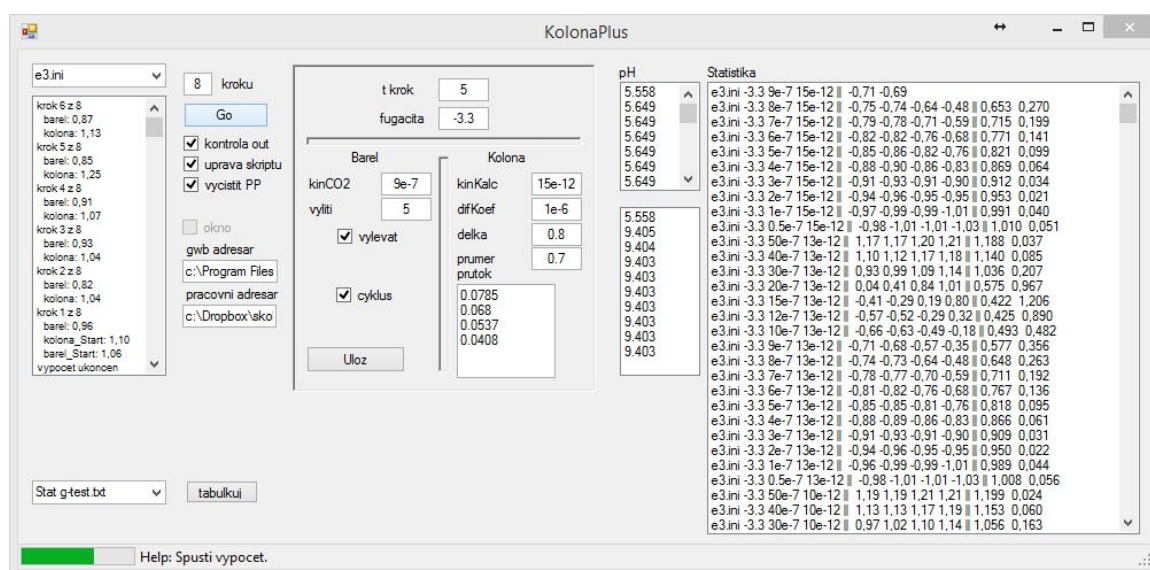
C.2 Program KolonaPlus

Program KolonaPlus slouží jako manažer skriptů při simulaci experimentů s mikrokolonami. V průběhu výpočtu střídavě volá dva skripty *kolona.x1t* a *barel.rea*, pomocí kterých je simulován jednoduchý průtočný kolonový experiment. Největší výhodou tohoto přístupu je možnost nastavení vlastností výstupní komory reprezentované skriptem *barel.rea*. V průběhu experimentu byla tato část aparatury postupně naplňována roztokem vytékajícím z kolony a v reálném čase analyzována. Tento element tedy neustále měnil svůj objem, což s použitím standardního modelu založeném na jednom výpočtu programu X1t provést nelze. Další výhodou bylo minimalizování numerické difuze, neboť všechny elementy kolony měly stejnou velikost a výrazně větší element barelu byl simulován jiným skriptem.

Počáteční podmínka celého modelu byla počítána při prvním spuštění výpočtu pomocí skriptů *kolona_start.x1t* a *barel_start.rea*, které mají podobnou strukturu jako hlavní výpočetní skripty. Celý model je tedy tvořen čtyřmi skripty, které je potřeba řídit. Na konci každého časového kroku došlo k uložení stavu kolony i barelu. Tento stav byl na začátku dalšího časového kroku považován za počáteční podmínku.

