



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

MODELOVÁNÍ TRANSPORTNĚ-CHEMICKÝCH PROCESŮ

Dizertační práce

Studijní program: P3901 – Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V025 – Přírodovědné inženýrství

Autor práce: **Ing. Lukáš Zedek**

Vedoucí práce: doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

MODELING REACTIVE TRANSPORT PROCESSES

Dissertation

Study programme: P3901 – Applied Sciences in Engineering

Study branch: 3901V025 – Science Engineering

Author: **Ing. Lukáš Zedek**

Supervisor: doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.



Prohlášení

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

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

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

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

Datum:

Podpis:

Abstrakt

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

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

Abstract

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

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

Poděkování

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

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

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

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

Seznam obrázků

2.1	Rozdělení látek z pohledu modelu popisu chemických reakcí.	23
2.2	Schematické znázornění principu výměny látek mezi mobilními a imobilními póry	38
3.1	Geometrie modelu kolonového experimentu ovlivněného chemickými reakcemi. $A = C_2Cl_4$, $B = MnO_4^-$, $C = C_2Cl_3H$, $D = H^+$, $E = OH^-$, $F = Cl^-$	41
3.2	Rozpadová řada pro ilustraci konstrukce matice rozpadů.	43
3.3	Geometrie modelu pro simulaci rozpadů.	44
3.4	Vliv zapnutí radioaktivních rozpadů.	46
3.5	Schema pro výpočet koeficientů.	50
3.6	Vývoj koncentrací izotopů.	52
3.7	Vliv volby délky časového kroku na výsledky simulace radioaktivního rozpadu.	53
3.8	Diskretizace geometrie popisované oblasti.	54
3.9	Hypotetické úložiště (červeně) a kontaminovaná oblast (modře). . . .	55
3.10	Srovnání předpovězených mraků kontaminace.	56
3.11	Srovnání výsledků simulace rozpadu Cesia na Baryum.	56
3.12	Délky trvání výpočtů v závislosti na počtu použitých procesorů. . . .	58
3.13	Zrychlení výpočtů vlivem paralelizace.	58
3.14	Omezenou rozpustností ovlivněné, izotermami popsané sorpce.	60
3.15	Hraniční přímka pro simulaci sorpce.	61
3.16	Body do interpolační tabulky v otočené souřadné soustavě.	63
3.17	Porovnání výsledků simulací rozpouštění kalcitu.	71
3.18	Srovnání výsledků z Octave (modrá) a z programu The Geochemist's Workbench (červená).	72
3.19	Porovnání výsledků simulací s použitím ODE formulace modelu. . . .	75
3.20	Síť pro řešení modelu reakčního transportu.	77
3.21	Shoda výsledků simulace transportů v různých směrech. Nízká rychlost. .	79
3.22	Porovnání výsledků simulací reakčního transportu.	79
3.23	Nastavení okrajových podmínek s využitím aktuálních hodnot koncentrací.	80
3.24	Vliv zjemnění sítě na porovnatelnost výsledků simulací.	81
3.25	Změna sledovaných bodů pro model transportu v horizontálním směru. .	81
3.26	Vliv zjemnění sítě ve směru osy y.	82

3.27	Vliv zjemnění sítě ve směru osy x	82
3.28	Vliv zjemnění sítě ve směru proudění na rozložení pH podél osy x . .	83

Seznam tabulek

3.1	Popis kinetických reakcí.	47
3.2	Výpočetní časy regionálního modelu, stolní PC	57
3.3	Výpočetní časy regionálního modelu, cluster Hydra	57
3.4	Podíly sekvenciálních částí výpočtů regionálního modelu (fractioning).	58
3.5	Parametry modelu sorpce.	66
3.6	Časy simulací transportu ovlivněného sorpcí.	66
3.7	Změna značení	70
3.8	Výpočetní časy modelů reakčního transportu.	84

Obsah

Značení a seznam zkratk	11
Úvod	13
1 Cíle dizertační práce	15
2 Současný stav problematiky	16
2.1 Kategorizace chemických reakcí	18
2.2 Známé postupy matematické formulace problému	20
2.2.1 Terminologie a značení	20
2.2.2 Rovnice popisující problém	24
2.2.3 Přístupy k numerickému řešení	30
2.2.4 Reakčně orientované modelování	35
2.3 Existující software	37
2.3.1 Flow123D a Semchem	37
3 Příklady vlastních modelů reakčního transportu	40
3.1 Využití metody štěpení operátoru k propojení programů Flow123D a Semchem	41
3.2 Radioaktivní rozpady	43
3.2.1 Způsob simulace radioaktivních rozpadů	44
3.2.2 Vliv zapnutí radioaktivních rozpadů	45
3.2.3 Kinetické reakce prvního řádu	47
3.2.4 Rozšiřitelnost postupu maticového násobení	47
3.2.5 Zohlednění rozpadů předcházejících izotopů	49
3.2.6 Časová náročnost výpočtů, vliv paralelizace	54
3.3 Rovnovážné sorpce	59
3.3.1 Formulace modelu	59
3.3.2 Řešení modelu	62
3.3.3 Implementace a testování modelu	65
3.4 Simulace paralelních chemických reakcí	68
3.4.1 Numerické řešiče	68
3.4.2 DAE model rozpouštění kalcitu	69
3.4.3 ODE model rozpouštění kalcitu	72
3.5 PDE Model reakčního transportu	76
4 Přínos práce	85

A	DAE soustava, reakce, DASPK	90
B	DAE soustava, reakce, IDA	92
C	DAE soustava, reakce, IDA-Jacobiho matice	94
D	ODE soustava, reakce, CVODE	97
E	PDE soustava, transport, CVODE	99
F	Publikační a jiné výsledky studia	105

Značení a seznam zkratek

α_i	modifikovaná rovnovážná konstanta i -té reakce
$a_{ij}^k, b_{ij}^k, k \in \{x, y, p\}$	stechiometrické koeficienty komplexačních, sorpčních a srážecích reakcí, $[a_{ij}^k] = [b_{ij}^k] = 1$
c_a	koncentrace specie v kapalně fázi, $[c_a] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
c_j	koncentrace j -té specie rozpuštěné ve vodě, $[c_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
C_j	koncentrace j -té rozpuštěné komponenty, $[C_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
$\vec{c}^R$	vektor koncentrací rozpuštěných a sorbovaných specií v roztované souřadné soustavě
c_s	koncentrace sorbované specie, $[c_s] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$ nebo $[c_s] = M \cdot M^{-1} = kg \cdot kg^{-1}$
D	tenzor hydrodynamické disperze, $[\mathbf{D}] = L^2 \cdot T^{-1} = m^2 \cdot s^{-1}$
DAE	Differential-Algebraic Equation
$f_{izo}(\dots)$	funkční předpis adsorpce izotermou
γ_i	aktivitní koeficient i -té specie, $[\gamma_i] = [\frac{1}{c_i}] = m^3 \cdot kg^{-1}$
GWB	The Geochemist's Workbench
k	kinetická konstanta reakce
K_i, L, M	rovnovážné konstanty reakcí
$L(\dots)$	advektivně difuzní/disperzní operátor $L(c_i) = \nabla \cdot (\mathbf{v}c_i) - \nabla \cdot (\theta \mathbf{D} \nabla c_i)$
m_i	molalita i -té specie, $[m_i] = N \cdot L^{-3} = mol \cdot kg^{-1}$
M	celkový počet specií $M = M_a + M_s + M_p$
M_a	počet vodou transportovaných specií $M_a = M_x + N_a$
M_p	počet specií ve formě sraženin
M_s	v rešeršní části, počet netransportovaných, imobilních specií $M_s = M_y + N_s$
M_s	v části o vlastních modelech, molární hmotnost sorbované specie
M_x	počet specií ve formě komplexů
M_y	počet sorbovaných specií
n	poróznost, $[n] = 1$
N	celkový počet komponentních specií $N = N_a + N_s$, platí pro rešeršní část práce
N_a	počet rozpuštěných komponentních specií
N_s	počet komponentních specií sorbentu
ODE	Ordinary Differential Equation
OS	Operator Splitting
p	tlaková výška, $[p] = L = m$
p_j	koncentrace j -té sražené specie, $[p_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$

Značení a seznam zkratk

P_j	koncentrace j -té komponenty ve sraženinách, $[P_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
$\mathbf{q}$	darcyovská rychlost, $[\mathbf{q}] = L \cdot T^{-1} = m \cdot s^{-1}$
r_k	reakční rychlost, $[r_k] = M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1} = kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
ρ_w	hustota vody (transportního média), $[\rho_w] = kg \cdot m^{-3}$
s_j	koncentrace j -té komponentní specie sorbentu, $[s_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
S_j	koncentrace j -té sorbované komponenty, $[S_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
S_w	saturace, $[S_w] = 1$
SIA	Sequential Iterative Approach
SNIA	Sequential Non-iterative Approach
τ_i	poločas rozpadu i -tého izotopu, $[\tau_i] = T = \text{rok}$
θ	objemová vlhkost, $\theta = S_w \cdot n$, $[\theta] = 1$
T-H-M-C	Thermal-Hydrodynamical-Mechanical-Chemical
x_j	koncentrace j -tého rozpuštěného komplexu, $[x_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
y_j	koncentrace j -té sorbované specie, $[y_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
T_j	celková koncentrace j -té komponenty $T_j = C_j + S_j + P_j$, $[T_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
$\mathbf{v}$	průměrná rychlost vody v pórech, $\mathbf{v} = \mathbf{q}/n$, $[\mathbf{v}] = L \cdot T^{-1} = m \cdot s^{-1}$
V, V_{elm}	objem, objem elementu, $[V] = [V_{elm}] = L^3 = m^3$
V_s	objem pevné fáze, $[V_s] = L^3 = m^3$
W_j	celková koncentrace j -té komponenty sorbentu, $[W_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}$
X_i	aktivita i -té specie, $[X_i] = 1$
$\zeta^{(r)}, x, y, w, z$	rozsahy reakcí, $[\zeta^{(r)}] = N = mol$

Úvod

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

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

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

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

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

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

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

Třetí kapitolu uzavírá část věnovaná rozšíření modelu rozpouštění kalcitu o advekční transport látek podzemní vodou.

Čtvrtá kapitola shrnuje přínosy odevzdané dizertační práce.

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

1. Cíle dizertační práce

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

- Zmapování matematického pozadí počítačového modelování reakčního transportu kontaminantů podzemní vodou.
- Návrh inovativního matematického popisu problému reakčního transportu.
- Příprava vlastních, efektivních algoritmů pro vybrané případy reakčního transportu kontaminace.
- Implementace navržených postupů a jejich použití k simulaci zvolených přírodních jevů.
- Porovnání dosažených výsledků simulací s výsledky získanými využitím prověřených, komerčních programů.

V této práci je uvažován deterministický přístup/model (pro popis viz kapitola 2). Motivací pro tuto volbu je zamýšlené použití výsledného modelovacího nástroje pro stanovení rizik spojených s ukládáním radioaktivního odpadu a pro predikci účinnosti sanačních zásahů na oblastech regionálního rozsahu.

Praktickou částí pro ověření teoretických závěrů dizertační práce je buďto implementace a otestování vybraných postupů do reakčního modulu simulačního softwaru Flow123D nebo jejich zprovoznění pomocí jiného programového nástroje (Octave). Účelem rozšíření programu Flow123D o simulaci vybraných geochemických interakcí bylo vytvoření prostředku efektivního modelování těchto jevů a nikoliv příprava plnohodnotného reakčně-transportního modelovacího nástroje jako je HYDROGEOCHEM [1], The Geochemist's Workbench (viz www.gwb.com) nebo PHT3D (viz <http://www.pht3d.org/>).

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

2. Současný stav problematiky

V souvislosti s aktuální potřebou likvidace řady ekologických zátěží vyvstává vždy otázka vhodné, efektivní volby sanačního zásahu. K předběžnému posouzení účinnosti zásahu může pomoci dobře postavený počítačový model šíření kontaminace. Počítačové modely šíření kontaminace se vzájemně liší počtem do modelu zahrnutých přírodních jevů, které mohou transport kontaminantů ovlivnit. Počet a druh jevů zahrnovaných do počítačových modelů transportu kontaminace podzemní vodou se s časem vyvíjel a vedl k modifikaci chápání pojmu „modelování reakčního transportu“. Přehled tohoto vývoje je možné nalézt v [2]. V současnosti produkované modely reakčního transportu často zohledňují tzv. T-H-M-C (Thermal, Hydrodynamic, Mechanical, Chemical) procesy doplněné navíc o vliv živých organismů na průběh chemických reakcí (viz [3]). Do simulace proudění podzemní vody jde zahrnout vliv hustoty podzemní vody (viz [4, 5]). Některé modelovací nástroje (viz [6, 7]) zohledňují dokonce možné, reakcemi vyvolané změny fyzikálních vlastností (porozita, propustnost) horninové matrice.

Tato dizertační práce se soustředila na nalezení a vyhodnocení efektivnosti postupů pro simulaci transportu kontaminantů, ovlivněného pouze chemickými reakcemi. V tomto smyslu je dále používán i pojem „reakční transport“.

Navzdory tomu, že problematika reakčního transportu kontaminantů je v hledáčku modelářů už několik desetiletí, představuje efektivní algoritmizace problému pro modeláře neustávající výzvu. Kromě možnosti kontaminace podzemní vody chemikáliemi je tento zájem v dnešní době motivován například snahou o nalezení optimálních požadavků na izolaci úložišť radioaktivního odpadu (viz [6, 8, 9]). Potřeba zefektivňování modelovacích postupů trvá i přes neustávající nárůst výpočetního výkonu počítačů. Zvýšený výpočetní výkon umožňuje použití modelů pro předpověď šíření kontaminace v rámci větších geografických celků, které jsou v modelu reprezentovány sítěmi s vyšším počtem elementů.

Modely transportu chemikálií kapalinou mohou být podle přístupu k modelování rozděleny do dvou skupin. Jednou skupinou jsou modely s deterministickým základem a druhou skupinou jsou modely se základem v teorii pravděpodobnosti (stochastické). V deterministických modelech je proudění podzemní vody obvykle popsáno parciálními diferenciálními rovnicemi v prostoru a v čase (Eulerův přístup). Přítomnost kontaminantu v podzemní vodě je interpretována prostřednictvím koncentrací těchto látek nebo jejich analogií vyjadřujících množství látky vztažené na jednotkové množství rozpouštědla. Neurčitost je do deterministického modelu zanesena expertními odhady fyzikálních vlastností horniny a volbou parametrů matematického popisu přírodních jevů. Deterministický přístup je vhodný tehdy, pokud

má simulované proudění převážně charakter konvekce nebo také tehdy, když je popisovaná oblast, na které k proudění dochází, rozsáhlá.

Ve stochastických modelech je kapalina zpravidla vnímána jako soubor částic (Lagrangeův přístup) a trajektorie částic kontaminantu může být vyhodnocována na základě pravděpodobnosti výskytu (resp. prvního průchodu) částice v bodě. Tímto způsobem jsou konstruovány modely založené na tzv. „Theory of First Passage Processes“ (viz [10]). Modely s pravděpodobnostním základem se hodí pro simulaci transportních jevů s převládajícím difuzním charakterem. Stochastické modely se naopak nehodí pro simulace transportních jevů na rozsáhlých oblastech, protože popis kapaliny jako souboru částic by kladl neúnosné požadavky na velikost paměti počítače.

