

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Habilitační práce

Aplikace postupů matematického modelování pro řešení  
problémů ovlivňovaných chemickými reakcemi

**Jan Šembera**

**2007**

## Poděkování

Rád bych poděkoval zejména prof. Jiřímu Maryškovi, doc. Josefu Zemanovi, doc. Miroslavu Černíkovi a doc. Tomáši Pačesovi za soustavnou inspiraci k práci a cenné rady. Můj dík patří také dr. Zbyňku Koldovskému za velmi podnětnou přednášku. Děkuji také svým kolegům za trpělivost, kterou se mnou měli v poslední době.

Tato práce vznikala a vzniká za podpory grantů GA ČR č. 101/00/1035 „Produkce oxidů dusíku v zážehovém motoru“ (nositel Doc. Dr. Ing. Miroslav Rozložník), MŠMT č. 1M0554 „Pokročilé sanační technologie a procesy“ (nositel Prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.) a GA ČR č. 102/06/P450 „Softwarový prostředek pro analýzu a řízení sanačních procesů in situ ovlivněných převážně chemickými reakcemi“

Největší z mých díků patří mé ženě Ladě za trpělivost a lásku, kterou poskytuje mně i mým potomkům. A mým potomkům za to, že jí to zbytečně neztěžují.

## Abstrakt

Počítačové modelování je postupem již standardně používaným při studiu a simulaci přírodních jevů. Problematika simulace chemických reakcí se vyznačuje výraznou nelinearitou a potřebou velkého množství termodynamických parametrů. To činí simulační modely náročnými na paměť, výpočetní čas a přesnost vstupních dat. Simulace dlouhodobých transportně-reakčních dějů v rozsáhlé oblasti je tak přes stále rostoucí kapacitu a rychlost výpočetní techniky často úlohou stěží řešitelnou. Práce se věnuje redukci složitosti transportně-reakčních úloh. V první kapitole jsou popsány zjednodušené modely konkrétních projevů kinetických a rovnovážných reakcí, které redukují složitost úlohy nahrazením výpočtu chemických reakcí předpovědí jejich podstatných projevů. Druhá kapitola ukazuje postup zjednodušení úlohy snížením dimenze problému transportu rozpuštěných látek při zachování co nejpřesnější informace o všech složkách roztoku pro výpočet chemických reakcí. Třetí kapitola obsahuje shrnutí koncepce a současného stavu vývoje metod modelování chemických a geochemických jevů ve Výzkumném centru Pokročilé sanační technologie a procesy a na Ústavu nových technologií a aplikované informatiky FM TUL.

# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>5</b>
<b>1 Semiheuristické modely</b>	<b>7</b>
1.1 Kinetika spalování . . . . .	9
1.2 Výpočet pH směsi roztoků při neutralizaci in situ . . . . .	30
<b>2 Metody informatiky v modelování chemie</b>	<b>43</b>
2.1 Úloha redukce dimenze . . . . .	44
2.2 Analýza hlavních komponent . . . . .	46
2.3 Výsledky aplikace analýzy hlavních komponent a jejich diskuse . .	47
2.4 Aplikace metody hledání konvexního obalu . . . . .	55
2.5 Motivační příklad pro aplikaci postupu . . . . .	59
<b>3 Koncepce vývoje prostředků pro simulaci</b>	<b>65</b>
3.1 Problematika proudění a transportu na FM TUL . . . . .	66
3.2 Směry výzkumu modelování chemických interakcí . . . . .	68
3.3 Dosavadní dílčí výsledky a další plánované kroky . . . . .	69
<b>Závěr</b>	<b>89</b>
<b>Literatura</b>	<b>92</b>

# Úvod

Standardem se již stalo využívat softwarové nástroje pro modelování přírodních a technických procesů jako podklad pro jejich řízení. V této oblasti existuje řada komerčních i volně šířených programů pro simulaci rozličných jevů a dějů. Tyto softwary se výrazně vzájemně liší svým určením (typem a rozsahem tříd úloh, které řeší) i svou kvalitou (použitými fyzikálními modely, numerickými metodami a algoritmy), rychlostí, snadností ovládání atd. Užití každého softwaru vytvořeného pro obecný účel má v konkrétních aplikacích mnoho úskalí. Většina omezení vyplývá z univerzálnosti takových softwarů. Jednak univerzální software nemůže optimálně využít všechna dostupná data (úlohu je třeba přizpůsobit možnostem modelu), jednak musí být koncipován robustně, tedy tak, aby „určitě dodal výsledek“ - to vyžaduje aplikaci robustních numerických metod a algoritmů, které nelze dobře optimalizovat, a důsledkem je vysoká náročnost na výpočetní prostředky a čas.

V této práci se budeme zabývat technickými a přírodními problémy ovlivňovanými chemickými reakcemi. Téměř pro každý typ častěji řešené úlohy lze najít nejméně jeden existující software, který byl pro její řešení postaven. Například pro modelování sanačních zásahů běžně užívané modely pro výpočet proudění (např. MODFLOW) lze obvykle svázat s univerzálními softwarovými prostředky pro modelování transportu látek (MT3D, MOC3D) a chemických rovnováh a kinetických reakcí (např. CHAQS, CHESS, HARPHRQ, JESS, MINEQL, PHREEQC). Takové kombinace softwarů se užívají v sanační praxi k predikci účinnosti hydrogeologických zásahů. Jsou však obvykle založeny na základních numerických metodách a mají zásadní omezení na topologii sítě a geometrii modelu a vysoké nároky na výpočetní čas.

Chceme-li řešit „standardní“ úlohu, která má charakter a rozsah odpovídající

úloze, pro niž byl některý ze standardních softwarových prostředků navržen, je nejlepším způsobem řešení simulace s použitím tohoto softwaru. Chceme-li řešit úlohu, která je nadstandardně rozsáhlá v prostoru či čase, musíme navrhnout nová zjednodušení a nové algoritmy, které umožní simulaci za současného splnění dvou požadavků. Jednak musí být úloha zjednodušena natolik, aby bylo možno ji efektivně řešit dostupnými metodami a algoritmy v přijatelném čase. A také musí být zjednodušena tak, aby model zahrnoval sledované vlastnosti simulovaného jevu a předpovídal je s dostatečnou přesností. Dobrým příkladem příliš složitých úloh jsou problémy významně ovlivňované chemickými reakcemi, které při použití dostupných „standardních“ softwarových nástrojů mohou být řešeny pouze ve velmi omezeném prostoru a čase.

Předkládaná habilitační práce se věnuje redukci složitosti úloh ovlivňovaných chemickými reakcemi. První dvě kapitoly shrnují několik dílčích výsledků autora, jeho studentů a spolupracovníků v oblasti modelování konkrétních projevů chemických reakcí. V první kapitole jsou to zjednodušené modely konkrétních projevů kinetických a rovnovážných reakcí, které redukuje složitost úlohy nahrazením výpočtu chemických reakcí předpovědí jejich podstatných projevů. Druhá kapitola ukazuje postup zjednodušení úlohy snížením dimenze problému transportu rozpuštěných látek při zachování co nejpřesnější informace o všech složkách roztoku pro výpočet chemických reakcí. Třetí kapitola obsahuje shrnutí koncepce vývoje metod modelování chemických a geochemických jevů, která byla navržena autorem a je pod autorovým vedením realizována ve Výzkumném centru Pokročilé sanační technologie a procesy a na Ústavu nových technologií a aplikované informatiky FM TUL.

# Kapitola 1

## Semiheuristické modely konkrétních aspektů chemických reakcí

Použití softwarových nástrojů pro modelování chemických a geochemických procesů je v současné době standardní přístup. Stále se zlepšující výpočetní možnosti umožňují zpřesňování chemických modelů zahrnutím dalších a dalších jevů, které bylo dříve nutné zanebávat. V posledním desetiletí vznikla řada komerčních i volně šířených softwarových prostředků pro co nejpřesnější modelování chemických reakcí s poměrně rozsáhlými databázemi termodynamických dat umožňujícími provádět simulace velké třídy chemických dějů.

Zlepšování výpočetních možností také umožňuje začít provádět výpočty v rozsahu ještě nedávno zcela nerealizovatelném a objevují se počítačové modely geochemie v rozsáhlejších lokalitách či delších časech. Stále však existují omezení výpočetních prostředků, která přímo implikují omezení tříd úloh, které mohou být řešeny extenzivními postupy (tj. co nejpřesněji na co největší oblasti v co nejdelším čase).

Pokud jsme postaveni před úkol vyřešit velmi rozsáhlou úlohu ve velmi dlouhém čase s velmi složitým systémem chemických reakcí, můžeme buď na řešení zcela rezignovat, nebo omezit požadovanou přesnost výpočtu zvolením důležitých aspektů, které má model postihnout, a méně důležitých aspektů řešení, na které

odpověď pomocí modelu hledat nebudeme. Snížení požadované přesnosti je pak třeba využít ke zjednodušení a především zrychlení výpočtů prováděných při řešení modelu na takovou úroveň, abychom se současnými výpočetními prostředky získali výsledek v rozumně dlouhém čase.

Hlavními parametry zjednodušeného modelu pak musí být schopnost s malými nároky na výpočetní čas a prostor postihnout dostatečně přesně zvolené důležité aspekty modelované skutečnosti.

Zde budeme prezentovat jednu z možností tvorby modelů konkrétních aspektů chemických reakcí – semiheuristický přístup. Označení tohoto postupu vyplývá ze způsobu získání základních rovnic a vztahů modelu. Podle internetové encyklopedie Wikipedie [wik] je *v informatice heuristika postup, který nedává přesné řešení daného problému, ani nezaručuje nalezení tohoto řešení v krátkém čase. Ve většině případů dává obyčejně dostatečně přesné řešení rychle, ale obecně takové tvrzení nelze dokázat. Použití heuristického algoritmu je často ospravedlněno neexistencí algoritmu lepšího*. Pokusíme-li se přeformulovat a zjednodušit tuto definici, je heuristika postup, který skoro vždy funguje, ale nevíme, proč. My pojmem semiheuristický postup budeme označovat správně odvozené vztahy, které jsou přesné za určitých zvolených předpokladů, které však budeme aplikovat také a zejména v situacích, kdy tyto předpoklady nejsou splněny. Ověříme-li experimentálně dostatečně malou chybu takto získaných výsledků pro určitou třídu úloh, budeme považovat tyto vztahy za heuristiku vhodnou k použití pro tuto třídu úloh.

Následující dva odstavce se týkají dvou odlišných aplikací semiheuristického postupu pro modelování chemických reakcí. První ukazuje modelování exotermických kinetických reakcí - spalování směsi vzduchu a pohonné hmoty ve spalovacím motoru, jejímž důležitým aspektem je uvolňování energie - a ve druhé aplikaci jde o modelování rovnovážných dějů při plánovaném experimentu neutralizace in situ kyselých roztoků v horninovém prostředí v lokalitě po chemické těžbě uranu ve Stráži pod Ralskem. Zde je důležitým aspektem pH směsi roztoků, které přímo ovlivňuje mobilitu jednotlivých kontaminantů a srážení kolidů v horninovém prostředí.



## 1.1 Kinetika uvolňování energie spalováním směsi ve spalovacím motoru

Tato kapitola byla částečně publikována v publikacích [ŠM02, MNŠ05] se spoluautorstvím autora a disertační práci autora [Šem04]. Podstatnou pomocí byly autorovi konzultace s Prof. Ing. Stanislavem Berounem, CSc. z FS TUL.

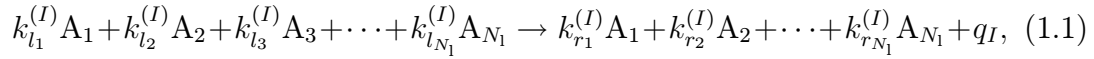
Řešeným problémem je simulace proudění vzduchu a směsi paliv válcem spalovacího motoru a spalování směsi (výrazně exotermická sada kinetických chemických reakcí jednotlivých složek směsi paliv se vzdušným kyslíkem) za účelem předpovědi produkce oxidů dusíku v důsledku tohoto děje. Řešení úlohy extenzivním přístupem spočívajícím v definování všech složek směsi paliv, kinetiky spalování každé z nich v závislosti na teplotě a hmotnostních zlomcích všech reaktantů a ionizaci plynu v okolí svíčky, a řešení takto určené konvekčně-transportně-reakční úlohy je z hlediska výpočetních prostředků těžko realizovatelné. Provedli jsme proto následující úvahu vedoucí k specifikaci výrazně jednodušší dílčí úlohy, kterou je možné řešit odděleně a dostatečně rychle.

Protože oxidy dusíku vznikají zejména slučováním dusíku a kyslíku za vysokých teplot, má dominantní vliv na produkci oxidů dusíku při spalování směsi plynů lokální teplota, jejíž rozložení je v klíčové fázi expanze plynů ve spalovacím motoru výrazně nehomogenní. Další významné faktory jsou pak lokální hmotnostní zlomky kyslíku a dusíku. Pro splnění určeného cíle je tedy třeba co nejlépe simulovat rozložení teplot a uvedených dvou složek plyné směsi v čase a prostoru. K simulaci teplotního pole je třeba znát rozložení hmotnostního zlomku paliva, kinetiku spalování a produkce energie spalováním.

Byl sestaven software `motoflow` realizující poměrně obecný výpočet proudění a transportu plynů v časově proměnné omezené oblasti s exotermickými kinetickými reakcemi zaměřený právě na simulaci vývoje pole hmotnostních zlomků několika složek směsi a teplotního pole. Jeho popis a popis všech jeho částí je přehledně shrnut v autorově disertační práci [Šem04]. Zde uvedeme nejdůležitější informace týkající se simulace kinetického spalování. Sestavíme model kinetických chemických reakcí v míchaném reaktoru.

## Fyzikální popis úlohy exotermického spalování

Popis kvality chemických reakcí lze formálně zapsat chemickými rovnicemi v následující struktuře:



kde index  $I = 1, \dots, N_r$  označuje jednu z  $N_r$  různých reakcí obecně probíhající paralelně,  $A_\ell$  je symbol označující  $\ell$ -tou složku směsi plynů,  $N_1$  počet složek směsi plynů a  $q_I$  je energie uvolněná proběhnutím jedné reakce o této struktuře. Stechiometrické koeficienty  $k_{l_j}^{(I)}$  a  $k_{r_j}^{(I)}$  jsou obecně nezáporná (pokud se reakce neúčastní některá ze složek směsi plynů, je jí příslušný stechiometrický koeficient nulový) racionální čísla (vzhledem ke konečnosti počtu modelovaných složek směsi  $N_1$  nejde o žádné zobecnění obvyklého požadavku přirozených stechiometrických koeficientů). Rovnice (1.1) musí splňovat zákon zachování hmoty, tedy musí platit

$$\sum_{j=1}^{N_1} k_{l_j}^{(I)} m_{A_j} = \sum_{j=1}^{N_1} k_{r_j}^{(I)} m_{A_j}, \quad (1.2)$$

kde  $m_{A_\ell}$  je molární hmotnost  $\ell$ -té složky směsi plynů.

Rychlost chemické reakce  $r^{(I)}$  je obvykle definována jako úbytek látkového množství kteréhokoliv reaktantu nebo přírůstek látkového množství kteréhokoliv produktu způsobený chemickou reakcí za jednotku času dělený příslušným stechiometrickým koeficientem [Vak95]:

$$r^{(I)} = \frac{1}{k_{r_\ell}^{(I)} - k_{l_\ell}^{(I)}} \frac{dn_{A_\ell}}{dt}, \quad \ell \in \{1, \dots, N_1\} \ \& \ k_{r_\ell}^{(I)} - k_{l_\ell}^{(I)} \neq 0,$$

kde látkové množství  $n_{A_\ell}$  je poměr hmotnosti látky  $A_\ell$  v reaktoru a její molární hmotnosti  $m_{A_\ell}$ .

Tato absolutní definice reakční rychlosti nám nevyhovuje, pokud chceme zformulovat lokální model, proto zavedeme měrnou rychlost reakce  $R$  vztaženou na 1 kg hmoty, ve které k reakci dochází, tedy

$$R^{(I)} = \frac{1}{m_{A_\ell}} \frac{1}{k_{r_\ell}^{(I)} - k_{l_\ell}^{(I)}} \frac{dc_\ell}{dt}, \quad \ell \in \{1, \dots, N_1\} \ \& \ k_{r_\ell}^{(I)} - k_{l_\ell}^{(I)} \neq 0.$$

Zde  $c_\ell$  je hmotnostní zlomek látky  $A_\ell$  ve směsi plynů. Hmotnostní zlomky složek směsi plynů splňují rovnost

$$\sum_{\ell=1}^{N_1} c_\ell = 1.$$

Při takové definici měrné rychlosti reakce budou pro změny hmotnostních zlomků a teploty v každém místě prostoru platit obyčejné diferenciální rovnice

$$\frac{dc_\ell}{dt} = m_{A_\ell} \sum_{I=1}^{N_r} R^{(I)} \left( k_{r_\ell}^{(I)} - k_{l_\ell}^{(I)} \right), \quad \ell = 1, \dots, N_1, \quad (1.3)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\sum_{\ell} c_\ell c_{V\ell}(T)} \sum_{I=1}^{N_r} R^{(I)} q_I, \quad (1.4)$$

kde  $c_{V\ell}$  označuje tepelnou kapacitu plynu  $A_\ell$  při konstantním objemu.

Obecně je závislost rychlosti chemických reakcí na koncentracích reaktantů a teplotě udávána Arrheniovým vzorcem [Vak95]

$$r^{(I)} = K^{(I)} e^{E_A^{(I)}/RT} \sum_{\ell=1}^{N_{rml}} [A_\ell]^{\alpha_\ell^{(I)}}, \quad (1.5)$$

kde  $[A_\ell] = \frac{c_\ell}{m_{A_\ell}} \left( \sum_{j=1}^{N_1} \frac{c_j}{m_{A_j}} \right)^{-1}$ ,  $\alpha_\ell^{(I)} = 0$  při  $k_{l_\ell}^{(I)} = 0$ ,  $E_A^{(I)}$  a  $K^{(I)}$  jsou parametry (tzv. aktivační energie a předexponenciální faktor), které mohou dále záviset na tlaku, přítomnosti jiných látek, rychlosti proudění, stupni ionizace plynu apod.

Pro účely modelování budeme předpokládat závislost rychlosti reakce ve tvaru

$$R^{(I)} = R^{(I)}(T, \{c_\ell\}_{\ell=1}^{N_1}, \mathcal{I}), \quad (1.6)$$

v němž rychlost reakce závisí pouze na teplotě, hmotnostních zlomcích jednotlivých složek směsi plynů a booleovské funkci nesoucí informaci o tom, zda v daném místě došlo k iniciaci chemických reakcí zážehem, který mívá malý výkon, nezvyšuje tedy teplotu plynu, ale ionizuje plyn a zahajuje reakci mechanismem, jehož uplatnění nepředpokládáme jinde než v okolí zapálené svíčky.

Úloha přeměny látek a produkce energie v oblasti  $\Omega$  v časovém intervalu  $\langle t_i, t_{i+1} \rangle$  je řízena soustavou obyčejných diferenciálních rovnic (1.3) a (1.4) s vy-

číslením rychlosti reakce (1.6):

$$\begin{aligned}\frac{dc_\ell}{dt} &= m_{A_\ell} \sum_{I=1}^{N_r} R^{(I)} \left( k_{r_\ell}^{(I)} - k_{i_\ell}^{(I)} \right), & \ell = 1, \dots, N_1, \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{1}{\sum_\ell c_\ell c_{V\ell}(T)} \sum_{I=1}^{N_r} R^{(I)} q_I, \\ R^{(I)} &= R^{(I)}(T, \{c_\ell\}_{\ell=1}^{N_1}, \mathcal{I}),\end{aligned}$$

kteří platí v časovém intervalu  $\langle t_i, t_{i+1} \rangle$  v každém bodě oblasti  $\Omega$  s počátečními podmínkami

$$c_\ell(t_i, \mathbf{x}) = c_{(i),\ell}(\mathbf{x}) ; \mathbf{x} \in \Omega, \quad (1.7)$$

$$T(t_i, \mathbf{x}) = T_{(i)}(\mathbf{x}) ; \mathbf{x} \in \Omega. \quad (1.8)$$

vyjadřujícími pole rozložení hmotnostních zlomků složek směsi a teplot v prostoru v čase  $t_i$ .

**Definice 1** Řešením  $i$ -tého časového kroku úlohy přeměny látek a produkce energie rozumíme funkce  $T_{(i+1)}^{\text{ch}}(\mathbf{x})$  a  $\{c_{(i+1),\ell}^{\text{ch}}(\mathbf{x})\}_{\ell=1}^{N_1}$ , jejichž hodnoty jsou dány rovnostmi

$$\begin{aligned}T_{(i+1)}^{\text{ch}}(\mathbf{x}) &= T(t_{i+1}, \mathbf{x}), \\ c_{(i+1),\ell}^{\text{ch}}(\mathbf{x}) &= c_\ell(t_{i+1}, \mathbf{x}), \quad \ell = 1, \dots, N_1,\end{aligned}$$

kde funkce  $T(t_{i+1}, \mathbf{x})$  a  $\{c_\ell(t_{i+1}, \mathbf{x})\}_{\ell=1}^{N_1}$  splňují v každém čase  $t \in \langle t_i, t_{i+1} \rangle$  a v každém místě  $\mathbf{x} \in \Omega$  rovnice (1.3) a (1.4) a v každém místě  $\mathbf{x} \in \Omega$  počáteční podmínky (1.7) a (1.8).

## Matematický model exotermického spalování

Model přeměny látek a produkce energie, nebo model chemických reakcí, je podle definice 1 soustavou  $N_1 + 1$  obyčejných diferenciálních rovnic (1.3), (1.4) řešených v intervalu  $t \in \langle t_i, t_{i+1} \rangle$  s počátečními podmínkami (1.7), (1.8). K řešení takové úlohy existuje řada dobře prozkoumaných numerických metod. Na konci tohoto odstavce je popsána aplikace Eulerovy metody.

### Rychlost látkové přeměny

Jediným členem modelu, který nebyl dosud přesněji specifikován, je model rychlosti látkové přeměny  $R^{(I)}$  (1.6). Modelovat chceme především nevratné reakce hoření. Budeme požadovat, aby rychlost látkové přeměny byla nezáporná a nulová při nepřítomnosti některého reaktantu, tedy

$$R^{(I)} \geq 0, \quad (1.9)$$

$$R^{(I)} = 0 \text{ při } (\exists \ell)(k_{l_\ell}^{(I)} > 0 \& c_\ell = 0). \quad (1.10)$$

Závislost rychlosti reakce na teplotě a hmotnostních zlomcích reaktantů je obvykle modelována Arrheniovým vzorcem (1.5).

Implementován byl základní model založený na myšlence zápalné teploty: reakce probíhá pouze při dosažení zápalné teploty reakce  $T_k^{(I)}$ , nebo v blízkosti zažehnuté svíčky. V takovém případě je její rychlost nulová při nedostatku kteréhokoliv z reaktantů. Rychlost reakce pak závisí pouze na hmotnostním zlomku jednoho zvoleného reaktantu  $A_{h_1^{(I)}}$  (tzv. paliva) podle předepsané funkce:

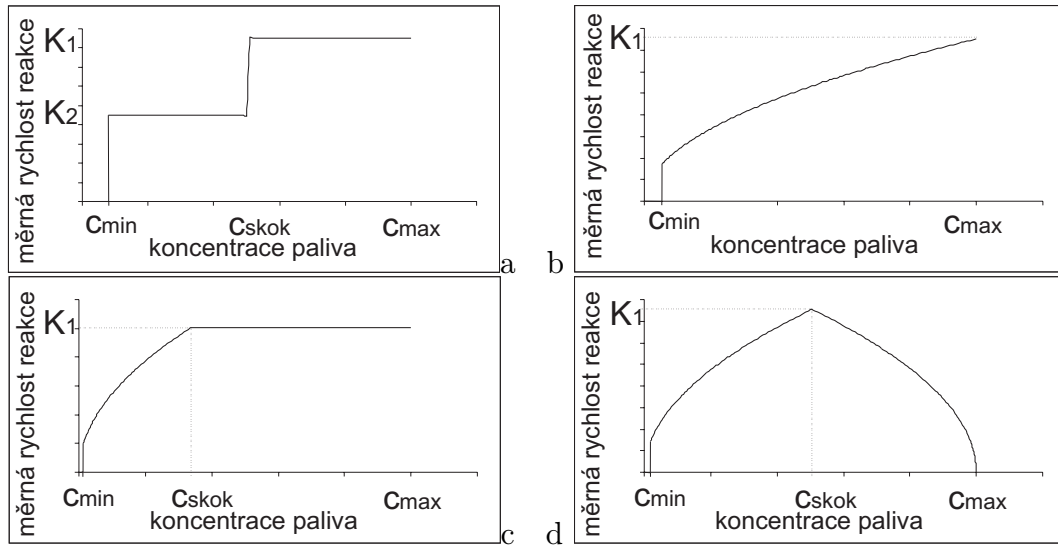
$$R^{(I)}(T, \{c_\ell\}_{\ell=1}^{N_1}, \mathcal{I}) = \begin{cases} 0 & \text{pro } \left( (T < T_k^{(I)}) \& (\mathcal{I} = 0) \right) \vee \\ & \vee (\exists \ell \in \{1, \dots, N_1\}) (k_{l_\ell}^{(I)} > 0 \& c_\ell = 0) \\ \hat{R}^{(I)}(c_{h_1^{(I)}}) & \text{jinak} \end{cases} \quad (1.11)$$

V uvedeném vzorci je  $\mathcal{I}$  logická funkce vyjadřující zážeh svíčky.