Program KolonaPlus umožňuje také správu jednotlivých skriptů v tom smyslu, že při změně parametrů výpočtu nemusí uživatel jednotlivé skripty zvlášť upravovat, ale pouze zadá nové parametry do okna programu. Při spuštění výpočtu modelu pak program sám upraví skripty na patřičných místech podle pokynu uživatele. Pomocí programu je tedy jednoduše možné nastavit jiné parametry kolony, rychlosti průtoku nebo kinetické parametry rozpouštění kalcitu i CO₂. Stejně tak je možné nastavit chování výstupní baňky, tedy jestli se má její objem měnit v závislosti na průtoku a intervalech vylévání, nebo jestli má být průtočný. Příklady nastavení pro jednotlivé modely mikrokolon jsou přiloženy na CD ve složce odpovídající kapitole 3.3 další cesta je mikrokolony/Kolonaplus/vstupy. Příklad samotných vstupních souborů je uložen v mikrokolony/Kolonaplus/kolona.

Pro potřeby jednoduchých simulací mikrokolon byl vytvořena možnost postupného měnění průtoku. Program tedy dokáže přesně simulovat průběh provedených mikrokolonových experimentů. V tomto případě je po ukončení výpočtu jednoho intervalu automaticky změněna velikost rychlosti průtoku a výpočet se provede znovu. Časy výpočtů jednotlivých částí je možné sledovat v levé části okna programu, průběžně počítané hodnoty pak v oknech v pravé části. V jednoduchém provedení tedy program KolonaPlus spočítá simulaci jednoho mikrokolonového experimentu podle zadání uživatele.



Obrázek 3 Vzhled okna programu KolonaPlus.

Pokročilé nastavení programu umožňuje provádět série výpočtů s měnícími se parametry. Jednoduše je tak možné spočítat mapu odchylek hodnot pH jednotlivých experimentů pro libovolné intervaly hodnot kinetických parametrů odpovídajících například výpočtům provedeným v kapitole 4. Program zároveň provádí jednoduché statistické zpracování vypočtených hodnot s ohledem na naměřená data. Všechny tyto hodnoty jsou postupně zobrazovány v okně v pravé části programu a zároveň průběžně ukládány. V pokročilém nastavení je také možné nastavit ukončování určitých fází výpočtu, jestliže jsou detekovány výrazné rozdíly od naměřených hodnot. Vzhledem k časové náročnosti výpočtů, při kterých docházelo k jednotlivému volání skriptů v počtech řádově i stotisíců, kdy jeden výpočet trval od jedné do pěti vteřin, ušetřila tato opatření velké množství výpočetního času. Některá pokročilá

nastavení ale nejsou dosud uživatelsky dostupná a jsou umožněna pouze úpravou přiloženého kódu.

C.3 Program Kolonator

Program Kolonator je rozšířením základní formy programu KolonaPlus. Významným rozdílem je hlavně schopnost simulovat experimenty s uzavřeným oběhem. Oproti programu KolonaPlus je program ochuzen o možnosti cyklického spouštění výpočtů s různými parametry, na druhé straně je s jeho pomocí možné simulovat kolonový experiment, v jehož rámci dochází k dvěma typům proudění.

V základní variantě program pouze zprostředkovává komunikaci mezi třemi skripty, které představují kolonu (kolona.X1t), měřicí nádobu (MN.rea) a zásobní barel (barel.x1t). Výpočet počátečních podmínek je proveden pomocí odpovídajících skriptů (kolona_Start.X1t, MN_Start.rea, barel_Start.x1t). Ve všech těchto skriptech je možné nastavit libovolné parametry. Program pouze nastavuje množství a koncentraci roztoků, které jsou mezi jednotlivými částmi experimentu vyměňovány. V základní variantě jeho výpočet odpovídá samotnému skriptu pro X1t, jak byl pospán například v kapitole 3.4.

V rozšířené variantě program umožňuje zahrnutí dvou typů proudění, a sice proudění roztoku v koloně a proudění roztoku v zásobním barelu, které je odlišné z důvodů zahrnutí přepadu do modelu. Program tedy kromě předávání dat mezi jednotlivými skripty, přepočítává koncentrace v prvním elementu zásobního barelu tak, aby to odpovídalo zahrnutí přepadu do modelu. Spuštění rozšířené varianty je umožněno zaškrtnutím políčka *Kolonator* v hlavním okně programu.