Zefektivnění postupů simulace reakčního transportu může být realizováno následujícími způsoby:

- Využitím dostupných programových nástrojů pro řešení zkoumaného problému (řešiče DAE, soustav nelineárních rovnic a symbolické řešiče, viz kapitola 3.4).
- Změnou matematiké formulace problému (viz kapitoly 3.2, 3.2.5, 3.3, 3.4.3 a 3.5). Tradiční přístupy jsou zachyceny v [11]. Automatizaci vybraných tradičních přístupů ukazuje [12].
- Použitím vhodnějších numerických metod.
- Volbou efektivnější implementace v programu (PETSc, paralelizace).

Jednou z nejčastěji citovaných prací o popisované problematice je [13] kde J. Rubin v roce 1983 sumarizoval základy modelování reakčního transportu kontaminantů. Také Rubinovu práci, mimo jiné, se inspirovali modeláři na pensylvánské státní univerzitě kde byl pod vedením G. T. Yeha a G. H. Iskry od konce osmdesátých let do roku 1995 vyvinut programový balík KEMOD (Kinetic and Equilibrium MODEL) vycházející z freewarového produktu MINTEQ. Text v rešeršní části tezí vychází z velké části z Rubinova článku [13] a dále pak ze zdrojů [11, 14, 12, 15] na jejichž vzniku se podílel výše zmíněný Gour-Tsyh Yeh a které obsahují popis rozvinutí a využití z dřívějších známých technik pro řadu komplexních modelů.

2.1 Kategorizace chemických reakcí

Z pohledu tvorby počítačových modelů reakčně-transportních procesů je vhodné rozčlenit chemické reakce do několika skupin (viz [13]), které se vyznačují možností použití stejného nebo alespoň podobného matematického popisu. Rozdělení je následující:

- 1) Dostatečně rychlé, vratné chemické reakce
 - A) Homogenní reakce
 - B) Heterogenní reakce
 - I) Povrchové reakce.
 - II) Klasické reakce.
- 2) Nedostatečně rychlé a/nebo nevratné chemické reakce
 - A) Homogenní reakce
 - B) Heterogenní reakce
 - I) Povrchové reakce.
 - II) Klasické reakce.

Dostatečnost rychlosti chemických reakcí se vyhodnocuje na základě porovnání rychlosti reakce s rychlostí transportu. Mezi třídami dostatečně a nedostatečně rychlých chemických reakcí nejsou pevně vytyčené hranice a zařazení jedné, konkrétní reakce do skupiny se může případ od případu lišit. V rámci této dizertační práce odpovídá označení dostatečně rychlé reakce vratným, rovnovážným reakcím. Nedostatečně rychlými (tzv. kinetickými) reakcemi jsou nejčastěji míněny reakce nevratné.

Za homogenní je reakce označována tehdy, pokud v jejím průběhu reagují jenom specie jedné fáze (tj. de facto jenom specie rozpuštěné). Naopak jako heterogenní je reakce označována, když spolu reagují specie různé fáze (tj. roztok s horninou či se sraženinou nebo kapalná, případně pevná fáze s plynem). Praktickým příkladem heterogenní reakce je rozpouštění kalcitu popsané v kapitole 3.4.

Rozdíl mezi povrchovými a klasickými heterogenními reakcemi je nejlépe patrný z uvedení příkladu typických zástupců těchto skupin. Reprezentativními zástupci povrchových reakcí jsou sorpce a desorpce (tj. reakce kapaliny s porézním médiem, horninou, kterou kapalina proudí). Naproti tomu ke klasickým heterogenním reakcím patří srážecí a rozpouštěcí reakce. Rozpouštěcí reakce může být schematicky popsána rovnicí



podle které reaguje specie $P_1(s)$ -solid, pevná látka, se specií $P_2(aq)$ -aqueous, rozpuštěná látka, za vzniku specie $P_3(aq)$ -rozpuštěná látka.

Průběh nedostatečně rychlých reakcí je popsán obyčejnými diferenciálními rovnicemi (např. (2.15)), které definují takzvanou reakční rychlost (r_i , $[r_i] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

s^{-1}). Reakční rychlost r_i popisuje rychlost změny koncentrace i -té specie. Stanovení reakční rychlosti má obvykle empirický charakter a vychází z časových řad naměřených dat o pozorovaných koncentracích.

Reakční složka modelů, které zahrnují dostatečně rychlé (rovnovážné) reakce, je popsána algebraickými rovnicemi. Tyto rovnice vyjadřují podíl mezi koncentracemi (resp. aktivitami) výchozích látek a produktů. Zmíněný podíl zůstává po dosažení chemické rovnováhy systému zachován. Je jimi tedy definována tzv. rovnovážná konstanta reakce. Rovnovážná konstanta i -té reakce (popř. modifikovaná rovnovážná konstanta i -té reakce) se obvykle značí K_i (resp. α_i). Definice těchto konstant jsou uvedeny dále (viz (2.9) v kapitole 2.2.2).

2.2 Známé postupy matematické formulace problému

2.2.1 Terminologie a značení

Před vlastním popisem matematických modelů je třeba zavést dva pojmy. Je to pojem **komponenta** a pojem **specie**. Komponenty tvoří množinu takových chemických entit, jejichž unikátními kombinacemi je možné popsat každou specii, která figuruje v simulované reakci. Zároveň s tím nesmí být žádná z komponent vyjádřitelná kombinací komponent ostatních.

Specie jsou produkty chemických reakcí mezi komponentami (resp. jsou vyjádřitelné jako kombinace/sloučeniny komponent).

Následující značení pro komponenty a specie je převzaté z [11]. Níže zavedené značení bude použito v kapitolách 2.2.2 a 2.2.3 pro představení obvyklých způsobů simulace základních typů geochemických reakcí.

Koncentrace specií:

- c_j značí koncentraci j -té specie rozpuštěné ve vodě. Jedná o takzvanou rozpuštěnou komponentní specii, která je tvořena jen jednou komponentou a která není produktem žádné z uvažovaných chemických reakcí, $[c_j] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- s_j je značka pro množství j -té komponentní specie sorbentu, tj. komponentní specie v pevné horninové matici. Komponentní specie sorbentu může v chemických reakcích figurovat jen v roli výchozí látky. Specie s_j je tvořena pouze jednou komponentou, $[s_j] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- x_j popisuje množství j -tého mobilního komplexu (tj. specie) přítomného ve vodě. Komplex x_j je sloučeninou několika rozpuštěných komponentních specií c_j , $[x_j] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- y_j je množství j -té sorbované specie vzniklé reakcí komponentních specií c_j v kapalně fázi s komponentními speciemi s_j v pevné fázi. K sorpčním reakcím dochází na povrchu horniny v pórech, kterými protéká kapalina, $[y_j] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- p_j je značka pro množství j -té specie vzniklé srážecí reakcí ve vodě přítomných rozpuštěných komponentních specií c_j nebo komplexů x_j , $[p_j] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Koncentrace komponent:

- C_j je celkové množství j -té komponenty rozpuštěné ve vodě buď ve formě rozpuštěné komponentní specie nebo jako součást komplexů, $[C_j] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- S_j značí množství j -té komponenty, která je sorbována z roztoku na povrch horninové matrice, $[S_j] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- P_j je symbol pro množství j -té komponenty, která je součástí sraženin, $[P_j] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- T_j je celkové množství j -té komponenty, která je v systému (resp. v elementu) přítomná v podobě rozpuštěné komponentní specíe, jako součást mobilního komplexu, sraženiny nebo je sorbovaná na povrch horniny (viz (2.7)), $[T_j] = kg \cdot m^{-3}$.
- W_j značí celkové analytické množství j -té komponenty sorbentu v komplexech a v komponentních speciích sorbentů (viz (2.8)), $[W_j] = kg \cdot m^{-3}$.

Fyzikální rozměry uvedených množství ve vodě přítomných komponent a specií jsou

$$[C_j] = [P_j] = [T_j] = [c_j] = [x_j] = [y_j] = [p_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3},$$

(tj. poměr hmotnosti j -té komponenty nebo specíe k objemu kapaliny $V_{aq} = V \cdot \theta$, kde θ značí bezrozměrnou objemovou vlhkost (*moisture*), která je k saturaci S_w ve vztahu $\theta = S_w \cdot n$, kde n značí poróznost horniny).

Rozměry veličin popisujících koncentrace komponent a specií sorbentů jsou dány poměrem hmotnosti sorbentu vztaheného na objem pevné fáze (porézní horniny), $V_s = V \cdot (1 - n)$, kde n je opět značka pro poróznost.

$$[W_j] = [S_j] = [s_j] = M \cdot L^{-3} = kg \cdot m^{-3}.$$

Značky pro počty specií různých druhů:

Dále je zavedeno značení pro počty různých druhů specií přítomných v sledovaném systému. Symboly $N_i, i \in \{a, s\}$ jsou značeny počty komponentních specií a symboly $M_i, i \in \{a, p, s, x, y\}$ označují počty specií vzniklých chemickými reakcemi.

- N_a značí počet ve vodě přítomných (*a-aqueous*), rozpuštěných komponentních specií.
- N_s je symbolem pro počet imobilních komponentních specií sorbentu horninové matrice (*s-solid*).
- N označuje celkový počet komponentních specií, tedy $N = N_a + N_s$.

Chemickými reakcemi N_a ve vodě rozpuštěných specií vzniká

- M_x specií v podobě komplexů a
- M_p specií ve formě sraženin.

Počet vodou transportovaných, mobilních, specií M_a je roven součtu M_x mobilních komplexů (produktů reakcí) a N_a rozpuštěných komponentních specií (výchozích látek reakcí)

- $M_a = M_x + N_a$.

Chemické reakce mohou probíhat také mezi speciemi v kapalně a speciemi v pevné fázi. Některé z M_a rozpuštěných specií a z N_s sorbentů reagují do podoby M_y sorbovaných specií. Pokud je do modelu zahrnuta sorpce, pak bude počet specií v pevné fázi roven součtu N_s specií sorbentu a M_y povrchově komplexovaných nebo iontovou výměnnou sorbovaných specií. Vyjádřeno vzorcem je

- $M_s = N_s + M_y.$

Probíhá-li sorpce mechanismem iontové výměny, mohou se sorpčních procesů účastnit jak některé z N_a ve vodě přítomných rozpuštěných komponentních specií, tak i vybrané z M_x komplexů. V takovém případě je počet sorbovaných specií

- $M_y = M_x^k + N_a^k,$

kde horní index u X_j^k , $X_j \in \{N_a, M_x\}$ značí skutečnost, že se iontové výměny vždy nutně neúčastní všechny rozpuštěné ani všechny komplexované specie, tedy že $M_x^k \leq M_x$, $N_a^k \leq N_a$.

Uvažovaných M_s specií v pevné fázi je imobilních.

Z výše uvedeného vyplývá, že celkový počet specií M je součtem počtů specií v kapalně fázi, počtu specií v pevné fázi a M_p specií ve formě sraženin. Tedy,

- $M = M_a + M_s + M_p.$

Transportovány jsou rozpuštěné komponentní specie a komplexy, zatímco sražené specie, sorbované komponentní specie a komplexy transportovány nejsou.

Příklad pro ilustraci zavedeného značení:

Pro vytvoření představy o rozložení specií a komponent v podzemní vodou zaplněné hornině poslouží obrázek 2.1. Uvedený obrázek ilustruje řez porézní horninou.

Objem pórů, vyplněný vodou, je na obrázku vyznačen bílou barvou. Příkladem rozpuštěných komponentních specií jsou specie $c_j, j \in \{1, \dots, N_a\}$ složené vždy pouze z jedné komponenty C_j .

Reakcemi specií c_j , tj. kombinacemi vybraných komponent z $C_i, i \in \{1, \dots, N_a\}$, mohou vznikat rozpuštěné, mobilní komplexy $x_j, j \in \{1, \dots, M_x\}$.

Část obrázku s šedým pozadím reprezentuje imobilní produkty $p_j, j \in \{1, \dots, M_p\}$ sražených reakcí mezi rozpuštěnými komponentními speciemi nebo/a mobilními komplexy.

Samotná hornina je vyznačena zelenou barvou. Ve spodním z rámečků na zeleném pozadí je zachycen příklad komponentní specie sorbentu s_j , tvořené jen komponentou S_j .

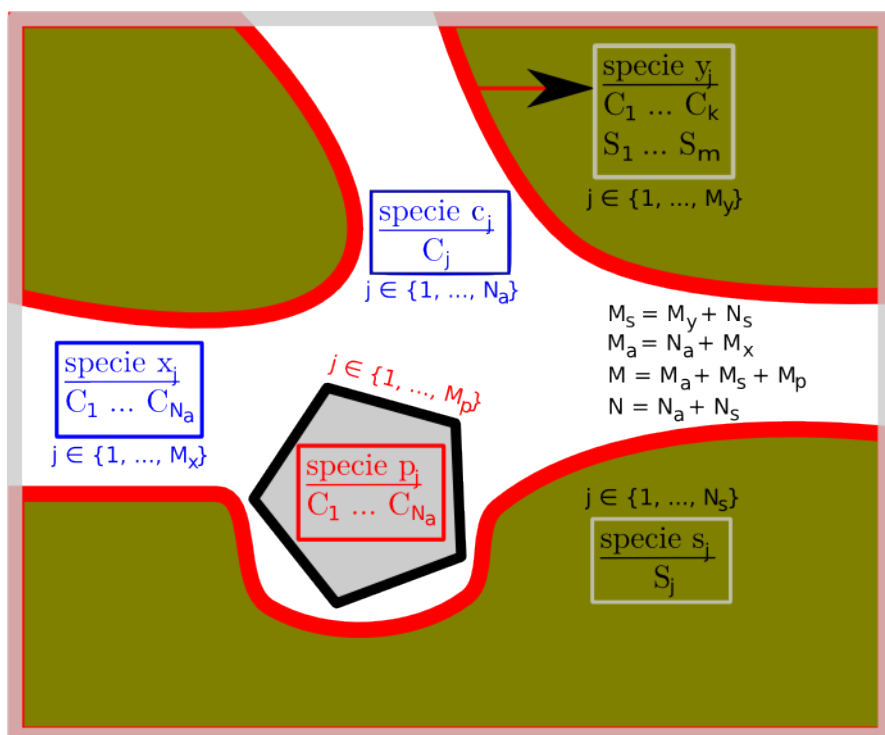
Červenou barvou jsou vyznačeny oblasti se speciemi vzniklými sorpcí povrchovu komplexací nebo iontovou výměnou. Příkladem takové specie je y_j , která se skládá z vybraných komponent $C_j, j \in \{1, \dots, N_a\}$ a $S_j, j \in \{1, \dots, N_s\}$.

Kromě příkladů rozmístění různých druhů komponent a specií v systému jsou na obrázku zachyceny také značky použité pro počty uvažovaných specií ($N_i, i \in \{a, s\}$ a $M_j, j \in \{a, p, s, x, y\}$).

Doplňující značky pro popis transportu a reakcí:

Kromě symbolů pro koncentrace jsou v textu kapitoly 2.2 používány další značky, které vystupují v chemických rovnicích nebo jako parametry matematických modelů.

- $\mathbf{v}$ je symbol pro průměrnou rychlost vody v pórech, $[\mathbf{v}] = L \cdot T^{-1} = m \cdot s^{-1}$.



Obrázek 2.1: Rozdělení látek z pohledu modelu popisu chemických reakcí.