Byly implementovány 4 varianty závislostí (1.11) (viz obr. 1.1):

$$\mathbf{KK\text{-model:}} \quad \hat{R}_{\text{KK}}^{(I)}(c_{h_1^{(I)}}) = \begin{cases} 0 & \text{pro } c_{h_1^{(I)}} < c_{\min} \\ K_1^{(I)} & \text{pro } c_{h_1^{(I)}} \geq c_{\min} \& c_{h_1^{(I)}}/c_{\max} < c_{\text{skok}} \\ K_2^{(I)} & \text{pro } c_{h_1^{(I)}}/c_{\max} \geq c_{\text{skok}}^{(I)} \end{cases},$$

$$\mathbf{L\text{-model:}} \quad \hat{R}_{\text{L}}^{(I)}(c_{h_1^{(I)}}) = \begin{cases} 0 & \text{pro } c_{h_1^{(I)}} < c_{\min} \\ K_1^{(I)} \sqrt{c_{h_1^{(I)}}/c_{\max}^{(I)}} & \text{pro } c_{h_1^{(I)}} \geq c_{\min} \end{cases},$$



Obrázek 1.1: Závislost měrné rychlosti reakce na hmotnostním zlomku paliva podle variant základního kinetického modelu: a) KK-model, b) L-model, c) KL-model, d) LL-model

**KL-model:**

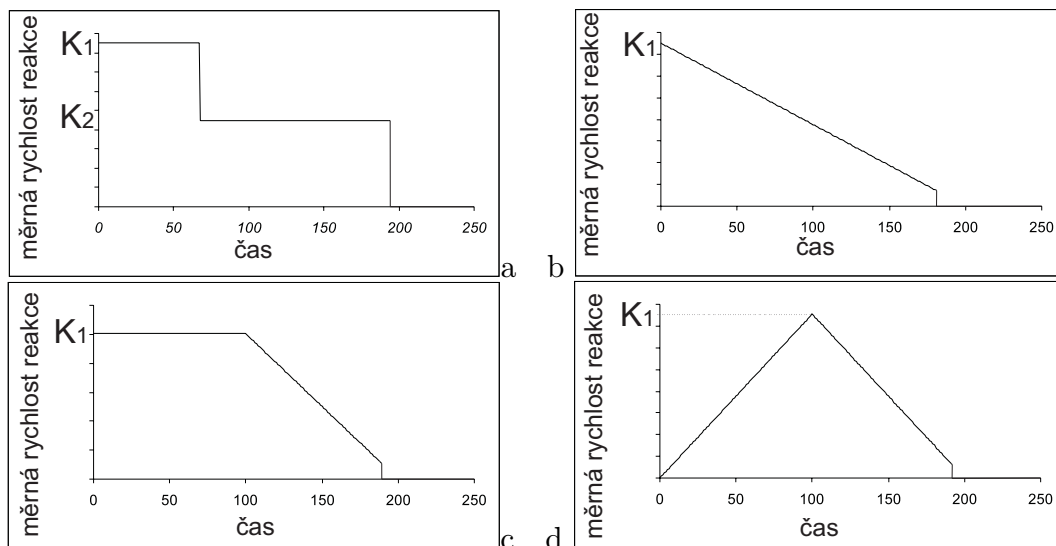
$$\hat{R}_{\text{KL}}^{(I)}(c_{h_1^{(I)}}) = \begin{cases} 0 & \text{pro } c_{h_1^{(I)}} < c_{\min} \\ K_1^{(I)} \sqrt{\frac{c_{h_1^{(I)}}/c_{\max}^{(I)}}{c_{\text{skok}}^{(I)}}} & \text{pro } c_{h_1^{(I)}} \geq c_{\min} \& c_{h_1^{(I)}}/c_{\max}^{(I)} < c_{\text{skok}}^{(I)} \\ K_1^{(I)} & \text{pro } c_{h_1^{(I)}}/c_{\max}^{(I)} \geq c_{\text{skok}}^{(I)} \end{cases},$$

**LL-model:**

$$\hat{R}_{\text{LL}}^{(I)}(c_{h_1^{(I)}}) = \begin{cases} 0 & \text{pro } c_{h_1^{(I)}} < c_{\min} \\ K_1^{(I)} \sqrt{\frac{c_{h_1^{(I)}}/c_{\max}^{(I)}}{c_{\text{skok}}^{(I)}}} & \text{pro } c_{h_1^{(I)}} \geq c_{\min} \& c_{h_1^{(I)}}/c_{\max}^{(I)} < c_{\text{skok}}^{(I)} \\ K_1^{(I)} \sqrt{\frac{1-c_{h_1^{(I)}}/c_{\max}^{(I)}}{1-c_{\text{skok}}^{(I)}}} & \text{pro } c_{h_1^{(I)}}/c_{\max}^{(I)} \geq c_{\text{skok}}^{(I)} \end{cases}.$$

Všechny varianty jsou parametrizovány rychlostními konstantami  $K_1^{(I)}$ ,  $K_2^{(I)}$ , maximálním hmotnostním zlomkem paliva  $c_{\max}^{(I)}$ , minimálním hmotnostním zlomkem paliva  $c_{\min}^{(I)}$ , „koncentrací skoku“  $c_{\text{skok}}^{(I)}$ , indexem paliva  $h_1^{(I)}$  a kritickou, neboli zápalnou, teplotou  $T_k^{(I)}$  (význam parametrů je patrný z obrázku 1.1).

Názvy jednotlivých variant jsou odvozeny ze závislosti produkce energie na



Obrázek 1.2: Příklad typické závislosti rychlosti reakce na čase pro různé varianty základního kinetického modelu: a)KK-model, b)L-model, c)KL-model, d)LL-model

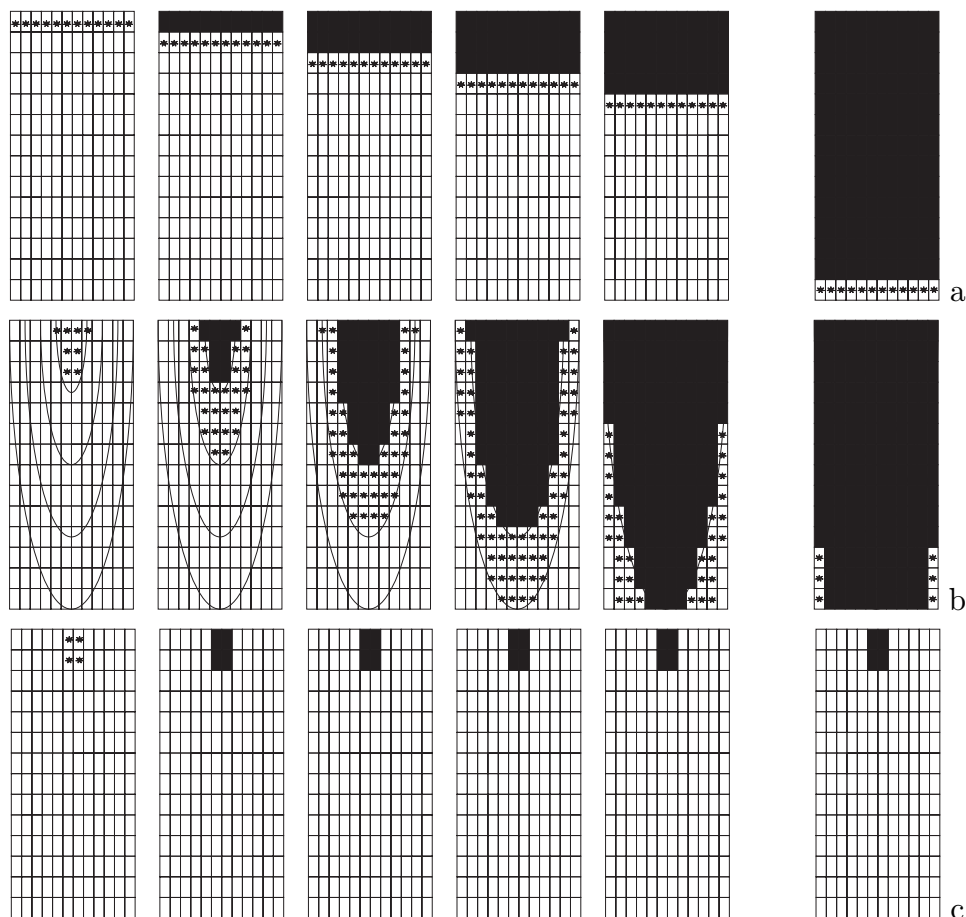
čase v případě jejich aplikace za předpokladu homogenního prostředí a homogenního průběhu reakce. Ta je ilustrována na obrázku 1.2. Reakce probíhá podle KK-modelu nejprve určitou dobu konstantní rychlostí a následuje časový úsek, ve kterém reakce pokračuje jinou konstantní rychlostí, načež se reakce úplně zastaví. Podle L-modelu rychlost reakce v čase lineárně klesá a náhle se zastaví při dosažení minimální koncentrace paliva. KL-model střídá konstantní a lineární vývoj rychlosti reakce v čase a LL-model dvě období lineárního růstu a lineárního poklesu rychlosti reakce.

KK-model, L-model a KL-model jsou navrženy pro reakce typu hoření směsi uhlovodíků, které začíná rychlým intenzivním hořením lehkých uhlovodíků a po jejich dohoření nastává delší méně intenzivní fáze dohořívání těžkých uhlovodíků. Vzájemně se liší typem přechodu mezi těmito dvěma fázemi. LL-model jsme navrhli tak, aby lépe vyjadřoval dynamiku hoření jednosložkového plynu, která se postupně rozbíhá a pak uhasíná.

Základní ověření vhodnosti volby průběhu a parametrů funkcí kinetických modelů  $R^{(t)}$  bylo provedeno kalibrací shrnutou v kapitole 1.1.

### Popis zapalování

Dosud jsme se nevěnovali logické funkci  $\mathcal{I}$  popisující model zapalování, tedy iniciace reakce při teplotě nižší než teplota zápalná. Přesněji, logická funkce prostoru a času  $\mathcal{I}(t, \mathbf{x})$  vyjadřuje, zda v místě  $\mathbf{x}$  a v době předcházející času  $t$  došlo k iniciaci reakce zážehem.



Obrázek 1.3: Typy zapalování (pohled do příčného řezu válce v různých časových okamžicích). Hvězdička označuje právě uměle zažehávaný objem, černou barvou je vyznačen objem již hořící.

a) zapalování po vrstvách    b) zapalování po elipsoidech    c) zapalování svíčkou

Na obrázku 1.3 je ilustrace tří postupů zapalování reakcí v objemu válce. Obrázky v řadě vždy ukazují jeden řez objemem válce v postupujícím čase. Hvězdičkou označujeme přepnutí funkce  $\mathcal{I}$  v části objemu na logickou jedničku, bílá



barva označuje logickou nulu a černá barva logickou jedničku. První dva modely zapalování (po vrstvách a po elipsoidech) modelují postup čela plamene pro účely kalibrace modelu přeměny látek a produkce energie. Třetí typ zapalování (zapalování svíčkou) spustí takto „uměle“ reakci v jednom okamžiku v určité části oblasti válce. Jde o model odpovídající skutečnému zapalování směsi svíčkou, kdy se do zbytku válce energie rozšíří prouděním plynu, teplota vzroste nad zápalnou teplotu a dojde k přirozenému zahájení reakce. Čtvrtý typ zapalování, na obrázku 1.3 nezobrazený, je zapalování vznětem. Při něm je funkce  $\mathcal{I}$  vždy a všude rovna logické nule a reakce jsou spouštěny pouze při dosažení kritické teploty. Předpisy pro uvedené čtyři varianty logické funkce  $\mathcal{I}$  následují:

$$\text{Zapalování po vrstvách: } \mathcal{I}_{\text{vr}}(t, \mathbf{x}) = \begin{cases} 0 & \text{pro } x_3 > v_v(t) \cdot (t - t_{\text{sv}})/t_{\text{zap}} \\ 1 & \text{pro } x_3 \leq v_v(t) \cdot (t - t_{\text{sv}})/t_{\text{zap}} \end{cases},$$

**Zapalování po elipsoidech:**

$$\mathcal{I}_{\text{el}}(t, \mathbf{x}) = \begin{cases} 0 & \text{pro } (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{sv}})^T \mathbb{A}(t)(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{sv}}) > \frac{t - t_{\text{sv}}}{t_{\text{zap}}} \\ 1 & \text{pro } (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{sv}})^T \mathbb{A}(t)(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{sv}}) \leq \frac{t - t_{\text{sv}}}{t_{\text{zap}}} \end{cases},$$

$$\text{Zapalování svíčkou: } \mathcal{I}_{\text{sv}}(t, \mathbf{x}) = \begin{cases} 0 & \text{pro } t < t_{\text{sv}} \vee \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{sv}}\| > r_{\text{sv}} \\ 1 & \text{pro } t \geq t_{\text{sv}} \ \& \ \|\mathbf{x}_K - \mathbf{x}_{\text{sv}}\| \leq r_{\text{sv}} \end{cases},$$

$$\text{Zapalování vznětem: } \mathcal{I}_{\text{vz}}(t, \mathbf{x}) \equiv 0,$$

kde  $v_v(t)$  je výška válce v čase  $t$ ,  $t_{\text{sv}}$  je čas zahájení první reakce (zážehu svíčky),  $t_{\text{zap}}$  je doba, za kterou má dojít k zapálení reakcí v celém objemu válce,  $\mathbf{x}_{\text{sv}}$  označuje polohu středu svíčky,  $r_{\text{sv}}$  je poloměr svíčky (předpokládáme kulový tvar

prostoru zažehávaného svíčkou) a  $\mathbb{A}(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} r_v & 0 & 0 \\ 0 & r_v & 0 \\ 0 & 0 & v_v(t) \end{pmatrix}$ .

### Diskretizace v prostoru

Soustava rovnic (1.3), (1.4) má být splněna v každém bodě oblasti  $\Omega$ . Nemůže být však numericky řešena v každém bodě zvlášť, proto je model diskretizován v prostoru. Ve zbytku kapitoly předpokládáme, že máme disjunktí pokrytí  $\mathcal{T}$  oblasti  $\Omega$  konečným počtem souvislých množin (kontrolních objemů).

V každém konečném objemu  $K \in \mathcal{T}$  definujeme veličiny  $c_{\ell K}$  a  $T_K$ :

$$c_{\ell K} = \frac{\int_K c_\ell}{|K|}, \quad K \in \mathcal{T},$$

$$T_K = \frac{\int_K T}{|K|}, \quad K \in \mathcal{T},$$

kde  $|K|$  značí velikost (tj. Lebesgueovu míru) kontrolního objemu  $K$  pro které řešíme rovnice vycházející z (1.3) a (1.4) ve tvaru

$$\frac{dc_{\ell K}}{dt} = m_{A_\ell} \sum_{I=1}^{N_r} R_K^{(I)} \left( k_{r_\ell}^{(I)} - k_{l_\ell}^{(I)} \right), \quad \ell = 1, \dots, N_1, \quad (1.12)$$

$$\frac{dT_K}{dt} = \frac{1}{\sum_\ell c_{\ell K} c_{V\ell}(T_K)} \sum_{I=1}^{N_r} R_K^{(I)} q_I \quad (1.13)$$

s počátečními podmínkami

$$c_{\ell K}(t_i) = c_{(i),\ell K} = \frac{\int_K c_{(i),\ell}}{|K|}, \quad (1.14)$$

$$T_K(t_i) = T_{(i)K} = \frac{\int_K T_{(i)}}{|K|}. \quad (1.15)$$

Rychlost reakce  $R_K^{(I)}$  pak počítáme podle vzorce (1.11), do něhož dosazujeme integrální veličiny  $c_{\ell K}$ ,  $T_K$  a  $\mathcal{I}_K$ :

$$R_K^{(I)} = R^{(I)}(T_K, \{c_{\ell K}\}_{\ell=1}^{N_1}, \mathcal{I}_K),$$

kde

$$\mathcal{I}_K = \left\lfloor \frac{\int_K \mathcal{I}}{|K|} + \frac{1}{2} \right\rfloor,$$

kde  $\lfloor \cdot \rfloor$  značí nejbližší celé menší číslo.

Integrací lze dokázat, že splňují-li počáteční podmínky (1.7) požadavek ( $\forall \mathbf{x} \in \Omega$ )  $\left( \sum_{\ell=1}^{N_1} c_{(i),\ell}(\mathbf{x}) = 1 \right)$ , pak také počáteční podmínky (1.14) budou splňovat rovnost ( $\forall K \in \mathcal{T}$ )  $\left( \sum_{\ell=1}^{N_1} c_{(i),\ell K} = 1 \right)$ . Je-li navíc splněn zákon zachování hmoty (1.2), pak také přesné řešení rovnic (1.12) splňuje rovnost

$$(\forall t \in \langle t_i, t_{i+1} \rangle) (\forall K \in \mathcal{T}) \left( \sum_{\ell=1}^{N_1} c_{\ell K}(t) = 1 \right). \quad (1.16)$$

Dále splnění požadavku nezápornosti hmotnostních zlomků  $(\forall \mathbf{x} \in \Omega)(\forall \ell \in \{1, \dots, N_1\}) (c_{(i),\ell}(\mathbf{x}) \geq 0)$  v počáteční podmínce (1.7) zajišťuje platnost nerovnosti  $(\forall K \in \mathcal{T})(\forall \ell \in \{1, \dots, N_1\}) (c_{(i),\ell K} \geq 0)$  v počáteční podmínce (1.14). Podmínka nulové rychlosti reakce při nepřítomnosti některého reaktantu (1.10) navíc zajišťuje, že přesné řešení rovnic (1.12) splňuje nerovnost

$$(\forall t \in \langle t_i, t_{i+1} \rangle)(\forall K \in \mathcal{T})(\forall \ell \in \{1, \dots, N_1\}) (c_{\ell K}(t) \geq 0), \quad (1.17)$$

tj. hmotnostní zlomky všech složek plynu nikdy neklesnou pod nulu.

### Diskretizace v čase

Aplikací Eulerovy metody [Vit94] na soustavu rovnic (1.12), (1.13) dostáváme vztahy

$$c_{\ell K}^{i+1} = c_{\ell K}^i + \Delta t m_{A_\ell} \sum_{I=1}^{N_r} R_K^{(I)}(t_i) m_{A_\ell} (k_{r_\ell}^{(I)} - k_{l_\ell}^{(I)}), \quad \forall \ell = 1, \dots, N_1,$$

$$T_K^{i+1} = T_K^i + \frac{\Delta t}{\sum_\ell c_{\ell K} c_{V\ell}(T_K)} \sum_{I=1}^{N_r} R_K^{(I)}(t_i) q_I,$$

kteří zajišťují splnění podmínky (1.16) v čase  $t = t_{i+1}$ , ale nezajišťují stabilitu výpočtu ve smyslu splnění podmínky (1.17). Proto byla do výpočtu reakční rychlosti  $R_K^{(I)}$  implementována korekce Eulerovy metody pro zajištění nezáporných hmotnostních zlomků. Ta je realizována postupným výpočtem upravené soustavy rovnic. Konkrétní postup je shrnut v následující definici:

**Definice 2** Řešením diskretizovaného problému (1.3), (1.4), (1.7), (1.8) rozumíme vektor  $(\{c_{1K}^{i+1}, \dots, c_{N_1 K}^{i+1}\}_{K \in \mathcal{T}}, \{T_K^{i+1}\}_{K \in \mathcal{T}})$ , jehož prvky splňují soustavu rovnic

$$c_{\ell K}^{i+1,(0)} = c_{\ell K}^i, \quad \forall \ell = 1, \dots, N_1,$$

$$T_K^{i+1,(0)} = T_K^i,$$

$$c_{\ell K}^{i+1,(I)} = c_{\ell K}^{i+1,(I-1)} + \Delta t m_{A_\ell} \tilde{R}_K^{(I)}(t_i) m_{A_\ell} (k_{r_\ell}^{(I)} - k_{l_\ell}^{(I)}), \quad \forall \ell$$

$$T_K^{i+1,(I)} = T_K^{i+1,(I-1)} + \frac{\Delta t}{\sum_\ell c_{\ell K} c_{V\ell}(T_K)} \tilde{R}_K^{(I)}(t_i) q_I,$$

$$c_{\ell K}^{i+1} = c_{\ell K}^{i+1,(N_r)}, \quad \forall \ell = 1, \dots, N_1, \quad (1.18)$$

$$T_K^{i+1} = T_K^{i+1,(N_r)}, \quad (1.19)$$

kde

$$\tilde{R}^{(I)}(t_i) = \min \left\{ R^{(I)}(t_i), \min_{\ell} \left\{ \frac{c_{\ell K}^{i+1, (I-1)} \varrho_K |K|}{\Delta t m_{A\ell} (k_{r\ell}^{(I)} - k_{l\ell}^{(I)})} \right\} \right\}.$$

Implementace řešení úlohy je popsána v [Šem04].

## Výpočetní síť a spojení s konvekčně-transportní úlohou

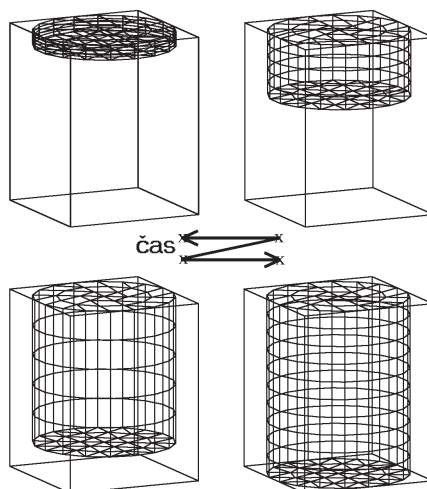
Objem a tvar spalovacího prostoru se mění v čase. Abychom zjednodušili úlohu, diskretizujeme problém v čase a rozkládáme jeho řešení na dvě podúlohy v každém časovém kroku - isochorickou a adiabatickou část. Všechny procesy (přeměna hmoty a energie chemickými reakcemi, proudění stlačitelného plynu a transport hmoty a energie) jsou modelovány v rámci isochorické části jako úloha v pevném objemu. Všechny jsou diskretizovány čase a prostoru a řešeny buď metodou konečných objemů, nebo metodou konečných prvků. Prostorová síť složená z trojbokých hranolů uspořádaných ve vrstvách je společná všem modelům (viz obr. 1.4).

Adiabatická část je model okamžité změny objemu. Její hlavní částí je změna výpočetní sítě. Všechny otázky o spojení s dalšími dílčími jevy odkazujeme do autorovy disertační práce [Šem04].

## Kalibrace modelu produkce energie

K ověření aplikovatelnosti chemického modelu (1.11) jsme zvolili testování srovnáním výsledků s výstupy modelu `tlak.xls` kalibrovaného s měřením na spalovacích motorech. Program `tlak.xls` je popsán v [BBHS01].

Program `tlak.xls` je kalibrován na měření průběhu tlaku ve skutečných spalovacích motorech a počítá časový průběh střední hodnoty termodynamických veličin uvnitř válce v průběhu *průměrného pracovního cyklu*. Poznamenejme, že jednotlivé pracovní cykly skutečných zážehových motorů se vzájemně liší o desítky procent, což je dáno různými počátečními podmínkami jednotlivých cyklů. Protože naše výpočty omezujeme na fázi hoření a počáteční podmínky stanovu-



Obrázek 1.4: Schematický příklad výpočetní sítě ve čtyřech časových krocích

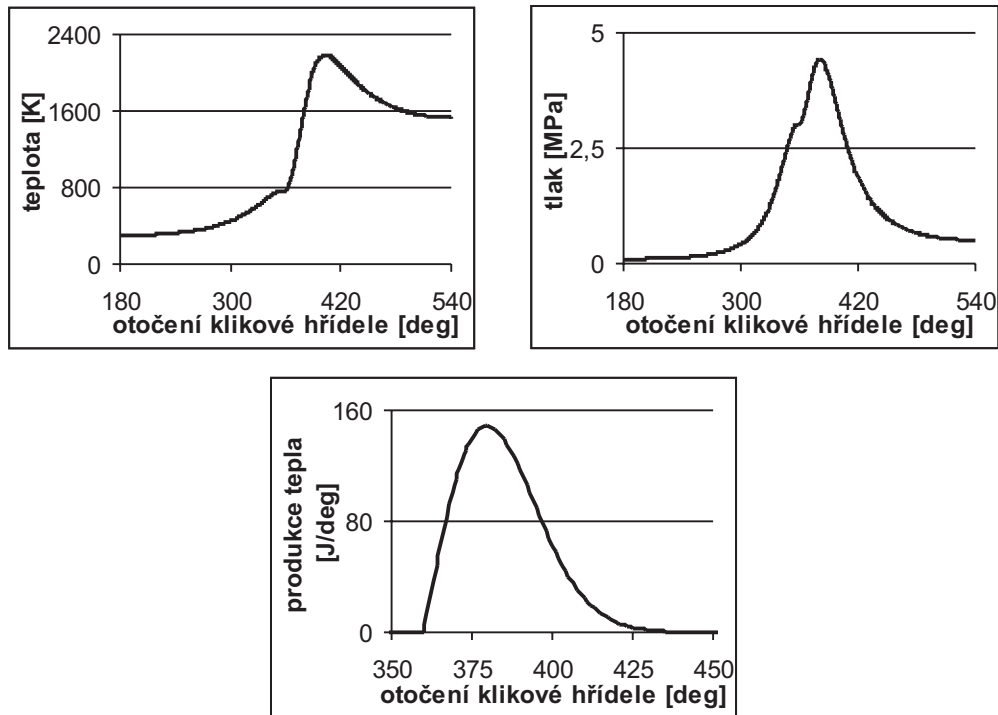
jeme vždy homogenní, nelze rozdílnost jednotlivých cyklů modelovat a proto je volba kalibrace na výsledky modelu `tlak.xls` vhodná.

Pro kalibraci jsme zvolili geometrii motoru Škoda 1,4 MPI a její typické pracovní otáčky. Palivem byl metan sáný ve směsi se vzduchem.

Vrtání válce	0,1798 m
Kompresní poměr	11,8
Délka ojnice	0,133 m
Zdvih pístu motoru	0,078 m
Otáčky motoru	1400 ot./min
Plnicí tlak (počáteční tlak)	100 kPa
Teplota paliva (počáteční teplota)	300 K
Hmotnostní zlomek metanu	3,9922 %

Časový krok výpočtu obou programů odpovídal 1 stupni otočení klikové hřídele při 1400 otáček za minutu. Diskretizační síť použitá programem `motoflow` měla 96 multielementů a počet vrstev se měnil od 2 do 32, obsahovala tedy 192 až 3072 elementů.

Kalibrovány byly parametry chemického modelu. Protože výpočet proudění je časově velmi náročný, byl zvolen postup kalibrace v následujících krocích:



Obrázek 1.5: Výstupy programu `tlak.xls` – časový vývoj globální teploty a tlaku ve válci motoru a produkce energie  $\tilde{q}_a$ .

1. Výběr základního lokálního reakčního modelu (viz str. 13);
2. Výběr parametrů zapalování po elipsoidech  $t_{sv}$  a  $t_{zap}$  (viz str. 17);
3. Výběr parametrů základního lokálního reakčního modelu  $K_1$ ,  $K_2$  a  $c_{skok}$ ;
4. Výběr zápalné teploty pro model zapalování svíčkou.

V prvních třech krocích tedy probíhá pouze výpočet produkce energie a adiabatických změn a výpočet včetně proudění a transportu je prováděn až v poslední fázi kalibrace. Toho lze docílit pouze modelováním postupu čela plamene a proto je ve druhém kroku kalibrováno zapalování po elipsoidech, ačkoliv v posledním kroku je použito zapalování svíčkou.

Jako účelový funkcionál pro kalibraci byl zvolen součet kvadrátů rozdílů mezi integrovaným teplem uvolněným od začátku cyklu motoru vypočteným progra-

mem `motoflow` a tímtež výstupem z výpočetního programu `tlak.xls`. Minimalizujeme tedy funkci  $E$  podle předpisu

$$E = \sum_{\alpha=1^{\circ}}^{720^{\circ}} (Q_{\alpha} - \tilde{Q}_{\alpha})^2 \quad [\text{J}^2], \quad (1.20)$$

kde  $Q_{\alpha} = \sum_{a=1^{\circ}}^{\alpha} q_a$  a  $\tilde{Q}_{\alpha} = \sum_{a=0^{\circ}}^{\alpha} \tilde{q}_a$ . Zde  $q_a$  a  $\tilde{q}_a$  označují celkové teplo uvolněné v celém válci motoru v časovém intervalu, ve kterém se kliková hřídel otočila o 1 stupeň od  $a - 1^{\circ}$  do  $a$ , vypočtené po řadě programem `motoflow` a programem `tlak.xls`.

Několika testy jsme ověřili, že toto kritérium je pro naše účely vhodnější než porovnání vzdálenosti neintegrální produkce energie sumou  $\sum_{\alpha=1^{\circ}}^{720^{\circ}} (q_a - \tilde{q}_a)^2$ , protože ta neobsahuje informaci o tom, „jak daleko“ od zadaného času bylo teplo uvolněno. Porovnání vystupujících tlaků či teplot by bylo komplikované a nejednoznačné, protože program `tlak.xls` operuje pouze se středními hodnotami těchto veličin, zatímco program `motoflow` počítá jejich pole.

Obrázek 1.5 obsahuje grafy veličin vystupujících z modelu `tlak.xls`, se kterými budeme kalibrovat model `motoflow`. Poznamenejme, že program `tlak.xls` předpokládá produkci energie podle Wiebeho křivky, jejíž parametry byly předmětem kalibrace s měřeními na reálných motorech. My tedy kalibrujeme lokální produkci energie počítanou v řadě konečných objemů podle závislosti (1.11) s Wiebeho křivkou produkce energie v celém válci spalovacího motoru.

Tabulka 1.1: Výsledky výpočtů pro výběr základního reakčního modelu

základní reakční model	min. chyba [J <sup>2</sup> ]	min. chyba/ nejmenší min. chyba
KK	94852	<b>1,00</b>
KL	130213	<b>1,37</b>
LL	220520	<b>2,32</b>
L	629842	<b>6,64</b>

### Výběr základního reakčního modelu

Definovali jsme 1123 úloh s různými parametry a identifikovali pro každý typ základního reakčního modelu oblast parametrů, kde se pravděpodobně nachází optimální řešení. V těchto oblastech jsme provedli dalších 2266 výpočtů a vybrali jsme nejlepší výsledky pro každý typ základního reakčního modelu a shrnuli je do tabulky 1.1 (sloupec „min. chyba“ obsahuje hodnotu nejmenší dosažené chyby  $E$  vypočtené podle (1.20) při daném typu základního modelu na zpracovávané množině úloh, poslední sloupec obsahuje poměr mezi příslušnou minimální chybou a minimální chybou modelu KK).