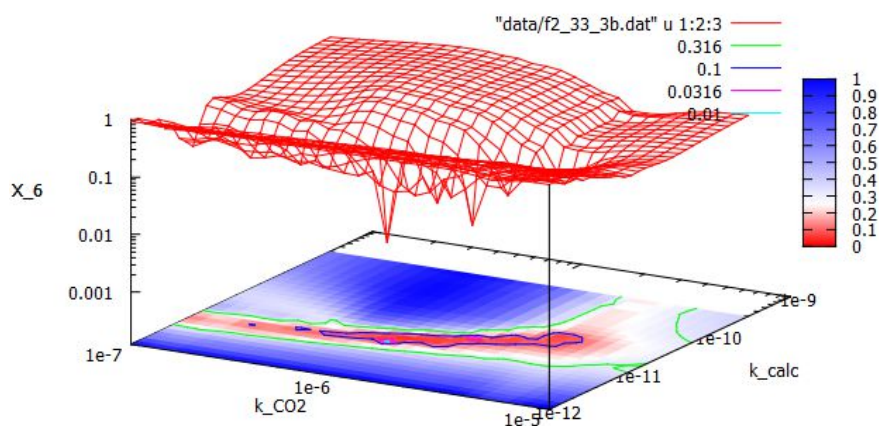
C.4 Program NoWindow1

Program slouží pro zjednodušení komunikace a zrychlení výpočtu při kombinaci programů z balíku GWB s kalibračním programem UCODE (Poeter a kol., 2005). Jedná se o jednoduchý program zahrnující proceduru pro volání programu X1t nebo React bez nutnosti spuštění okna aplikace. Program v konzolové verzi načítá informace o spouštěném skriptu z inicializačního souboru NoWindow1x1.ini. Pro správné spuštění požadovaného skriptu je potřeba v inicializačním souboru nastavit správnou cestu k souboru a jeho název. Hlavním přínosem programu je zrychlení kalibrace parametrů programů z balíku GWB při použití programu UCODE. Program UCODE v tomto případě nevolá přímo jednotlivé skripty, ale program NoWindow1.