- $\mathbf{D}$ je tenzor hydrodynamické disperze (materiálová konstanta), $[\mathbf{D}] = L^2 \cdot T^{-1} = m^2 \cdot s^{-1}$.
- $L(\dots)$ značí advekčně difuzní/disperzní operátor,
 $L(c_i) = \nabla \cdot (\mathbf{v}c_i) - \nabla \cdot (\theta \mathbf{D} \nabla c_i)$.
- a_{ij}^k, b_{ij}^k $k \in \{x, y, p\}$ (k značí typ reakce buď komplexotvorná, sorpční nebo srážecí) je značka pro stechiometrický koeficient, který přísluší j -té specii v rovnici popisující i -tou chemickou reakci. Koeficienty a_{ij}^k jsou bezrozměrné, tedy

$$[a_{ij}^k] = [b_{ij}^k] = 1.$$

- K_i je označení rovnovážné konstanty i -té reakce.
- X_j značí aktivitu j -té specie, $[X_j] = 1$.
- γ_i označuje aktivitní koeficient příslušející i -té specii,
 $[\gamma_i] = [\frac{1}{c_i}] = m^3 \cdot kg^{-1}$.
- m_i je značka pro molalitu, $[m_i] = N \cdot M^{-1} = mol \cdot kg^{-1}$.

2.2.2 Rovnice popisující problém

V literatuře je obvykle reakční transport popsán advekčně difuzními parciálními diferenciálními rovnicemi (viz [16]) doplněnými o zdrojový člen. Rovnice reakčního transportu má potom tvar

$$\frac{\partial(\theta c_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} c_i) - \nabla \cdot (\theta \mathbf{D} \nabla c_i) + S(\vec{c}, t) = 0. \quad (2.1)$$

Tato rovnice popisuje skutečnost, že koncentrace i -té specie se může v uvažovaném modelu změnit vlivem advekce, difuze nebo vlivem jiného přírodního jevu, který je zohledněn prostřednictvím zdrojového členu $S(\vec{c}, t)$. S výjimkou členu $\partial(\theta c_i)/\partial t$ tak všechny sčítance na levé straně představují „příspěvky“ ke změně koncentrace i -té specie. V dalším textu budou mít rovnice transportu obvykle formálně mírně odlišný tvar než (2.1). Mohou se lišit použitým značením zavedeným v kapitole 2.2.1 a přítomností reakčního členu.

Níže uvedené rovnice jsou převzaty z [11] a v rámci několika následujících podkapitol popisují matematické modely transportu ovlivněné rovnovážnými a kinetickými reakcemi.

V prvních dvou rovnicích (2.2), (2.3) vystupují jako proměnné koncentrace komponent. Uvedené rovnice popisují změny distribuce koncentrací komponent v systému v čase a v prostoru vlivem transportu a v důsledku změn saturace. Rovnice (2.2) je popisem vývoje koncentrací komponent v kapalně fázi (ve vodě vyplňující póry), zatímco rovnice (2.3) je bilanční rovnice pro imobilní komponenty v pevné fázi (v hornině s póry zaplněnými vodou):

$$\theta \frac{\partial T_j}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} (S_j + P_j) = -\nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot C_i) + \nabla \cdot [\theta \mathbf{D} \nabla C_i], \quad j = 1, \dots, N_a \quad (2.2)$$

$$\theta \frac{\partial W_j}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} W_j = 0, \quad j = 1, \dots, N_s \quad (2.3)$$

Koncentrace komponent nejsou podle definice pojmu komponenta ovlivněny průběhem chemických reakcí a proto neobsahuje (2.2) zdrojový člen zohledňující vliv chemických reakcí. Popis transportu parciálními diferenciálními rovnicemi s koncentracemi komponent na místě proměnných je typický pro modely reakčního transportu s dostatečně rychlými reakcemi.

Rovnice (2.4) až (2.8) zachycují vztah mezi koncentracemi komponent (velkými písmeny) a koncentrace specií (malými písmeny):

$$C_j = c_j + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x x_i, \quad j = 1, \dots, N_a \quad (2.4)$$

$$S_j = \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y y_i, \quad j = 1, \dots, N_a \quad (2.5)$$

$$P_j = \sum_{i=1}^{M_p} a_{ij}^p p_i, \quad j = 1, \dots, N_a \quad (2.6)$$

$$T_j = c_j + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x x_i + \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y y_i + \sum_{i=1}^{M_p} a_{ij}^p p_i, \quad j = 1, \dots, N_a \quad (2.7)$$

Zapsána jiným způsobem dostane (2.7) tvar $T_j = C_j + S_j + P_j$.

Pro celková množství komponent sorbentu platí rovnice

$$W_j = s_j + \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y y_i, \quad j = 1, \dots, N_s. \quad (2.8)$$

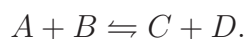
Symbole $a_{ij}^k, k \in \{x, y, p\}$ v rovnicích (2.4) až (2.8) jsou značky pro stechiometrické koeficienty stojící v chemických rovnicích u příslušných specií.

Rovnice popisující rovnováhu

Rovnovážné reakce jsou vratné chemické reakce, které vedou k téměř okamžitému dosažení a k udržení takzvané dynamické rovnováhy mezi speciemi na levé a na pravé straně chemické rovnice, která popisuje danou reakci. Reakce mezi speciemi na levé straně rovnice a reakce mezi speciemi na pravé straně rovnice probíhají po dosažení rovnováhy stejnou rychlostí a koncentrace specií v pozorovaném místě se tak vlivem reakce nemění.

Příklad 1.:

Uvažujme rovnovážnou reakci mezi speciemi A a B na jedné straně a speciemi C a D na straně druhé. V systému jsou dále také v reakci nefigurující specie E, F . Probíhající reakce nechť je popsána rovnicí



Koncentrace specií A, B, C, D zůstávají díky dynamické rovnováze zachovány. Koncentrace specií E, F se také nemění, protože ani E , ani F se uvažované rovnovážné reakce neúčastní. K popisu takovéto rovnováhy slouží tzv. rovnovážná konstanta reakce (viz [11]).

Každá z reakcí má svou rovnovážnou konstantu (K_i), která je funkcí teploty a kterou je možné analyticky odvodit na základě termodynamických zákonů [17]. Odvozená rovnovážná konstanta je podílem součinů mocnin koncentrací produktů a reaktantů rovnovážné reakce. V literatuře (viz [18]) je možné nalézt vyjádření rovnovážné konstanty reakce jako podílu ne koncentrací, ale takzvaných aktivit.

Aktivity se zavádí z toho důvodu, že specie se při reakcích zpravidla chovají takovým způsobem, jako by jich reagovalo jiné, obvykle menší, množství než je jich v systému přítomno. Takové chování si je možné pro představu vysvětlit vlivem fyzikálních interakcí mezi částicemi chemikálií v roztoku. Z uvedených důvodů se někdy pro aktivitu používá pojem efektivní koncentrace. Aktivita je ovlivněna přítomností dalších specií v roztoku a počítá se jako součin aktivitního koeficientu a koncentrace rozpuštěné specie

$$X_i = \gamma_i \cdot c_i, \quad [X_i] = 1.$$

Aktivitní koeficienty pro specie, které se účastní simulované reakce, je možné vypočítat například na základě Debye-Hückelovy teorie elektrolytů publikované roku 1923 v [19]. Alternativní způsob výpočtu aktivitních koeficientů je možné nalézt v [20]. Fyzikální rozměr aktivitního koeficientu je $[\gamma_i] = [\frac{1}{c_i}]$.

Pokud je systém v dynamické chemické rovnováze, potom mezi aktivitami specií v systému platí vztah

$$K_i = \prod_{j=1}^{N_a} X_j^{a_{ij}} = konst., \quad (2.9)$$

kde K_i je rovnovážná konstanta reakce a $X_j^{a_{ik}}$ jsou aktivity všech specií v systému (včetně E, F) umocněné na stechiometrické koeficienty a_{ik} z rovnice uvažované reakce. Stechiometrické koeficienty z levé strany chemické rovnice rovnovážné reakce jsou podle konvence záporná celá čísla. Koeficienty na pravé straně rovnice jsou kladná celá čísla. Z mocnění aktivit na stechiometrický koeficient z rovnice reakce je patrné, že není potřeba násobit aktivitami specií, které v reakci nevystupují. Stechiometrické koeficienty specií, které v reakci nefigurují, jsou nulové. Formální zahrnutí nereagujících specií E, F do modelu umožňuje výrazné zjednodušení matematického popisu problému, protože indexy aktivit specií ve vzorci (2.9) mohou identifikovat všech N_a specií v systému. Ve výše uvedeném příkladu jsou stechiometrické koeficienty -1 pro $X_j \in \{A, B\}$, 1 pro $X_j \in \{C, D\}$ a 0 pro E, F .

Protože se pro popis přítomnosti soecií v určitém místě používají častěji koncentrace než aktivity, je vhodné přepsat vztah (2.9) právě pro koncentrace:

$$K_i = \prod_{j=1}^{N_a} X_j^{a_{ij}} = \prod_{j=1}^{N_a} (\gamma_j c_j)^{a_{ij}} = \prod_{j=1}^{N_a} \gamma_j^{a_{ij}} \cdot \prod_{j=1}^{N_a} c_j^{a_{ij}}.$$

Součin aktivitních koeficientů lze převést na levou stranu rovnice, čímž získáme tzv. modifikovanou rovnovážnou konstantu α_i příslušející i -té chemické reakci:

$$\alpha_i = K_i \cdot \prod_{j=1}^{N_a} \gamma_j^{-a_{ij}} = K_i \frac{\prod_{j \in R} \gamma_j^{-a_{ij}}}{\prod_{k \in P} \gamma_k^{a_{ik}}},$$

kde R je množina indexů reaktantů a P je množina indexů produktů.

Zahrnutí rychlých reakcí do rovnice reakčního transportu

Z rovnic popisujících rovnovážné reakce je patrné, že tyto nedefinují, na rozdíl od rovnic pro popis kinetických reakcí, příspěvek ke změně koncentrace sledované specie. Z tohoto důvodu není možné přímo zahrnout výše uvedené rovnice rovnováhy do zdrojového členu rovnice (2.1). Přitom je zřejmé, že než dosáhnou specie v systému rovnováhy, musí se jejich koncentrace nějakou rychlostí měnit. Rychlost r takové změny může být vyjádřena následujícím způsobem:

$$r = k \cdot \ln \frac{Q}{K}, \quad (2.10)$$

kde $K = \lim_{c_i \rightarrow c_i^{eq}, i \in \{p,r\}} \frac{\prod_{p \in P} c_p^{-a_p}}{\prod_{r \in R} c_r^{a_r}}$ je rovnovážná konstanta reakce, $Q = \frac{\prod_{p \in P} c_p^{-a_p}}{\prod_{r \in R} c_r^{a_r}}$ je

takzvaný iontový součin a k představuje empiricky zjištěnou kinetickou konstantu.

Vyjádření rychlosti průběhu rovnovážných reakcí má význam z hlediska představy možnosti matematického popisu reakčního transportu s rovnovážnými a kinetickými reakcemi jednou rovnicí. V modelech se popisu (2.10) často nevyužívá a rychlost rovnovážných reakcí je pokládána za nekonečnou (viz odvození z termodynamických zákonů v [12]). Popis (2.10) platí pro stav ve kterém je systém blízký rovnováze.

Jiné vyjádření příspěvku rovnovážné reakce ke změně koncentrací specií je možné najít v kapitole 3.4.3 věnované simulaci rozpouštění kalcitu a v kapitole 3.5 popisující model rozpouštění kalcitu spolu se simulací advekčního transportu.

Základní druhy rovnovážných reakcí

Po stručném teoretickém úvodu do základů popisu rovnovážných chemických reakcí přichází v této podkapitole na řadu představení obvyklých matematických formulací nejčastěji simulovaných druhů rovnovážných reakcí. Rovnovážné reakce třech základních typů (komplexace, sorpce, srážení) mohou být pro matematické modely popsány rovnicemi (2.11) až (2.14). Pro jednoduchost je v této podkapitole předpokládáno, že j -tému (resp. i -tému) produktu rovnovážné reakce přísluší stechiometrický koeficient rovný 1.

Pro rovnovážně probíhající komplexace ve vodě platí

$$x_j = \alpha_i^x \prod_{k=1}^{N_a} c_k^{a_{ik}^x}, \quad j = 1 \dots M_x, \quad (2.11)$$

kde x_j značí koncentraci vznikajícího j -tého komplexu, α_i^x je modifikovaná rovnovážná konstanta (viz [11]) i -té komplexační reakce a $c_k^{a_{ik}^x}$ jsou koncentrace komponentních specií, které se komplexace účastní, umocněné na příslušné stechiometrické koeficienty.

Pro sorpce probíhající povrchovou komplexací platí

$$y_i = \alpha_i^y \left(\prod_{k=1}^{N_a} c_k^{a_{ik}^y} \right) \left(\prod_{k=1}^{N_s} s_k^{b_{ik}^y} \right), \quad i = 1 \dots M_y, \quad (2.12)$$

kde y_i je koncentrace i -tého vznikajícího komplexu, α_i^y je příslušná modifikovaná rovnovážná konstanta (viz [11]) a násobeny jsou mocniny koncentrací komponentních specií v kapalně ($c_k^{a_{ik}^y}$) a v pevné fázi ($s_k^{b_{ik}^y}$).

Sorpce iontovu výměnou je obvykle popisována funkcí

$$y_i = f_i(c_1, \dots, c_{N_a}), \quad i = 1, \dots, M_s \quad (2.13)$$

a pro srážecí/rozpouštěcí reakce platí předpis

$$1 = \alpha_i^p \prod_{k=1}^{N_a} c_k^{a_{ik}^p}, \quad i = 1, \dots, M_p \quad (2.14)$$

Rovnice (2.14) neobsahuje koncentrace p_i , protože je předpokládána aktivita specií v pevné fázi rovna 1. Tím se popis srážecích reakcí liší od ostatních heterogenních reakcí jako jsou například sorpce nebo iontová výměna na povrchu horniny.

Rovnice popisující kinetiku

Řada reakcí (kinetických) probíhá výrazně pomaleji než transportní procesy. Z důvodu relativní pomalosti kinetických reakcí, je třeba popsat jejich průběh. K popisu průběhu kinetické reakce se využívá veličina nazývaná rychlost reakce (anglicky „reaction rate“).

Rychlost i -té reakce se značí r_i a popisuje reakcí vyvolanou časovou změnu množství specie (koncentrace, molality, molarity) vztaženého na jednotkový stechiometrický koeficient. Pro produkty popisovaných reakcí, dále uvažován stechiometrický koeficient 1. Matematicky je rychlost reakce popsána, na příkladu komplexace (vratné reakce) ve vodném roztoku, vzorcem

$$r_i^x = \frac{\partial x_i}{\partial t} = -k_i^{b_x} x_i + k_i^{f_x} \prod_{k=1}^{N_a} c_k^{a_{ik}^x}, \quad i = 1, \dots, K_x. \quad (2.15)$$

Vratné reakce mohou probíhat oběma směry. Proto vystupují v rovnici (2.15) dvě kinetické konstanty k_i^a , $a \in \{b_x, f_x\}$. $k_i^{b_x}$ je značka pro kinetickou konstantu reakce probíhající ve směru, ve kterém se komplex x_i rozpadá (pro nevratné reakce $k_i^{b_x} = 0$, v rovnici zprava doleva) a $k_i^{f_x}$ je kinetická konstanta reakce probíhající ve směru ve kterém komplex x_i vzniká (v rovnici zleva doprava). Kinetickou konstantu reakce pro i -tou specii je možné určit z časové řady koncentrací dané specie empirickými postupy. Fyzikální rozměr kinetických konstant je v uvažovaném případě

$$[k_i^j] = T^{-1} = s^{-1}.$$

Pokud je mechanismus vzniku některé ze specií kinetický, tak je pro odpovídající popis tohoto mechanismu v modelu třeba upravit dvě věci.