### Výběr parametrů modelu zapalování po elipsoidech

Pro další výpočty byl používán reakční model KK a model zapalování po elipsoidech. Testovali jsme 1512 různých kombinací parametrů. Několik výsledků s nejmenší chybou výsledku jsme vynesli do tabulky 1.2. Sloupec „ $E/\min.E$ “ obsahuje poměr příslušné chyby  $E$  a minimální dosažené chyby v celém vzorku. Poslední sloupec obsahuje součet parametrů  $t_{sv}$  a  $t_{zap}$ . Prvních 21 výsledků v tabulce 1.2 má součet  $t_{sv} + t_{zap}$  roven buď  $193^\circ$ , nebo  $194^\circ$  a první výsledek s jiným součtem  $t_{sv} + t_{zap}$  vykazuje skoro dvojnásobnou chybu oproti nejlepšímu výsledku ze vzorku.

Dalších 1620 výpočtů bylo provedeno pro parametry omezené na součet  $t_{sv} + t_{zap}$  rovný  $193^\circ$ , nebo  $194^\circ$ . Nejlepších 22 výsledků je zapsáno v tabulce 1.3. Výsledkem těchto testů je volba parametrů:

$$t_{sv} = 173^\circ,$$

$$t_{zap} = 21^\circ.$$

### Výběr parametrů základního reakčního modelu

Dalších 1030 výpočtů bylo provedeno se základním reakčním modelem KK a modelem zapalování po elipsoidech s parametry  $t_{sv} = 173^\circ$ ,  $t_{zap} = 21^\circ$ . Pozorovali jsme, že závislost chyby výstupů modelu na každém z kalibrovaných parametrů zvláště ( $K_1$ ,  $K_2$  a  $c_{skok}$ ) má „parabolické“ chování – má ostře oddělené minimum pro každé nastavení ostatních dvou parametrů. Poloha i velikost minima závisí



Tabulka 1.2: Výsledky kalibrace  $t_{sv}$  a  $t_{zap}$  – pozorování součtu  $t_{sv} + t_{zap}$  (všechny časové údaje jsou uváděny ve stupních otočení klikové hřídele)

$t_{sv}$ [deg]	$t_{zap}$ [deg]	$K_1$ [1/kg/s]	$c_{skok}$ [1]	$K_2$ [1/kg/s]	$E$ [J <sup>2</sup> ]	$E/\text{min.}E$	$t_{sv} + t_{zap}$ [deg]
173	21	86	0,18	290	73959	<b>1,00</b>	194
172	22	91	0,18	285	85349	<b>1,15</b>	194
172	22	86	0,18	280	87422	<b>1,18</b>	194
172	22	86	0,18	285	88042	<b>1,19</b>	194
174	20	86	0,18	290	89612	<b>1,21</b>	194
174	19	91	0,18	285	94852	<b>1,28</b>	193
175	18	91	0,18	285	94852	<b>1,28</b>	193
172	22	91	0,18	280	96274	<b>1,30</b>	194
173	21	91	0,18	290	96926	<b>1,31</b>	194
172	22	96	0,18	285	98016	<b>1,33</b>	194
174	19	96	0,18	285	101298	<b>1,37</b>	193
175	18	96	0,18	285	101298	<b>1,37</b>	193
174	19	86	0,18	285	104358	<b>1,41</b>	193
175	18	86	0,18	285	104358	<b>1,41</b>	193
174	20	91	0,18	290	110629	<b>1,50</b>	194
172	22	96	0,18	280	115949	<b>1,57</b>	194
173	21	96	0,18	285	120118	<b>1,62</b>	194
173	21	91	0,18	285	124463	<b>1,68</b>	194
173	21	96	0,18	290	129399	<b>1,75</b>	194
173	20	86	0,18	280	129400	<b>1,75</b>	193
174	20	96	0,18	290	141432	<b>1,91</b>	194
175	17	86	0,18	280	142317	<b>1,92</b>	192

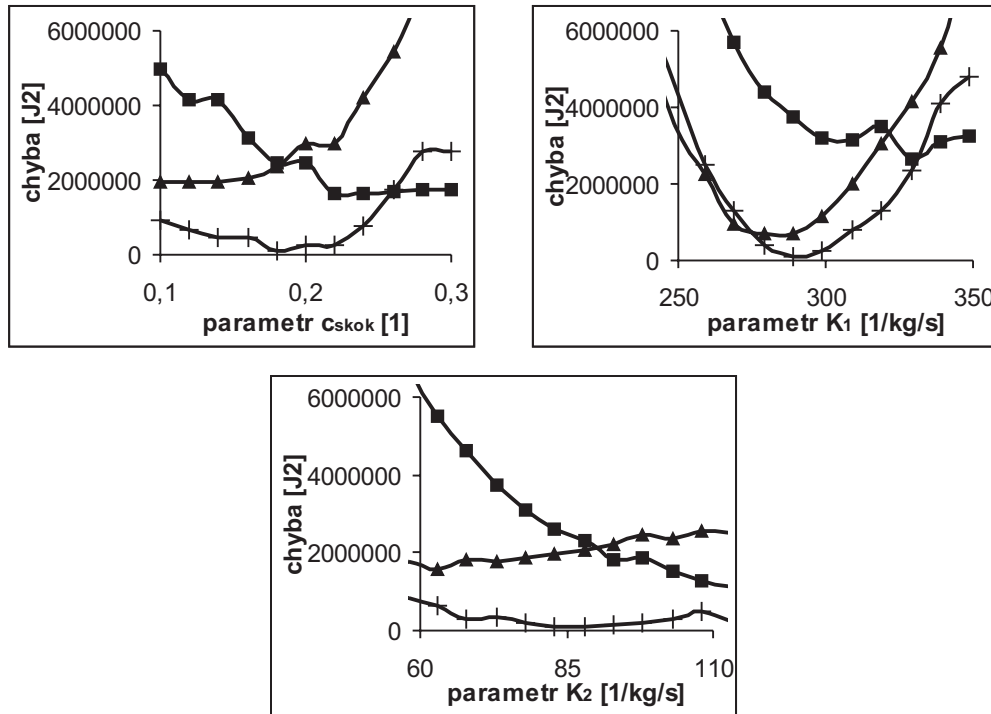
na volbě ostatních dvou parametrů. Tato vlastnost je demonstrována na obrázku 1.6. Křivky se značkou „+“ obsahují nejlepší nalezené řešení s těmito parametry:

$$K_1 = 92,0 \text{ 1/kg/s},$$

$$c_{\text{skok}} = 0,19,$$

$$K_2 = 292,0 \text{ 1/kg/s}.$$

Chyba nejlepšího řešení je  $E = 63328 \text{ J}^2$ .



Obrázek 1.6: Vybrané křivky závislosti chyby  $E$  na koeficientech  $c_{\text{skok}}$ ,  $K_1$  a  $K_2$ . Křivky se značkami „+“ obsahují optimální řešení.

### Výběr zápalné teploty

Dosud jsme pro modelování postupu čela plamene používali umělý model zapalování po elipsech, abychom mohli testy provádět bez výpočtu proudového pole a transportních jevů a tím ušetřili výpočetní čas. Nyní zafixujeme optimální parametry modelu hoření a  $t_{\text{sv}}$  a budeme kalibrovat zápalnou teplotu. Další výpočty jsou tedy prováděny s modelem hoření KK s parametry  $K_1 = 92,0 \text{ 1/kg/s}$ ,

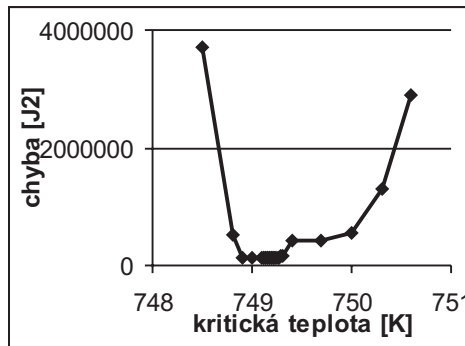
Tabulka 1.3: Výsledky kalibrace  $t_{sv}$  a  $t_{zap}$  – bližší určení parametrů času (všechny časové údaje jsou uváděny ve stupních otočení klikové hřídele)

$t_{sv}$ [deg]	$t_{zap}$ [deg]	$K_1$ [1/kg/s]	$c_{skok}$ [1]	$K_2$ [1/kg/s]	$E$ [J <sup>2</sup> ]	$E/\text{min.}E$
173	21	83	0,18	289	65613	<b>1,00</b>
173	21	90	0,20	293	65682	<b>1,00</b>
173	21	84	0,18	289	65846	<b>1,00</b>
173	21	82	0,18	289	66191	<b>1,01</b>
173	21	89	0,20	293	66582	<b>1,01</b>
173	21	85	0,18	289	66890	<b>1,02</b>
173	21	86	0,18	289	68384	<b>1,04</b>
173	21	88	0,20	293	68441	<b>1,04</b>
173	21	87	0,18	289	70229	<b>1,07</b>
173	21	87	0,20	293	71259	<b>1,09</b>
174	20	90	0,20	293	72448	<b>1,10</b>
173	21	88	0,18	289	72751	<b>1,11</b>
173	21	82	0,16	291	73599	<b>1,12</b>
173	21	82	0,18	291	73599	<b>1,12</b>
174	20	89	0,20	293	73905	<b>1,13</b>
173	21	86	0,20	293	75036	<b>1,14</b>
173	21	89	0,18	289	75953	<b>1,16</b>
174	20	88	0,20	293	76337	<b>1,16</b>
173	21	83	0,16	291	76813	<b>1,17</b>
173	21	83	0,18	291	76813	<b>1,17</b>
173	21	90	0,20	291	78542	<b>1,20</b>
173	21	85	0,20	293	79473	<b>1,21</b>

$c_{\text{skok}} = 0,19$  a  $K_2 = 292,0$  1/kg/s s modelem zapalování svíčkou s  $t_{\text{sv}} = 173^\circ$ . Parametr  $t_{\text{zap}}$  nemá při zapalování svíčkou význam. Poloha svíčky byla zvolena ve středu hlavy válce.

Tyto testy už jsou prováděny s výpočtem proudového pole a transportních jevů a jsou asi 80 krát časově náročnější než předchozí testy s modelem zapalování po elipsoidech.

Model je velmi citlivý na volbu zápalné teploty. Jestliže je příliš nízká, reakce je zahájena v celém objemu válce najednou samovolným vznětem, jestliže je nastavena příliš vysoko, reakce se nerozvine mimo oblast svíčky. Meze těchto dvou extrémních stavů byly pozorovány okolo 740 K a 760 K.



Obrázek 1.7: Závislost chyby  $E$  výstupu na zápalné teplotě.

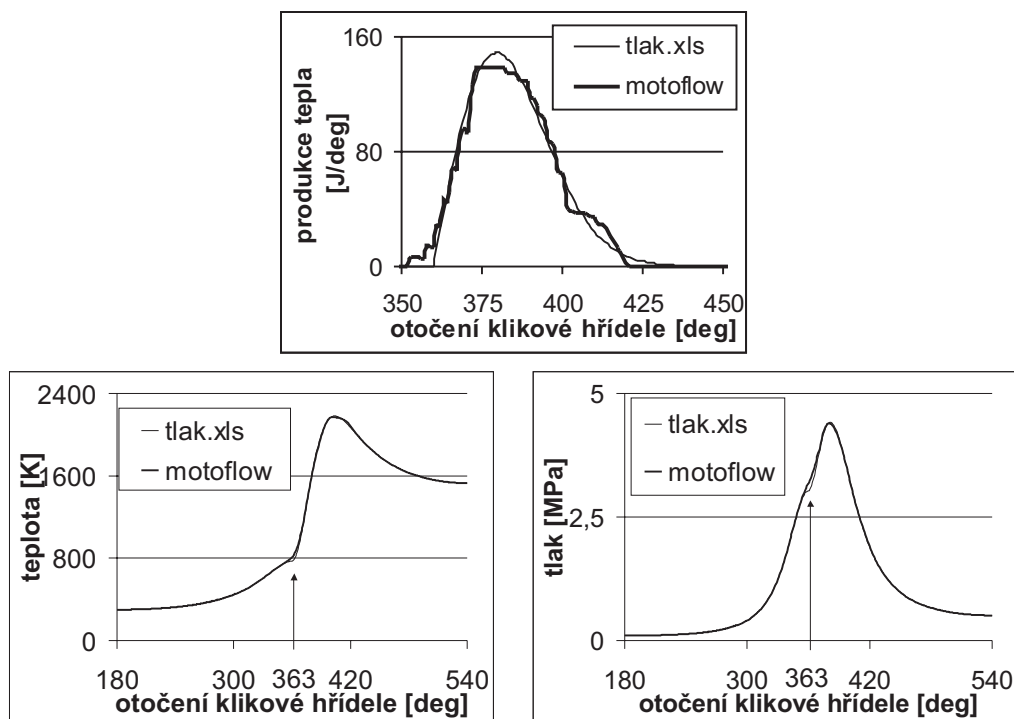
Na obrázku 1.7 je vynesena závislost chyby výstupu na zápalné teplotě získaná z 29 výpočtů s různými hodnotami zápalné teploty. Můžeme zde pozorovat klastrový charakter závislosti, tedy intervaly nastavení zápalné teploty se stejnou nebo velmi blízkou chybou a strmé úseky mezi takovými intervaly, kde se chyba prudce mění. Nejmenší chyba  $E$  byla získána s parametrem  $T_k = 749,16$  K (chyba byla  $E = 128234$  J<sup>2</sup>).

Výsledná křivka produkce tepla je na obrázku 1.8. Grafy příslušného vývoje teploty a tlaku, které jsou také na obrázku 1.8, obsahují vždy původní výstup programu `tlak.xls` a křivku teploty, resp. tlaku odpovídajícího produkci tepla vypočtené programem `motoflow`. Postup výpočtu odpovídajícího tlaku a teploty je totožný s výpočtem tlaku a teploty programem `tlak.xls`. Rozdíly v obou gra-

feh nejsou příliš patrné. Zvýrazněna je hodnota otočení klikové hřídele  $363^\circ$ , kde se výsledky liší nejvíc. V obou případech (teploty i tlaku) je maximální odchylka 6,07%.

### Závěr

Výsledky základního reakčního modelu se podařilo zkalibrovat vzhledem k celkové produkci energie s výpočtem programu `tlak.xls` odpovídajícím provozu reálného motoru za skutečných podmínek. Zároveň se projevila výrazná citlivost námi navrženého modelu produkce energie na parametr zápalná teplota. Zřejmým důvodem této citlivosti je skoková závislost rychlosti kinetické reakce na teplotě parametrizovaná právě zápalnou teplotou. Pokud by tato citlivost byla v některém jiném konkrétním případě limitující pro možnost zkalibrovat model, bylo by třeba navrhnout model produkce energie se spojitou závislostí na teplotě.



Obrázek 1.8: Výsledná křivka optimální produkce tepla dosažená při kalibraci a příslušné závislosti teploty a tlaku na otočení klikové hřídele.

## 1.2 Výpočet pH směsi roztoků při neutralizaci in situ

Tato kapitola byla částečně publikována v autorových publikacích [Šem06c, Šem06a, Šem06b] a dále je založena na výsledcích ročníkových projektů a bakalářských prací studentů FM TUL V. Žabky a M. Vitouše vedených autorem [Žab06, Žab07, Vit07], spolupráci s Ing. Vladimírem Wasserbauerem, CSc. z DIAMO, s. p. a jeho zprávách [Was06b, Was06a]. Podstatným podkladem k této práci byly také výsledky experimentů pořizené Ing. Ladislavem Gombosem z DIAMO, s. p. publikované např. v [Gom05, Gom06a, Gom06b].

Problém popsany v této kapitole vychází ze současné chemické situace vyluhovacích polí ve Stráži pod Ralskem. Na této lokalitě v současné době spravované státním podnikem DIAMO, který provádí její čištění, probíhala po několik desítek let chemická těžba uranu založená na vtláčení koncentrované kyseliny sírové do ložiska a čerpání kyselého roztoku s obsahem uranu pro jeho následné zpracování v povrchové technologii. V horninovém prostředí po těžbě zůstala velká množství zbytkových kyselých roztoků s obsahem mnoha látek rozpuštěných z horninového prostředí (včetně radioaktivních látek, těžkých kovů a nebezpečných sloučenin dusíku) a dalších látek používaných pro čištění a údržbu technologie těžby. V současné době probíhá sanace čerpáním podzemní vody na povrch a jejím čištěním v povrchových technologiích. Tento postup je časově i finančně náročný a proto je ve s. p. DIAMO studována možnost provedení sanace lokality in-situ, tj. vtlačení činidla, které by reagovalo s kontaminací a imobilizovalo nebezpečné sloučeniny v podzemní vodě. Imobilizací je zde myšlen proces opačného loužení v období chemické těžby, tedy převedení nyní rozpuštěných nebezpečných látek zpět do horninového prostředí do formy nerozpustné vodou a ustavení takových podmínek, které nepovedou ke zpětnému rozpouštění imobilizovaných kontaminantů.

Řídicím procesem při loužení bylo extrémní snížení pH prostředí vtláčením kyseliny a mobilizace uranu a dalších složek horninového prostředí. Řídicím procesem imobilizace by mělo být nastolení podmínek co nejpodobnějším původnímu

stavu, zejména neutralizace roztoků v horninovém prostředí. Činidlem by měl být zásaditý roztok dostupný ve velkém množství, který reaguje s kyselými roztoky přítomnými v horninovém prostředí tak, že se zvyšuje pH a sráží se minerály obsahující nejnebezpečnější kontaminanty. Zároveň by nemělo docházet k rychlému srážení velkých množství minerálů, které by kolmatovaly horninové prostředí a znemožňovaly dlouhodobé vtláčení činidla.

Pracovníci s. p. DIAMO vytipovali dva zásadité roztoky (tzv. „slivy“), které je možno vytvářet povrchovým přepracováním technologických roztoků čerpáných z podzemí v dostatečném množství. Provedli experimenty mísení kyselých technologických roztoků s těmito slivou, které naznačily, že vytipované slivy mohou splňovat vyjmenované vlastnosti požadované od vhodného činidla. Dalším krokem byla příprava pilotního experimentu in-situ pro ověření předpokládaných důsledků vtláčení slivů do podzemí. Pro kvalitní přípravu pilotního experimentu je třeba předpovědět očekávané výsledky vtláčení a na základě předpovědi navrhnout uspořádání experimentu a následného monitoringu nejvhodnější pro získání informací pro identifikaci odchylek předpovědi od skutečnosti. Výhodným postupem pro získání uvedené předpovědi je sestavení modelu proudění, transportu a chemických reakcí v lokalitě pilotního experimentu. Modely proudění a transportu používané v s. p. DIAMO jsou dobře propracované a spojené s geologickým průzkumem lokality a stále zpřesňované. Model chemických reakcí používaný v s. p. DIAMO počítá s poměrně ustálenými chemickými poměry a pro simulaci chemicky extrémního experimentu s mísením kyselých a zásaditých roztoků nebyl vhodný.

Pro modelování prostorově a časově omezených úloh, jako je míchání roztoků ve vsádkovém uspořádání experimentu nebo míchání roztoků v horninové koloně, je možné pro simulaci chemických reakcí použít některý z volně dostupných nebo komerčních programů pro výpočet chemických rovnováh (my jsme pro tyto účely srovnávali použití volně dostupného software `phreeqc` a komerčního `The Geochemist's Workbench`). Pro simulaci pilotního experimentu by použití těchto nástrojů bylo již na hranici výpočetních možností a pro simulaci sanace celé lokality by simulace s užitím těchto prostředků nebyla realizovatelná.

Navrhli jsme proto postup výpočetně nenáročného odhadu pH směsi roztoků,

kteřé je v celém procesu klíčovým parametrem, a porovnali výsledky tohoto postupu s výsledky uvedených simulačních prostředků a experimentálními výsledky vsádkových i kolonových experimentů.

## Hlavní vlastnosti problému chemických rovnováh z hlediska simulace

Dvě vlastnosti úlohy simulace výsledků rovnovážných chemických reakcí jsou rozhodující pro složitost jejího řešení. Jednou z nich je *nelinearita* problému spočívající ve složité vzájemné provázanosti všech parametrů reakce. Tu lze dokumentovat na postupu výpočtu následující fiktivní rovnovážné reakce:



kde  $N_1$  je počet látek v systému,  $A_\ell$  označuje  $\ell$ -tou látku v systému a  $k_{l_i}$  a  $k_{r_i}$  jsou stechiometrické koeficienty látky  $A_\ell$  na levé a pravé straně rovnice.

Hledání rovnováhy této reakce lze převést na řešení rovnice

$$K = \prod_{\ell=1}^{N_1} (\gamma_\ell(\vec{c})c_\ell)^{(k_{r_\ell}-k_{l_\ell})}, \quad (1.21)$$

kde rovnovážná konstanta  $K = e^{-\frac{\sum_\ell (k_{r_\ell}-k_{l_\ell})\Delta G_{f,\ell}^0}{RT}}$  je určena stechiometrií rovnice, teplotou a Gibbsovými energiemi  $G_{f,\ell}^0$  všech látek v systému a  $\gamma_\ell(\vec{c}) = e^{A_{\Phi_\ell} \left( \frac{\sqrt{I(\vec{c})}}{1+b\sqrt{I(\vec{c})}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I(\vec{c})}) \right)}$  je funkcí dvou parametrů  $A_{\Phi_\ell}$  a  $b$  a iontové síly roztoku  $I = \frac{1}{2} \sum_\ell c_\ell z_\ell^2$ , která je funkcí koncentrací všech látek roztoku a jejich elektrických nábojů  $z_\ell$ .

Složitost nelineárních vztahů mezi koncentracemi jednotlivých látek se ještě zvětšuje při simulaci většího počtu chemických reakcí jako soustavy nelineárních rovnic.

Druhá důležitá vlastnost úlohy simulace chemických rovnováh je *množství parametrů*, které je třeba pro sestavení rovnic znát. V uvedeném ilustračním příkladě vystupovaly Gibbsova energie  $\Delta G_{f,\ell}^0$  a náboj  $z_\ell$  každé z látek v systému a parametry  $A_{\Phi_\ell}$  a  $b$ , z nichž některé lze měřit či předpovědět snadno (náboj), některé jsou předmětem systematického zkoumání a experimentálního určování i



předpovídání a jsou k dispozici pro velké, ale omezené, množství látek (Gibbsova energie) a některé jsou experimentálně určeny pro určité rozsahy chemických úloh ( $A_{\Phi_\ell}$  a  $b$ ).

Tabulka 1.4: Složení modelových technologických roztoků označovaných písmeny B a C.

		roztok B	roztok C
<b>pH (20 °C)</b>		<b>6.63</b>	<b>1.13</b>
Eh (abs) (20 °C)	mV	396	661
El. vodivost	mS/m	374	4660
hustota	g/cm <sup>3</sup>	1.008	1.056
TDS	[mg/l]	2970	70580
NH <sub>4</sub>	[mg/l]	2.12	1126
Na	[mg/l]	190	16
K	[mg/l]	29.8	79.5
Mg	[mg/l]	0.33	50.6
Ca	[mg/l]	704	268
Fe	[mg/l]	< 0.05	1150
Al	[mg/l]	< 0.5	7960
NO <sub>3</sub>	[mg/l]	82	120
F	[mg/l]	1.4	330
Cl	[mg/l]	630	15
PO <sub>4</sub>	[mg/l]	0	350
<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>[mg/l]</b>	<b>1134</b>	<b>57960</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[mg/l]	0	7313
As	[mg/l]	0	11
Be	[mg/l]	0	1
Cr	[mg/l]	0	14.4
Mn	[mg/l]	0	11.7
Ni	[mg/l]	0	23.1
SiO <sub>2</sub>	[mg/l]	0	140
U	[mg/l]	0	15.7
V	[mg/l]	0	19
Zn	[mg/l]	0	52.2

Z uvedených dvou vlastností přímo vyplývají dva důsledky, které komplikují simulaci chemických reakcí. Ty můžeme nazvat *citlivost* a *složitost*. Citlivost problému je dána jeho nelinearitou a budeme ji zde prezentovat na konkrétním příkladu výsledků simulace rovnovážného stavu konkrétních dvou roztoků s vy-

sokým obsahem síranů odebraných z lokality Stráž pod Ralskem. Označíme je písmeny B a C.

Roztoky byly odebrány na dvou různých místech lokality Stráž pod Ralskem a po ustavení rovnováhy byly laboratorně analyzovány. Jejich složení je v tabulce 1.4. Změřené složení bylo zadáno jako vstup do simulačního programu `phreeqc`, který vypočítal pH roztoku. Vypočtená hodnota pH se lišila od naměřené a proto byl proveden pokus o kalibraci měřených dat. Vybrali jsme iont s největším zastoupením v roztocích (v obou případech je to  $\text{SO}_4^{2-}$ ) a měnili jsme ve vstupu programu `phreeqc` jeho koncentraci, dokud výsledek výpočtu pH neodpovídal změřené hodnotě. V tabulce 1.5 jsou shrnuty výsledky této kalibrace.

Tabulka 1.5: Vliv změny obsahu  $\text{SO}_4^{2-}$  na výsledek výpočtu pH roztoku programem `phreeqc`. Výsledky kalibrace

	roztok B	roztok C
změřený obsah $\text{SO}_4^{2-}$	1134 mg/l	57960 mg/l
změřené pH	6,63	1,13
tj. obsah $\text{H}^+$	$10^{-6,63}$ mol/l	$10^{-1,13}$ mol/l
vypočtený obsah $\text{H}^+$	$10^{-2,74}$ mol/l (chyba 10 <sup>6</sup> %)	$10^{-1,20}$ mol/l (chyba 17%)
kalibrovaný obsah $\text{SO}_4^{2-}$	991 mg/l (změna 12%)	59674 mg/l (změna 3%)

Hodnota chyby uvedená v předposledním řádku tabulky je vypočtená ze základu změřené hodnoty pH a hodnotu 10<sup>6</sup>% pro roztok B lze interpretovat pouze jako zcela nepřesnou předpověď. O to zajímavější je hodnota koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  získaná kalibrací, která se liší od změřené pouze o 12%. Při této hodnotě koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  odpovídá pH získané simulací programem `phreeqc` s naměřenou hodnotou. Pro roztok C není projev velkého vlivu obsahu  $\text{SO}_4^{2-}$  tak markantní, ale je také zřejmý: pro opravu chyby o velikosti 17% stačila úprava vstupů o 3%. Výsledek této kalibrace nelze interpretovat jako nalezení skutečného obsahu síranů v analyzovaných roztocích. Na výsledek simulace mají podobně silný vliv i obsahy ostatních iontů a způsob simulace přístupu vzdušného kyslíku a srážení

minerálů. Tato kalibrace je pouze ilustrací významnosti nelinearit v chemických dějích a extrémní citlivosti výsledků simulace na vstupech.

Vlastnost problému, kterou jsme nazvali *složitostí*, spočívá ve velkém množství možných chemických reakcí, které mohou probíhat mezi jednotlivými ionty v roztoku, a velkým množstvím termodynamických parametrů, které je pro sestavení matematického modelu všech vzájemných reakcí znát.

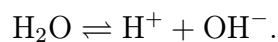
## Metoda prostého míchání a metoda míchání s korekcí

Navrhli jsme dva výpočetně nenáročné způsoby odhadu pH směsi dvou roztoků při jejich mísení a provedli jsme jejich srovnání s výsledky laboratorních měření. Tento a následující odstavec vycházejí zejména z výsledků publikovaných v ročníkovém projektu V. Žabky [Žab06] s experimentálními podklady ing. L. Gombose [Gom05].