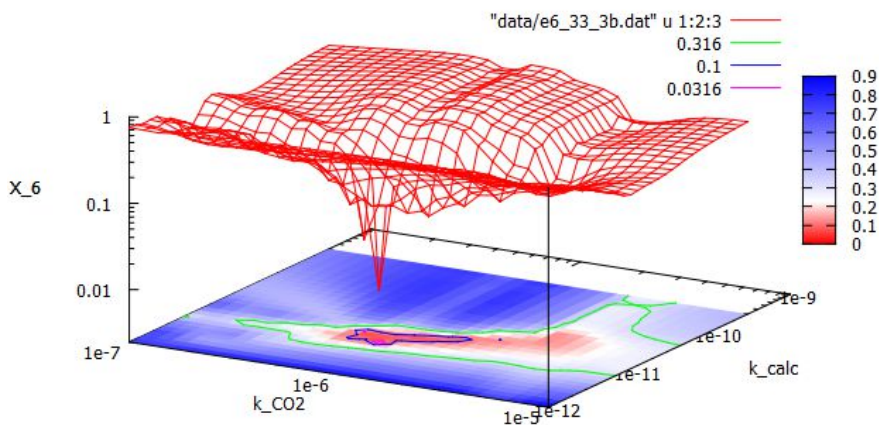
D Příloha

D.1 Další grafy gnuplot

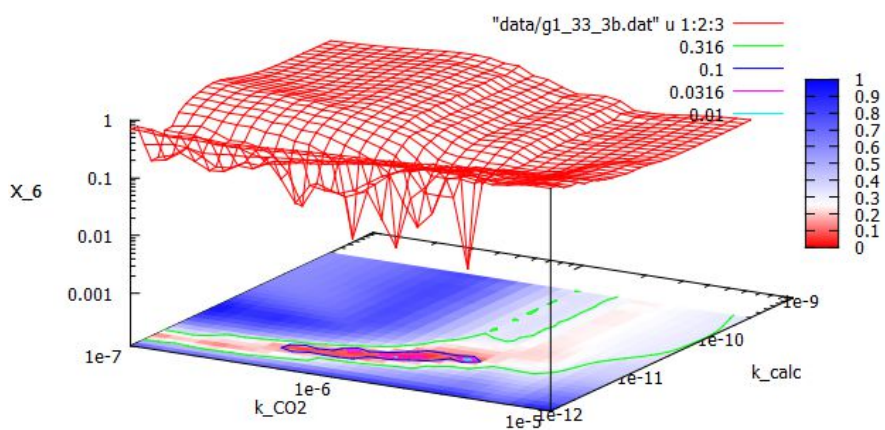
Jednotlivé grafy byly vytvořeny podle dat vypočtených programem KolonaPlus. Řídící skripty pro vytvoření grafů jsou uvedeny ve složce příslušící čtvrté kapitole „gnuplot“ a data jsou uložena v podsložce „data“.



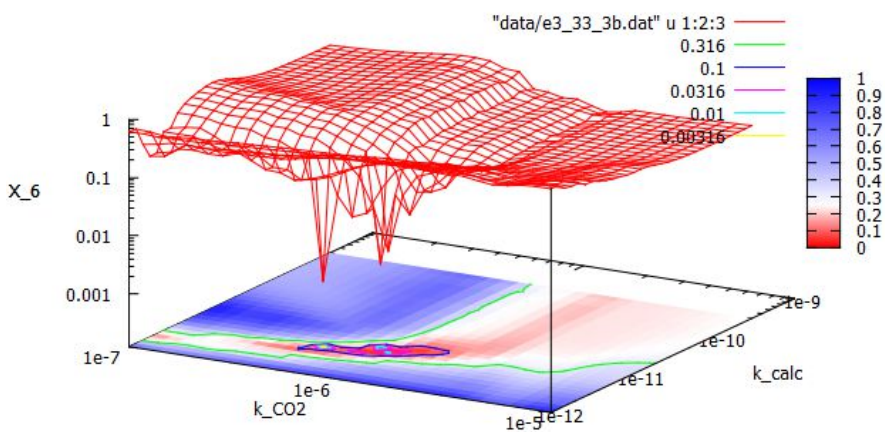
Obrázek 4 Mikrokolona f2, závislost parametru X_6 na kombinaci hodnot kinetických parametrů.



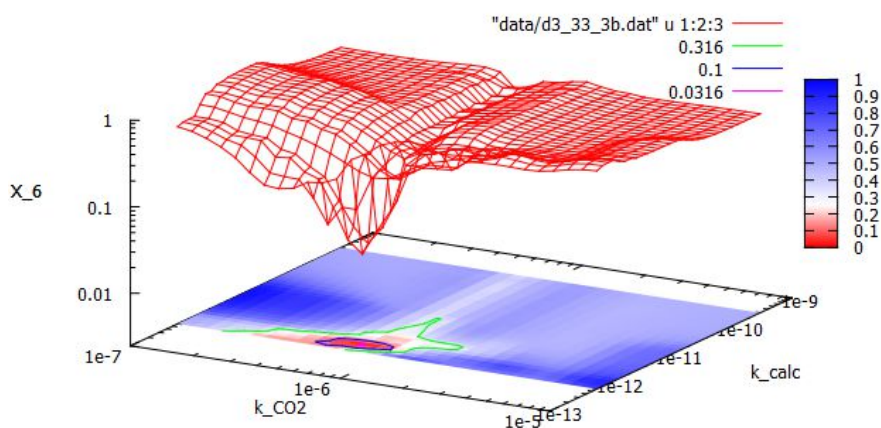
Obrázek 5 Mikrokolona e6, závislost parametru X_6 na kombinaci hodnot kinetických parametrů.