- Za prvé je třeba nahradit rovnice popisu chemické rovnováhy takové, ve kterých daná specie vystupuje. Náhrada se provede buď rovnicí popisující transport (pro komplexaci ve vodě, viz (2.16)) nebo za rovnici vyjadřující zákon zachování hmoty (v případě sorpce nebo srážení, viz (2.17), (2.20)).
- Za druhé je třeba vyjádřit rychlost reakce pomocí výrazu ve kterém vystupují pouze koncentrace specií a komponentních specií (tj. výchozích látek a produktů chemických reakcí). K vyjádření rychlosti reakcí není možné využít koncentrace komponent, protože množství komponent se reakcí nemění.

V dalším textu je použit advekčně disperzní diferenciální operátor

$L(c) = -\mathbf{v} \cdot \nabla c + \nabla \cdot (\theta \mathbf{D} \cdot \nabla c) = -\nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot c + \theta \mathbf{D} \cdot \nabla c)$, kde $\mathbf{v}$ je pórová rychlost proudění a $\mathbf{D}$ je tenzor hydrodynamické disperze (tj. tenzor materiálových konstant horninové matrice).

Níže uvedené rovnice (2.16-2.20) jsou převzaty z [11]. Pro simulaci kinetického průběhu komplexačních reakcí ve vodném prostředí je třeba nahradit popis rovnováhy (2.11) rovnicí transportu doplněnou o zdrojový člen

$$\theta \frac{\partial x_i}{\partial t} = L(x_i) + \theta r_i^x, \quad i = 1, \dots, M_x, \quad (2.16)$$

kde M_x je počet komplexovaných specií a r_i^x je rychlost komplexační reakce (viz (2.15)). $[r_i^x] = M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1} = kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$.

Pro simulaci kinetického průběhu sorpční reakce je třeba nahradit popis příslušné rovnováhy bilanční rovnicí

$$\theta \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} y_i = \theta r_i^y, \quad i = 1, \dots, M_y, \quad (2.17)$$

kde r_i^y je rychlost kinetické sorpce i -té specie probíhající mechanismem iontové výměny a M_y je, analogicky k předchozímu případu, počet specií sorbovaných na povrch horniny modelovaným mechanismem.

Pro rychlosti sorpcí probíhající mechanismem iontové výměny platí

$$r_i^y = -k_i^{b_y} y_i + k_i^{f_y} \prod_{k=1}^{N_a} c_k^{a_{iky}} \prod_{k=1}^{N_s} s_k^{b_{iky}}, \quad i = 1, \dots, M_y \quad (2.18)$$

a pro rychlosti sorpcí probíhající prostřednictvím povrchové komplexace uvažujeme

$$r_i^y = -k_i^{b_y} y_i + k_i^{f_y} f_i(c_1, c_2, \dots, c_{N_s}), \quad i = 1, \dots, M_y. \quad (2.19)$$

Při simulaci srážecí reakce je, pro modelování kinetického průběhu reakce, rovnice popisu rovnovážné reakce (2.14) nahrazena zákonem zachování

$$\theta \frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} p_i = \theta r_i^p, \quad i = 1, \dots, M_p. \quad (2.20)$$

Rychlost r_i^p kinetických srážecích reakcí i -té specie je dána vztahem

$$r_i^p = -k_i^{b_p} p_i + k_i^{f_p} \prod_{k=1}^{N_a} c_k^{a_{ikp}}, \quad i = 1, \dots, M_p. \quad (2.21)$$

2.2.3 Přístupy k numerickému řešení

Výše zapsané vztahy (2.2)-(2.8) a (2.11)-(2.14) tvoří soustavu popisujících hydrogeologický transport spolu s dostatečně rychlými, rovnovážnými komplexacemi, redoxními reakcemi, neutralizacemi, sorpcemi (podle druhu sorpce popsané popsané buď (2.12) nebo (2.13)) a srážecími/rozpouštěcími reakcemi. S využitím informací z kapitoly 2.2.2 může být simulován kinetický průběh reakcí.

Soustavu lze několika způsoby zjednodušit. Podrobný popis technik zmenšení dimenze uvedené soustavy je poskytnut v [13, 12]. Klíčovou otázkou pro volbu mezi níže uvedenými postupy řešení soustavy popisující reakční transport je výběr takzvaných primárních a sekundárních proměnných. Představované postupy totiž spočívají, velmi zjednodušeně řečeno, v různých rozděleních soustavy na dva subsystémy se dvěma sadami proměnných. Oba subsystémy mohou být řešeny, podle výběru metody, v různé míře samostatně. Nejprve jsou v každém časovém kroku vypočteny primární proměnné a sekundární proměnné jsou určeny dodatečně.

Popisované postupy se vzájemně liší časovou náročností za jejich pomoci prováděných simulací a druhy do modelů zahrnutelných typů chemických reakcí. Jednotlivým přístupům k numerickému řešení jsou dále ponechány původní anglické názvy převzaté z [11]. Pro řešení soustav nelineárních algebraických rovnic, které v obecném případě zanáší do modelu jeho reakční složka, se používá Newton-Raphsonova nebo Picardova metoda (viz [21]).

Differential and Algebraic Equation Approach-DAE

První druh formulace matematického popisu reakčně transportních procesů nese označení Differential and Algebraic Equation Approach (DAE). Jak už název naznačuje, soustava popisující problém je v případě tohoto přístupu složena dohromady jak z diferenciálních tak algebraických, obvykle nelineárních rovnic. Pro řešení takové soustavy rovnic je nutné využít odpovídající numerické metody nebo řešiče (např. Newton-Raphsonova metoda, viz kapitola 2.3.1 nebo řešiče jako DASPK, IDA, atp. viz kapitola 3.4). Jakožto primární proměnné mohou být při použití této třídy metod vybrány buď koncentrace všech specií nebo koncentrace komponentních specií (c_j, s_j) spolu s koncentracemi sražených specií. Soustava (resp. matice soustavy) sestavená postupem DAE má, v porovnání s použitím dále představených metod, velkou dimenzi a její řešení může být časově náročné. Přes případnou časovou náročnost se metoda znovu začíná dostávat do zájmu modelářů v souvislosti s reakčně orientovanými (tzv. „reaction-based“) postupy (viz kapitolu 2.2.4 a zdroje [22],[12]) a ke slovu se hlásí také řešiče soustav diferenciálních a algebraických rovnic (DAE-solvers [23] viz kapitolu 3.4). Pro ilustraci tradičního mechanismu použití DAE (viz [11]) následuje příklad.

Příklad 2.:

Primárními proměnnými jsou c_i, x_i, s_i, y_i, p_i . Jejich počet je $N_a + N_s + M_x + M_y + M_p$. Dosadíme-li do rovnic (2.2) a (2.3) proměnné z levých stran rovnic (2.4) až (2.8), získáme tak spolu s obecně nelineárními, algebraickými rovnicemi (2.11) až (2.14) soustavu pro zvolené primární proměnné (viz [11]).

$$\theta \left[\frac{\partial c_j}{\partial t} + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x \frac{\partial x_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y \frac{\partial y_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^{M_p} a_{ij}^p \frac{\partial p_i}{\partial t} \right] - L(c_j) + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x L(x_i) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N_a \quad (2.22)$$

$$\theta \left[\frac{\partial s_j}{\partial t} + \sum_{i=1}^{M_y} b_{ij}^y \frac{\partial y_i}{\partial t} \right] = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N_a \quad (2.23)$$

Nelinearita algebraických rovnic v soustavě plyne z přítomnosti mocnin ve vztazích (2.11)-(2.14) a dále také ze závislosti rovnovážné konstanty na koncentracích látek v systému.

Parciální diferenciální rovnice v soustavě přejdou prostorovou diskretizací na obyčejné diferenciální rovnice. Soustavu diferenciálních a algebraických rovnic jde potom formálně napsat

$$\mathbf{G}(\vec{m}, t) \frac{d\vec{m}}{dt} + \vec{F}(\vec{m}, t) = \vec{0},$$

kde $\vec{m} = (c_i, x_i, s_i, y_i, p_i)^T$ reprezentuje hledané primární proměnné. $\mathbf{G}$ je matice popisující derivace podle času z rovnic (2.22) a (2.23). Vektorová funkce $\vec{F}$ představuje algebraické výrazy vzniklé prostorovou diskretizací soustavy (2.22) spolu s algebraickými rovnicemi popisujícími rovnovážné reakce. Sekundárními proměnnými jsou koncentrace složek C_j, S_j, P_j, T_j, W_j jde jednoduše dopočítat z (2.4) až (2.8).

Sequential Iteration/Non-Iterative Approach - SIA + SNIA

Dříve představená třída metod (DAE) vyžaduje ve své základní podobě řešení soustav velkého počtu vzájemně provázaných rovnic s parciálními, prostorovými derivacemi hledaných proměnných. Tento způsob řešení může klást vysoké požadavky na velikost použité paměti a výpočetní čas.

Snížení časové a výpočetní náročnosti úlohy je možné dosáhnout rozdělením rovnic popisujících problém do dvou skupin. Parciální diferenciální rovnice pro popis transportu vyjadřují vývoj veličiny v čase a v určitém bodě prostoru v závislosti na hodnotě této veličiny v předchozím čase a aktuálním stavu v okolí bodu. Naproti tomu, algebraické rovnice pro popis rovnovážných chemických reakcí neobsahují prostorové derivace a počítají tak pouze s hodnotami veličiny v bodě (resp. v elementu).

Transportní funkce mají pro každou koncentraci formálně stejný tvar. To im-

plikuje, že tyto mohou být řešeny pro každou veličinu samostatně. Dnes tak mohou být úlohy transportu jednotlivých látek řešeny paralelně. Neznámé v rovnicích transportu představují primární proměnné. Sekundární proměnné jsou dopočteny ze vztahů pro chemickou rovnováhu (chemické reakce) a ze zákonů zachování.

Postup opakovaného střídání výpočtů nezávislých rovnic transportu a chemických rovnováh se jeví, pro 2D a 3D modely popisující reálné situace, jako jeden z nejvhodnějších z hlediska požadavků na paměť počítače a na výpočetní čas. Takovýto přístup se označuje pojmem štěpení operátoru (OS - Operator Splitting). Použití OS může vyvolat tzv. „Chybu štěpení operátoru“ (viz např. [24]). Střídání výpočtů transportu a chemie může v každém časovém kroku modelu proběhnout dvěma způsoby.

- Buď se nejprve vypočítá samostatně transport a poté následuje samostatný výpočet chemie, pak se jedná o takzvaný Sequential Non-Iterative Approach (SNIA)
- nebo se výpočty transportní (T) a reakční části (R) modelu v rámci časového kroku opakují do té doby dokud není splněno ukončovací kritérium (blízkost výsledků simulací transportní a reakční části modelu), potom jde o takzvaný Sequential Iteration Approach (SIA). Výpočet za použití SIA může probíhat podle schémat TR, RT, TRT (viz [25]).

Postup vycházející z metody SIA (resp. ze SNIA) je k nalezení například v [7, 26, 27, 24]. Porovnání přesnosti výpočtů a délky výpočetních časů pro jednotlivé typy úloh lze nalézt v [28].

Příklad 3.:

Primárními proměnnými jsou zvoleny celkové analytické koncentrace komponent T_j . Rovnice popisující transportní část (viz [11]) modelu může mít explicitní tvar

$$\theta \frac{\partial T_j}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} T_j = L(C_j) + \frac{\partial \theta}{\partial t} C_j, \quad j = 1, \dots, N_a \quad (2.24)$$

nebo tvar implicitní

$$\theta \frac{\partial T_j}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} T_j - L(T_j) = -L(S_j + P_j) + \frac{\partial \theta}{\partial t} C_j, \quad j = 1, \dots, N_a \quad (2.25)$$

Soustavu pro sekundární proměnné k primárním proměnným z (2.24) tvoří rovnice (2.4) až (2.14).

Při řešení (2.24) nebo (2.25) jsou na pravé strany dosazovány známé hodnoty C_j^{T-1} , S_j^{T-1} a P_j^{T-1} z předchozího časového kroku (SNIA) nebo z předchozího kroku iterace (SIA) a jejich pomocí je určena hodnota T_j^T v aktuálním časovém kroku. Při použití explicitní funkce (2.24) může T_j^T podle [11] nabýt záporných hodnot v důsledku případné záporné hodnoty $L(C_j^{T-1})$ na pravé straně rovnice. Použitím implicitní metody lze tomuto problému předejít, protože $-L(S_j^{T-1} + P_j^{T-1})$ je v absolutní hodnotě menší než $-L(T_j^T)$ na straně levé. Zmíněná vlastnost implicitní metody se nazývá stabilita.

Snížení počtu nelineárních rovnic popisujících chemické reakce

Matematický popis chemických reakcí vnáší do reakčně-transportního modelu často nelineární členy. S tím je spojena nutnost řešit v každém časovém kroku soustavu nelineárních algebraických rovnic. Časová náročnost řešení soustavy nelineárních algebraických rovnic roste spolu s počtem neznámých v soustavě. Z tohoto důvodu je vhodné počet neznámých snížit na minimum. Jedním ze způsobů jak dosáhnout snížení počtu proměnných je zavedení tzv. „rozsahu reakce“ (ζ^r). Rozsah reakce ve zvoleném časovém intervalu je definován jako za tuto dobu zreagované látkové množství n_i vybrané specie vztažené na její stechiometrický koeficient a_i . Horní index r u značky ζ^r značí, že se jedná o rozsah r -té reakce. Rozsah reakce umožňuje snížit počet proměnných na hodnotu odpovídající počtu chemických rovnic. Použití rozsahu reakce předpokládá vyjádření množství specií v tzv. molalitách místo koncentrací. Molalita m_i , i -té specie je dána poměrem látkového množství specie vztaženého na jednotkovou hmotnost kapaliny.

Níže uvedené funkce operují právě s molalitami a jsou převzaté z [29]. Následuje příklad pro osvětlení významu pojmu rozsah reakce.

Příklad 4.:

Uvažujme dechloraci tetrachlorethenu manganistanem.



Předpokládejme, že na začátku reakce je ve sledovaném systému přítomen 1 mol tetrachlorethenu, 3 moly manganistanu a v systému není žádná z látek na straně produktů. Pokud po uplynutí času Δt zbude v systému 0,75 molu C_2Cl_4 a 2,5 molu MnO_4^- , pak vzniklo 0,5 molu Cl^- , 0,5 molu CO_2 , 0,25 molu Cl_2 a 0,5 molu MnO_2 .

V časovém intervalu $< 0, \Delta t >$ je rozsah reakce z uvažovaného příkladu 0,25 molu.

Způsob výpočtu rozsahu reakce $\zeta^{(r)}$ v časovém intervalu $< 0, \Delta t >$ je demonstrován níže.

$$\begin{aligned} \zeta^{(r)} &= \frac{\Delta n_i}{a_i} = \frac{n_i(\Delta t) - n_i(0)}{a_i} = \frac{0,75-1}{-1}(\text{C}_2\text{Cl}_4) = \frac{2,5-3}{-2}(\text{MnO}_4^-) = 0,25 \text{ mol} \\ \zeta^{(r)} &= \frac{0,5-0,0}{2}(\text{Cl}^-) = \frac{0,5-0,0}{2}(\text{CO}_2) = \frac{0,25-0,0}{1}(\text{Cl}_2) = \frac{0,5-0,0}{2}(\text{MnO}_2) = \\ &= 0,25 \text{ mol} \end{aligned}$$

V případě reakce dvojnásobného množství reaktantů za vzniku dvojnásobného množství produktů než v uvedeném příkladě bude rozsah reakce v intervalu $< 0, \Delta t >$ roven 0.5 mol.