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

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

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



Zjednodušeně řečeno počítá s tím, že smísíme-li dva roztoky s různou koncentrací vodíkových iontů  $H^+$ , nedojde k žádné reakci kromě disociace vody nebo

naopak sloučení iontů  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  tak, že bude splněna rovnovážná rovnice mezi vodou a těmito ionty

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (1.22)$$

Tím se změní koncentrace těchto iontů ve výsledné směsi a tedy i její pH. Pro výpočet korekce je pak třeba určit také molality hydroxylových iontů v míchaných roztocích  $[\text{OH}^-]_1 = 10^{\text{pH}_1 - 14}$  a  $[\text{OH}^-]_2 = 10^{\text{pH}_2 - 14}$ . Při prostém míchání by molality vodíkových a hydroxylových iontů ve výsledné směsi byly  $\overline{[\text{H}^+]} = c_1[\text{H}^+]_1 + c_2[\text{H}^+]_2$ ,  $\overline{[\text{OH}^-]} = c_1[\text{OH}^-]_1 + c_2[\text{OH}^-]_2$ . Pro ustavení rovnováhy však dojde k disociaci vody se vznikem stejného počtu (označíme ho  $X$ ) vodíkových a hydroxylových iontů. Skutečná molalita vodíkových a hydroxylových iontů v roztoku bude tedy  $[\text{H}^+] = \overline{[\text{H}^+]} + X$  a  $[\text{OH}^-] = \overline{[\text{OH}^-]} + X$ . Protože musí být splněna rovnice rovnováhy (1.22), bude pro hodnotu korekce  $X$  platit kvadratická rovnice

$$(c_1[\text{H}^+]_1 + c_2[\text{H}^+]_2 + X)(c_1[\text{OH}^-]_1 + c_2[\text{OH}^-]_2 + X) = 10^{-14}. \quad (1.23)$$

Po jejím vyřešení vypočítáme výsledné pH roztoku podle vzorce

$$\text{pH} = -\log(c_1[\text{H}^+]_1 + c_2[\text{H}^+]_2 + X). \quad (1.24)$$

Tabulka 1.6: Parametry technologických vod a slivů(20°C)

označení	pH	Eh [mV]	popis
A	11,95	238	silně zásaditý sliv
B	6,63	396	neutrální sliv
C	1,13	661	silně kyselá cenomanská voda
D	1,99	835	středně kyselá cenomanská voda
E	2,84	810	slabě kyselá cenomanská voda

## Simulace vsádkových experimentů

Navrženými dvěma metodami jsme provedli simulaci vsádkových experimentů publikovaných v [Gom05]. Šlo o míchání pěti roztoků s pracovními označeními „A“,

„B“, „C“, „D“ a „E“, jejichž hlavní charakteristiky jsou shrnuty v tabulce 1.6 a úplný chemický rozbor je uveden ve zprávě [Gom05]. Účelem simulace bylo zjistit rozsah použitelnosti těchto metod pro míchání různých typů roztoků z lokality Stráž pod Ralskem.

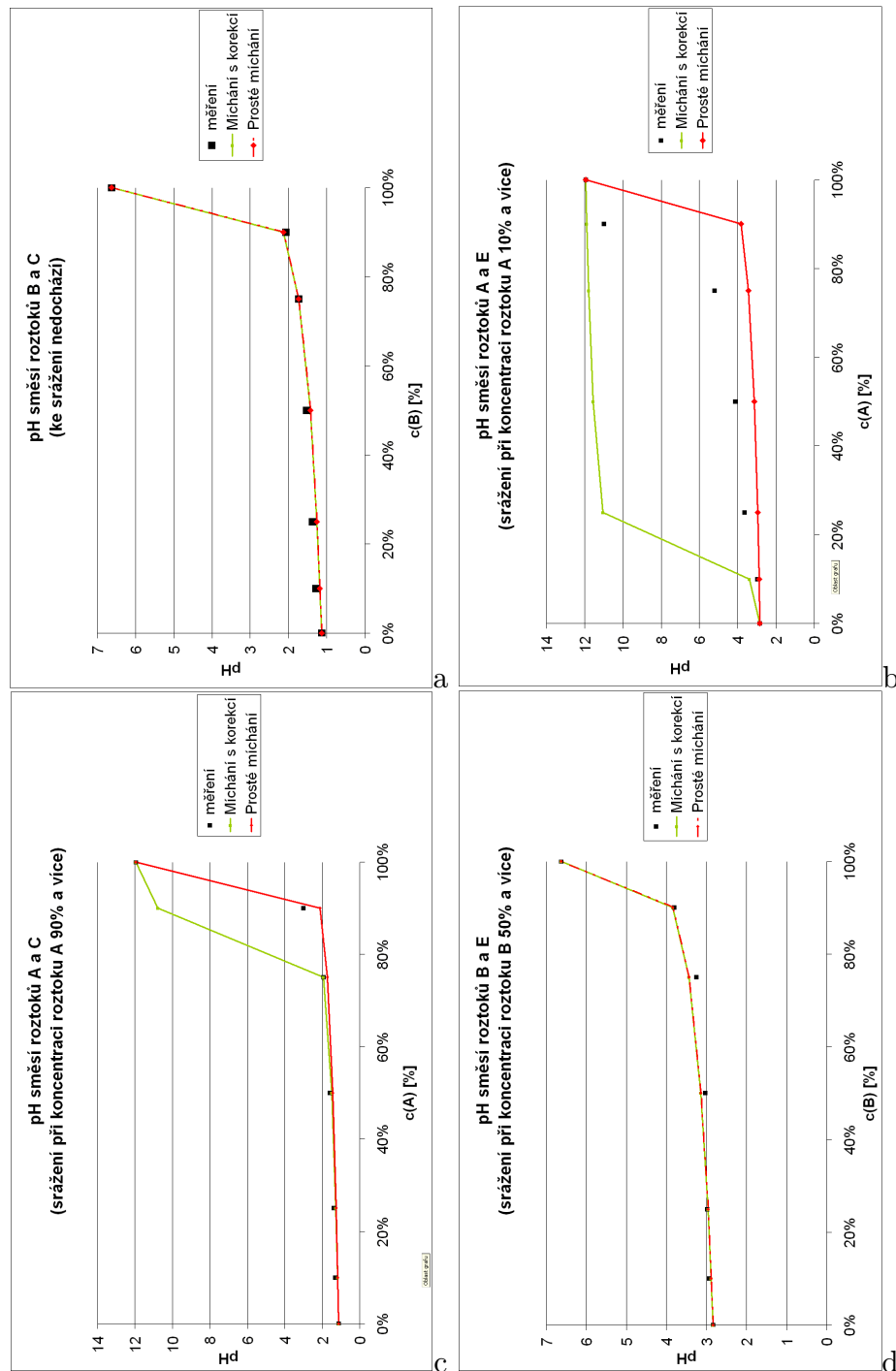
Výsledky simulací různých kombinací slévaných roztoků ve srovnání s experimentálními daty lze rozdělit do tří skupin. Na obrázku 1.9 jsou čtyři z grafů provedených srovnání reprezentující tyto tři skupiny.

První skupina, zde reprezentovaná obrázkem 1.9a a mícháním slivu B s cenomanskou vodou C, je tvořena kombinacemi roztoků, při jejichž mísení nebylo v laboratoři při žádném poměru míchání pozorováno srážení pevné fáze. Simulace pH metodou prostého míchání a metodou míchání s korekcí v takových případech dávaly téměř stejné výsledky (korekce  $X$  byla velmi blízká nule).

Do druhé skupiny, kterou zde reprezentují obrázky 1.9b a 1.9c míchání slivu A s roztoky E nebo C, patří část ostatních kombinací roztoků. Při jejich mísení bylo experimentálně pozorováno srážení pevné fáze v určitém rozsahu směšovacíh poměrů a při jejich simulaci navrženými dvěma metodami byla pozorována nenulová korekce  $X$  ve stejném rozsahu směšovacíh poměrů. Zajímavou okolností výsledků je, že metoda prostého míchání vykazovala při nenulové korekci vždy odhad pH výrazně přesnější než metoda míchání s korekcí.

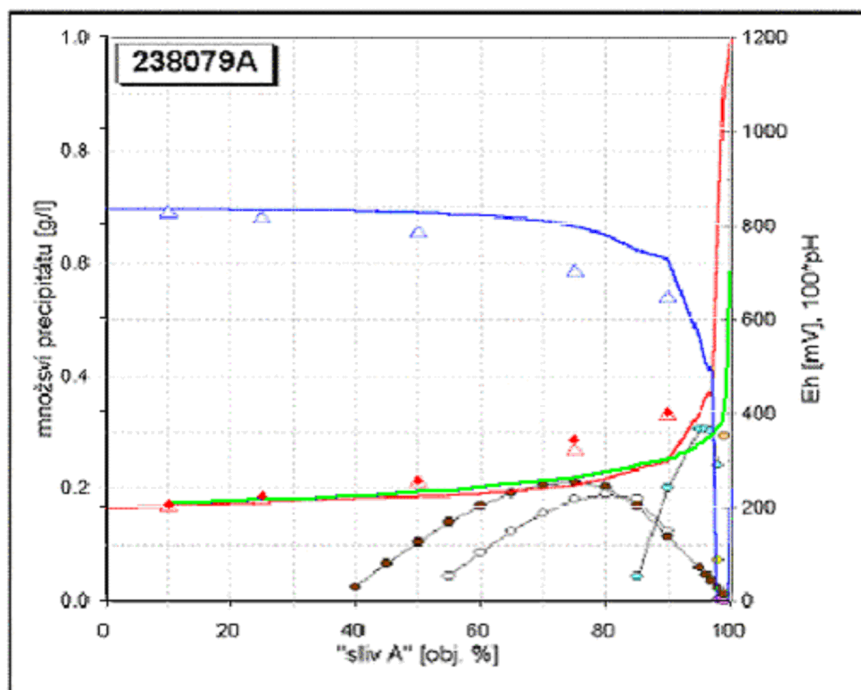
Třetí skupinu zde reprezentuje obrázek 1.9d míchání slivu B s cenomanskou vodou E. Experimentálně bylo pozorováno srážení pevné fáze v určitém rozsahu směšovacíh poměrů, ale simulace navrženými dvěma metodami dávají pro všechny směšovací poměry téměř stejný výsledek (korekce  $X$  je velmi blízká nule).

Ačkoliv se první výpočet (prosté míchání) teoreticky jeví jako méně přesný, při srovnání s výsledky chemických experimentů se ukázal pro míchání konkrétních roztoků jako dostatečný a výpočet s korekcí měl dokonce v některých případech nižší přesnost. Popsané pozorování naznačuje možnost používat pro odhad pH při míchání testovaných kombinací roztoků metodu prostého míchání. Korekce  $X$  není pro výpočet pH užitečná. Mohla by však v některých případech sloužit jako indikátor srážení. Rozhodně však ne univerzálně. Nabízí se zde hypotéza, že korekce  $X$  indikuje srážení některého konkrétního minerálu, kterou však z dostupných dat nemůžeme ověřit.



Obrázek 1.9: Závislost pH na koncentraci slivu A, resp. B při slévání slivů A, B s technologickými roztoky C a E. Porovnání změřeného pH (černé body) s výpočtem metodou míchání s korekcí (zeleně) a metodou prostého míchání (červeně).

Provedli jsme také srovnání simulace s programem `phreeqc`, které zde ilustrujeme obrázkem 1.10. Na něm je zobrazen výsledek odhadu pH metodou míchání s korekcí ve srovnání s výsledky získanými modelem v programu `phreeqc` publikovanými v [Gom05] a měřeními. Přesnost výsledku zjednodušeného modelu lze s časově nesrovnatelně náročnějším výpočtem všech chemických rovnováh programem `phreeqc` považovat za srovnatelnou.



Obrázek 1.10: Graf závislosti pH (červeně) a Eh (modře) na objemovém poměru mísených roztoků A a D vypočtený programem `phreeqc`. Modré a červené trojúhelníky označují změřené hodnoty. Zelená křivka odpovídá grafu závislosti pH na poměru roztoků vypočtené metodou míšení s korekcí.

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

## Simulace kolonových experimentů

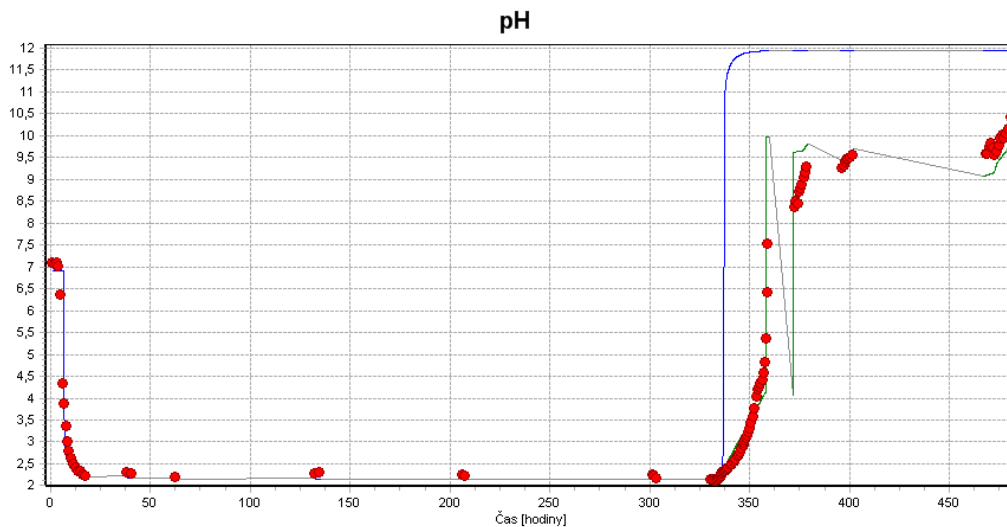
Navržené metody odhadu pH jsme aplikovali při simulaci kolonových experimentů prováděných v minulých letech ve s. p. DIAMO pod vedením Ing. Ladislava Gombose publikovaných v [Gom06a, Gom06b]. K simulaci transportu a chemických reakcí jsme použili postup navržený Ing. Vladimírem Wasserbauerem, CSc. v [Was06b] reimplementovaný Martinem Vitoušem a popsáný v jeho bakalářské práci [Vit07].

Byla provedena simulace konkrétních čtyř kolonových experimentů na pískovcových jádrech odebraných z lokality, do kterých byly v různých režimech postupně vtlačeny kyselé technologické roztoky a zásadité slivy. Každý experiment probíhal po dobu několika dnů a v této době prošlo pískovcovým jádrem několik pórových objemů roztoků. Podrobně jsou experimenty popsány v [Gom06a, Gom06b].

Simulace transportu je založena na řešení úlohy 1D konvekčního transportu metodou konečných diferencí. Model předpokládá, že v průběhu transportu kolonou probíhají chemické reakce pouze mezi složkami roztoku a výsledek není ovlivňován reakcemi mezi složkami roztoku a horninovým prostředím a srážením minerálů. Tento předpoklad je vzhledem k uspořádání experimentu a na základě interpretace jeho výsledků pro simulovaný případ oprávněný. Popis metody simulace je podrobně popsán v [Vit07].

Parametry modelu byly nastaveny jednak na základě měření, jednak na základě kalibrace hodnot parametrů, které nelze měřit. Výsledky simulace vývoje pH na výstupu z jedné z kolon a srovnání s naměřenými hodnotami jsou vyobrazeny na obrázku 1.11. Výsledky simulace ostatních tří kolon vypadají podobně. Z obrázku je patrné, že se podařilo velmi přesně zkalibrovat parametry kolony tak, že metoda prostého míchání dobře předpovídá vývoj pH. Metoda míchání s korekcí ani v tomto případě (jak jsme se znalostí výsledků odhadu pH ve vsádkových experimentech předpokládali) není vhodná.





Obrázek 1.11: Vývoj pH na výstupu kolony č. 48174 v čase. Červené body: měření, zelená čára: výpočet metodou prostého míchání, modrá čára: výpočet metodou míchání s korekcí.

## Závěr

Navrhli jsme dvě výpočetně nenáročné metody odhadu pH směsi roztoků a ověřili jsme použitelnost jedné z nich (metody prostého míchání) pro odhad pH směsí dvojic roztoků z lokality Stráž pod Ralskem, pro které byly provedeny laboratorní experimenty. Druhá metoda (metoda míchání s korekcí) naznačuje možnost indikace některých srážení. K podpoře této hypotézy však nemáme žádné teoretické důvody a k jejímu experimentálnímu ověření nebo vyvrácení je třeba získat experimentální identifikaci srážených minerálů. Taková data patrně nebudeme mít k dispozici, proto pracujeme na simulaci všech chemických dějů probíhajících při mísení uvedených dvojic roztoků programem *The Geochemist's Workbench* a nepřímé identifikace sráženin.

Žádanou výhodou navrženého postupu je jeho nenáročnost na výpočetní čas. Nevýhodou pak nutnost jeho ověřování pro zcela konkrétní případy použití, přičemž jediným dostupným prostředkem ověřování je srovnávání s experimenty a výsledky teoreticky podložených modelů.

Kromě softwaru pro simulaci kolonových experimentů připravujeme imple-

mentaci navržených modelů do 3D transportně reakčního modelu pro simulaci připravovaného pilotního vtláčecího experimentu. V případě, že pilotní experiment ověří uspokojivou přesnost tímto postupem získaných předpovědí, bude tato metoda součástí simulací důsledků sanačních zásahů.

## Kapitola 2

# Aplikace metod zpracování signálů a obrazu v modelování chemických reakcí

Výsledky popisované v této kapitole vycházejí z ročníkových prací autorových studentů Ivana Bruského a Bc. Lukáše Zedka a jsou částečně publikovány ve zprávách z jejich ročníkových prací [Bru07] a [Zed07].

Základním problémem transportních úloh zásadně ovlivňovaných chemickými reakcemi je příliš velká dimenze úlohy. Nechme nyní stranou, jak velká dimenze je příliš velká a jaká je již přijatelná (závislost těchto pojmů na konkrétní úloze a jejím uspořádání je zde skutečně velká). Základním postupem, který chemici při tvorbě chemického modelu užívají, je klasifikace složek roztoku na řídicí a marginální a vyčlenění hlavních chemických reakcí mezi řídicími složkami, které ovlivňují řešení problému zásadně, od ostatních chemických reakcí, které mohou být v modelu považovány za doplňující, nebo mohou být úplně vynechány. Tímto postupem je často výrazně redukována dimenze řešené úlohy s tím, že hlavní jevy a koncentrace řídicích složek v chemickém systému jsou simulovány a ostatní jevy a koncentrace lze v případě potřeby s větší či menší přesností následně odvozovat z výsledku simulace.

Tento postup je velmi výhodný v případě, že sledujeme vývoj koncentrací řídicích složek, nebo změny podmínek ovlivněných těmito řídicími složkami. Pokud

nás zajímají některé jevy významně ovlivněné konkrétní marginální složkou, můžeme model rozšířit o tuto složku (zařadit ji mezi řídicí složky) a zvýšit dimenzi úlohy. Pokud ale studujeme takovou situaci, kdy pro nás všechny složky systému mají přibližně stejný význam, nelze tímto postupem účinně redukovat dimenzi úlohy jinak než na úkor kvality výsledku.

Taková situace nastala při modelování předpovědi dlouhodobého vývoje kontaminace na lokalitě Stráž pod Ralskem s. p. DIAMO po provedení sanace metodou neutralizace in-situ. V podzemí je směs roztoků s 22 měřenými složkami, z nichž některé přímo řídí hlavní chemické děje, proto je model nesmí opomíjet, ale mezi marginálními složkami jsou také nejnebezpečnější kontaminanty. Ty model také nesmí opominout, protože jejich bilanci a šíření je třeba počítat co nejpřesněji.

Je tedy třeba zachovat počet simulovaných složek a zároveň redukovat dimenzi problému. To lze provést postupem vycházejícím z lineární algebry. Pohlížejme na množinu všech provedených analýz roztoků ve sledované lokalitě jako na množinu  $M$  vektorů ve 22-rozměrném lineárním vektorovém prostoru  $V$ , jehož souřadné osy odpovídají koncentraci jednotlivých složek roztoku. Hledejme takový  $n$ -rozměrný lineární vektorový podprostor  $V_n$  prostoru  $V$ , který bude „nejblíže“ množině  $M$ , tj. bude minimalizovat chybu průmětu  $E_n^2$  definovanou jako součet druhých mocnin vzdáleností všech vektorů z  $M$  od jejich průmětů do  $V_n$ :

$$E_n^2 = \sum_{\mathbf{x} \in M} \|\mathbf{x} - \Pi_{V_n} \mathbf{x}\|^2. \quad (2.1)$$

Zde  $\Pi_{V_n}$  označuje operátor kolmého promítání do prostoru  $V_n$ .

Pokud se nám podaří najít podprostor dostatečně malé dimenze  $n_0$  s dostatečně malou chybou průmětu  $E_{n_0}^2$ , můžeme zredukovat dimenzi úlohy transportu z původních 22 na  $n_0$  a ze simulace chemických reakcí nevyčleňovat žádnou složku.

## 2.1 Úloha redukce dimenze

Problémem, který potřebujeme vyřešit, je nalezení vektorového prostoru  $V_n$  dané dimenze  $n$ , který je nejblíže množině dat  $M$  ve smyslu popsáném v předešlém odstavci. Tato úloha je ekvivalentní úloze najít ortogonální doplněk k prostoru

$V_n$  (označme ho  $D_n$ ). Pokud dimenzi prostoru  $V$  označíme  $s$  (pro naši úlohu je  $s = 22$ ), má  $D_n$  dimenzi  $s - n$ .

Pokud uvažujeme dál touto cestou, přijdeme k úvaze, že vůbec nejlepším východiskem pro řešení takové úlohy by bylo mít k dispozici ortogonální bázi prostoru  $V$  takovou, že první vektor báze bude „nejméně důležitý vzhledem k množině  $M$ “, tj. průměty do nadroviny kolmé na tento vektor budou ze všech možných výběrů minimální. Druhý vektor této báze bude vybrán ze „zbytku prostoru  $V$ “, tj. též na něj kolmé nadroviny, a bude tedy kolmý na první vektor, a bude mít tutéž vlastnost vzhledem k uvedené nadrovině. A tak dále. Taková báze bude mít dále tu výhodu, že (protože bude ortogonální), kolmé promítání do jakéhokoliv podprostoru generovaného některými jejími vektory bude spočívat pouze ve vynulování souřadnic v ostatních směrech.

Tento poněkud nepřehledný popis zformalizujeme následujícím způsobem:

- Nejprve hledíme první vektor  $\xi_s$  takto:  $\xi_s = \arg \min_{\|y\|=1} \sum_{x \in M} x \cdot y$
- Potom hledíme druhý vektor  $\xi_{s-1}$  takto:  $\xi_{s-1} = \arg \min_{\|y\|=1, y \perp \xi_s} \sum_{x \in M} x \cdot y$
- Potom hledíme další vektory  $\xi_{s-i}$  ( $i = 2, \dots, n - 1$ ) takto:

$$\xi_{s-i} = \arg \min_{\|y\|=1, y \perp \{\xi_s, \xi_{s-1}, \dots, \xi_{s-i+1}\}} \sum_{x \in M} x \cdot y$$

Takto získaná ortonormální báze bude mít tu vlastnost, že pro zvolené  $n$  bude optimální prostor  $V_n$  generován vektory této báze  $\xi_1, \dots, \xi_n$ .

Při hledání uvedených vektorů můžeme postupovat podle navrženého algoritmu, jehož jednotlivé kroky jsou samostatné optimalizační úlohy. Každá z nich má řešení, které není jednoznačné. Vždy existují alespoň dva vektory minimalizující účelovou funkci. Pokud jsou řešení právě dvě, je lhostejné, které řešení vybereme, protože oba vektory generují stejný podprostor (mají pouze opačný směr). Pokud má některá dílčí úloha více než dvě řešení, je už původní úloha nejednoznačná a pro účely praktického použití lze zvolit libovolné z přípustných řešení.

Než se pustíme do řešení optimalizačních úloh, zaměříme se na zdánlivě odtahité téma - metodu analýzy hlavních komponent.

## 2.2 Analýza hlavních komponent

Analýza hlavních komponent (Principal Component Analysis - PCA) je metodou redukce dimenze s minimální ztrátou informace v datech standardně užívanou pro řešení řady technických problémů. Uplatňuje se také v ekonomických vědách a lékařství (např. [Svo95, ČKPM00, Obo05]). Je založena na transformaci souřadného systému - nalezení speciální ortonormální báze prostoru, ve kterém jsou data umístěna. Vektory hledané ortonormální báze jsou uspořádány tak, že první určuje směr obsahující největší možnou jednorozměrnou informaci v datech a ve směru posledního bázového vektoru je obsah informace v datech minimální. Tento postup se standardně užívá při zpracování signálu k dekorelaci dat.

Analýza hlavních komponent (viz např. [Smi02]) je realizována následujícím postupem:

1. Uspořádá data do matice  $\mathbf{X}$  typu  $r \times s$ . Každý řádek obsahuje jedno z  $r$  pozorování a sloupce odpovídají  $s$  měřeným veličinám.
2. Vypočítá průměrný vektor dat (průměrný řádek matice  $\mathbf{X}$ )  $\bar{\mathbf{x}} = (\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_s)^T$ ,  $\bar{x}_i = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r X_{ji}$  (zde  $X_{ji}$  značí prvek matice  $\mathbf{X}$  v  $j$ -tém řádku a  $i$ -tém, sloupci) a vytvoří matici  $\mathbf{X}^* = \mathbf{X} - \bar{\mathbf{1}} \cdot \bar{\mathbf{x}}^T$ , kde  $\bar{\mathbf{1}} = (1, \dots, 1)^T$  označuje sloupcový vektor délky  $r$  s jedničkovými prvky.
3. Vypočítá kovarianční matici  $\mathbf{C} = \frac{1}{r-1} \mathbf{X}^{*T} \cdot \mathbf{X}^*$ .
4. Spočítá vlastní čísla a vlastní vektory matice  $\mathbf{C}$  (označme vlastní čísla uspořádaná v absolutní hodnotě od největšího k nejmenšímu  $\lambda_i$  a jim příslušné vektory  $\xi_i$ ) a sestaví transformační matici  $\mathbf{T}$  typu  $r \times s$  obsahující vlastní vektor kovarianční matice  $\mathbf{C}$  ve sloupcích (tj.  $T_{ij} = (\xi_j)_i$ ).
5. Vybere  $n$  hlavních komponent  $\xi_1, \dots, \xi_n$  a sestaví transformační matici  $\mathbf{T}_n$  typu  $r \times n$  obsahující prvních  $n$  vlastních vektorů kovarianční matice  $\mathbf{C}$  ve sloupcích (tj.  $T_{n,ij} = (\xi_j)_i$ ).
6. Redukuje původní data (ortogonálně je promítne do podprostoru generovaného hlavními komponentami)  $\mathbf{Z}_n = \mathbf{X}^* \mathbf{T}_n$ .

7. Rekonstruuje redukováná vycentrovaná data  $\mathbf{Y}^* = \mathbf{Z}\mathbf{T}_n^T$ .

8. Rekonstruuje redukováná původní data  $\mathbf{Y} = \mathbf{Y}^* + \vec{1} \cdot \bar{\mathbf{x}}^T$ .

Matice  $\mathbf{Y}$  pak obsahuje původní data kolmo promítnutá do afinního podprostoru dimenze  $n$ , který je nejlepší v tom smyslu, že celková chyba  $E_n^2$  (2.1) způsobená promítáním je minimální.

Jednoduchost promítání v kroku 6 je založena na tom, že kovarianční matice  $\mathbf{C}$  je pro každou sadu dat symetrická pozitivně semidefinitní a tedy její vlastní vektory tvoří ortonormální systém. Matice  $\mathbf{T}$  je tedy ortogonální a její inverze je totožná s její transpozicí, podobně pseudoinverzní matice k  $\mathbf{T}_n$  je totožná s její transpozicí.

Kroky 2 a 8 jsou prováděny pouze pro účely získání přesnějších aproximací u nevycentrovaných dat a princip metody s nimi nijak nesouvisí. Stejně tedy bude algoritmus fungovat, pokud je nahradíme kroky

2a.  $\mathbf{X}^* = \mathbf{X}$ .

8a.  $\mathbf{Y} = \mathbf{Y}^*$ .

Nebude tak nalezen nejlepší afinní podprostor, ale nejlepší lineární podprostor ve stejném smyslu.

Zde je třeba si povšimnout, že po navržené úpravě jde o hledání právě těch směrů, které byly popsány ve formulaci úlohy redukce dimenze popsané v odstavci 2.1, jen jsou všechny směry nalezeny najednou. V následujícím textu se tedy nebudeme zabývat realizací postupu z odstavce 2.1, ale zaměříme se na výsledky získané analýzou hlavních komponent.