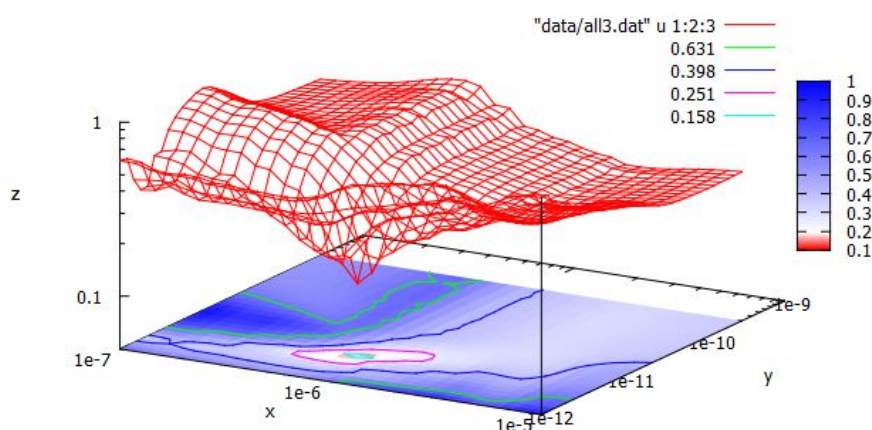
Obrázek 6 Mikrokolona g1, závislost parametru X₆ na kombinaci hodnot kinetických parametrů.



Obrázek 7 Mikrokolona e3, závislost parametru X₆ na kombinaci hodnot kinetických parametrů.



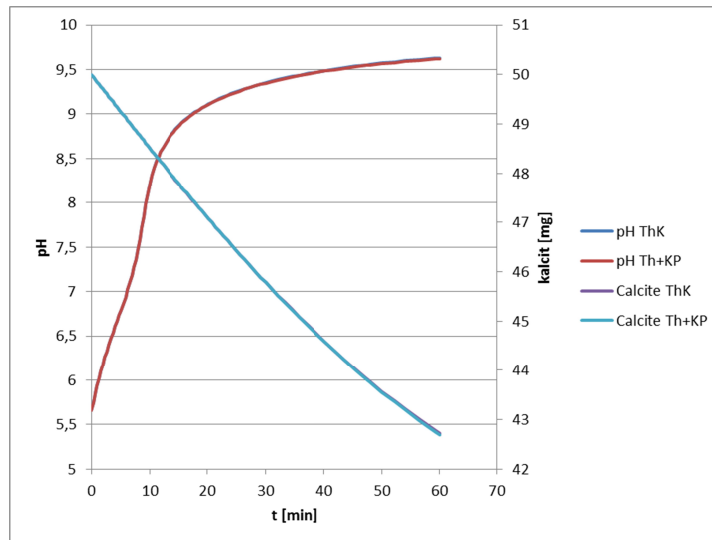
Obrázek 8 Mikrokolona d3, závislost parametru X₆ na kombinaci hodnot kinetických parametrů.



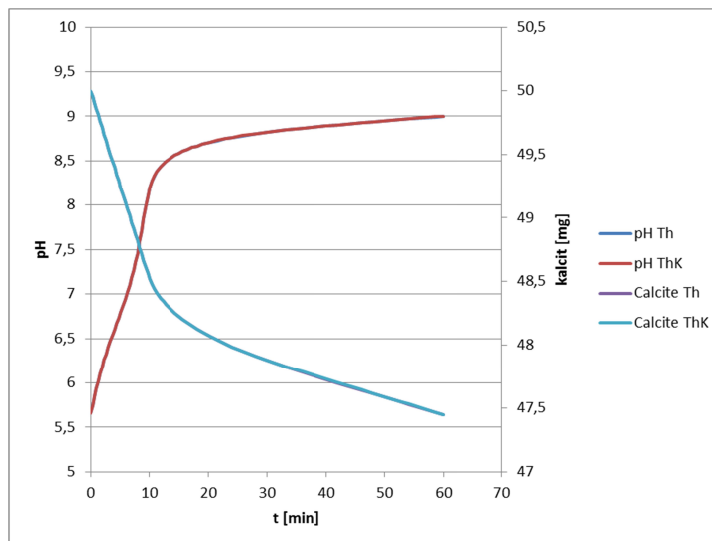
Obrázek 9 Závislost parametru X₆ na kombinaci hodnot kinetických parametrů. Graf vyjadřuje průměrné hodnoty parametru X₆ pro všechny výše uvedené mikrokolony.