Dále jsou uvedeny ukázky snížení počtu proměnných v soustavách popisujících kinetické (2.27) a rovnovážné reakce (2.33). Chemické reakce s kinetickým průběhem změny molalitu j -té specie následujícím způsobem

$$\frac{dm_j}{dt} = \sum_r k^{(r)} a_j^{(r)} \prod_i m_i^{a_i^{(r)}}. \quad (2.27)$$

Implicitní diskretizací (2.27) získáme

$$m_j^{T+1} = m_j^T + \Delta t \sum_r a_j^{(r)} k^{(r)} \prod_i (m_i^{T+1})^{a_i^{(r)}}. \quad (2.28)$$

Zavedením rozsahu reakce do (2.28) vznikne vztah

$$m_j^{T+1} = m_j^T + \sum_r a_j^{(r)} \zeta^{(r)}. \quad (2.29)$$

Dosazením (2.29) do (2.28) získáme (2.30).

$$m_j^T + \sum_s a_j^{(s)} \zeta^{(s)} = m_j^T + \Delta t \sum_r a_j^{(r)} k^{(r)} \prod_i \left(m_i^T + \sum_R a_i^{(R)} \zeta^{(R)} \right)^{a_i^{(r)}} \quad (2.30)$$

Po odečtení m_j^T z obou stran rovnic získáme soustavu nelineárních rovnic (2.31) s počtem neznámých shodným s počtem chemických reakcí namísto soustavy rovnic s počtem proměnných rovným počtu účastníků chemických reakcí (2.27).

$$\zeta^{(r)} = \Delta t \cdot k^{(r)} \prod_i \left(m_i^T + \sum_R a_i^{(R)} \zeta^{(R)} \right)^{a_i^{(r)}} \quad (2.31)$$

Převedením neznámých na jednu stranu rovnice vznikne soustava

$$\zeta^{(r)} \prod_i \left(m_i^T + \sum_r a_i^{(r)} \zeta^{(r)} \right)^{-a_i^{(R)}} = \Delta t \cdot k^{(r)} \quad (2.32)$$

a nezbyvá než tuto vyřešit.

Uvažujme N reagujících specií, z toho N_a specií v roztoku, v plně saturované hornině. Pro rovnovážné chemické reakce platí (2.33) (X_i značí aktivitu i -té látky).

$$K^{(r)} = \prod_{i=1}^N X_i^{(r)} = \prod_{i=1}^{N_a} (m_i^{T+1})^{a_i^{(r)}} (\gamma_i)^{a_i^{(r)}} \cdot \prod_{i=N_a+1}^N (X_i)^{a_i^{(r)}} \quad (2.33)$$

Rozdělení součinu aktivit na dvě části vychází z rozdělení reaktantů na specie rozpustěné v roztoku ($i \in \{1, \dots, N_a\}$) a specie v pevné fázi ($i \in \{N_a, \dots, N\}$). Specie v pevné fázi mají aktivitu rovnu $X_i = 1$ a v součinu tak nemusí být uvažovány. Dosazením (2.29) do (2.33) dojde k nahrazení aktivit výrazy s rozsahem reakce. Tím dojde zároveň ke snížení počtu neznámých.

$$K^{(r)} \cdot \prod_{i=N_a+1}^N (X_i)^{-a_i^{(r)}} = K^{(r)} \cdot 1 = \prod_{i=1}^{N_a} (m_i^T + \sum_r a_i^{(r)} \zeta^{(r)})^{a_i^{(r)}} \cdot (\gamma_i)^{a_i^{(r)}} \quad (2.34)$$

Rovnice s neznámými $\zeta^{(r)}$, $r \in \{1, 2, \dots, m\}$ tvoří soustavu, kterou je možné řešit například Newton-Raphsonovou metodou.

2.2.4 Reakčně orientované modelování

V roce 2003 publikoval Fang práci [12] ve které představil principy možné automatizace preprocesingu modelů reakčních procesů. Práce je zmíněna kvůli v ní použité maticové formulaci úlohy a také kvůli zavedení systematickému postupu snížení počtu rovnic popisujících řešený problém.

Postup reakčně orientovaného modelování vychází z popisu reakční části problému za pomoci soustavy *ODE* ve tvaru

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{k=1}^N a_{ik} \cdot r_k, \quad (2.35)$$

kde r_k je rychlost k -té reakce (nekonečná pro rovnovážné reakce, konečná pro kinetické reakce), a_{ik} je stechiometrický koeficient i -té specie v k -té chemické rovnici. Soustavu rovnic (2.35) je možné přepsat do tvaru

$$\frac{d c_i}{d t} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & \dots & a_{1N} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & a_{ij} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & \dots & \dots & a_{nN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_1 \\ \vdots \\ r_N \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Matici na pravé straně soustavy (2.36) lze upravit postupem uvedeným v [12]. Při úpravách je použita pivotace, přičemž za pivota není v uvažovaném postupu dovoleno vybírat prvky na řádcích, které přísluší koncentracím apriorně určených (před výpočtem vybraných) komponentních specií. Výběr komponentních specií automatizuje preprocesor programu BIOGEOCHEM (viz [12]).

Výsledkem eliminace je soustava, která se skládá z několika bloků. Z těchto bloků je možné například zjistit, které reakce jsou lineárně nezávislé nebo koncentrace kterých skupin prvků se reakcemi nemění. Ty z rovnic, které po úpravách pravé strany obsahují výrazy s nekonečnými rychlostmi r_k , jsou nahrazeny algebraickými rovnicemi rovnováhy.

Kromě popisu využití Gauss-Jordanovy eliminace s pivotací obsahuje [12] návrh metodiky na stanovení reakčních rychlostí r_k a popis problémů spojených s uvažovanou eliminací.

Rozšíření použitelnosti Fangova postupu pro reakčně transportní modely představil Zhang v [22]. Výsledkem aplikace Zhangova postupu na soustavu rovnic

$$\rho \frac{\partial (c_i \theta)}{\partial t} + \rho \cdot \alpha_i \cdot L(c_i) = \theta \cdot \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & \dots & a_{1N} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & a_{ij} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & \dots & \dots & a_{nN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_1 \\ \vdots \\ r_N \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

$i \in \{1, \dots, n\}$

je modifikovaná soustava složená z algebraických rovnic rovnováhy (nahradí PDE s nekonečnými rychlostmi r_k na pravé straně) a z parciálních diferenciálních rovnic pro transport společně s kinetikou.

Symbol θ zastupuje bezrozměrnou objemovou vlhkost. Malé n značí počet specií a N počet reakcí. Výraz $L(\dots)$ symbolizuje advekčně-disperzní operátor. Proměnná α_i má hodnotu 0 pro imobilní specie a hodnotu 1 pro specie mobilní. a_{ij} jsou stechiometrické koeficienty s příslušnými znaménky. Gauss-Jordanova diagonalizace se provádí s maticí na pravé straně rovnice.

2.3 Existující software

Více či méně rozšířených programů pro simulaci proudění podzemní vody a transportu kontaminantů podzemní vodou existuje celá řada např. MODFLOW (viz [30]), HYTEC (viz [31]) nebo FEFLOW (viz [32]). Další programy umožňují zahrnout do simulace transportu také vliv chemických reakcí. K takovým programům se počítají PHREEQC (viz [33]) (1D transport), 3DHYDROGEOCHEM (viz [34]), nebo třeba MT3DMS [35]. Jednoduché modely 1D a 2D reakčního transportu lze vytvářet také v rozšířeném programu The Geochemist's Workbench (www.gwb.com).

2.3.1 Flow123D a Semchem

Nezávisle na letmo zmíněných softwarových nástrojích, probíhá na Technické univerzitě v Liberci vývoj modelů podzemního proudění, transportu látek podzemní vodou a modelů pro simulaci chemických reakcí. Pro simulaci podzemního proudění a transportu slouží intenzivně vyvíjený program Flow123D [36]. Flow123D počítá modely fyzikálních dějů v saturované zóně. K simulaci průběhu chemických reakcí se používá program Semchem. Ze Semchemu byl vytvořen jeden z modulů Flow123D. Výsledné propojení obou programů posloužilo k vytváření referenčních modelů reakčního transportu kontaminace podzemní vodou. Sledována byla zejména časová náročnost výpočtů, která byla porovnávána s časovou náročností simulací využívajících průběžně nově navrhovaných a implementovaných algoritmů modelování reakčního transportu.

Simulace proudění

Jedním ze vstupů pro Flow123D je diskretizovaná geometrie oblasti v podobě tetraedrické sítě. Pro simulaci transportu kontaminantů podzemní vodou je nejprve třeba vypočítat pole průměrných pórových rychlostí $\mathbf{v}$ proudění podzemní vody na dané síti. Pro pórovou rychlost platí jednoduchý vztah, který ji za pomoci poróznosti n provazuje s Darcyho rychlostí proudění $\mathbf{q}$:

$$\mathbf{v} = \mathbf{q}/n.$$

Pole Darcyho rychlostí je ve Flow123D počítáno jako řešení soustavy složené z Darcyho zákona

$$\mathbf{q} = -\mathbf{K} \cdot \nabla h,$$

kde $\mathbf{K}$ je tenzor hydraulické vodivosti (materiálová konstanta) a z rovnice kontinuity

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = 0.$$

Řešením soustavy dvou uvedených rovnic je kromě pole rychlostí $\mathbf{q}$ také pole piezometrických výšek h .

Transport rozpuštěných látek

Výsledné pórové rychlosti získané ze simulace proudění jsou použity v parciální diferenciální rovnici transportu

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}c) - \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla c) = \frac{1}{n}(c^*q_s^+ + cq_s^-),$$

kde c značí koncentraci transportované specie uvnitř oblasti, c^* je koncentrace specie ve vtláčené vodě, $\mathbf{v}$ je symbol pro pórovou rychlost proudění podzemní vody a $\mathbf{D}$ je tzv. tenzor hydrodynamické disperze (tj. materiálová konstanta). Symboly q_s^i , $i \in \{+, -\}$ reprezentují vtláčení nebo čerpání kontaminované vody do/z podloží.

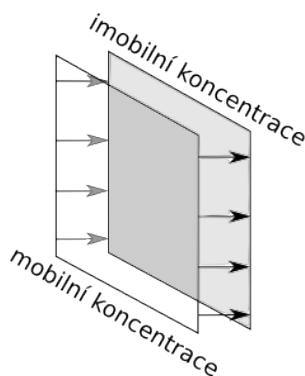
Dvojitá poróznost

Ve Flow123D je uvažována takzvaná dvojitá poróznost horniny. Koncept modelu dvojitá poróznost je založen na představě, že v hornině nejsou přítomné jenom průtočné póry, kterými proudí vlivem tlakového spádu kontaminovaná voda, ale nachází se v ní také póry „otevřené“ jenom z jedné strany. Parametry duální poróznosti je nutné určit za pomoci kalibrace, což ukazuje např. [37]. Výměna látek mezi mobilními a imobilními póry vychází ve Flow123D ze vztahů

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_m}{\partial t} &= \alpha(c_i - c_m), \\ \frac{\partial c_i}{\partial t} &= -\alpha(c_i - c_m),\end{aligned}$$

kde c_i , c_m značí po řadě koncentrace v imobilních a mobilních pórech. α je koeficient výměny (mechanismem difuze) koncentrace mezi póry.

Komunikace mezi mobilními a imobilními póry je ve flow postavena na myšlence homogenizace (tj. rozprostření) primární i duální poróznosti (resp. koncentrací v pórech) do celého sledovaného objemu. Příklad takového zjednodušení reality ukazuje obrázek 2.2.



Obrázek 2.2: Schematické znázornění principu výměny látek mezi mobilními a imobilními póry

Výměna látek mezi mobilními a imobilními póry je, v uvažovaném zjednodušení, přímo úměrná rozdílu koncentrací v těchto pórech. Konstanta úměrnosti závisí

jak na vlastnostech horniny, tak i na vlastnostech roztoku. Bez dostatečné znalosti parametrů horniny je nutné konstantu úměrnosti určit kalibrací.

Chemie

Program Semchem slouží k simulování průběhů rovnovážných reakcí, sorpce, kinetických reakcí a kombinací uvedených jevů. Informace pro tento oddíl byly čerpány převážně z [29]. Pro simulaci kinetických reakcí je v Semchemu možné vybrat explicitní nebo implicitní schéma.

Popis jak kinetických tak rovnovážných reakcí vede, v obecném případě, na soustavu nelineárních algebraických rovnic. Řešení soustavy nelineárních algebraických rovnic je časově náročné, tím spíš, pokud má soustava velké množství neznámých. V Semchemu je využito možnosti snížení počtu neznámých na počet chemických rovnic zavedením (resp. použitím) takzvaného rozsahu reakce $\zeta^{(r)}$ (viz kapitola 2.2.3).

3. Příklady vlastních modelů reakčního transportu

Vlastní příprava simulačních nástrojů pro modelování reakčního transportu probíhala v několika fázích, které svým pořadím odpovídaly složitosti matematického popisu problému od nejsnazšího po nejtěžší.