## 2.3 Výsledky aplikace analýzy hlavních komponent a jejich diskuse

Postup jsme použili na řadu chemických analýz roztoků odebraných z různých míst lokality Stráž pod Ralskem v různých časech. Pro ty účely jsme měli k dispozici dvě sady dat. První bylo 90 úplných analýz roztoků z různých míst lokality

Tabulka 2.1: Tabulka chyb  $E_n^2$ ,  $E_n$  a  $p_{E_n}$  pro sady měření  $M_{22}$ 

$n$	21	20	19	18	17	16	15	14
$E_n^2$	0,135	25,8	60,0	155	291	559	1432	3110
$E_n$	0,367	5,08	7,75	12,5	17,1	23,6	37,8	55,8
$p_{E_n}$	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%
$n$	13	12	11	10	9	8		
$E_n^2$	5983	$1,12 \cdot 10^4$	$2,17 \cdot 10^4$	$4,11 \cdot 10^4$	$1,21 \cdot 10^5$	$2,76 \cdot 10^5$		
$E_n$	77,4	106	147	203	348	526		
$p_{E_n}$	0,01%	0,01%	0,02%	0,03%	0,04%	0,07%		
$n$	7	6	5	4	3	2		
$E_n^2$	$7,40 \cdot 10^5$	$2,74 \cdot 10^6$	$6,05 \cdot 10^6$	$1,22 \cdot 10^7$	$3,02 \cdot 10^7$	$4,22 \cdot 10^8$		
$E_n$	860	$1,66 \cdot 10^3$	$2,46 \cdot 10^3$	$3,49 \cdot 10^3$	$5,50 \cdot 10^3$	$2,05 \cdot 10^4$		
$p_{E_n}$	0,11%	0,21%	0,31%	0,44%	0,70%	2,60%		
			$n$	1	0			
			$E_n^2$	$9,04 \cdot 10^8$	$6,25 \cdot 10^{11}$			
			$E_n$	$3,01 \cdot 10^4$	$7,90 \cdot 10^5$			
			$p_{E_n}$	3,81%	100%			

v různých časech s 22 složkami (označíme je  $M_{22}$ ). Druhá sada dat obsahovala 638 analýz šesti hlavních složek roztoků (označíme ji  $M_6$ ).

Na každé sadě měření jsme provedli analýzu hlavních komponent a vyčíslili jsme pro každé  $n$  chybu  $E_n^2$  (2.1), která vznikne promítáním do optimálního podprostoru dimenze  $n$ . Výsledek je vyneseno v tabulkách 2.1 a 2.2. Zde  $E_n$  je odmocnina z  $E_n^2$  a  $p_{E_n}$  je poměr chyby  $E_n$  a maximální chyby  $E_0$ , což je odmocnina součtu druhých mocnin velikostí všech vektorů v množině  $M$ .

Z tabulek je patrné, že pro obě množiny  $M_{22}$  i  $M_6$  je už při užití podprostoru s dimenzí 3 chyba aproximace nižší než 1%. Znamená to, že změřená data jsou výrazně korelovaná. Opačné zjištění by zamýšlený postup redukce dimenze znevěřovalo.



Tabulka 2.2: Tabulka chyb  $E_n^2$ ,  $E_n$  a  $p_{E_n}$  pro sady měření  $M_6$ 

$n$	5	4	3	2	1	0
$E_n^2$	$6,29 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^7$	$6,65 \cdot 10^7$	$1,55 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^9$	$2,70 \cdot 10^{12}$
$E_n$	793	3591	8156	$1,24 \cdot 10^4$	$4,63 \cdot 10^4$	$1,64 \cdot 10^6$
$p_{E_n}$	0,05%	0,22%	0,50%	0,76%	2,82%	100%

Následovalo pozorování vlastností průmětů měření do zvoleného podprostoru z hlediska „přijatelnosti“ pro další zpracování. Pojem „přijatelnost“ nebyl nijak předem specifikován a bylo třeba ho definovat. Vzhledem k tomu, že každý vektor, se kterým pracujeme, musí být možno interpretovat jako potenciální chemickou analýzu roztoku, byla přirozeným požadavkem kladnost, přesněji nezápornost, každé složky průmětu. Dále musíme požadovat, aby průmět byl blízko k původnímu měření nejen v  $l^2$  normě, ale také z hlediska každé složky, tj. v nějaké konkrétní vážené maximové normě  $\|\mathbf{x} - \Pi_{V_n} \mathbf{x}\|_{\vec{\alpha}} = \max_i \alpha_i |x_i - (\Pi_{V_n} x)_i|$ , kde  $\vec{\alpha}$  vystihuje významnost každé složky. Jako přirozený výběr vektoru  $\vec{\alpha}$  se nabízí vektor převrácených hodnot průměrů koncentrací jednotlivých látek v seznamu vzorků ( $\alpha_i = 1/\bar{x}_i$ ), který seškáluje význam jednotlivých složek vzhledem k výrazně odlišným typickým koncentracím rozpuštěných iontů v roztocích.

Druhá část uvedené úvahy nás vedla k otestování modifikovaného postupu, ve kterém jsme kroky 2a a 8a modifikovaného algoritmu analýzy hlavních komponent nahradili následovně:

$$2b. \mathbf{X}^* = \mathbf{X} \cdot \mathbf{diag}(1/\bar{x}_1, \cdot, 1/\bar{x}_s).$$

$$8b. \mathbf{Y} = \mathbf{Y}^* \cdot \mathbf{diag}(\bar{x}_1, \cdot, \bar{x}_s).$$

Provádíme tím seškálování matice pozorování  $\mathbf{X}$  vzhledem k průměrným hodnotám každé složky. Algoritmus tak nehledá lineární vektorový prostor minimalizující kvadratickou odchylku  $E_n$  (2.1) v  $l^2$  normě, ale lineární vektorový prostor minimalizující kvadratickou odchylku

$$\tilde{E}_n^2 = \sum_{\mathbf{x} \in M} \|\mathbf{x} - \Pi_{V_n} \mathbf{x}\|_{2, \vec{\alpha}}^2. \quad (2.2)$$

Tabulka 2.3: Tabulka chyb  $\tilde{E}_n$  a  $p_{\tilde{E}_n}$  pro sady měření  $M_{22}$ 

$n$	21	20	19	18	17	16
$\tilde{E}_n$	$9,62 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^4$	$1,87 \cdot 10^4$	$1,89 \cdot 10^4$	$1,95 \cdot 10^4$	$2,15 \cdot 10^4$
$p_{\tilde{E}_n}$	1,22%	1,49%	2,37%	2,39%	2,47%	2,72%
$n$	15	14	13	12	11	10
$\tilde{E}_n$	$2,62 \cdot 10^4$	$2,64 \cdot 10^4$	$2,78 \cdot 10^4$	$2,95 \cdot 10^4$	$3,72 \cdot 10^4$	$3,76 \cdot 10^4$
$p_{\tilde{E}_n}$	3,31%	3,33%	3,51%	3,73%	4,71%	4,76%
$n$	9	8	7	6	5	4
$\tilde{E}_n$	$3,77 \cdot 10^4$	$3,89 \cdot 10^4$	$3,91 \cdot 10^4$	$3,94 \cdot 10^4$	$4,67 \cdot 10^4$	$5,03 \cdot 10^4$
$p_{\tilde{E}_n}$	4,77%	4,92%	4,94%	4,98%	5,91%	6,36%
$n$	3	2	1	0		
$\tilde{E}_n$	$7,01 \cdot 10^4$	$7,51 \cdot 10^4$	$9,25 \cdot 10^4$	$7,90 \cdot 10^5$		
$p_{\tilde{E}_n}$	8,87%	9,50%	11,70%	100,00%		

ve škálované normě  $\|\mathbf{x}\|_{2,\bar{\alpha}}^2 = \sum_{i=1}^n (\alpha_i x_i)^2$ .

Vzhledem k podstatě algoritmu není možné ho snadno modifikovat pro optimalizaci přes nejvhodnější maximovou normu  $\|\cdot\|_{\bar{\alpha}}$ , proto jsme považovali tento postup za možnost přiblížení k dobrému výsledku, kterou je třeba prozkoumat.

Provedli jsme analýzu takto upraveným algoritmem pro stejné dvě množiny dat. Vektory průměrných hodnot zastoupení jednotlivých složek v roztoku byly pro tyto dvě množiny  $\bar{\mathbf{x}}^{M_{22}} = (\bar{x}_1^{M_{22}}, \bar{x}_2^{M_{22}}, \dots, \bar{x}_{22}^{M_{22}})^T = (6,90 \cdot 10^4; 4,21 \cdot 10^4; 9,86 \cdot 10^2; 6,12 \cdot 10^3; 1,46 \cdot 10^3; 2,46 \cdot 10^2; 7,10 \cdot 10^1; 2,19 \cdot 10^1; 8,53 \cdot 10^{-1}; 2,97 \cdot 10^2; 5,59 \cdot 10^2; 2,62 \cdot 10^2; 1,30 \cdot 10^1; 2,53 \cdot 10^3; 5,78 \cdot 10^1; 2,18 \cdot 10^1; 3,74 \cdot 10^1; 1,78 \cdot 10^1; 6,10 \cdot 10^1; 1,25 \cdot 10^1; 6,33 \cdot 10^0; 1,57 \cdot 10^1)^T$  a  $\bar{\mathbf{x}}^{M_6} = (\bar{x}_1^{M_6}, \bar{x}_2^{M_6}, \dots, \bar{x}_6^{M_6})^T = (4,69 \cdot 10^4; 2,84 \cdot 10^4; 6,68 \cdot 10^2; 4,15 \cdot 10^3; 1,04 \cdot 10^3; 1,63 \cdot 10^2)^T$ .

V tabulkách 2.3 a 2.4 jsou pro srovnání s výsledky v tabulkách 2.1 a 2.2 vyneseny kvadratické odchylky rekonstruovaných dat od původních dat v  $l^2$  normě, což odpovídá  $l^2$  normě rozdílu matic  $\mathbf{X}$  a  $\mathbf{Y}$  získané algoritmem s poslední popi-

Tabulka 2.4: Tabulka chyb  $\tilde{E}_n$  a  $p_{\tilde{E}_n}$  pro sady měření  $M_6$ 

$n$	5	4	3	2	1	0
$\tilde{E}_n$	$4,72 \cdot 10^4$	$5,77 \cdot 10^4$	$8,33 \cdot 10^4$	$8,47 \cdot 10^4$	$9,17 \cdot 10^4$	$1,64 \cdot 10^6$
$p_{\tilde{E}_n}$	2,87%	3,51%	5,07%	5,16%	5,58%	100,00%

sovanou modifikací:

$$\tilde{E}_n^2 = \|\mathbf{X} - \mathbf{Y}\|^2. \quad (2.3)$$

Zřejmě došlo ke zvětšení odchylek měřených touto normou. Nemohlo tomu být jinak, pokud první modifikace algoritmu vedla k nalezení vždy optimálního podprostoru v neškálované  $l^2$  normě.

Porovnali jsme výsledky těchto dvou postupů z hledisek námi definované „přijatelnosti“, tj. nezápornosti všech složek rekonstruovaných dat a malé vzdálenosti ve škálované maximové normě  $\|\cdot\|_{\vec{\alpha}}$ . První hledisko lze dobře vyhodnotit z tabulky 2.5, kde číslo vynesené pro každou dimenzi redukce označuje počet pozorování v původní množině  $M_{22}$ , resp.  $M_6$ , jejichž průměty do podprostorů nalezených srovnávanými dvěma modifikacemi algoritmu analýzy hlavních komponent obsahují alespoň jednu zápornou složku.

Redukce na dimenzi 1 nevykazuje žádné složky se záporným průmětem, ani je vykazovat nemůže, protože promítáme vektory, které mají jen nezáporné složky do přímky, jejíž směrový vektor má samé nezáporné složky. Pokud chceme množinu  $M_{22}$  redukovat na podprostor s dimenzí větší než 1 „přijatelně“, musíme zvolit dimenzi větší než 11, nebo data škálovat a redukovat na dimenzi aspoň 9. Škálování tedy zlepšilo „přijatelnost“. Jistě by byla zajímavá analýza možnosti zlepšení tohoto aspektu „přijatelnosti“ jinou volbou škálovacího vektoru  $\vec{\alpha}$ . Tu jsme ale zatím neprovedli.

Množina  $M_6$  naopak vykazuje zhoršení tohoto aspektu „přijatelnosti“ při použití škálování. „Přijatelnou“ redukci nelze provést při použití škálování pro žádnou dimenzi kromě 4. Naopak bez škálování je právě redukce na dimenzi 4 „nepřijatelná“.

Tabulka 2.5: Počet průmětů prvků množiny  $M_{22}$ , resp.  $M_6$  do optimálního podprostoru získaného jednou z modifikací analýzy hlavních komponent, které obsahují alespoň jednu zápornou složku.

dimenze	$M_{22}$		dimenze	$M_6$	
	neškálovaná	škálovaná		neškálovaná	škálovaná
1	0	0	1	0	0
2	6	6	2	0	2
3	2	7	3	0	7
4	7	4	4	3	0
5	6	5	5	0	1
6	7	7			
7	3	6			
8	7	1			
9	10	0			
10	5	0			
11	5	0			
12 až 21	0	0			

Tabulka 2.6: Maximální a průměrná hodnota a medián maximové normy  $\|\cdot\|_{\infty}$  rozdílu prvků množiny  $M_6$  a jejich průmětů do podprostoru dimenze 3 a 4 získaného oběma variantami modifikace algoritmu analýzy hlavních komponent

	dimenze 3		dimenze 4	
	neškálovaná	škálovaná	neškálovaná	škálovaná
maximum	132	149	158	47
průměr	4,33	1,84	3,91	1,49
medián	0,18	0,08	0,17	0,04

Tabulka 2.7: Frekvence výskytu maximálních chyb v jednotlivých složkách pro  $M_6$  neškálovanou

dimenze	1.složka	2.složka	3.složka	4.složka	5.složka	6.složka
1	0	3	165	39	347	84
2	0	0	168	40	344	86
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>267</b>	<b>22</b>	<b>141</b>	<b>208</b>
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>357</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>279</b>
5	0	0	0	0	0	638

Druhé hledisko „přijatelnosti“ redukce jsme zkoumali statistickým vyhodnocením maximové normy  $\|\cdot\|_{\bar{\alpha}}$  rozdílu prvků původní množiny  $M_{22}$ , resp.  $M_6$  a jejich průmětů do podprostoru nalezeného analýzou hlavních komponent. Pro ilustraci jsme vynesli do tabulky 2.6 vybrané statistické veličiny pro redukci množiny  $M_6$  do dimenze 3 a 4 oběma modifikacemi analýzy hlavních komponent. Jsou zde uvedeny maximum, tj. největší odchylka jednotlivého měření od jeho obrazu v celé množině, aritmetický průměr odchylek přes celou množinu a medián odchylek přes množinu  $M_6$ . Tabulka ukazuje, že škálování neredukuje vždy největší odchylku (pro dimenzi 3 maximum škálováním vzrostlo). Pozorovali jsme ale typicky pokles průměru a mediánu. Významně vyšší průměr než medián naznačuje výskyt několika extrémně velkých odchylek. Analýza, zda největší odchylky vykazují stejná, nebo různé podmnožiny množiny  $M_6$  pro oba postupy redukce a pro různé dimenze nebyla zatím provedena.

Předpokládanou vlastností škálování je vyrovnání významnosti jednotlivých složek vektorů měření. Tuto skutečnost lze dokumentovat tabulkami frekvencí výskytu maximální chyby v jednotlivých složkách měření 2.7, 2.8. Je zde vyneseno počet výskytů maximální odchylky v jednotlivých složkách vektorů z  $M_6$  pro každou dimenzi redukce. Výskytem maximální odchylky v  $i$ -té složce vektoru  $\mathbf{x} \in M_6$  myslíme rovnost  $\alpha_i|x_i - (\Pi_{V_n}\mathbf{x})_i| = \|\mathbf{x} - \Pi_{V_n}\mathbf{x}\|_{\bar{\alpha}}$ .

Z tabulek 2.7 je vidět, že postup bez škálování optimalizuje podprostor tak, že promítání generuje větší odchylky v procentuálním vyjádření ve složkách s menší

Tabulka 2.8: Frekvence výskytu maximálních chyb v jednotlivých složkách pro  $M_6$  škálovanou

dimenze	1.složka	2.složka	3.složka	4.složka	5.složka	6.složka
1	0	14	142	59	315	108
2	23	73	336	109	25	72
<b>3</b>	<b>76</b>	<b>171</b>	<b>2</b>	<b>243</b>	<b>17</b>	<b>129</b>
<b>4</b>	<b>163</b>	<b>235</b>	<b>1</b>	<b>239</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
5	592	0	1	45	0	0

průměrnou hodnotou  $\bar{x}_i$ . V tabulce 2.8 je patrná mnohem vyrovnanější distribuce chyby v důsledku škálování.

Z provedených analýz nevyplývá zatím jasný závěr o tom, který z uvedených postupů je vhodnější. Ukazuje se, že provedení analýzy způsobem, který je v předchozích odstavcích naznačen, je třeba udělat pro každou konkrétní úlohu podobného typu znovu. Vhodnost konkrétního zvoleného postupu pak závisí na konkrétní definici „přijatelnosti“ výsledků a dalších prioritách.

Pro naši aplikaci je součástí „přijatelnosti“ kladnost všech složek promítnutých dat. Tento požadavek nemusí být úplně striktní při případné aplikaci na jiný problém, kde bude možné část původních dat z analyzované množiny vyloučit nebo upravit (například omezením se na geometrickou nebo časovou podoblast modelované úlohy nebo přihlédnutím k možné chybě chemických analýz a podobně). Zajímavým směrem zkoumání může být konstrukce jiných škálovacích vektorů  $\vec{\alpha}$  pro dosažení jiné distribuce významnosti jednotlivých složek přihlížející např. k různé přesnosti analýzy jednotlivých složek nebo k různé míře jejich významnosti (ve smyslu řídicích a ovlivněných složek roztoku).

Provedli jsme také porovnání analýzy hlavních komponent s postupem navrženým v odstavci 2.1. Výsledky srovnání jsou publikovány v ročníkovém projektu Ivana Bruskeho [Bru07] a ukazují předpokládaný výsledek, že postup z odstavce 2.1 dává výsledky shodné s analýzou hlavních komponent, ale je pomalejší a jeho řešení obsahuje více technických problémů.

Chceme-li zde prezentovat další analýzu našich dat, musíme se omezit na dimenzi maximálně 3. Vzhledem k námi definovanému prvnímu požadavku „přijatelnosti“, nemáme veliký výběr a zvolíme pro další práci třírozměrnou redukci množiny  $M_6$  získanou analýzou hlavních komponent bez škálování.

## 2.4 Aplikace inkrementální metody hledání konvexního obalu pro nalezení vhodných bázevých vektorů

Nalezení vhodné redukce původního prostoru popsaná v minulém odstavci je důležitým, ale ne posledním, krokem k simulaci transportu a chemických reakcí v mnohasložkovém roztoku s užitím redukované dimenze. Kromě identifikace vhodného podprostoru je třeba zvolit jeho vhodnou bázi, do které budeme rozkládat počáteční podmínky, ve které budeme provádět transportní výpočty a kterou budeme používat pro zpětnou rekonstrukci mnohasložkových dat.

Volba báze z hlediska matematiků není problémem důležitým. Pokud si ale budeme vektory báze a souřadnice vektorů v ní interpretovat chemicky, zjistíme, že některé její vlastnosti významně pomůžou interpretaci konečného modelu.

Bázové vektory v mnohasložkovém prostoru lze interpretovat stejně jako všechny vektory reprezentující měření jako bázevé roztoky. Tedy bázevý vektor odpovídá v jistém smyslu chemické analýze nějakého bázevého roztoku. V takovém případě je ale na místě požadavek, aby všechny jeho složky byly nezáporné.

Souřadnice jednotlivých měření roztoků v bázi redukováného prostoru lze interpretovat jako směšovací poměry bázevých roztoků. Pak je ale na místě požadovat, aby tyto souřadnice byly nezáporné (a navíc jejich součet nebyl větší než jedna). Druhou podmínku píšeme do závorky, protože podaří-li se nám najít bázi s nezápornými složkami takovou, že všechna měření v ní mají nezáporné souřadnice, je splnění podmínky v závorce pouze věcí vhodného vynásobení všech bázevých vektorů kladným číslem.

Uvedené dva požadavky nejsou pro samotný model nutné, ale pro jeho interpretaci jsou významné a je-li možné najít takovou bázi, pak je přínosné ji

mít k dispozici. Zřejmé je také to, že pokud taková báze existuje, rozhodně není jednoznačně určena. Na definici úlohy tak, aby byla jednoznačná, jsme se zatím nezaměřovali. Hledali jsme postup, jak zjistit, jestli taková báze vůbec existuje.

Za důležité považujeme zde poznamenat, že báze získaná analýzou hlavních komponent nemůže splňovat pro vyšší než první dimenzi už první z obou podmínek (nezápornost všech složek báze vektorů). První báze vektor sice všechny složky kladné mít bude zaručeně (směřuje v určitém smyslu směrem do středu množiny měření, která mají všechny složky nezáporné), další báze vektory jsou na něj ale kolmé, takže budou stejně zaručeně obsahovat záporné složky.

Aby zvolené vektory byly bázi určeného podprostoru  $V_n$ , která má výše zmíněné dvě vlastnosti, musí splňovat v geometrických pojmech následující podmínky:

- musí jich být tolik, kolik je dimenze zvoleného podprostoru  $V_n$ ,
- ležet ve zvoleném podprostoru  $V_n$  a být lineárně nezávislé,
- směřovat do prvního  $2^s$ -antu prostoru  $V$  (mít jen nezáporné složky) a
- jimi uzavřená výseč podprostoru  $V_n$  musí obsahovat všechny průměty měření do podprostoru  $V_n$  (souřadnice průmětů měření v této bázi musí být nezáporné).

Pro představu poslední podmínky je třeba říct, že výsečí zde myslíme nekonečný jehlan příslušné dimenze s vrcholem v počátku, hranami ve směru jednotlivých báze vektorů a pláštěm tvořeným částmi rovin určených dvojicemi báze vektorů. Pro  $n = 2$  jde o trojúhelníkovou výseč v rovině určenou dvěma vektory, pro  $n = 3$  jde o trojboký jehlan určený třemi vektory atd.

První tři vlastnosti lze splnit velmi snadno a úloha postavená jen na nich bude mít zcela jistě nekonečně mnoho řešení pro každou úlohu, protože prostor  $V_n$  určený analýzou hlavních komponent obsahuje, jak jsme již řekli, vždy aspoň jeden vektor se samými kladnými složkami. Za první vektor nové báze bychom při řešení takové úlohy volili první báze vektor z analýzy hlavních komponent,



za každý další  $i$ -tý vektor nové báze kombinací prvního a  $i$ -tého bázového vektoru z analýzy hlavních komponent obsahující nenulový násobek  $i$ -tého bázového vektoru a mající nazáporné souřadnice. Poslední vlastnost úlohu technicky komplikuje, protože právě první bázový vektor z analýzy hlavních komponent směřuje do středu měření a tak nemůže být součástí báze splňující také čtvrtou podmínku.

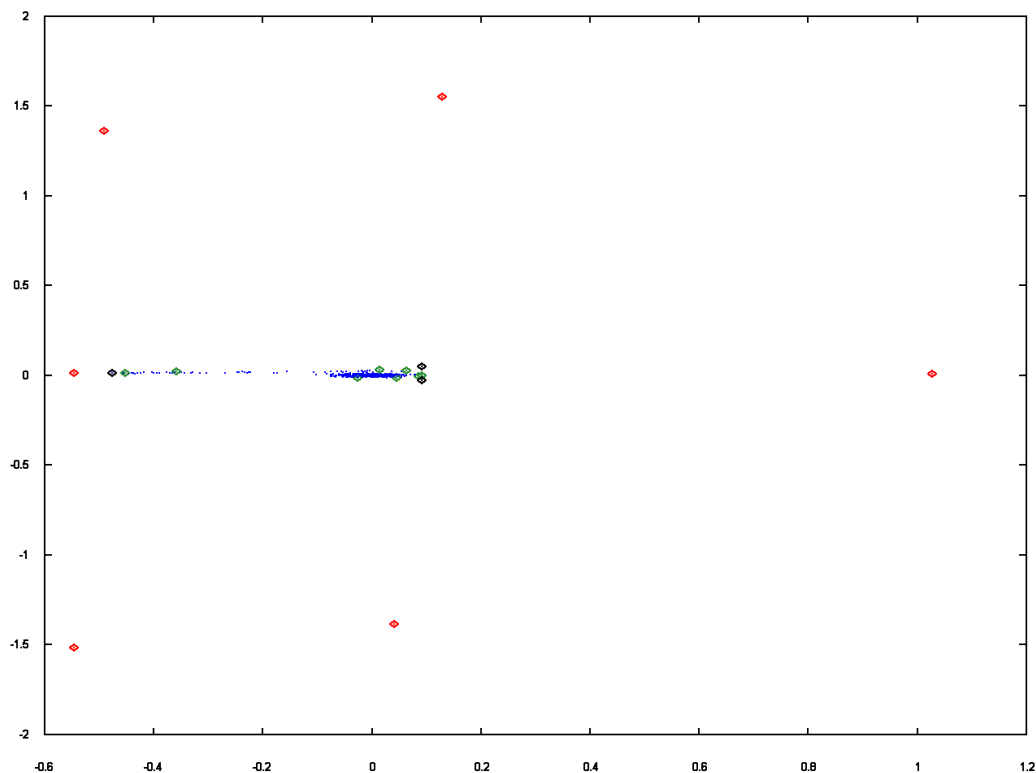
Pojem vhodné báze není, jak už jsme řekli, jednoznačný. Proto bude třeba pro konkrétní volbu vždy určit dodatečné požadavky. Volbu báze bez jednoznačných požadavků nemůžeme plně zalgoritmizovat. Geometrická představa nám alespoň pomůže identifikovat postup, kterým zjednodušíme expertovi návrh vhodné báze provést. Navržený postup je následující:

- provést pro množinu měření  $M$  v prostoru  $V$  analýzu hlavních komponent – zvolit podprostor  $V_n$  a průmět množiny  $M$  do tohoto prostoru  $\tilde{M}$
- najít množinu průmětů vektorů standardní báze prostoru  $V$  do  $V_n$  (označíme ji  $\tilde{E}$ )
- promítnout množiny  $\tilde{M}$  a  $\tilde{E}$  v prostoru  $V_n$  na jednotkovou kouli se středem v počátku (dostaneme množiny  $\tilde{\tilde{M}}$  a  $\tilde{\tilde{E}}$  na sférické varietě  $\tilde{V}_n$  s dimenzí  $n - 1$ )
- najít konvexní obal  $\tilde{\tilde{M}}$  v  $\tilde{V}_n$  (množinu jeho vrcholů označíme  $\tilde{\tilde{M}}^-$ ) a konvexní obal  $\tilde{\tilde{E}}$  v  $\tilde{V}_n$  (množinu jeho vrcholů označíme  $\tilde{\tilde{E}}^-$ )

Poslední operaci navrženého postupu (hledání konvexního obalu dané množiny v prostoru obecné dimenze) můžeme realizovat například inkrementální metodou popsanou a demonstrovanou např. na webových stránkách Tima Lamberta z The University of New South Wales, Sydney [Lam].

Volba vhodné báze pak může proběhnout na  $n - 1$  rozměrné varietě  $\tilde{V}_n$ . Vybereme množinu  $\tilde{\tilde{B}}$  obsahující  $n$  konvexně nezávislých vektorů z  $\tilde{V}_n$  tak, že konvexní obal  $\tilde{\tilde{B}}$  v  $\tilde{V}_n$  musí ležet celý uvnitř konvexního obalu  $\tilde{\tilde{E}}^-$  a musí obsahovat celý konvexní obal  $\tilde{\tilde{M}}^-$ . Bázové vektory pak navrhneme jako násobky vektorů z  $\tilde{\tilde{B}}$  ve  $V_n$  takové, aby součet souřadnic každého prvku  $\tilde{M}$  v nové bázi nebyl větší než 1.