D.2 Další grafy zrychlování

Grafy odpovídají kapitole 5.1. Křivky odpovídající výpočtů množství kalcitu i pH pro dva druhy databází se překrývají. Odchyly hodnot spočtených pomocí dvou redukovaných databází si sice dokonale neodpovídají, ale z příložených grafů (Obrázek 10 a Obrázek 11) jsou nerozlišitelné. Výsledky vypočtené pomocí zkrácené databáze ThKP a databáze nekrácené jsou naprosto totožné.



Obrázek 10 Graf závislosti pH a množství kalcitu přítomného v roztoku na čase při kinetickém rozpouštění kalcitu. Na grafu je zobrazeno srovnání dvou výpočtů, které se liší pouze druhem použité datábase. Křivky jednotlivých výpočtů („pH ThK“ s „pH Th+KP“ a „Calcite ThK“ s „Calcite Th+KP“) se téměř dokonale překrývají.



Obrázek 11 Graf závislosti pH a množství kalcitu přítomného v roztoku na čase při kinetickém rozpouštění kalcitu podle hypotézy 2. Na grafu je zobrazeno srovnání dvou výpočtů, které se liší pouze druhem použité datábase. Křivky jednotlivých výpočtů („pH ThK“ s „pH Th+KP“ a „Calcite ThK“ s „Calcite Th+KP“) se téměř dokonale překrývají.

D.3 Rovnice používané programy GWB

Tabulka rovnic vyprodukovaná programem React s redukovanou databází *ThKP*. V druhém sloupci jsou uvedeny rovnovážné konstanty programu React pro jednotlivé rovnice. Formát tabulek odpovídá formátu výpisu programem React.

Rovnice pro specie

$\text{CO}_2(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g})$	$\log K = 1.4524$	(ThKP.1)
$\text{CO}_3^{--} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$	$\log K = 18.1623$	(ThKP.2)
$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{++}$	$\log K = 14.9464$	(ThKP.3)
$\text{CaHCO}_3^+ + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{++}$	$\log K = 6.5964$	(ThKP.4)
$\text{CaOH}^+ + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{++}$	$\log K = 12.6887$	(ThKP.5)

$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$	log K = 7.8184	(ThKP.6)
$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$	log K = 13.9868	(ThKP.7)
<u>Rovnice zahrnující minerály</u>		
$\text{Aragonite} + 2*\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{++}$	log K = 9.6963	(ThKP.8)
$\text{Calcite} + 2*\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{++}$	log K = 9.5314	(ThKP.9)
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{c}) + 2*\text{H}^+ = 2*\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{++}$	log K = 22.5774	(ThKP.10)
$\text{Lime} + 2*\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{++}$	log K = 32.6940	(ThKP.11)
$\text{Monohydrocalcite} + 2*\text{H}^+ = 2*\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{++}$	log K = 10.5253	(ThKP.12)
$\text{Portlandite} + 2*\text{H}^+ = 2*\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{++}$	log K = 22.5774	(ThKP.13)

Tabulka rovnic pro výpočet programu React s redukovanou databází *ThK*. V druhém sloupci jsou uvedeny rovnovážné konstanty programu React pro jednotlivé rovnice.

$\text{CO}_2(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g})$	log K = 1.4524	(ThK.1)
$\text{CO}_3^{--} + 2*\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$	log K = 18.1623	(ThK.2)
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$	log K = 7.8184	(ThK.3)
$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$	log K = 13.9868	(ThK.4)
$\text{Calcite} + 2*\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{++}$	log K = 9.5314	(ThK.5)