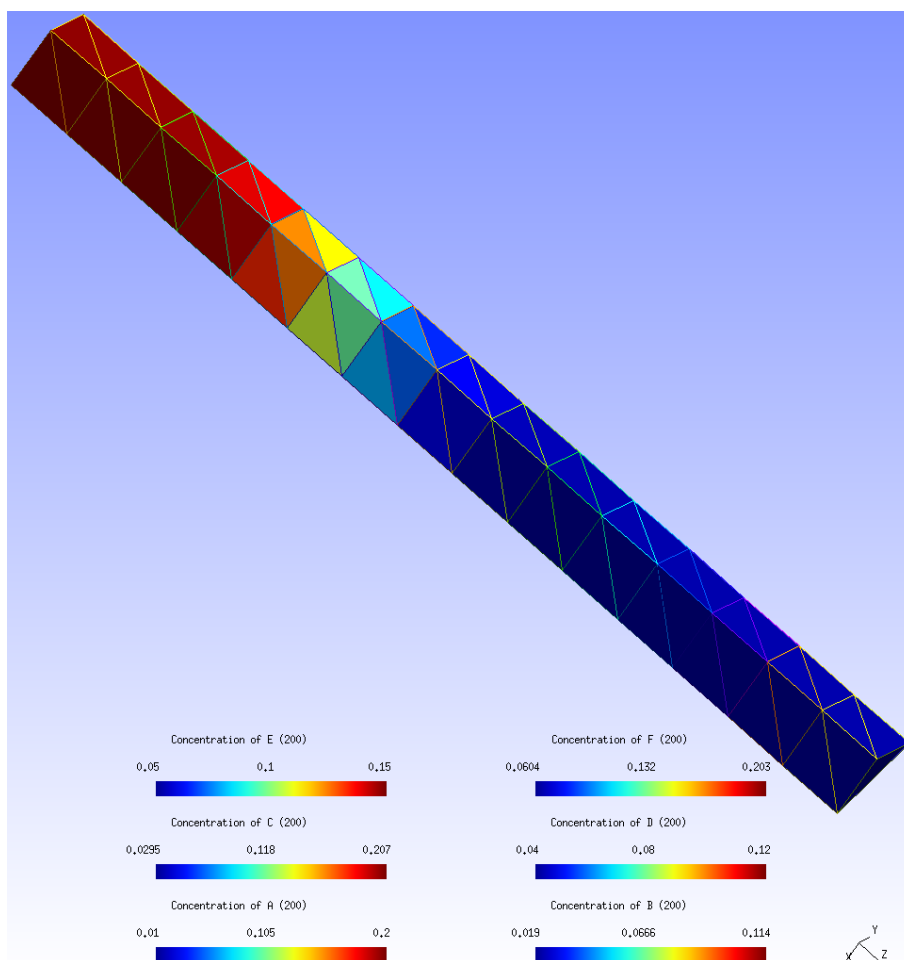
- Nejprve bylo třeba zvolit nástroj pro přípravu referenčních modelů. V první fázi (viz kapitola 3.1) došlo k propojení dvou programů určených samostatně k simulaci transportu kontaminace podzemní vodou a k simulaci chemických reakcí. Později byl pro získání výsledků k porovnání využitý také software The Geochmist's Workbench (viz kapitola 3.4.2).
- Ve druhé fázi (viz kapitola 3.2) byl do programu Flow123D přidán modul pro simulaci radioaktivních rozpadů (resp. reakcí prvního řádu, viz kapitola 3.2.3). Tento modul byl v několika etapách upravován a zpřesňován (viz kapitola 3.2.5). Pomocí speciálně připravených modelů byla porovnána časová náročnost simulací prováděných pomocí nového modulu s analytickým základem řešení s časovou náročností simulací realizovaných iteračními řešiči. Tomuto porovnávání je věnována kapitola 3.2.6.
- Samostatné simulace rovnovážných reakcí byly otestovány pro případ různými izotermami popsanych, rovnovážných sorpcí (viz kapitola 3.3).
- Čtvrtým modelovaným případem byla simulace paralelních chemických reakcí (viz kapitola 3.4) rovnovážných i kinetických, které představovaly reakční mechanismus reakce rozpouštění kalcitu podzemní vodou. K provedení této řady simulací byly použity nejprve analytické řešiče Maple (viz [38] nebo <http://www.maplesoft.cz/maple>) a Sage (viz kapitola 3.4.3 nebo <http://www.sagemath.org/>) a následně numerické řešiče dostupné buď přímo nebo v určitém rozšíření programu Octave (Matlab, viz kapitola 3.4.1 nebo <http://www.gnu.org/software/octave/>).
- Nejsložitější třídou simulovaných úloh bylo modelování advekčního transportu v kombinaci s rozpouštěním kalcitu. Popis tohoto děje byl i přes zahrnutí rovnovážných reakcí tvořen výhradně obyčejnými diferenciálními rovnicemi (viz kapitola 3.5).

3.1 Využití metody štěpení operátoru k propojení programů Flow123D a Semchem

Základní koncepce simulace reakčního transportu kontaminace byla prezentována na konferenci HYDROMODE 2010, viz příloha F.

Za účelem vytvoření nástroje pro tvorbu referenčních modelů byly s využitím štěpení operátoru (Operator Splitting, OS) propojeny programy Flow123D a Semchem. Pro samostatný popis programů viz kapitulu 2.3.

V rámci testování propojení softwarů Flow123D (ver. 1.6.0 a 1.6.5) a Semchem byla navržena sada testovacích úloh na prověření funkčnosti tohoto propojení. Simulace chemických reakcí byla odzkoušena na modelech kolonového experimentu. Geometrie modelu obsahovala 45 tetraedrických elementů (viz obrázek 3.1).



Obrázek 3.1: Geometrie modelu kolonového experimentu ovlivněného chemickými reakcemi. A = C_2Cl_4 , B = MnO_4^- , C = C_2Cl_3H , D = H^+ , E = OH^- , F = Cl^- .

K vyvolání toku kolonou byly nastaveny rozdílné tlaky na obou jejích koncích

a byla zadána propustnost média v koloně. Ostatní stěny pláště kolony byly považovány za nepropustné. Spád piezometrické výšky na obou koncích kolony činil 100 m a propustnost horniny v koloně byla nastavena na $0,01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Mobilní porozita měla v modelu hodnotu 0,15. Délka kolony měla velikost 45 m. Délka času simulace byla 200 s.

Počáteční podmínky koncentrací specií v modelech transportu byly nastaveny na hodnoty

$[C_2Cl_4](0) = 0,01 \text{ mg/l}$, $[MnO_4^-](0) = 0,02 \text{ mg/l}$, $[C_2Cl_3H](0) = 0,03 \text{ mg/l}$,
 $[H^+](0) = 0,04 \text{ mg/l}$, $[OH^-](0) = 0,05 \text{ mg/l}$ a $[Cl^-](0) = 0,06 \text{ mg/l}$.

Okrajovým podmínkám transportu na vtoku oblasti byly přiřazeny velikosti $[C_2Cl_4]_{bcd} = 0,2 \text{ mg/l}$, $[MnO_4^-]_{bcd} = 0,12 \text{ mg/l}$, $[C_2Cl_3H]_{bcd} = 0,21 \text{ mg/l}$,
 $[H^+]_{bcd} = 0,12 \text{ mg/l}$, $[OH^-]_{bcd} = 0,15 \text{ mg/l}$ a $[Cl^-]_{bcd} = 0,2 \text{ mg/l}$.

Popsaná úloha transportu byla dále rozšířena o simulaci:

- kinetické reakce reprezentující dechloraci trichlorethenu,
 $2MnO_4^- + C_2Cl_3H \rightarrow 3Cl^- + 2CO_2 + 2MnO_2 + H^+$, s kinetickou konstantou reakce $k = 0,05$,
- rovnovážné reakce představující protolýzu vody, $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$, s rovnovážnou konstantou o velikosti $K = 10^{-14}$,
- obou typů reakcí najednou.

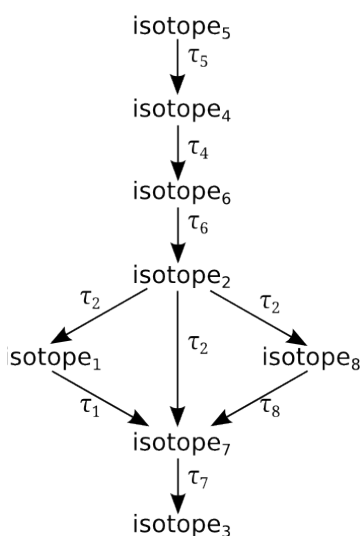
Realizované testy posloužily k prověření proveditelnosti simulace reakčního transportu za pomoci připraveného propojení existujících programů.

Propojení Flow123D se Semchemem bylo použito k přípravě referenčních dat pro pozdější simulaci radioaktivních rozpadů. Pomocí propojených softwarů byly rozpady simulovány jako reakce prvního řádu s odpovídajícími kinetickými konstantami (viz kapitolu 3.2.6).

3.2 Radioaktivní rozpady

Po propojení se Semchemem byl do programu Flow123D přidán modul pro simulaci radioaktivních rozpadů. Koncept tohoto rozšíření je postavený na principu maticového násobení a je podrobněji vysvětlen dále.

Do Flow123D nejsou napevno implementovány 4 obvyklé rozpadové řady. Místo toho může uživatel zadat simulaci libovolné, k -prvkové rozpadové řady z n transportovaných izotopů ($k \leq n$). Zadaná rozpadová řada se může také větvit. Větvení rozpadové řady je pak popsáno posloupností reálných čísel (m reálných čísel) menších než 1, která definují procentuální zastoupení dílčích produktů rozpadu. Pro splnění zákona zachování hmoty musí být suma všech koeficientů větvení rozpadu vybraného izotopu rovna 1, 0. Příklad větvené rozpadové řady ukazuje obrázek 3.2.



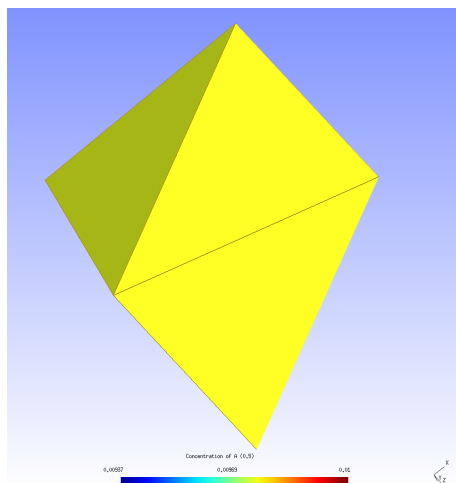
Obrázek 3.2: Rozpadová řada pro ilustraci konstrukce matice rozpadů.

Obrázek 3.2 zachycuje následující situaci.

- Prvek označený `isotope5` se s poločasem rozpadu τ_5 přeměňuje na prvek `isotope4`.
- Z prvku `isotope4` s poločasem rozpadu τ_4 vzniká prvek `isotope6`.
- Prvek `isotope6` se dále mění s poločasem rozpadu τ_6 na prvek `isotope2`.
- U prvku `isotope2` dochází k rozvětvení rozpadové řady. Při níž nevzniká rozpadem jenom jeden produkt, ale produktů několik. Dále bude uvažován případ kdy se `isotope2` se mění z 20% na `isotope1`, z 20% na `isotope7` a z 60% na prvek `isotope8`. Poločas rozpadu prvku `isotope2` je označen τ_2 .
- Oba prvky `isotope1` a `isotope8` se mění s příslušnými poločasy rozpadů τ_1 , τ_8 na prvek `isotope7`.

- Prvek isotope_7 se následně rozpadá na stabilní produkt isotope_3 . Poločas rozpadu prvku isotope_7 je τ_7 .

K prověření funkčnosti simulace radioaktivních rozpadů v programu Flow123D bylo vytvořeno několik testovacích úloh s geometrií obsahující 3 tetraedrické elementy (viz obrázek 3.3). Na tyto elementy byly zadány takové okrajové podmínky proudění, aby nedocházelo k transportu (tj. na celé geometrii byl nastaven nulový tlakový spád) a aby tak bylo možné otestovat samotný radioaktivní rozpad. Společně pro všechny testy radioaktivních rozpadů byly nastaveny stejné počáteční podmínky transportu, stejné okrajové podmínky transportu a proudění spolu se stejnými materiálovými vlastnostmi modelem popisované geometrie.



Obrázek 3.3: Geometrie modelu pro simulaci rozpadů.

3.2.1 Způsob simulace radioaktivních rozpadů

Níže popsaný způsob simulace radioaktivních rozpadů byl představen na konferenci MODEL CARE 2011 a zpracován ve zprávě pro výzkumné centrum ARTEC, viz příloha F.

Princip simulace radioaktivních rozpadů spočívá ve Flow123D v násobení velké matice koncentrací $\mathbf{C}^T (N \times n)$, kde N je počet elementů a n je počet prvků, izotopů) před rozpadem (ovšem po transportu) malou maticí $\mathbf{R} (n \times n)$. Matice koncentrací je násobena maticí rozpadů zprava.

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

kde $\mathbf{T}$ je velká matice $(N \times N)$ popisující transport. Kombinace simulace transportu se simulací rozpadů je ve Flow123D založena na metodě štěpení operátoru (Operator Splitting - OS) podle schématu TR (Transport-Reakce).

Použití uvedeného schématu (TR) vyvolává podle [25] podhodnocení výsledků simulovaných koncentrací, ale vzhledem k analytickému řešení simulace rozpadů není tato část modelu zatížena chybou diskretizace v čase.

Pro speciální případ, kdy izotopy v rozpadové řadě mají pořadí odpovídající pořadí indexů prvků v transportní části modelu a nedochází k větvení rozpadové řady, má matice radioaktivních rozpadů následující, bidiagonální tvar.

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{\tau_1}} & 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{\tau_1}} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{\tau_2}} & 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{\tau_2}} & 0 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & 0 & \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{\tau_{n-2}}} & 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{\tau_{n-2}}} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{\tau_{n-1}}} & 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{\tau_{n-1}}} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Každý řádek matice $\mathbf{R}$ vždy popisuje několika členy rozpadů jednoho prvku v definované rozpadové řadě. Rozpad prvku isotope_i je zachycený na i -tém řádku matice. Diagonální členy vyjadřují poměrné části množství prvků, které v simulovaném systému zůstanou po uplynutí času o délce jednoho časového kroku modelu. Mimodiagonální členy matice na i -tém řádku a v j -tém sloupci představuje relativní podíl množství i -tého prvku, který se během jednoho časového kroku modelu přemění radioaktivním rozpadem na prvek isotope_j .

Dále je znovu uvažovaný obecnější případ rozvětvené, rozpadové řady, zachycené na obrázku 3.2.

V konkrétním příkladu z obrázku 3.2 se prvek isotope_2 rozpadá na prvky isotope_1 , isotope_7 a isotope_8 v poměrech zachycených mimodiagonálními členy na druhém řádku matice rozpadů (3.1). Poločasy rozpadů τ_i , $\forall i \in \{1, \dots, 7\}$ použité k výpočtu členů v matici $\mathbf{R}$ jsou pro ilustraci zvoleny rovné délce časového kroku simulace Δt .

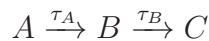
Matice obsahující informace o větvené rozpadové řadě z obrázku 3.2 řadě vypadá následovně.

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0 \\ 0.1 & 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.1 & 0.3 \\ 0 & 0 & 1.0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0.5 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Matice popisující radioaktivní rozpadů ztratila pro obecnější případ rozpadové řady svůj původně pásový charakter, ale to nic nemění na jednoduchém způsobu jejího použití k simulaci uvažovaného jevu. Příklad a grafické výsledky použití postupu maticového násobení ukazuje následující kapitola.

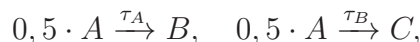
3.2.2 Vliv zapnutí radioaktivních rozpadů

Uvažujme model, ve kterém jsou ve sledovaném objemu přítomny tři ve vodě rozpustěné radioaktivní látky označené písmeny A, B, C . Pro názornou demonstraci vlivu radioaktivních rozpadů na vývoj koncentrací uvažovaných izotopů jsme definovali jednoduchou rozpadovou řadu.

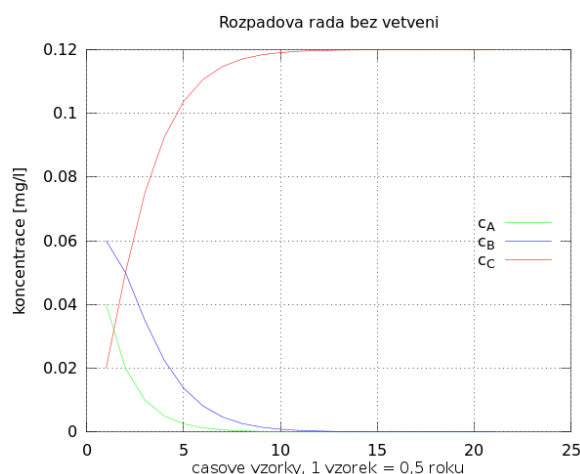


V připraveném modelu nedocházelo k simulaci transportu prvků A , B , C vlivem advekce ani vlivem difuze. Jediným činitelem, který ovlivňoval koncentrace sledovaných izotopů, byl radioaktivní rozpad. Poločasy rozpadů byly nastaveny na $\tau_A = \tau_B = 0,5$ roku. Časový krok měl hodnotu $\Delta t = 0,5$ roku. Počáteční hodnoty koncentrací byly předepsány jako $c_A = 0,04 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $c_B = 0,06 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $c_C = 0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Simulován byl časový interval o délce 10 let. Výsledek simulace vývoje koncentrací ukazuje obrázek 3.4(a).