Množina  $\tilde{B}$  s uvedenými vlastnostmi nemusí pro obecně zvolenou množinu  $M$  a obecně zvolený prostor  $V_n$  existovat. Pokud existuje, nemusí být její volba jednoznačná.



Obrázek 2.1: Průmět do jednotkové koule kolem počátku v podprostoru  $V_3$  získaném PCA bez škálování. Modré body: množina  $\tilde{M}_6$ , červené zvýrazněné body: množina  $\tilde{E}$ , zelené zvýrazněné body: vrcholy konvexního obalu množiny  $\tilde{M}_6$ , černé body: zvolená báze optimálního 3D podprostoru  $\tilde{B}$ .

Pro grafické přiblížení geometrického významu navrženého postupu jsme na obrázku 2.1 zobrazili výsledek navrženého postupu pro zvolenou sadu dat  $M_6$  redukovanou do prostoru dimenze 3 analýzou hlavních komponent bez užití škálování. Z obrázku je patrné, že bázi lze v tomto případě volit velmi volně. Provedený výběr je proveden tak, že jeden z bazových vektorů odpovídá přesně jednomu z měření (roztoku s nejmenším množstvím rozpuštěných látek v analyzované množině) a dva další jsou voleny co nejbliže jiným změřeným roztokům.

Provedli jsme tak efektivní rozklad simulovaných roztoků do báze tří roztoků. Každý roztok v měřené množině tak lze interpretovat jako směs tří bázevých roztoků (zastoupení každého z nich je dáno příslušnou souřadnicí v nové bázi) a destilované vody (jejíž chemický rozbor odpovídá nulovému vektoru a jejíž množství v každém měřeném roztoku je jedna mínus součet všech souřadnic v nové bázi).

## 2.5 Motivační příklad pro aplikaci postupu

V tomto odstavci budeme interpretovat možný význam navrženého postupu na výsledku Ing. Vladimíra Wasserbauera, CSc. z DIAMO, s. p. Ten v roce 2006 provedl rozklad chemických analýz provedených na vzorcích vod odebraných v části lokality Stráž pod Ralskem během jednoho roku do čtyř bázevých roztoků. Jejich volba nebyla provedena navrženým postupem a není reprodukovatelná. Práce na návrhu tohoto postupu vyplynula z potřeby mít k dispozici postup použitelný pro analýzu větších množin dat bez apriorních znalostí použitých při návrhu této báze.

Prezentujeme zde výsledky rozkladu ing. Wasserbauera proto, že pro podobné grafické interpretace rozkladu množiny  $M_6$  prezentovaného do minulého odstavce, nemáme dostatek informací o lokalizaci jednotlivých měření z množiny  $M_6$ . Zde prezentované mapy byly vytvořeny ve s. p. DIAMO Ing. Jiřím Šrámkem s užitím programu SURFER a byly poskytnuty právě pro účel ilustrace možné interpretace výsledků navrhovaného postupu.

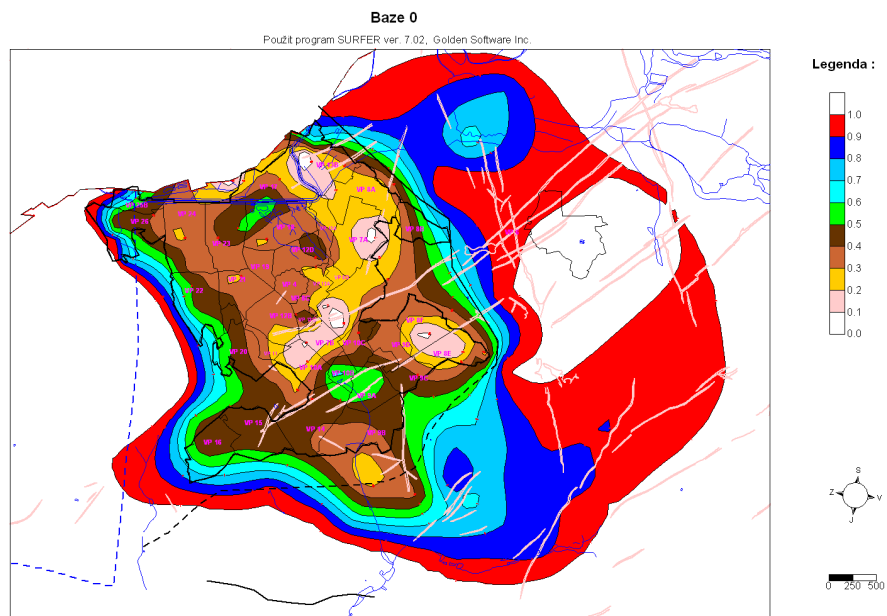
Analýzy chemických reakcí byly promítnuty do čtyřrozměrného podprostoru definovaného bázevými vektory odpovídajícími chemickému složení tří skutečných roztoků z lokality a jednoho dalšího získaného optimalizací. První bázevý vektor odpovídá složení neovlivněné cenomanské vody, druhý a třetí bázevý vektor odpovídají složení technologických roztoků vtláčených v minulosti do dvou částí lokality. Čtvrtý vektor byl hledán tak, aby odchylky jednotlivých měření od jejich průmětu do čtyřrozměrného podprostoru byly minimální a neodpovídá žádnému skutečnému roztoku.

Na obrázcích 2.2 až 2.5 je zobrazen rozklad analýz skutečných roztoků do výše

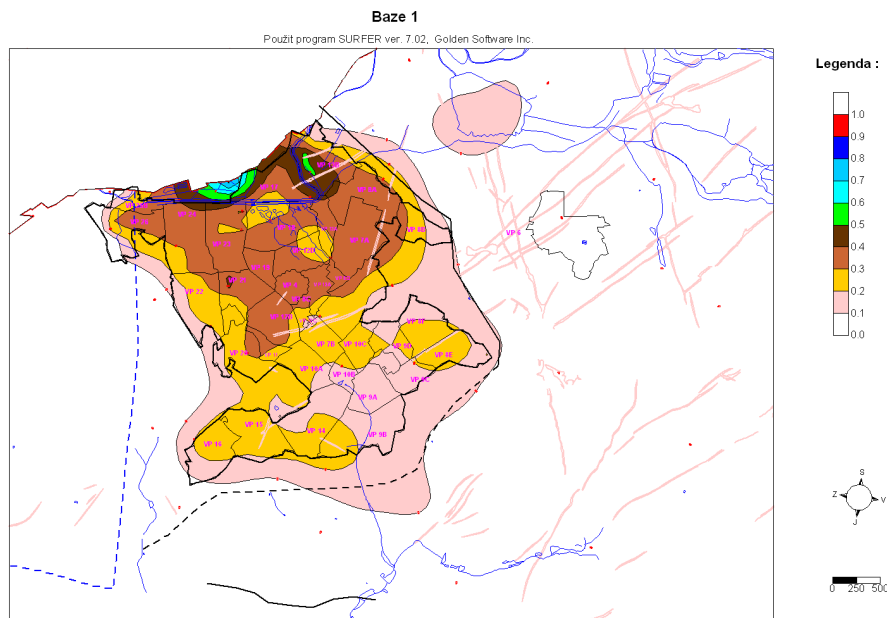
popsané báze. Každý analyzovaný roztok byl odebrán z konkrétního místa v lokalitě a v mapě mu odpovídá příslušný bod. Programem SURFER byly hodnoty zobrazovaných veličin expandovány do plochy. Hodnoty vynesené na obrázcích 2.2 až 2.5 odpovídají souřadnicím průmětů analyzovaných roztoků do čtyřrozměrného prostoru v uvedené bázi. Obrázky 2.2 až 2.4 ukazují dominantní zastoupení neovlivněné cenomanské vody v okolí vyluhovacích polí a dvou technologických roztoků v těch částech lokality, kde byly vtlačeny. Obrázek 2.5 ukazuje významnější zastoupení čtvrtého bazového roztoku na rozhraní oblastí dominovaných technologickými roztoky a lze jej interpretovat tak, že dopočítaný čtvrtý roztok odpovídá reakčním produktům vznikajícím při mísení dvou technologických roztoků.

Obrázek 2.6 zobrazuje mapu koncentrace  $\text{SO}_4$  podle provedených analýz roztoků. Na obrázku 2.7 je tatáž mapa provedená z dat promítnutých do čtyřrozměrného podprostoru. Obrázek 2.8 ukazuje mapu rozdílu změřených a rekonstruovaných koncentrací  $\text{SO}_4$ .

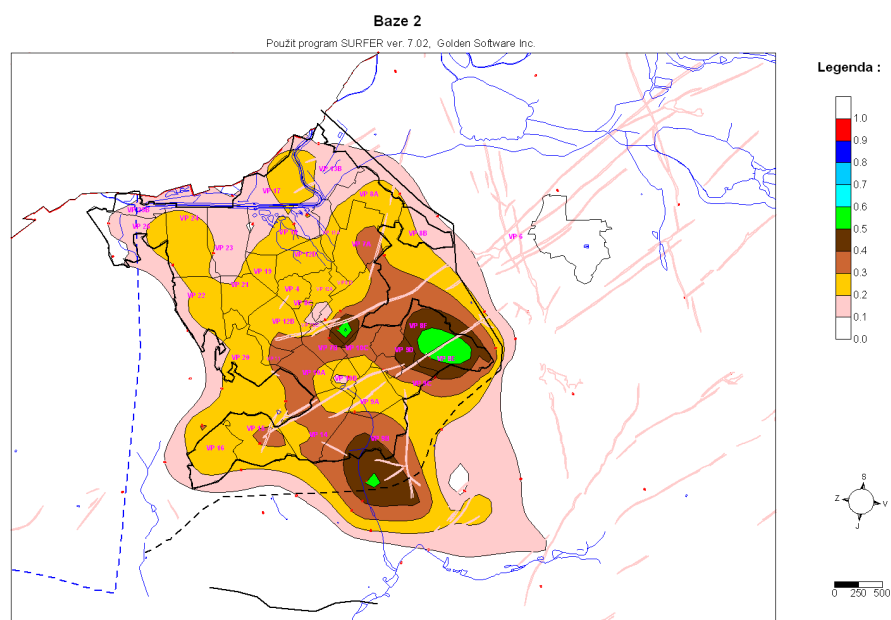
Uvedený výsledek neodpovídá rozkladu do optimálního čtyřrozměrného podprostoru, přesto jsou pozorované rozdíly v obsahu  $\text{SO}_4$  u většiny vzorků menší než 5% a u žádného vzorku nepřesahují 20%.



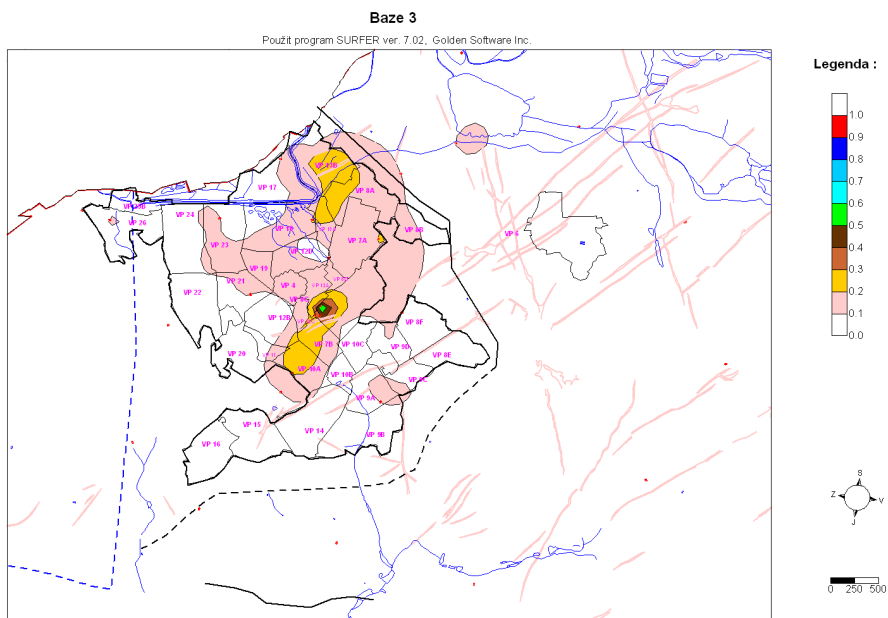
Obrázek 2.2: První souřadnice analyzovaných roztoků ve čtyřprvkové bázi vynesena do mapy. První bázeový vektor odpovídá složení neovlivněné cenomanské vody.



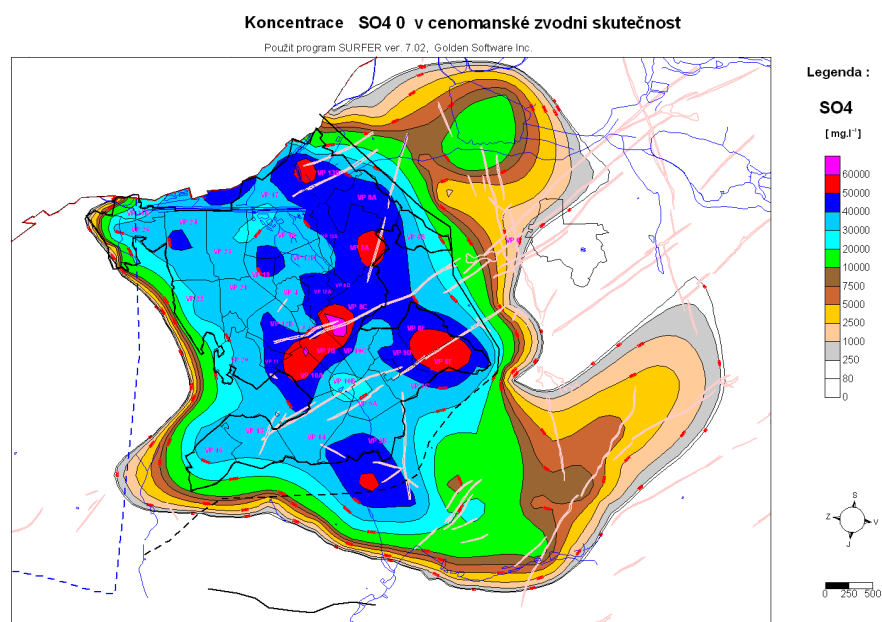
Obrázek 2.3: Druhá souřadnice analyzovaných roztoků ve čtyřprvkové bázi vynesena do mapy. Druhý bázeový vektor odpovídá složení technologických roztoků vtlačných v minulosti do severozápadní části lokality.



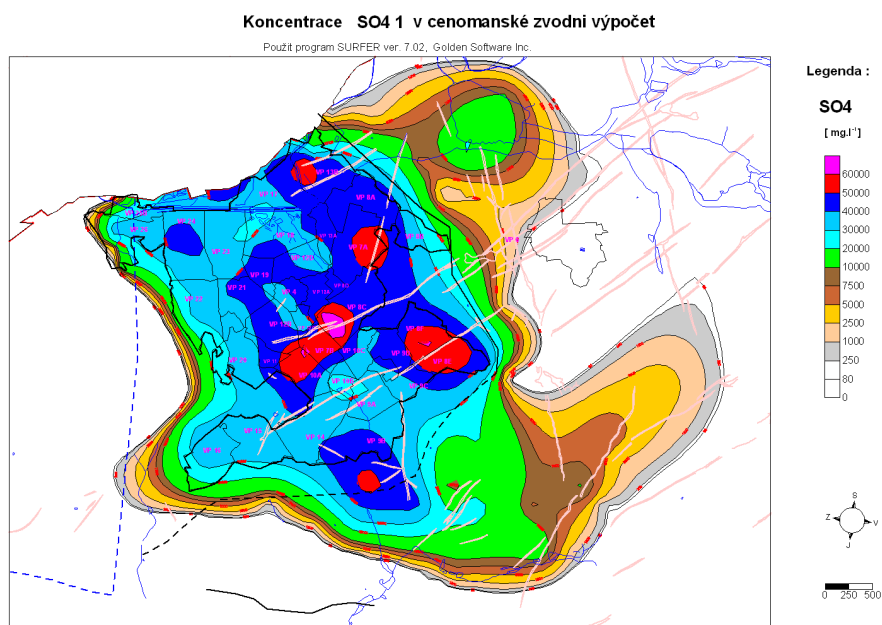
Obrázek 2.4: Třetí souřadnice analyzovaných roztoků ve čtyřprvkové bázi vynešená do mapy. Třetí bazový vektor odpovídá složení technologických roztoků vtlačných v minulosti do jihovýchodní části lokality.



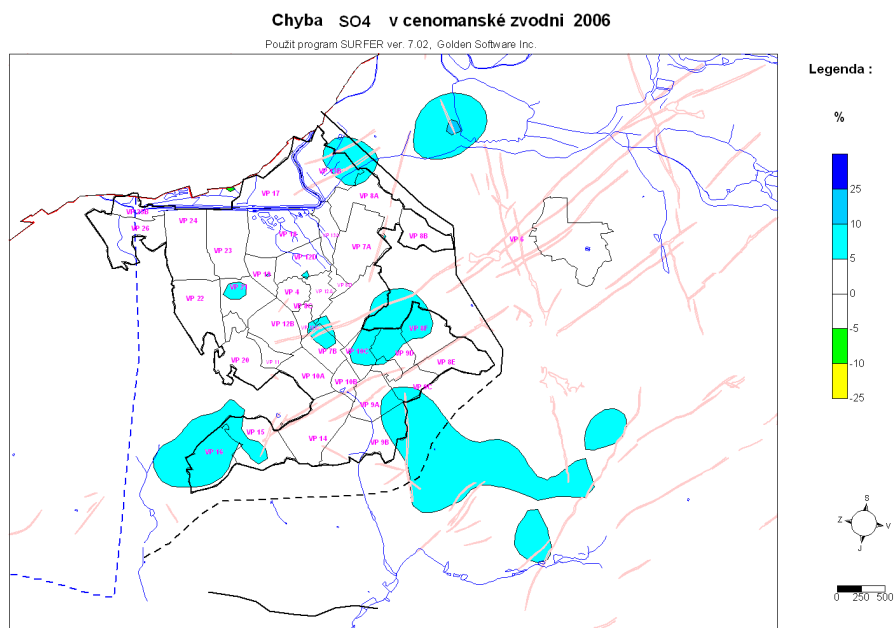
Obrázek 2.5: Čtvrtá souřadnice analyzovaných roztoků ve čtyřprvkové bázi vynešená do mapy. Čtvrtý bazový vektor odpovídá pravděpodobně produktům reakcí při mísení dvou druhů v minulosti vtlačných technologických roztoků.



Obrázek 2.6: Změřené koncentrace SO<sub>4</sub> vynesené do mapy.



Obrázek 2.7: Koncentrace SO<sub>4</sub> zrekonstruované z dat redukovaných do čtyřrozměrného podprostoru vynesené do mapy.



Obrázek 2.8: Rozdíly změřené koncentrace SO<sub>4</sub> a koncentrace SO<sub>4</sub> zrekonstruované z čtyřrozměrných dat vynesené do mapy.



## Kapitola 3

# Koncepce vývoje prostředků pro simulaci chemických a geochemických procesů

Před rokem 2004 byly na Katedře modelování a procesů FM TUL vyvíjeny a používány softwarové prostředky pro simulaci saturovaného a nesaturovaného podzemního proudění a transportu rozpuštěných látek podzemní vodou. Jejich vývoj byl motivován potřebou efektivního řízení sanace znečištěných podzemních vod v oblasti Stráže pod Ralskem po ukončení těžby uranu loužením. Tyto modely jsou úspěšně využívány k rozhodování o dalším postupu sanace směřované k vyvedení kontaminantů z podzemního prostředí na povrch a jejich zpracování. Tento sanační postup je založen na umělém ustavování hydrogeologických poměrů vtlačení čisté vody nebo roztoků složením podobných roztoku v zamořené oblasti tak, aby byly kontaminanty transportovány tak, aby byly v potřebný čas vyváděny z podzemí v požadovaných koncentracích. Pro tento simulační software nebyl na TUL vyvíjen žádný model chemických reakcí.

Problematika modelování geochemických a chemických procesů se jako důležitá objevila právě v roce 2004 hned při řešení několika úloh zároveň. Jednak šlo o úlohu transportu radionuklidů horninovým prostředím pro účely simulace podzemního úložiště nebezpečného odpadu, kde jsou hlavními interakcemi radioaktivní rozpad a sorpce radionuklidů na hornině. Dále šlo o simulaci uvažované

imobilizace kontaminantů in-situ ve Stráži pod Ralskem, tj. zajištění takových podmínek v podzemí, které by zajistily mechanické nebo chemické znehybnění nejnebezpečnějších kontaminantů v zamořené oblasti a znemožnění jejich dalšího šíření, kde jsou hlavními jevy chemické reakce uvnitř roztoku transportovaného horninou, srážení minerálů a sorpce. A konečně simulace oxidačně-redukčních metod sanace in-situ zahrnující sanace organického i anorganického znečištění např. reakcemi s manganistanem draselným nebo nanočásticemi železa.

Výzkum modelování těchto jevů zahájený v souvislosti s řešením uvedených problémů byl po založení Výzkumného centra Pokročilé sanační technologie a procesy v roce 2005 soustředěn v jeho sekci Modelování a paralelně byly v rámci sekce Sanační technologie zahájeny související laboratorní a pilotní experimenty.

V této kapitole popíšeme stručně výchozí stav a modely proudění a transportu, pro které sestavujeme modul chemických a geochemických interakcí, hlavní směry výzkumu modelování chemických interakcí. Dále se odkážeme na dosavadní dílčí výsledky a označíme další dílčí cíle.

### 3.1 Problematika proudění a transportu na FM TUL

Tento odstavec zahájíme velmi stručným popisem simulačního softwaru pro modelování proudění a transportu vyvíjeného v minulých letech na FM TUL. Je to simulační software, pro který jsou v současnosti vyvíjeny různé varianty modelu chemických a geochemických interakcí.

Proudění kapaliny v porézním prostředí je popsáno Darcyho zákonem a rovnicí kontinuity pro neznámá pole rychlostí a tlaku. Transport rozpuštěné látky je určen konvekčně-reakčně-disperzní rovnicí pro neznámá pole koncentrací rozpuštěných látek, do níž vstupuje pole rychlosti jako parametr. Transport pevných částic je popsán modifikovanou konvekčně-reakčně-disperzní rovnicí, v níž vystupuje navíc další parametr vyjadřující mobilitu částic. V současném systému je implementován výpočet proudění několika variantami metody konečných prvků a výpočet konvekčně-disperzního transportu metodou konečných objemů.

Úloha proudění je řešena primární metodou konečných prvků nebo smíšenou hybridní metodou konečných prvků [MRT95, MRT00, CR91]. Byla odvozena a implementována ve třech verzích – 3D proudění v porézním prostředí, 2D proudění v diskrétní puklinové síti a kombinované 3D-2D-1D proudění v porézním prostředí s puklinami [ŠMKS07]. Úloha konvečně-disperzního transportu látek v proudovém poli vypočteném úlohou proudění je řešena metodou konečných objemů. Implementovány byly dvě varianty. První z nich je rozklad operátoru s konvekcí aproximovanou upwind metodou [Hir94] a disperzí řešenou standardní metodou konečných prvků. Výhodou tohoto přístupu je nízká výpočetní náročnost a možnost snadného začlenění dalších procesů (např. vlivu neaktivních pórů s výměnou látky v nerovnovážném režimu [HM03, Hok03], tepelné interakce s horninou nebo chemických reakcí). Druhým přístupem je kombinace FEM-FVM [EHV04, Voh04], která umožňuje přesnější aproximaci díky minimalizaci numerické disperze. Její výpočetní náročnost je vyšší, ale vyšší přesnost teoreticky umožňuje užití významně delších časových kroků.

Chemické reakce jsou z pohledu modelování součástí problému transportu látek. Mají však z tohoto hlediska dvojí velmi rozdílný charakter. Kinetické chemické děje, které probíhají jedním směrem určitou konečnou rychlostí, lze zformulovat jako reakční členy v konvečně-reakčně-disperzní rovnici. Rovnovážné reakce, které probíhají oběma směry a ustavují rovnováhu v časech kratších než diskretizační krok časové diskretizace, tvoří nelineární algebraické vazby mezi hodnotami koncentrací jednotlivých složek roztoku a minerálů. Rozlišení charakteru chemických reakcí je umělé a každá chemická reakce má jak svou kinetiku, tak rovnovážný stav. Musí se provádět na základě vztahu rychlosti chemických dějů a simulované doby procesu, resp. diskretizačního kroku výpočtu. U dostatečně pomalých dějů při modelování dominuje otázka rychlosti změny a reakce se vyhodnocují jako kinetické. Pro velmi rychlé děje je hlavní otázkou poloha rovnovážného stavu a reakce se hodnotí jako rovnovážné. Vzhledem k mnohařádkovým rozdílům rychlostí reakcí typicky se objevujících v různých problémech bývá rozdělení těchto dvou typů reakcí pro konkrétní úlohu jednoznačné.

Komplikace při řešení reálných úloh obecně vyplývají ze dvou zdrojů: z časové

náročnosti přesných výpočtů modelovaných procesů v rozsáhlé oblasti (v případě chemických modelů jde zejména o velké množství časových kroků výpočtu na velkém množství konečných objemů) a z nedostatku dat pro přesné určení parametrů výpočtu (v reálných aplikacích jde o parametry vzájemných chemických reakcí mnoha desítek chemických látek v prostředí, které se neshoduje s laboratorními podmínkami). Kromě návrhu a testování „přesných“ modelů popisujících co nejpřesněji známé chemické děje (jejichž výsledky je nutné porovnávat s výsledky komerčních a volně dostupných modelů - viz např. [Bet94, PA99]) je třeba navrhovat zjednodušené chemické modely zahrnující menší počet vybraných modelovaných dějů s velkým vlivem na výsledek a identifikovat a zanedbávat méně podstatné chemické děje. Zjednodušené modely musejí být pečlivě verifikovány na dostupných laboratorních datech a výsledcích „přesných“ modelů.

### **3.2 Směry výzkumu modelování chemických interakcí**

V minulém odstavci byly identifikovány základní směry výzkumu, kterými je třeba se zabývat. Lze je podrobněji klasifikovat na následující základní úkoly:

1. simulace zvolených úloh pomocí komerčních a volně dostupných softwarů,
2. vývoj vlastních „přesných“ modelů a jejich srovnávání s komerčními z hlediska rychlosti a výsledků,
3. provádění laboratorních experimentů,
4. vývoj zjednodušených modelů konkrétních úloh a jejich srovnávání s výsledky experimentů a „přesných“ modelů,
5. implementace programů pro simulaci sdružených procesů reakčního transportu a jejich kalibrace a ověřování a
6. aplikace.

K nim přibývají druhotně úkoly pro vývoj modelu advekčně-disperzní části transportních procesů vynucované požadavky modelování chemických procesů. Zde jde zejména o

- simulaci transportu koloidů a nanočástic,
- aposteriorní odhad vlivu numerické difúze a jeho redukci,
- adaptaci diskretizační sítě v závislosti na gradientu koncentrací chemických složek a
- paralelizaci transportně-reakčních výpočtů.

Ve většině uvedených úkolů byly v posledních letech v rámci Výzkumného centra Pokročilé sanační technologie a procesy dosaženy dílčí výsledky. Hlavním cílem vývoje je samozřejmě aplikace vyvíjených modelů pro řešení konkrétních problémů. Pro dosažení tohoto cíle je však nutné vyřešit ostatní úkoly. Abychom dali vývoji aplikační směr, vytipovali jsme několik potenciálních aplikací, pro které jsou modely vyvíjeny a zamýšleny. Jsou to

- transport radionuklidů horninovým prostředím,
- chemické interakce granitová voda – bentonit – ocel – korozní produkty – granit,
- interakce kyselých roztoků ze Stráže pod Ralskem s imobilizačními činidly a
- oxidačně-redukční reakce organického znečištění s manganistanem draselným a nanočásticemi železa

### **3.3 Dosavadní dílčí výsledky a další plánované kroky**

V tomto odstavci stručně shrneme dosavadní dílčí výsledky v postupu koncepčního řešení problematiky simulace chemických interakcí. Některé výsledky pouze

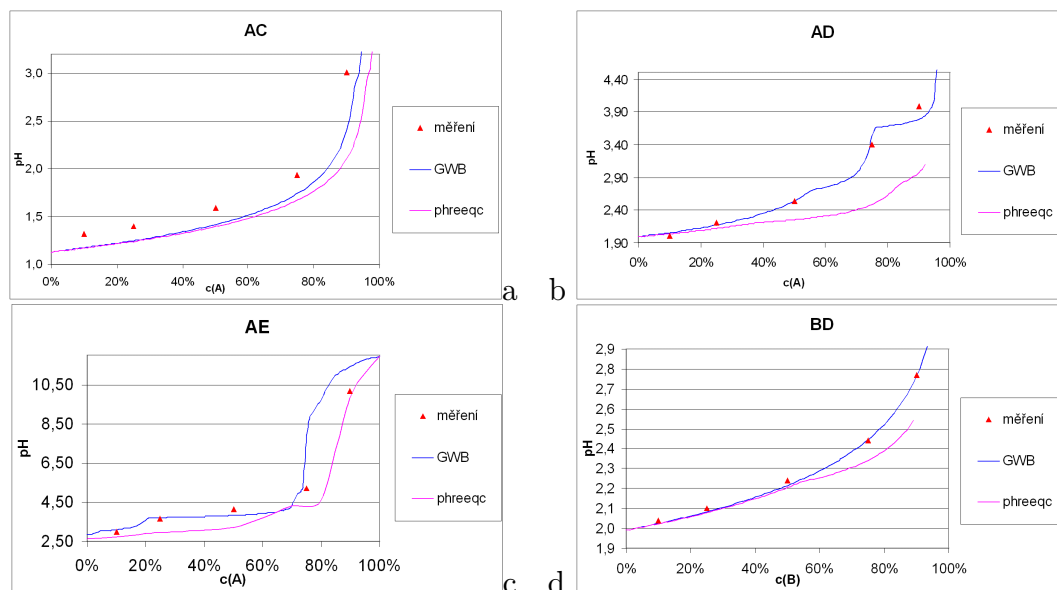
citujeme, o těch nejvýznamnějších výsledcích stručně referujeme výňatky z citovaných zpráv.

## Simulace zvolených úloh pomocí komerčních a volně dostupných softwarů

První část problematiky, simulace zvolených úloh pomocí komerčních a volně dostupných softwarů, je řešena s užitím komerčního software *The Geochemist's Workbench* a volně šířeného *phreeqc*. V rámci bakalářské práce Vratislava Žabky z roku 2007 vedené autorem [Žab07] byla provedena simulace slévání kyselých technologických roztoků z lokality Stráž pod Ralskem s imobilizačními činidly programem *The Geochemist's Workbench* a její srovnání s dostupnými experimentálními daty a výsledky předchozích simulací programem *phreeqc*. Hlavním výsledkem je znalost ovládání programu *The Geochemist's Workbench*, vlivu jednotlivých chemických dějů na výsledek a zpětná identifikace minerálů, které se v průběhu míchání roztoků srážejí. Tento výsledek bude dále využit pro sestavení nového modelu laboratorních kolonových experimentů, ve kterých dochází k mísení uvedených roztoků, a jejich recalibraci pro všechny chemické složky.

Příklady srovnání jsou zobrazeny na grafech na obrázku 3.1 převzatých z bakalářské práce Vratislava Žabky [Žab07]. Simulace byly prováděny s použitím programu *React* z balíku *The Geochemist's Workbench*. Roztoky byly simulovány s užitím zadání pH a změřené koncentrace všech analyzovaných složek roztoku, pouze koncentrace  $\text{H}_2\text{SO}_4$  byla dopočítána. V nastavení programu byla rozdělena redoxní dvojice  $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$  a povoleno srážení pouze pro alunit, fluorit, sádro a sádrovec. Do vstupů programu *Phreeqc* nebyly zahrnuty ionty  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  a rovnováha s pevnou fází byla počítána pro minerály alunit, ferrihydrit, sádro, ettringit a fluorit.

Dalšími úkoly, které jsou v rámci této části problematiky zpracovávány, jsou disertační práce Mgr. Dany Hanulákové zpracovávaná pod vedením Doc. RNDr. Josefa Zemana, CSc. a úkol Výzkumného centra Pokročilé sanační technologie a procesy zpracovávány Ing. Janou Ehlerovou. Tématem obou je simulace geochemických interakcí probíhajících v blízkém poli úložiště vyhořelého jaderného



Obrázek 3.1: Příklad výsledků srovnání výpočtu pH programem The Geochemist's Workbench (modře) a Phreeqc (fialově) s měřením (červené trojúhelníky). Závislost pH na koncentraci slivu A, resp. B při slévání slivů A, B s technologickými roztoky C, D a E.

paliva. Jde jednak o interakce granitové vody s bentonitem a bentonitové vody s granitem a jednak o korozi ocelového pláště kanystru, mobilitu korozních produktů a jejich vliv na chemismus v bentonitovém obalu.

### Vývoj vlastních „přesných“ modelů a jejich srovnávání s komerčními z hlediska rychlosti a výsledků

Vývoj vlastních simulačních prostředků neprovádíme za účelem reimplementovat existující programy. Důvody pro tuto práci jsou dva. Jednak nastudovat a dobře pochopit postupy standardně používané v modelování chemických jevů, jednak mít k dispozici vlastní software se zdrojovými kódy, který bude možno adaptovat a jako modul připojovat k různým již existujícím programům simulujícím transportní jevy v různých prostředích. V rámci VC Pokročilé sanační technologie a procesy jsme vyvinuli dva programy na simulaci rovnovážných a kinetických re-

akcí v roztoku založené na dvou různých přístupech k simulaci rovnováh. Oba přístupy jsou standardní a oba jsou odborníky v oboru modelování chemických procesů užívané.

### Program semchem.exe

První přístup k modelování rovnováh spočívá v jejich formulaci jako soustavy nelineárních algebraických rovnic. Software `semchem.exe` používá tuto formulaci rovnováh a řeší kromě nich ještě paralelně probíhající kinetické reakce, radioaktivní rozpady a sorpce. Byl sestaven autorem této habilitační práce tak, aby byl robustní a poměrně obecný. Jeho rychlost nebyla nijak optimalizována.

*Rovnovážná reakce* se stechiometrií  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  se ustaluje ve stavu, kdy platí rovnost  $K = \prod_i a_i^{\nu_i}$ , kde  $K$  je rovnovážná konstanta,  $a_i = \gamma_i m_i$  je aktivita látky  $A_i$ , přičemž  $m_i$  je molalita látky  $A_i$  a  $\gamma_i$  je její aktivitní koeficient. Hodnota rovnovážné konstanty je počítána z Gibbsovy reakční izotermy s využitím experimentálních nebo odhadnutých standardních slučovacích Gibbsových energií reagujících složek

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ = -RT \ln K$$

a její závislost na teplotě z van't Hoffovy izobary

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}.$$

Aktivitní koeficienty složek elektrolytu počítáme podle Debyova-Hückelova vztahu

$$\gamma_{Z_A, Z_K} = e^{-|z_A z_K| A_\Phi \left( \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{5} \ln(1+bI^{1/2}) \right)},$$

kde  $z_A$ ,  $z_K$  jsou po řadě náboje aniontu a kationtu v roztoku,  $A_\Phi$  je parametr závislý na  $T$ ,  $p$  a na rozpouštědle (pro vodu při 25 °C  $A_\Phi = 0,3915$  (kg/mol)<sup>1/2</sup>) a parametr  $b$  je podle Pitzera konstantní,  $b = 1,2$  (kg/mol)<sup>1/2</sup>.  $I$  je iontová síla roztoku,  $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$ , kde  $z_i$  je náboj látky  $A_i$ .

*Kinetická reakce* se stechiometrií  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  probíhá rychlostí  $r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dm_i}{dt}$ , kde  $m_i$  jsou molality reagujících látek,  $\nu_i$  stechiometrické koeficienty a  $t$  čas. Rychlost reakce se obvykle vyjadřuje jako mocninná funkce koncentrací všech látek



účastnících se reakce, tj. ve tvaru  $r = \tilde{k} \prod_i c_i^{\alpha_i}$ , my předpokládáme ekvivalentní popis pomocí molalit  $r = \tilde{k} \prod_i m_i^{\alpha_i}$ . Exponenty  $\alpha_i$  se nazývají řádem reakce vzhledem ke složce  $A_i$ , součet exponentů  $n = \sum_i \alpha_i$  se nazývá celkovým řádem reakce. Konstanta  $\tilde{k}$  se nazývá rychlostní konstanta.

Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě vyjadřuje Arrheniova rovnice

$$\tilde{k} = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

kde  $A$  a  $E_a$  jsou konstanty nezávislé na teplotě. Konstanta  $A$  se nazývá frekvenční faktor, konstanta  $E_a$  je aktivační energie. Frekvenční faktor je vždy kladný, aktivační energie je kladná u jednoduchých reakcí (rychlostní konstanta roste s teplotou). U radioaktivních rozpadů je  $E_a = 0$ .

Popis *rovnovážné sorpce* předpokládáme ve formě sorpční izotermy, tj. závislosti sorbovaného množství látky  $A_i$  (které označíme  $s_i$ ) na molalitě rozpuštěné látky  $m_i$ . Uvažujeme buď

**lineární izotermu**  $s_i = K_{D,i} m_i$ , kde  $K_{D,i}$  je konstanta, nebo

**Freundlichovu izotermu**  $s_i = K_{F,i} m_i^{a_i}$ , kde  $K_{F,i}$  a  $a_i$  jsou konstanty, anebo

**Langmuirovu izotermu**  $s_i = \tilde{s}_i \frac{K_{L,i} m_i}{1 + K_{L,i} m_i}$ , kde  $K_{L,i}$  a  $\tilde{s}_i$  jsou konstanty.

*Radioaktivní rozpad* látky  $A$  považujeme za kinetickou reakci se stechiometrií  $A \longrightarrow \sum_i \nu_i B_i$  s rychlostí  $r = k m_A$ , kde  $m_A$  je molalita látky  $A$ . Její rychlost lze vyjádřit pomocí parametru nazvaného poločas rozpadu  $t_{1/2}$ , který vyjadřuje dobu, za kterou se rozpadne polovina radioaktivní látky ve vzorku. Vztah mezi rychlostní konstantou reakce  $\tilde{k}$  a poločasem rozpadu  $t_{1/2}$  je pak  $\tilde{k} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$  (protože  $E_a = 0$ , rychlostní konstanta radioaktivních rozpadů nezávisí na teplotě).

Pro simultánní výpočet rovnovážných a kinetických reakcí byla nejprve provedena implicitní diskretizace obyčejných diferenciálních rovnic popisujících kinetické reakce

$$\frac{dm_i}{dt} = \sum_r k^{(r)} \nu_i^{(r)} \prod_i m_i^{\alpha_i^{(r)}}, \quad (3.1)$$

kterou lze zapsat ve tvaru:

$$m_i = m_{0,i} + \Delta t \sum_r \nu_i^{(r)} k^{(r)} \prod_i m_i^{\alpha_i^{(r)}}. \quad (3.2)$$

Vyjádríme-li konečnou molalitu ve tvaru

$$m_i = m_{0,i} + \sum_r \zeta^{(r)} \nu_i^{(r)}, \quad (3.3)$$

kde  $\zeta^{(r)}$  je zreagované látkové množství reaktantů  $r$ -té rovnice normalizované na jednotkový součet stechiometrických koeficientů na levé straně, rovnici (3.2) přepíšeme do tvaru

$$m_{0,i} + \sum_r \zeta^{(r)} \nu_i^{(r)} = m_{0,i} + \Delta t \sum_r \nu_i^{(r)} k^{(r)} \prod_i \left( m_{0,i} + \sum_{r'} \zeta^{(r')} \nu_i^{(r')} \right)^{\alpha_i^{(r)}},$$

což odpovídá požadavku splnění soustavy rovnic

$$\zeta^{(r)} = \Delta t k^{(r)} \prod_i \left( m_{0,i} + \sum_{r'} \zeta^{(r')} \nu_i^{(r')} \right)^{\alpha_i^{(r)}} \quad (3.4)$$

pro každé  $r$ , které je indexem kinetické rovnice. To lze ještě přepsat do tvaru

$$\Delta t k^{(r)} = \zeta^{(r)} \prod_i \left( m_{0,i} + \sum_{r'} \zeta^{(r')} \nu_i^{(r')} \right)^{-\alpha_i^{(r)}}. \quad (3.5)$$

Rovnovážné reakce mají formu algebraických rovnic

$$K^{(r)} = \prod_{i=1}^{N_l} a_i^{\nu_i^{(r)}} = \prod_{i=1}^{N_{lf}} m_i^{\nu_i^{(r)}} \gamma_i^{\nu_i^{(r)}} \cdot \prod_{i=N_{lf}+1}^{N_l} a_i^{\nu_i^{(r)}},$$

kde

$$K^{(r)} = e^{\frac{-\sum_i \nu_i^{(r)} \Delta G_{f,i}^\circ}{RT_0} - \sum_i \nu_i^{(r)} \Delta H_{f,i}^\circ R \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

pro každé  $r$ , které je indexem rovnovážné rovnice.

Po dosazení vztahu (3.3) dostáváme

$$K^{(r)} = \prod_{i=1}^{N_{lf}} \left( m_{0,i} + \sum_{r'} \zeta^{(r')} \nu_i^{(r')} \right)^{\nu_i^{(r)}} \gamma_i^{\nu_i^{(r)}} \cdot \prod_{i=N_{lf}+1}^{N_l} a_i^{\nu_i^{(r)}},$$

což lze přepsat

$$K^{(r)} \prod_{i=N_{lf}+1}^{N_l} a_i^{-\nu_i^{(r)}} = \prod_{i=1}^{N_{lf}} \left( m_{0,i} + \sum_{r'} \zeta^{(r')} \nu_i^{(r')} \right)^{\nu_i^{(r)}} \gamma_i^{\nu_i^{(r)}}. \quad (3.6)$$

Symbole  $N_l$  a  $N_{lf}$  označujeme po řadě celkový počet látek a počet látek v roztoku. Výsledná soustava nelineárních algebraických rovnic (3.5), (3.6) pro neznámé  $\zeta^{(r)}$ , kde  $r$  probíhá indexovou množinu kinetických a rovnovážných rovnic, byla řešena Newtonovou metodou. Newtonova metoda byla drobně upravena tak, aby výsledek nebyl hledán v celém prostoru  $R^{N_r}$ , kde  $N_r$  je počet rovnic, ale pouze v jeho výšce určené požadavkem nezáporných molalit všech látek. Její konkrétní realizace je parametrizována dvěma parametry ovlivňujícími délku kroku a ukončovací kritérium. Standardní Newtonovou metodou je v každé iteraci spočítán směr pro hledání další iterace. Krok v určeném směru vypočítaný Newtonovou metodou je modifikován součinem s parametrem  $\omega \in (0; 3/2)$ . Iterační proces je ukončen při dosažení požadované přesnosti určené parametrem  $\varepsilon$ . Je vyčíslena  $l^2$  norma rozdílu vektorů hledaných levých stran rovnic (3.5) a (3.6) s levými stranami odpovídajícími poslední iteraci. Je-li menší než předem dané  $\varepsilon$ , iterační proces je ukončen, v opačném případě pokračuje výpočet další iterace. Parametr  $\varepsilon$  je součástí vstupního souboru, parametr  $\omega$  je automaticky adaptován speciálním algoritmem.

Dále byla použita metoda rozdělení operátoru pro oddělení výpočtu sorpcí, radioaktivních rozpadů, a tzv. pomalých kinetických reakcí. Pojem pomalé kinetické reakce byl do systému přidán pro možnost řešení v odděleném výpočtu kinetických rovnic s konstantní rychlostí v oblasti nedostatku některého reaktantu (pro takový případ je simultánní řešení s rovnovážnými reakcemi výrazně zpomalováno a je snížena jeho přesnost). Je to ale také příležitost k zrychlení výpočtu některých úloh, kde kinetické reakce pomalé vzhledem k uvažované časové škále bude možno takto definovat a tím snížit dimenzi úlohy řešené Newtonovou metodou a celkovou časovou náročnost.

Všechny pomalé kinetické reakce jsou počítány společně, ale odděleně od rovnovážných a kinetických reakcí. Pro řešení soustavy (3.1) je užitá standardní Runge-Kuttova metoda v libovolném počtu časových podkroků v rámci jednoho

časového kroku celé úlohy.

Sorpce jsou řešeny odděleně od ostatních reakcí řešením soustavy dvou rovnic pro každou látku v roztoku - rovnice sorpční izotermy (lineární, Freundlichovy, nebo Langmuirovy)

$$s_i = f(m_i)$$

a zákona zachování hmoty ve tvaru

$$s_i S + m_i V = \text{konst.},$$

kde  $S$  a  $V$  jsou po řadě sorpční plocha a objem zkumavky. Radioaktivní rozpady jsou řešeny také zvlášť a je třeba definovat rozpadovou reakci pro každou látku obsahující určitý radionuklid zvlášť. Výpočet pak probíhá podle analytického řešení rozpadu

$$\Delta A = -Ae^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Delta t}.$$

Výpočet všech dějů v jednom časovém kroku metodou rozdělení operátoru pak probíhá podle následujícího algoritmu: Pouze v prvním časovém kroku je nejprve spočítána rovnováha (bez simultánního výpočtu kinetických reakcí) Newtonovou metodou pro upravení počátečních podmínek. V každém časovém kroku pak je výpočet prováděn v pořadí

1. Pomalé kinetické reakce Runge-Kuttovou metodou
2. Radioaktivní rozpad
3. Rovnovážné reakce s kinetickými Newtonovou metodou
4. Rovnovážné sorpce

Základní modul výpočtu chemických reakcí je v současné době vyvíjen jako součást dvou programů. Jednak samostatného programu pro modelování vsádkových experimentů a jednak programu pro výpočet konvekčního transportu s chemickými reakcemi. V obou aplikacích je výpočet chemických reakcí řízen stejným vstupním souborem, který povinně obsahuje data potřebná pro výpočet chemie

jako součásti transportu (tj. např. seznam a základní vlastnosti uvažovaných chemických látek a seznam chemických reakcí mezi nimi ad.) a nepovinně další data nutná pro výpočet vsádkového experimentu (tj. např. počáteční molality jednotlivých látek, objem zkumavky ad.), která jsou-li součástí vstupního souboru, jsou v případě výpočtu transportně-chemické úlohy nahrazena daty z výpočtu transportu.

Název vstupního souboru je vždy `INP.ICH`. Je to textový soubor s oddíly nadepsanými řádky s identifikátorem v hranatých závorkách. Obsahuje oddíl `[CHEMIE-OBECNE]` obsahující obecné parametry výpočtu (`Uroven_vypisu`, `Pocet_latek_ve_fazi`, `Pocet_dalsich_latek`, teplota modelovaného děje `Teplota`, standardní teplota pro zadání hodnot `DGf` `TeplotaGf`, parametry Debyova-Hückelova vztahu `Param_Afi` a `Param_b`, ukončovací parametr Newtonovy metody `Epsilon`, délka časového kroku `DeltaT`, počet časových kroků `Cas_kroku`, `Objem`, `Sorpcni_plocha`, počet časových podkroků Runge-Kuttovy metody pro výpočet pomalých kinetických reakcí `Kroku_pomale_kinetiky`), oddíl `[LATKY_VE_FAZI]` obsahující seznam látek v roztoku a jejich parametry, oddíl `[DALSI_LATKY]`, obsahující seznam látek v jiných fázích a jejich parametry, a několik oddílů `[REAKCE_*]` (kde `*` nahrazuje číslo) popisujících jednotlivé chemické reakce. Význam jednotlivých parametrů je srozumitelný z jejich názvů a forma uspořádání dat je zobrazena na následujícím příkladě vstupního souboru. Typy sorpce jsou kódovány následovně:

- Pokud látka není vůbec sorbovaná, použijeme jeden z kódů: `Zadna`, `zadna`, `0`
- Lineární izotermu lze označit kterýmkoliv z následujících kódů: `Kon`, `kon`, `Kons`, `kons`, `Konst`, `konst`, `Konstantni`, `konstantni`, `1`, `Lin`, `lin`, `Linearni`, `linearni`, `Linear`, `linear`, pak je platný pouze první parametr sorpce a obsahuje  $K_{D,i}$ .
- Pro Freundlichovu izotermu používáme `2`, `Freund`, `Freun`, `Freundlich`, pak první parametr sorpce obsahuje  $K_{F,i}$  a druhý  $a_i$ .
- Pro Langmuirovu izotermu jsou vyhrazeny kódy `3`, `Langmuir`, `Lang`. Potom

první parametr sorpce obsahuje  $K_{L,i}$  a druhý  $\tilde{s}_i$ .

Typy chemických reakcí jsou kódovány:

- Rovnovážná jako Rovnovazna, rovnovazna, Rovnovaha, rovnovaha, 0,
- Kinetická jako Kineticka, kineticka, Kinetika, kinetika, 1,
- Pomalá kinetická jako Pomala\_kinetika, pomala\_kinetika, 3,
- Radioaktivní rozpad jako Radioaktivni\_rozpad, radioaktivni\_rozpad, Rozpad, rozpad, Rozp, rozp, RR, rr, 4.

Následuje příklad obsahu vstupního souboru INP.ICH:

```
[CHEMIE-OBECNE]
```

```
Uroven_vypisu=8
```

```
Pocet_latek_ve_fazi=6
```

```
Pocet_dalsich_latek=4
```

```
Teplota=298.0
```

```
TeplotaGf = 298.0
```

```
Param_Afi=0.391475
```

```
Param_b=1.2
```

```
Epsilon=1.2e0
```

```
deltaT=6.0e1
```

```
Cas_kroku=10
```

```
Objem = 1.0
```

```
Sorpcni_plocha = 10.0
```

```
Kroku_pomale_kinetiky = 1
```

```
[LATKY_VE_FAZI]
```

Nazev=	C2Cl4	MnO4-	C2Cl3H	H+	OH-	Cl-
Naboj=	0	-1	0	1	-1	-1
dGf=	-8.13	-450.2	6.07	0	-157.24	-131.29
dHf=	0	0	0	0	0	0
Mol_hmotnost=	95	119	131.5	1	17	35.5
Poc_molalita=	1.0e-4	1e-4	1e-5	1e-7	1e-7	1e-6
Poc_obsah_sorbovany=	0.0	1e-4	1.0e-4	0.0	0.0	0.0
Typ_sorpce=	Lin	Freun	Lin	Zadna	Zadna	Zadna
Param_sorpce1=	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0
Param_sorpce2=	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[DALSI\_LATKY]

Nazev=	CO2	Cl2	MnO2	H2O
dGf=	-385.98	-131.29	-465.14	-237.13
dHf=	0	0	0	0
Mol_hmotnost=	44	71	87	18
Aktivita=	1.0	1.0	1.0	1.0

[REAKCE\_1]

Typ\_reakce = Pomala\_kinetika  
 Stechiometrie = -1 -2 0 0 0 2 2 1 2 0  
 Kinet\_konst = 0.045  
 Kinet\_mocniny = 1 1 0 0 0 0  
 Poc\_posunuti = 0.0

[REAKCE\_2]

Typ\_reakce = kinetika  
 Stechiometrie = 0 -2 -1 1 0 3 2 0 2 0  
 Kinet\_konst = 0.67  
 Kinet\_mocniny = 0 1 1 0 0 0  
 Poc\_posunuti = 0.0

```
[REAKCE_3]
```

```
Typ_reakce = Rovnovaha
```

```
Stechiometrie = 0 0 0 -1 -1 0 0 0 0 1
```

```
Rovnov_konst = -1.0
```

```
Poc_posunutí = 0.0
```

### Program `Optimalizace`

Podstatou druhého přístupu k modelování rovnováh je hledání minima Gibbsovy energie systému. Formulace rovnovážných reakcí jako optimalizačního problému je ekvivalentní formulaci použité v programu `semchem.exe`, způsob jejího řešení je ale zcela odlišný. Formulace jako optimalizační úlohy se nám jeví jako obecnější a univerzálnější, proto v rámci VC Pokročilé sanační technologie a procesy paralelně vyvíjíme i software pro řešení takto formulované úlohy. Formulaci úlohy, návrh algoritmů i realizaci softwaru provádí dr. Václav Finěk. Vývoj programu je popsán v řadě zpráv VC Pokročilé sanační technologie a procesy [Fin06c, Fin06b, Fin06a, Fin07]. Program `Optimalizace` využívá optimalizačních knihoven UFO sestavených Prof. Ing. Ladislavem Lukšanem, DrSc. z Ústavu informatiky AV ČR. Způsob začlenění optimalizačních knihoven v současné době neumožňuje přímé včlenění programu `Optimalizace` jako modulu do existujících simulačních programů a v současnosti probíhají práce na testování tohoto programu a řešení právě technických problémů s jeho začleněním do simulačního softwaru.

Zde uvádíme stručnou informaci o formulaci rovnovážných rovnic jako optimalizačního problému převzatou z [Fin06c] a zkrácenou:

Cílem je nalezení argumentu minima Gibbsovy energie při splnění omezujících podmínek.

K sestavení funkce popisující Gibbsovu energii systému je nejprve třeba stanovit chemické potenciály všech zastoupených látek.

- Chemický potenciál rozpuštěné látky při použití standardního stavu jednotkového molárního zlomku vzhledem k nekonečnému zředění je vyjádřen



vztahem

$$\mu_r = \mu_{m,r}^{\infty} + RT \ln m_r + RT \ln \gamma_r^{[m]},$$

kde  $R = 8.314$  - univerzální plynová konstanta,  $T = 298.15$  - teplota,  $m_r$  molalita  $r$ -té složky,  $\gamma_r^{[m]}$  označuje aktivitní koeficient definovaný na základě molality a  $\mu_{m,r}^{\infty}$  je chemický potenciál definovaný na základě molality.

Pro aktivitní koeficienty lze použít rozšířený Debye-Hückelův vztah

$$\ln (\gamma_r^{[m]}) = -z_r^2 A \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \frac{2}{B} \ln (1 + B\sqrt{I}) \right),$$

kde  $A$  je parametr závislý na teplotě, tlaku a na rozpouštědle. Pro vodu při teplotě  $25^\circ\text{C}$  je  $A = 0.391475 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$ . Parametr  $B$  je konstantní a je roven  $1.2 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$ .  $I$  je iontová síla roztoku definovaná vztahem

$$I = \frac{1}{2} \sum_r m_r z_r^2.$$

Sčítáme přes všechny ionty v roztoku.  $z_r$  je náboj příslušného iontu.

- Chemický potenciál rozpouštědla (v našem případě vody) je dán vztahem

$$\mu_r = \mu_{m,r}^0 + RT \ln x_n,$$

kde  $\mu_{m,r}^0$  je chemický potenciál při použití standardního stavu čistá látka. Předpokládáme, že roztok obsahuje 1 kg vody, nebo-li 55.5 mol a že se jeho množství v průběhu reakce podstatně nezmění. U roztoků elektrolytů lze aktivitní koeficient vody (rozpuštědla) aproximovat jedničkou. Tato volba není z termodynamického hlediska korektní, ale lze ukázat, že korektní volba aktivity vody u silně zředěných vodných systémů vede k vypočteným hodnotám rovnovážného složení, které se jen nevýznamně liší od hodnot přibližného modelu.

- Chemický potenciál nerozpuštěných látek je dán relací

$$\mu_r = \mu_{m,r}^0.$$

Vzhledem k zjednodušujícím předpokladům z minulého odstavce, molalita  $m_r$  a látkové množství (počet molů)  $n_r$  číselně souhlasí a Gibbsova energie  $k$ -složkové soustavy je tedy dána vztahem

$$G(m) = \sum_{r=1}^k \mu_r n_r = \sum_{r=1}^k \mu_r m_r,$$

kde  $m$  označuje  $k$ -složkový vektor molalit  $m_r$ .

Omezující podmínky:

- **molalita všech látek musí být nezáporná** – tedy  $m \geq 0$  (množství žádné látky nemůže být záporné).
- **rovnice látkové bilance** – zajišťují, že množství jednotlivých chemických prvků zůstane v průběhu reakcí konstantní. Tyto podmínky jsou popsány soustavou lineárních rovnic.
- **rovnice elektroneutrality** – zajišťuje, že celkový náboj zůstane v průběhu reakcí konstantní. Tato podmínka je opět popsána lineární rovnicí.
- **kinetické reakce** – jsou popsány diferenciálními rovnicemi a charakterizují rychlost průběhu jednotlivých reakcí. Tyto diferenciální rovnice jsou diskretizací převedeny na nelineární rovnice.