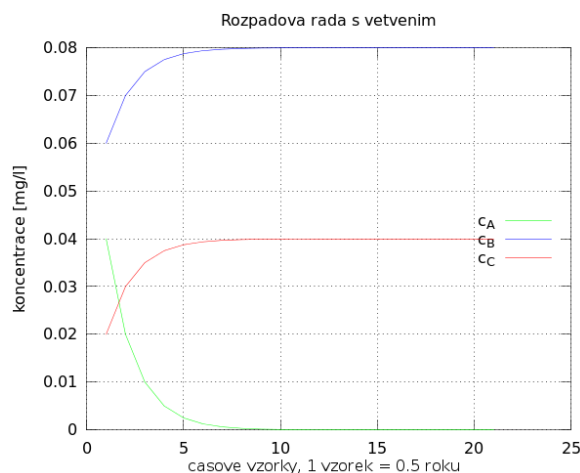
Jestliže bude uvažováno větvení rozpadové řady, hodnoty parametrů výpočtu zůstanou zachovány a prvek A se bude rozpadat stejnou měrou na prvky B a C , tj.



výsledky simulace budou vypadat jak ukazuje obrázek 3.4(b).



(a)



(b)

Obrázek 3.4: Vliv zapnutí radioaktivních rozpadů.

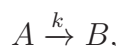
Trendy vývoje koncentrací izotopů v simulovaných rozpadových řadách splnily naše očekávání. U lineární rozpadové řady bez větvení došlo k nárůstu koncentrace

prvku C (na konci rozpadové řady), zatímco koncentrace zbylých dvou prvků klesaly. Při volbě $\tau_A \leq \tau_B$ by bylo možné sledovat také dočasný nárůst koncentrace prvku B , ale tento případ nebyl modelován.

V případě nejjednodušší rozvětvené rozpadové řady popisující rozpad prvku A přímo na dvojici prvků B a C obou produktů rozpadu přibývalo spolu s úbytkem prvku A .

3.2.3 Kinetické reakce prvního řádu

Princip simulace chemické reakce za pomoci maticového násobení byl, kromě radioaktivních rozpadů, použit také pro predikci změn koncentrací specií vlivem kinetických reakcí prvního řádu. Kinetické reakce prvního řádu jsou obvykle popsány chemickou rovnicí typu



kde určujícím parametrem reakce je kinetická konstanta k . Pro zanesení reakcí prvního řádu do matice reakcí je třeba vypočítat z kinetické konstanty poločas reakce. To lze provést za pomoci vztahu

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.2)$$

Opačný postup, tj. vyjádření „kinetické konstanty“ odpovídající poločasu rozpadu, se ukázal být přínosem pro symbolické zjednodušení popisu obecnější formule modelu radioaktivních rozpadů (viz kapitola 3.2.5).

3.2.4 Rozšiřitelnost postupu maticového násobení

Jak je všeobecně známo, i pro kinetické reakce řádů vyšších než jedna existují funkce koncentrací reaktantů, které jsou v čase lineární. V případě jednoho reaktantu ukazuje lineární členy třetí ze sloupců tabulky 3.1.

Tabulka 3.1: Popis kinetických reakcí.

řád	ODE-popis.	Lin. člen	Exp. člen	Upravená ODE
1.	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$\ln[A]$	$[A]$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$
0.	$\frac{d[A]}{dt} = -k$	$[A]$	$\exp([A])$	$\frac{d \exp([A])}{dt} = -k \exp([A])$
2.	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$	$[A]^{-1}$	$\exp([A]^{-1})$	$\frac{d \exp(-1/[A])}{dt} = -k \exp(-1/[A])$
n.	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n$	$[A]^{(1-n)}$	$\exp(\text{sign}(1-n) [A]^{(1-n)})$	$\frac{d \exp(\text{sign}(1-n) [A]^{(1-n)})}{dt} = -k \exp(\text{sign}(1-n) [A]^{(1-n)})$

Pro efektivní využití postupů z kapitoly 3.2 je třeba aby poločas uvažované kinetické reakce nebyl závislý na koncentraci reaktantů. Tento požadavek ovšem není pro kinetiku řádů vyšších než 1 splněn. Následuje jednoduché odvození poločasu reakce n -tého řádu s jedním reaktantem A . Koncentrace specie A , respektive její počáteční hodnota, je níže značena c_A , resp. c_{A0} .

$$\begin{aligned}
\frac{dc_A}{dt} &= -k \cdot (c_A)^n \\
(c_A)^{-n} dc_A &= -k dt \\
\int_{c_{A0}}^{c_{A0}/2} (c_A)^{-n} dc_A &= - \int_{\tau}^0 k dt \\
\frac{1}{1-n} [(c_A)^{-n+1}]_{(c_{A0})/2}^{c_{A0}} &= -k \cdot [\tau]_{\tau}^0 \\
\frac{1}{1-n} \left(\frac{1}{(c_{A0})^{n-1}} - \frac{1}{((c_{A0})/2)^{n-1}} \right) &= \frac{1}{1-n} \left(\frac{1}{(c_{A0})^{n-1}} - \frac{2^{n-1}}{(c_{A0})^{n-1}} \right) = -k \cdot \tau \\
\tau &= \frac{2^{n-1}-1}{1-n} \cdot \frac{1}{(c_{A0})^{n-1}} \cdot \frac{1}{k}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Způsoby jak modelovat složitější chemické reakce a jejich kombinace ukazuje kapitola 3.4.

3.2.5 Zohlednění rozpadů předcházejících izotopů

Zpřesněný postup simulace radioaktivních rozpadů byl implementován do programu Flow123D.

V doposud uváděných příkladech radioaktivních rozpadů byl vždy uvažován pouze příspěvek hmoty od bezprostředně předcházejícího prvku v rozpadové řadě. Tento přístup ovšem vyvolává nepřesnost ve výsledcích, která se nejvýrazněji projevuje podhodnocením simulované koncentrace prvku na konci rozpadové řady. Tato kapitola popisuje několik postupů jak tuto nepřesnost odstranit.

Analytické odvození koncentrací

Mějme krátkou rozpadovou řadu s pěti prvky A, B, C, D, E



V tomto jednoduchém případě lze časový vývoj koncentrací izotopů analyticky odvodit. Pro zjednodušení matematického popisu rozpadů jsou dále k jeho formulaci používány kinetické konstanty k_i , $i \in \{1, \dots, 4\}$ vypočítané z poločasů rozpadů τ_i , $i \in \{1, \dots, 4\}$ vyjádřením ze vzorce (3.2).

Na ukázkou složitosti výsledných vztahů následuje vzorec pro výpočet koncentrace prvku D .

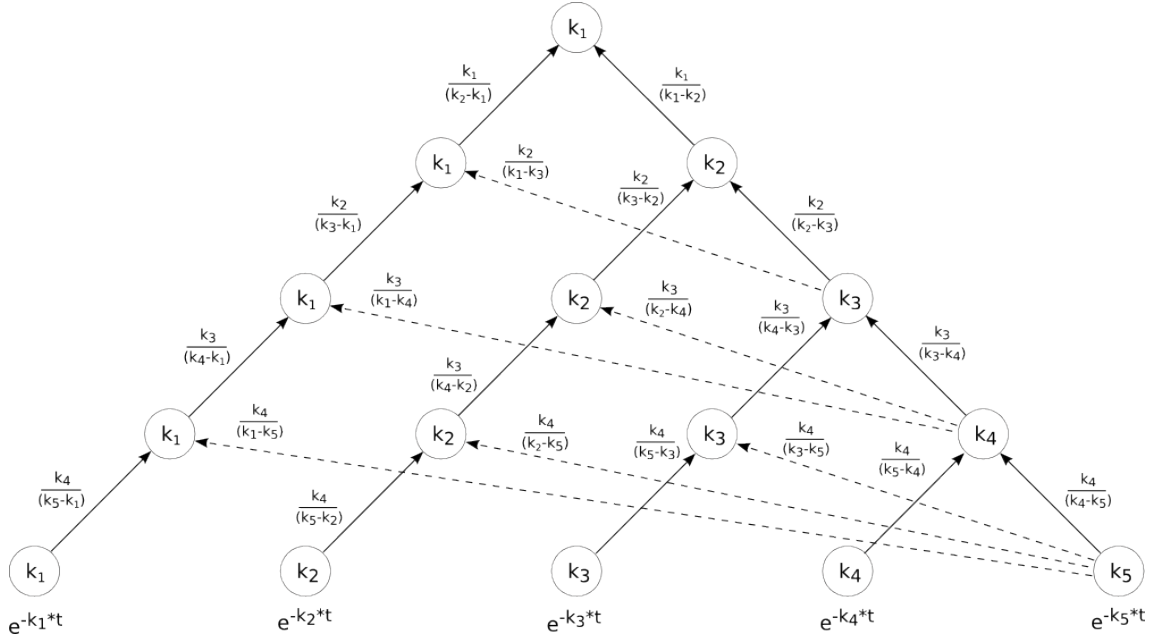
$$\begin{aligned} c_D(t) = & c_A(0) \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot \left(\frac{\exp(-k_1 t)}{(k_2 - k_1) \cdot (k_3 - k_1) \cdot (k_4 - k_1)} + \frac{\exp(-k_4 t)}{(k_2 - k_1) \cdot (k_3 - k_1) \cdot (k_1 - k_4)} + \right. \\ & + \frac{\exp(-k_3 t)}{(k_2 - k_1) \cdot (k_1 - k_3) \cdot (k_4 - k_3)} + \frac{\exp(-k_4 t)}{(k_2 - k_1) \cdot (k_1 - k_3) \cdot (k_3 - k_4)} + \frac{\exp(-k_2 t)}{(k_3 - k_2) \cdot (k_1 - k_2) \cdot (k_4 - k_2)} + \\ & + \left. \frac{\exp(-k_4 t)}{(k_2 - k_3) \cdot (k_1 - k_2) \cdot (k_3 - k_4)} + \frac{\exp(-k_2 t)}{(k_3 - k_2) \cdot (k_1 - k_2) \cdot (k_4 - k_2)} + \frac{\exp(-k_4 t)}{(k_2 - k_3) \cdot (k_1 - k_2) \cdot (k_3 - k_4)} \right) + \\ & + c_B(0) \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot \left(\frac{\exp(-k_2 t)}{(k_3 - k_2) \cdot (k_4 - k_2)} + \frac{\exp(-k_4 t)}{(k_3 - k_2) \cdot (k_2 - k_4)} + \frac{\exp(-k_3 t)}{(k_2 - k_3) \cdot (k_4 - k_3)} + \frac{\exp(-k_4 t)}{(k_2 - k_3) \cdot (k_3 - k_4)} \right) + \\ & + c_C(0) \cdot k_3 \cdot \left(\frac{\exp(-k_3 t)}{(k_4 - k_3)} + \frac{\exp(-k_4 t)}{(k_3 - k_4)} \right) + c_D(0) \cdot \exp(-k_4 t). \end{aligned}$$

Výpočet vzorců pro časový vývoj koncentrací $c_i(t)$, $i \in \{A, \dots, E\}$ ze známých počátečních podmínek $c_i(0)$, $i \in \{A, \dots, E\}$ je na papíře časově velice náročný.

Pro zjednodušení odvozování koeficientů a_j příslušejících ve vztahu $c_i = \sum_{j=A}^E a_j \cdot c_j$ koncentracím c_j , $j \in \{A, \dots, E\}$ jsem sestavil schema, které ukazuje obrázek 3.5 a jemuž podobná schemata mohou být využita pro popis rozpadových řad bez větvení.

Následuje popis použití schematu 3.5 pro odvození předpisu časového vývoje koncentrace $c_D(t) = f(c_A(0), c_B(0), c_C(0), c_D(0), t)$. Je potřeba nalézt koeficienty $a_A(t), a_B(t), a_C(t), a_D(t)$ lineární kombinace koncentrací $c_A(0), c_B(0), c_C(0), c_D(0)$. Postup je následující:

1. Protože chceme popsat vývoj koncentrace čtvrtého prvku v rozpadové řadě ($c_D(t)$), zakryjeme pátý řádek ve schematu. Vývoj koncentrace prvku D nezáleží na koncentraci produktu jejího rozpadu, tj. 5. prvku E .



Obrázek 3.5: Schema pro výpočet koeficientů.

2. Každému uzlu u základny nezakryté části schematu přísluší výraz ve tvaru $e^{-k_i \cdot t}$, $i \in \{A, \dots, D\}$.
3. Pro získání koeficientu $a_A(t)$ procházíme postupně všechny cesty od základny k vrcholu odkryté části pyramidy ve schematu. V průběhu každé cesty zapisujeme součiny s_j zlomků podél cesty, tj. $s_j(t) = e^{-k_i \cdot t} \cdot \prod \frac{k_i}{k_l - k_m}$, $i, l, m \in \{1, \dots, 4\}$, $l \neq m, j \in \{1, \dots, 2^{n-1}\}$.
4. Koeficient $a_A(t)$ je součtem všech (2^{n-1}) součinů $s_j(t)$, tj. $a_A(t) = \sum_{j=1}^{2^{n-1}} s_j(t)$.
5. Před hledáním koeficientu $a_B(t)$ zakryjeme levou stěnu pyramidy, tj. všechny uzly s vepsaným k_1 . S menší pyramidou opakujeme postup popsáný v bodech 3 a 4.
6. Předposledním krokem je získání koeficientu $a_D(t)$. Při správně provedení výše popsaného postupu zbývá ze schematu nezakrytý jediný uzel. Z tohoto důvodu je koeficient $a_D(t) = e^{-k_4 \cdot t}$.
7. Výsledný vztah pro $c_D(t)$ je součtem $c_D(t) = \sum_{i=A}^D a_i(t) \cdot c_i(0)$.

Pokud uspořádáme koeficienty příslušející koncentracím c_i , $i \in 1, \dots, 5$ do matice, tak získáme maticovou exponenciálu vystupující v řešení soustavy obyčejných diferenciálních rovnic $\frac{d\vec{c}}{dt} = \mathbf{A}\vec{c}$, $\vec{c}(0) = \vec{c}_0$, tedy $\vec{c}(t) = \vec{c}_0 e^{\mathbf{A}t}$.

Analytické odvozování opravené matice rozpadů je časově náročné a i s využitím analytických řešičů proveditelné pouze pro vybrané jednoduché případy rozpadových

řad. Z toho důvodu jsme přistoupili k hledání numerické aproximace řešení. Postup je popsán v následující části textu.

Padého aproximace exponenciely matice

Pro dříve zavedenou rozpadovou řadu

$$A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C \xrightarrow{\tau_3} D \xrightarrow{\tau_4} E.$$

byla správnost výše představeným postupem nalezené maticové exponenciely otestována jejím porovnáním s Padého aproximací $\mathbf{R}(\mathbf{A})$ (viz [39]) exponenciely matice $\mathbf{A}$. Zmíněná aproximace se počítá s využitím vzorců

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\mathbf{A}) &= [\mathbf{D}(\mathbf{A})]^{-1} \mathbf{N}(\mathbf{A}), \\ \mathbf{N}(\mathbf{A}) &= \sum_{j=0}^p \frac{(p+q-j)!p!}{(p+q)!j!(p-j)!} \mathbf{A}^j, \\ \mathbf{D}(\mathbf{A}) &= \sum_{j=0}^q \frac{(p+q-j)!q!}{(p+q)!j!(q-j)!} (-\mathbf{A})^j. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Jedná se o racionální aproximaci prostřednictvím váženého podílu součtů mocnin matice $\mathbf{A}$. Stupeň mocnin v čitateli $\mathbf{N}(\mathbf{A})$ je nejvýše p . Stupeň mocnin ve jmenovateli $\mathbf{D}(\mathbf{A})$ je nejvýše q .