### Úkoly pro nejbližší budoucnost a uplatnění

Uvedené dva programy jsou testovány a porovnávány a program **Optimalizace** bude zpracován jako modul simulačního softwaru. Dále budou využívány pro srovnávací výpočty a kalibraci zjednodušených chemických modelů. Vývoj dalších „univerzálních“ modulů pro výpočet chemických reakcí neplánujeme.

### Provádění laboratorních experimentů

Laboratorní experimenty týkající se problematiky popisované v této kapitole jsou trojího druhu. Stopovací transportní kolonové experimenty na pískovcových kolonách, kolonové experimenty pro zkoumání mobility železných nanočástic na

kolonách naplněných pískem a chemické odběry a statické dávkové experimenty pro zjištění vlivu vzdušného kyslíku na technologické roztoky z lokality Stráž pod Ralskem.

Kolonové experimenty na pískovcových kolonách provádí Mgr. Martin Slavík, Ph.D. Experimentální kolony jsou vytvořeny z pískovce z povrchového lomu a jsou připraveny metodikou vyvinutou ing. Ladislavem Gombosem ve s. p. DIAMO. V rámci experimentů je do kolon vtlačena čistá voda a voda obohacená stopovací soli a jsou měřeny koncentrace iontů na výstupu z kolony pro účely kalibrace transportních parametrů (porozita, propustnost) a parametrů sorpce. Dále jsou připravovány experimenty s technologickými vodami a slivy z lokality Stráž pod Ralskem pro získání dalších experimentálních podkladů pro ověřování a vývoj chemických modelů.

Kolonové experimenty na kolonách naplněných pískem provádí Ing. Jaroslav Nosek v rámci své disertační práce pod vedením Doc. Dr. Ing. Miroslava Černíka, CSc. Zde jde zatím o zkoumání transportních charakteristik nanočástic a jejich agregace, která není chemickou reakcí, kterou však jako kinetickou chemickou reakci modelujeme a tato data proto užíváme.

Statické dávkové experimenty pro zjištění vlivu vzdušného kyslíku na technologické roztoky jsou v rámci VC Pokročilé sanační technologie a procesy prováděny Mgr. Janem Holečkem z České geologické služby. Jedním z cílů experimentu je získání informací o vývoji chemismu míšených vod v průběhu časového období 100 dní bez přístupu molekulárního kyslíku. Dalším cílem je získat novotvořené precipitáty, které se pravděpodobně budou tvořit ve vyluhovacích polích, pro výzkum jejich koloidní povahy. Pro experimenty byly odebrány 4 typy vod z ložiska Stráž pod Ralskem: alkalický sliv z odparky, kyselá ložisková voda, voda z předpolí a neovlivněná voda. Voda byla odebírána peristaltickými čerpadly tak, aby nedošlo k okysličení vzorků. Výsledkem budou 2 sady měření časového vývoje chemismu smíšených vod pro jednotlivé poměry míšení a neznámý počet vzorků novotvořených pevných částic. Získané analýzy vod budou zpracovány geochemickým modelováním. Získané vzorky novotvořených částic budou využity pro další výzkum jejich krystalické struktury, chemického složení a fyzikálně-chemických vlastností koloidů, které budou pravděpodobně vznikat ve vyluhovacích polích

při neutralizačních poloprovozních experimentech.

## **Vývoj zjednodušených modelů konkrétních úloh a jejich srovnávání s výsledky experimentů a „přesných“ modelů**

Zaměřili jsme se na tři konkrétní problémy – mísení imobilizačního činidla a technologických roztoků z lokality Stráž pod Ralskem, přirozenou mineralizaci dešťové vody prostupující živcovým masivem a agregaci železných nanočástic.

První úloha je zpracována a testována v rámci ročníkových a bakalářských prací Vratislava Žabky a Martina Vitouše vedených autorem [Žab06, Vit07, Žab07] a je částečně publikována v [Šem06c] a v první kapitole této práce.

Úlohu modelování přirozené mineralizace dešťové vody prostupující živcovým masivem chápeme jako jednoduchý případ geochemické interakce roztoku s horninou. Výrazně zjednodušený model této interakce připravil Doc. RNDr. Tomáš Pačes, DrSc. a jeho analýzu a numerickou realizaci provedl v rámci své bakalářské práce Jindřich Šír pod vedením autora [Šír07]. Chemický model sestává ze tří rovnovážných chemických reakcí (rozpuštění plynného  $\text{CO}_2$ , rozpuštění pevného  $\text{CaCO}_3$  a disociace vody) a dvojice kinetických reakcí (rozpuštění sodíku z horniny a jeho výměna s vodíkem) a kompetitivní rovnovážné sorpce sodíkových a vápníkových iontů. Systém je modelován jako otevřený vůči plynnému  $\text{CO}_2$ . Byla provedena transportně-reakční simulace pět let trvajících transportu infiltrované dešťové vody s použitím tohoto chemického modelu a byly identifikovány základní vlastnosti modelu a technické nedostatky simulačního softwaru. Nyní je upravován simulační program tak, aby umožňoval přesnější simulaci kompetitivní sorpce a model bude upraven tak, že systém bude uzavřený vůči plynné fázi  $\text{CO}_2$ . Následně dojde ke srovnání našeho postupu simulace s přístupem pracovníků DIAMO, s. p., kteří tuto úlohu řeší zatím nezávisle.

Agregace nanočástic železa je důležitým jevem ovlivňujícím mobilitu nanočástic a jejich účinnost při jejich užití jako sanačního činidla. Agregace není, jak jsme již řekli, chemická reakce. Jde však o kinetický děj, který je možné jako kinetickou reakci modelovat. Tímto přístupem se mimo jiné v rámci své disertační práce pod vedením autora zabývá Ing. Petr Tomek a v rámci studentského ročníkového pro-

jektu Bc. Dana Pelikánová. Formulace modelu agregace byla provedena v [OT93], jeho analýza v [Pel07]. Kinetiku agregace lze zformulovat soustavou obyčejných diferenciálních rovnic

$$\frac{dc_l}{dt} = \alpha \left( \frac{1}{2} \sum_{i+j=l} \beta_{ij} n_i n_j - \sum_i \beta_{il} n_i n_l \right), \quad i, j, l \in \{1, \dots, N_t\},$$

kde  $c_l$  je objemová koncentrace agregátů z  $l$ -té třídy velikosti,  $\alpha$  a  $\beta_{ij}$  jsou rychlostní konstanty agregace,  $n_i$  je číselná koncentrace agregátů  $i$ -té třídy velikosti a  $N_t$  je počet tříd velikosti. Pro velikost kinetických parametrů jsou v [OT93] navrženy teoretické vzorce, které však obsahují další parametry, které nelze teoreticky odvodit. Další nevýhodou tohoto vzorce je veliké množství tříd velikosti (jedna třída velikosti ve skutečnosti reprezentuje jen agregáty s přesně stejným množstvím nanočástic). Současným úkolem je tedy přeformulovat tento vzorec pro volněji definované třídy velikosti a najít vztahy mezi kinetickými konstantami pro zmenšení počtu stupňů volnosti při jejich kalibraci.

## Implementace programů pro simulaci sdružených procesů reakčního transportu a jejich kalibrace a ověřování

Zde bylo realizováno propojení modulu `semchem.exe` s programem realizujícím výpočet advekčního transportu v 3D porézním prostředí metodou konečných objemů rozšířeného o transportování nerozpuštěných částic. Tyto úpravy prováděli Ing. Jana Ehlerová a Ing. Petr Tomek. Dílčí výsledky byly prezentovány v [Tom06]. Program je používán v rámci ročníkových projektů vedených autorem, zejména v projektu Bc. Šárky Novotné [Nov07] pro simulaci stopovacích zkoušek prováděných na pískovcových kolonách dr. Slavíkem, Bc. Dany Pelikánové [Pel07] pro simulaci testů na pískových kolonách prováděných Ing. Noskem a bakalářské práci Jindřicha Šíra [Šír07] pro modelování mineralizace dešťové vody procházející živcem.

Dalším programem pro simulaci sdružených procesů je program pro simulaci 1D reakčního transportu sestavený přímo pro účel simulace kolonových experimentů. Návrh algoritmu a první implementaci provedl Ing. Vladimír Wasserbauer, CSc. ve s. p. DIAMO. Formulaci problému a numerických metod, analýzu

a reimplementaci provedl v rámci bakalářské práce vedené autorem Martin Vitouš [Vit07]. Program je sestaven tak, aby uživatel mohl snadno provádět kalibraci jednotlivých parametrů. Kromě kalibrace kolonových experimentů provedených Ing. Ladislavem Gombošem v s. p. DIAMO a publikovaných v [Gom06a, Gom06b], kterou provedl v citované bakalářské práci Martin Vitouš, byl program zatím použit v rámci projektu Bc. Šárky Novotné [Nov07] pro kalibraci transportních parametrů pískovcových kolon dr. Slavíka.

## Aplikace

Aplikace, na které je zaměřen výzkum v oblasti modelování chemických a geochemických procesů v rámci VC Sanační technologie a procesy jsou obecně sanace znečištění půd a podzemních vod in-situ a migrace radioaktivních látek inženýrskými bariérami a horninovým prostředím. Jak již bylo řečeno na začátku této kapitoly, byly z těchto obecných směrů vybrány čtyři konkrétněji vymezené úlohy, pro které jsou modely navrhovány a testovány.

Některé výsledky výzkumu v oblasti modelování **interakce kyselých roztoků ze Stráže pod Ralskem s imobilizačními činidly** byly popsány v první a druhé kapitole této práce. Jsou také prováděny experimenty s vybranými roztoky a sestavovány modely mísení v programu *The Geochemist's Workbench*. V letošním roce zahajuje s. p. DIAMO pilotní experiment imobilizace in-situ a VC Pokročilé sanační technologie a procesy se bude podílet na jeho vyhodnocování. Zároveň VC Pokročilé sanační technologie a procesy spolu s DIAMO, s. p. připravují společný projekt výzkumu alternativních metod dočišťování lokality in-situ založených na vtláčení železných nanočástic a jiných činidel.

Problematika řešení **oxidačně-redukčních reakcí organického znečištění s manganistanem draselným a nanočásticemi železa** je intenzivně studována laboratorně. Sekce Speciální technologie Výzkumného centra vedená Doc. Dr. Ing. Miroslavem Černíkem, CSc. realizuje kolonové experimenty a pilotní experimenty aplikace uvedených činidel pro sanaci in-situ [Čer06]. V oblasti modelování se zatím zaměřujeme spíše na transportní jevy (transport koloidů a nanočástic) a koagulaci nanočástic. Tuto problematiku řeší pod vedením autora ve

své disertační práci Ing. Petr Tomek a v rámci ročníkového projektu Bc. Dana Pelikánová. Modelování chemických procesů probíhajících v průběhu sanačního zásahu bude řešeno v budoucnosti.

Řešení problematiky **transportu radionuklidů horninovým prostředím a chemické interakce granitová voda – bentonit – ocel – korozní produkty – granit** je součástí úkolů projektů SÚRAO pro řešení blízkých a vzdálených interakcí úložiště vyhořelého jaderného paliva. Úkoly simulace interakcí granitové vody s bentonitem a bentonitové vody s granitem a koroze ocelového pláště kanystru, mobilitu korozních produktů a jejich vliv na chemismus v bentonitovém obalu jsou součástí disertační práce Mgr. Dany Hanulákové zpracovávaná pod vedením Doc. RNDr. Josefa Zemana, CSc. a úkolu Výzkumného centra zpracovávaného Ing. Janou Ehlerovou.

## Úpravy advektivně-disperzní části transportu

Při tvorbě softwaru pro simulaci advektivně-disperzně-reakčních transportních procesů se primárně zaměřujeme na reakční část modelu. Pro efektivní výpočty sdružených procesů však je třeba vyvíjet i advektivně-disperzní část modelu. Identifikovali jsme v tomto směru zatím tři důležité úlohy.

Úpravou modelu advektivně-disperzního transportu rozpuštěných látek pro **simulaci transportu koloidů a nanočástic** se přímo zabývá disertace Ing. Petra Tomka pod vedením autora. Odpovědi na obecné otázky vzniku a transportu koloidů hledá při práci na své disertaci Mgr. Jan Holeček pod vedením Doc. RNDr. Tomáše Pačese, DrSc.

**Aposteriorní odhad vlivu numerické difúze** upwind schématu explicitní metody konečných objemů a **redukce numerické difúze** byly teoreticky řešeny a publikovány v [Jir03, JŠ03, JMŠ04]. Jejich implementace do simulačního softwaru se připravuje.

Řešení problematiky **adaptace diskretizační sítě v závislosti na gradientu koncentrací chemických složek a paralelizace transportně-reakčních výpočtů** napomůže optimalizovat rychlost a přesnost transportních výpočtů a tím přesnost vstupů pro výpočet chemických reakcí. Nepřímo tak za-

jistí zpřesnění simulací chemických a geochemických interakcí. Řešení těchto úloh právě zahajujeme.



# Závěr

Práce se věnuje redukci složitosti transportně-reakčních úloh. V první kapitole jsou popsány zjednodušené modely konkrétních projevů kinetických a rovnovážných reakcí, které redukují složitost úlohy nahrazením výpočtu chemických reakcí předpovědí jejich podstatných projevů.

Zde jde jednak o kinetické spalování paliva ve spalovacím motoru, jehož hlavními sledovanými projevy jsou produkce tepla a přeměna paliva a kyslíku na spaliny. Složitá závislost kinetické konstanty spalování na mnoha parametrech byla nahrazena výrazně zjednodušenou funkcí závisující pouze na koncentracích reaktantů, teplotě a zážehu svíčky. Tato závislost byla ještě zjednodušena užitím idey zápalné teploty. Takto výrazně zjednodušený model byl následně úspěšně kalibrován pro data ekvivalentní s měřeními. Kalibrace ukázala významnou citlivost modelu na parametru zápalné teploty, která by mohla být pro některé případy omezující.

Dalším prezentovaným příkladem redukce složitosti úlohy byl problém předpovědi rovnovážného pH směsi kyselého technologického roztoku z lokality Stráž pod Ralskem a slivu z nadzemní technologie pro účely předpovědi výsledku plánovaného pilotního experimentu imobilizace. Hlavními úskalími simulace výsledků rovnovážných chemických reakcí v roztocích jsou nelinearita úlohy a náročnost na termodynamické parametry a vstupní data. Přesnost výpočtů přesnými modely je významně redukována při nedostatečné přesnosti vstupních dat a výpočetní náročnost řešení přesně formulovaných úloh je vysoká. Navrhli jsme proto velmi jednoduchý postup odhadu pH výsledné směsi a porovnali jeho výsledky s výsledky dostupných experimentálních měření. Provedli jsme také úspěšnou simu-

laci provedených kolonových experimentů s užitím navrženého zjednodušeného modelu. Tentýž postup bude implementován do 3D transportního modelu a jeho výsledky budou srovnány s výsledky připravovaného pilotního experimentu.

Ve druhé kapitole ukazujeme možnost redukce náročnosti transportně-reakčních úloh v jejich transportní části. Výpočetní nároky transportních modelů rostou podle použité metody s počtem simulovaných složek roztoku různou rychlostí, vždy však přinejmenším lineárně. Simulace transportu dvaceti složek tak vyžaduje přinejmenším pětinasobek výpočetního času oproti simulaci transportu čtyř složek. V dlouhodobých simulacích 3D transportních jevů ve velkém objemu může být dostupnými výpočetními prostředky limitován také počet transportovaných složek. Pro ten případ jsme navrhli postup snížení dimenze transportní úlohy při zachování co nejpřesnější informace o všech složkách roztoku pro výpočet chemických reakcí. Ten je založen na analýze hlavních komponent a metodě hledání konvexního obalu. Je zde ukázán postup hledání vhodného podprostoru zvolené dimenze i podpora pro hledání jeho vhodné báze. Metodika byla aplikována pro jeden konkrétní případ a pro nedostatek autorových zkušeností zobecnitelných pro širší sadu případů není zcela obecná.

Poslední kapitola obsahuje shrnutí koncepce a současného stavu vývoje metod modelování chemických a geochemických jevů ve Výzkumném centru Pokročilé sanační technologie a procesy a na Ústavu nových technologií a aplikované informatiky FM TUL. Ta je zaměřena na vytipované konkrétní aplikace a zahrnuje jak používání volně dostupných a komerčních programů, tak vývoj vlastních obecných i jednoúčelových simulačních programů založený na vlastních i cizích experimentálních datech.

Vývoj chemických a geochemických modelů rozhodně není uzavřenou prací z hlediska obecného ani autorova. Skutečnost, že výpočetní možnosti počítačů stále rostou nás může vést k představě, že stačí počkat několik let a simulace, které dnes nemůžeme provádět s užitím přesných modelů pro jejich časovou náročnost, bude možné provést snadno. Tato představa je mylná ze dvou důvodů. Prvním je nedostatek přesných vstupních dat, který výpočty omezuje také a který přetrvává. Druhým pak je přirozený zájem člověka řešit složité úlohy nyní a ne za několik

let. V době výkonnějších počítačů budeme stát znovu před problémy, které budou s užitím v té době standardních přístupů nad jejich možností.

# Literatura

- [BBHS01] S. Beroun, J. Blažek, T. Hájek a Z. Salhab, *Výpočtový program tlak macro-1101.xls - popis programu*, Technická zpráva SM 395/2001, Technická univerzita v Liberci, VC Josefa Božka, [http://bozek.cvut.cz/groups/publications/TLAK\\_TLx1.pdf](http://bozek.cvut.cz/groups/publications/TLAK_TLx1.pdf), 2001.
- [Bet94] C. M. Bethke, *The Geochemist's Workbench, a user's guide to rxn, act2, tact, react, and tplot*, Technická zpráva, University of Illinois, 1994.
- [Bru07] I. Bruský, *Metodika snížení dimenze problému modelování transportu mnohasložkových vodných roztoků*, 2007, Ročníkový projekt NTI TUL.
- [Čer06] M. Černík, *Použití nanočástic elementárního železa pro redukce kontaminantů in-situ*, 2006, Habilitační práce.
- [ČKPM00] A. Černošek, V. Krajča, S. Petránek a J. Mohylová, *Praktické zkušenosti s aplikací metody analýzy nezávislých komponent a analýzy hlavních komponent pro eliminaci EEG artefaktů*, Lékař a technika (2000), no. 2.
- [CR91] G. Chavent a J. E. Roberts, *A unified physical presentation of mixed, mixed-hybrid finite-elements and standard finite difference approximations for the determination of velocities in waterflow problems*, Adv. Water Resources **14** (1991), 329–348.

- [EHV04] R. Eymard, D. Hilhorst a M. Vohralík, *Combined nonconforming/mixed-hybrid finite element finite volume scheme for degenerate parabolic problems*, Numerical Mathematics and Advanced Applications, Proceedings of ENUMATH 2003 (Heidelberg) (M. Feistauer, V. Dolejší, P. Knobloch a K. Najzar, eds.), Springer, 2004, pp. 288–297.
- [Fin06a] V. Finěk, *Optimalizace programu pro výpočet chemické rovnováhy*, Technická zpráva, ARTEC TUL, Liberec, 2006.
- [Fin06b] ———, *Srovnání stechiometrického a nestechiometrického přístupu*, Technická zpráva, ARTEC TUL, Liberec, 2006.
- [Fin06c] ———, *Výpočet chemické rovnováhy*, Technická zpráva, ARTEC TUL, Liberec, 2006.
- [Fin07] ———, *Kinetické rovnice*, Technická zpráva, ARTEC TUL, Liberec, 2007.
- [Gom05] L. Gombos, *Imobilizace - laboratorní ověřovací práce. etapa I. statické dávkové testy*, Technická zpráva, DIAMO s. p., o. z. TÚU, Stráž p. R., 2005.
- [Gom06a] ———, *Laboratorní testy imobilizace kontaminantů. Etapa II. dynamické průtočné testy. Část 1. - injekce "slivu a"*, Technická zpráva, DIAMO s. p., o. z. TÚU, Stráž p. R., 2006.
- [Gom06b] ———, *Laboratorní testy imobilizace kontaminantů. Etapa II. dynamické průtočné testy. Část 2. - reinjekce ložiskové cenomanské vody do směsných alkalických vod*, Technická zpráva, DIAMO s. p., o. z. TÚU, Stráž p. R., 2006.
- [HBHM00] A. W. Harbaugh, E. R. Banta, M. C. Hill a M. G. McDonald, *MODFLOW-2000, the U. S. Geological Survey modular ground-water model – user guide to modularization concepts and the ground-water*

- flow process*, Technická zpráva 00-92, U. S. Geological Survey, Marine St. Boulder, Connecticut, USA, 2000.
- [Hir94] C. Hirsch, *Numerical computation of internal and external flows*, John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- [HM03] M. Hokr a J. Maryška, *Dual-porosity transport model in underground water remediation*, Proceedings of Mathematical and Computer Modelling in Science and Engineering (Praha) (M. Kočandrlová a V. Kellar, eds.), JCMF, 2003, pp. 148–151.
- [Hok03] M. Hokr, *Model of flow and solute transport in dual-porosity media*, Dizertační práce, Technical University of Liberec, 2003.
- [Jir03] P. Jiránek, *Numerický model difúze pro model transportu látek ve spalovacím motoru*, Diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, 2003.
- [JMŠ04] P. Jiránek, J. Maryška a J. Šembera, *Model of compressible flow and transport in a time-dependent domain*, Numerical Mathematics and Advanced Applications - ENUMATH 2003 (Praha) (M. Feistauer, V. Dolejší, P. Knobloch a K. Najzar, eds.), Springer Verlag Berlin, 2004, pp. 521–530.
- [JŠ03] P. Jiránek a J. Šembera, *FVM model of advection-diffusion mass transport with respect to numerical diffusion*, Sborník konference SIMONA 2003 (Liberec) (J. Šembera a M. Hokr, eds.), TUL, 2003, pp. 47–56.
- [Lam] T. Lambert, *Demonstrace algoritmů pro výpočet konvexního obalu*, <http://www.cse.unsw.edu.au/~lambert/java/3d/>.
- [MNŠ05] J. Maryška, J. Novák a J. Šembera, *Calibration of model of flow and heat production inside a combustion engine*, Inverse Problems, Design and Optimization - vol. 1 (Rio de Janeiro) (M. J. Colaco, H. R. B.

- Orlande a G. S. Dulikravich, eds.), E-papers Publishing House Ltd., 2005, pp. 272–279.
- [MRT95] J. Maryška, M. Rozložník a M. Tůma, *Mixed-hybrid finite-element approximation of the potential fluid-flow problem*, J. Comput. Appl. Math. **63** (1995), 383–392.
- [MRT00] ———, *Schur complement systems in the mixed-hybrid finite element approximation of the potential fluid flow problem*, SIAM J. Sci. Comput. **22** (2000), 704–723.
- [Nov07] Š. Novotná, *Kalibrace modelu kolonových experimentů*, 2007, Ročníkový projekt NTI TUL.
- [Obo05] K. Oborná, *Analýza hlavních komponent indikátorů nezaměstnanosti v kontextu regionálního rozvoje*, Sborník příspěvků z doktorandského semináře (Praha), ČZU PEF, 2005, pp. 489–496.
- [OT93] C. R. O’Melia a C. L. Tiller, *Physicochemical aggregation and deposition in aquatic environments*, Environmental Particles, Vol. 2 (New York) (J. Buffle a H. Van Leeuwen, eds.), Lewis Publishers, 1993.
- [PA99] D. Parkhurst a C. Apello, *Usersguide to PHREEQC (version 2). a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, Technická zpráva 99-4259, Water-Resources Investigations, 1999.
- [Pel07] D. Pelikánová, *Zkoumání vlivu velikosti částic na jejich transportní vlastnosti v horninovém prostředí*, 2007, Ročníkový projekt NTI TUL.
- [Šem04] J. Šembera, *Aplikace MKP a MKO při studiu transportních jevů v proudícím plynu v proměnné oblasti*, Dizertační práce, FJFI, ČVUT, Praha, 2004.
- [Šem06a] ———, *Dva příklady heuristických modelů pro modelování chemických reakcí v proudící tekutině*, Sborník 5. matematický workshop

- (Brno) (J. Diblík a kol., eds.), Fakulta stavební VUT v Brně, 2006, pp. 103–104.
- [Šem06b] ———, *O numerickém modelování podzemního transportu rozpuštěných látek s chemickými procesy*, Deponieworkshop Zittau-Liberec 2006 Tagungsband (Zittau) (J. I. Schoenherr a kol., eds.), Hochschule Zittau/Görlitz 2006, 2006, pp. 75–83.
- [Šem06c] ———, *On modelling of underground solute transport with geochemical interactions*, Sborník konference SIMONA 2006 (Liberec) (M. Hokr, ed.), TUL, 2006, pp. 149–153.
- [Šír07] J. Šír, *Modelování geochemických interakcí vody s horninovým prostředím*, 2007, Bakalářská práce FM TUL.
- [SM98] W. D. Schecher a D. C. McAvoy, *MINEQL+ a chemical equilibrium modeling system: Version 4.0 for Windows users manual*, Technická zpráva, Environmental Research Software, Hallowell, Maine, USA, 1998.
- [ŠM02] J. Šembera a J. Maryška, *On the local model of energy production inside a combustion engine*, Proceedings of Seminar Topical Problems of Fluid Mechanics 2002 (Praha) (J. Příhoda a K. Kozel, eds.), ÚT AV ČR, 2002, pp. 71–74.
- [Smi02] L. I. Smith, *A tutorial on Principal Components Analysis*, 2002, Studentská práce, University of Otago, Nový Zéland, 2002, [http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student\\_tutorials/principal\\_components.pdf](http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf).
- [ŠMKS07] J. Šembera, J. Maryška, J. Královcová a O. Severýn, *A novel approach to modelling of flow in fractured porous medium*, *Kybernetika* **2** (2007), vyjde.
- [Svo95] L. Svoboda, *Conjoint analýza*, *Acta Oeconomica Pragensia* (1995), no. 1, 193–204.



- [Tom06] P. Tomek, *Model of Fe nanoparticle transport in porous media*, Sborník konference SIMONA 2006 (Liberec) (M. Hokr, ed.), TUL, 2006, pp. 169–175.
- [V<sup>ak</sup>95] J. Vacík a kol., *Přehled středoškolské chemie*, SPN, Praha, 1995.
- [Vit94] E. Vitásek, *Základy teorie numerických metod pro řešení diferenciálních rovnic*, Academia, Praha, 1994.
- [Vit07] M. Vitouš, *Srovnání modelu transportních a chemických procesů v horninovém prostředí s experimentálními daty*, 2007, Bakalářská práce FM TUL.
- [Voh04] M. Vohralík, *Numerical methods for nonlinear elliptic and parabolic equations: Application to flow problems in porous and fractured media*, Dizertační práce, FJFI ČVUT Praha & Université Paris-Sud, 2004.
- [Was06a] V. Wasserbauer, *Model poloprovozního testu imobilizace*, Technická zpráva, DIAMO s. p., o. z. TÚU, Stráž p/R, 2006.
- [Was06b] ———, *Testování nového transportně-reakčního modelu*, Technická zpráva, DIAMO s. p., o. z. TÚU, Stráž p/R, 2006.
- [wik] *Wikipedie, otevřená encyklopedie*, <http://www.wikipedia.cz>.
- [Wol92] T. J. Wolery, *EQ3NR, a computer program for geochemical modeling of aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation, version 7.0*, Technická zpráva, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, Kalifornie, USA, 1992.
- [Žab06] V. Žabka, *Úprava a testování modelu transportu látek a chemických reakcí v podzemních vodách*, 2006, Ročníkový projekt KMO TUL.
- [Žab07] ———, *Modelování chemismu směsi vodných roztoků*, 2007, Bakalářská práce FM TUL.

- [Zed07] L. Zedek, *Vyhledání a aplikace algoritmů informatiky vhodných pro snížení dimenze problému modelování transportu mnohasložkových vodných roztoků*, 2007, Ročníkový projekt NTI TUL.