Pro zpřesněnou simulaci radioaktivních rozpadů prvků $\{A, B, C, D, E\}$ bylo třeba vypočítat aproximaci exponenciely $e^{\mathbf{A}\Delta t}$. Použití výsledného maticového operátoru realizuje předpověď radioaktivního rozpadu v časovém intervalu $\langle 0, \Delta t \rangle$.

V čitateli i ve jmenovateli Padého aproximantu figurovaly při testu nejvýše druhé mocniny matice. Matice $\mathbf{A}$ měla při testu tvar

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_3 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -k_4 & k_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -k_5 \end{pmatrix},$$

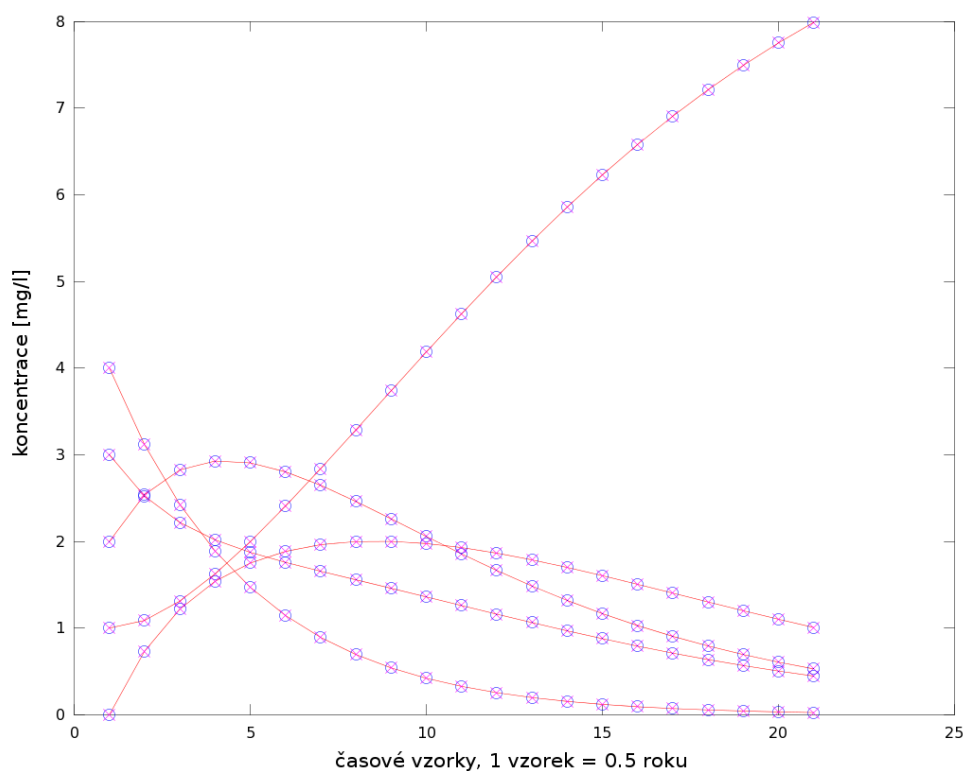
kde $k_1 = 0.5 \text{ rok}^{-1}$, $k_2 = 0.3 \text{ rok}^{-1}$, $k_3 = 0.6 \text{ rok}^{-1}$, $k_4 = 0.45 \text{ rok}^{-1}$, $k_5 = 0.0 \text{ rok}^{-1}$.

Exponenciela matice $[\mathbf{A} \cdot \Delta t]$ a její Padého aproximace popsaná vzorci (3.4) vyšly s přesností na 5 desetinných míst stejně. Časový krok byl zvolen $\Delta t = 0.5 \text{ roku}$.

$$e^{\mathbf{A}\Delta t} = \begin{pmatrix} 0.77880 & 0.20477 & 0.01486 & 0.00149 & 0.00009 \\ 0.00000 & 0.86071 & 0.11989 & 0.01798 & 0.00143 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.74082 & 0.23079 & 0.02839 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.79852 & 0.20148 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 1.00000 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Pro 20 časových kroků a ryze pro ilustraci zvolenou počáteční podmínku $\vec{c}(0) = (4.0, 2.0, 3.0, 0.0, 1.0)^T \text{ mg/l}$ jde časový průběh vývoje koncentrací prvků rozpadové řady popsat grafem zachyceným na obrázku 3.6.

Z grafu je dobře patrná shoda výsledků získaných analytickým výpočtem (kolečka) a aproximací s využitím Padého aproximace exponenciely matice (křížky).



Obrázek 3.6: Vývoj koncentrací izotopů.

Analytické odvození v Sage

Exponenciálu čtvercové matice jde odvodit také v programu Sage určenému k provádění analytických výpočtů, ale jen pro malá $n < 6$. Zato k tomu stačí několik poměrně jednoduchých příkazů. Níže je provedeno ověření aproximativního výpočtu exponenciely matice popisující pětiprvkovou rozpadovou řadu.

```
sage: var('k1 k2 k3 k4 k5 dt')
(k1, k2, k3, k4, k5, dt)
sage: A = Matrix([[-k1, k1, 0, 0, 0],[0, -k2, k2, 0, 0],
[0, 0, -k3, k3, 0],[0, 0, 0, -k4, k4],[0, 0, 0, 0, -k5]]); A
[-k1 k1 0 0 0]
[ 0 -k2 k2 0 0]
[ 0 0 -k3 k3 0]
[ 0 0 0 -k4 k4]
[ 0 0 0 0 -k5]
sage: A2 = A * dt;
sage: expA2 = exp(A2)
sage: latex(expA2.substitute(dt=0.5, k1=0.5, k2=0.3, k3=0.6,
k4=0.45, k5=0.0))
```

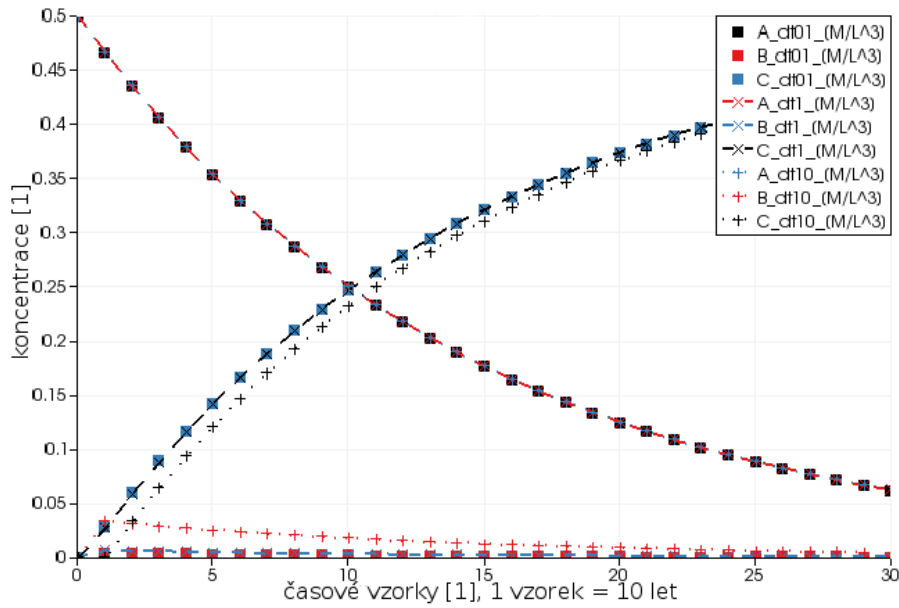
Vyčíslený analytický výsledek (3.6) odpovídá provedené aproximaci (3.5).

$$\begin{pmatrix} 0.778800 & 0.204767 & 0.014855 & 0.001488 & 0.000087 \\ 0 & 0.860707 & 0.119889 & 0.017975 & 0.001427 \\ 0 & 0 & 0.740818 & 0.230791 & 0.028389 \\ 0 & 0 & 0 & 0.798516 & 0.201483 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Shoda výsledků analytického a numerického řešení navrženého matematického modelu prokázala použitelnost Padého aproximace k simulaci radioaktivních rozpadů. Výhodou numerického řešení je jeho širší použitelnost a snazší implementace.

Vliv délky časového kroku

Obrázek 3.7 ukazuje vliv volby délky časového kroku ($dt \in \{0.1, 1.0, 10.0\}$) na výsledky simulace radioaktivního rozpadu popsáno níže uvedenou rozpadovou řadou.



Obrázek 3.7: Vliv volby délky časového kroku na výsledky simulace radioaktivního rozpadu.

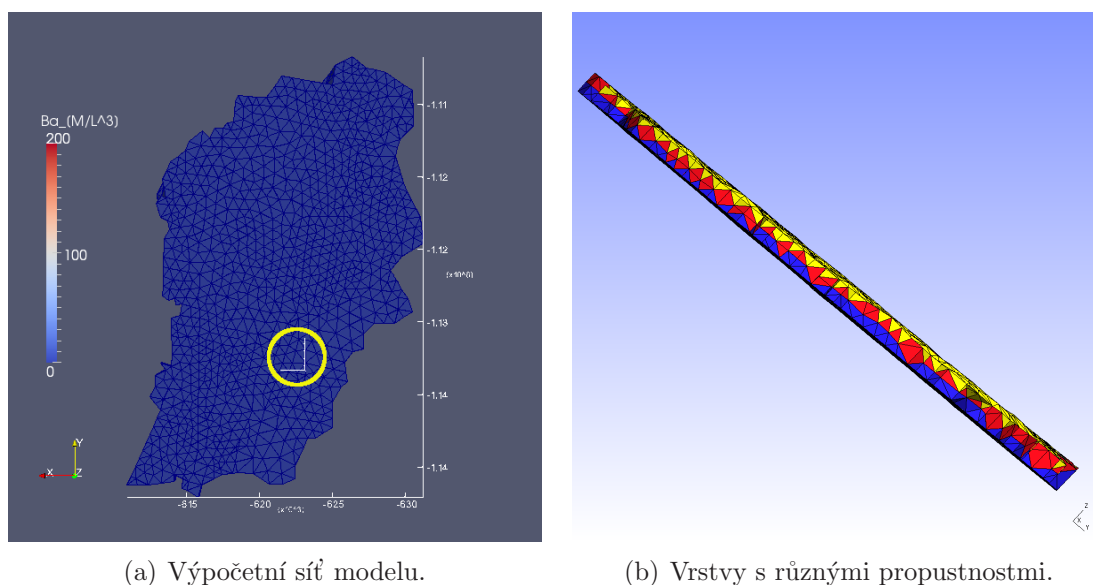
V souladu s očekáváním se při správné formulaci modelu ($\Delta t \leq \tau_i, i \in \{A, B\}$) neprojevil vliv délky časového kroku výpočtu. Viz shoda výsledků vypočtených koncentrací prvků A_dt01 s A_dt1 a s A_dt10, B_dt01 s B_dt1 a C_dt01 s C_dt1 v grafu na obrázku 3.7. Rozdíly vypočtených výsledků vlivem volby délky časového kroku výpočtu se ukázaly pouze v případě, kdy zvolená délka kroku 10 let přesáhla jeden z poločasů rozpadu $\tau_B = 1$ rok. Z toho plyne, že časový krok výpočtu simulace radioaktivního rozpadu může být nejvýše $\min(\tau_i), \forall i$.

3.2.6 Časová náročnost výpočtů, vliv paralelizace

Výsledky popisované v této kapitole byly prezentovány na konferenci „Conference on Modelling Storage in Deep Layers, 2011“ a zpracovány ve formě technické zprávy výzkumného centra AR-TEC, viz příloha F.

Pro posouzení časové náročnosti simulace transportu radioaktivních prvků podzemní vodou bylo vytvořeno několik modelů regionálního rozsahu. Modely popisovaly oblast hypotetického úložiště radioaktivního odpadu v lokalitě Rožná-Olší. Podklady pro zpracování transportní části modelu poskytla doc. Jiřina Královcová [40]. Geometrie oblasti o velikosti $20\text{ km} \times 30\text{ km} \times 0,8\text{ km}$ byla diskretizována sítí, která obsahovala 14 tisíc elementů (viz obrázek 3.8(a)). Elementy sítě byly rozčleněny do tří skupin představujících tři horizontální geologické vrstvy s rozdílnými hydraulickými vodivostmi $3.15 \cdot 10^{-5}$, $3.15 \cdot 10^{-6}$ a $3.15 \cdot 10^{-6}\text{ m/rok}$ (viz obrázek 3.8(b)). Okrajové podmínky proudění byly různých typů (Dirichletova, Neumanova) a reprezentovaly vodní plochu, řeky nebo nepropustnou horninu na hranici simulované oblasti. Podrobnosti jsou k nalezení v [40]. Simulované časové období bylo 1000 let. Všechny parametry regionálních modelů byly voleny s ohledem na názornost výsledků simulovaných úloh. Výsledky tak nutně nemusí odpovídat reálným situacím.

Dvojice souřadných soustav je na obrázku 3.8(a) zanesena pro možnost vzájemně porovnat velikost popisované lokality s velikostí podle modelu radioaktivitou ve výsledku kontaminované oblasti.

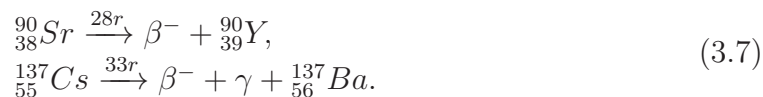


(a) Výpočetní síť modelu.

(b) Vrstvy s různými propustnostmi.

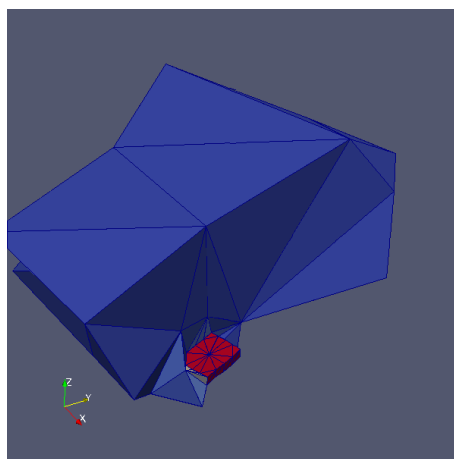
Obrázek 3.8: Diskretizace geometrie popisované oblasti.

Pro modely regionálního rozsahu byly uvažovány čtyři transportované radioaktivní prvky a dvě jimi tvořené krátké rozpadové řady popsané chemickými rovnicemi



Počáteční podmínky transportu byly nastaveny pro všechny prvky v modelu na 0.0 mg/l vně úložiště a na 100 mg/l uvnitř úložiště. Rozpad stroncia má poločas 28 let a cesium se rozpadá s poločasem 33 let. Obě rozpadové řady byly na zadané úloze simulovány zaprvé výše popsaným maticovým násobením a za druhé byly modelovány jako kinetické chemické reakce prvního řádu. Simulace rozpadů popsaných jako kinetické reakce prvního řádu byly realizovány iteračně v modulu vytvořeném z programu Semchem.

Pro ilustraci shody výsledků získaných maticovým násobením a iteračním řešičem byly graficky porovnány koncentrace Barya. Oblast, která bude podle modelu na konci simulovaného časového období kontaminována Baryem má přibližnou rozlohu 2 km×1.5 km. Porovnání velikosti kontaminované oblasti (modře) s velikostí hypotetického úložiště (červeně) ukazuje obrázek 3.9.



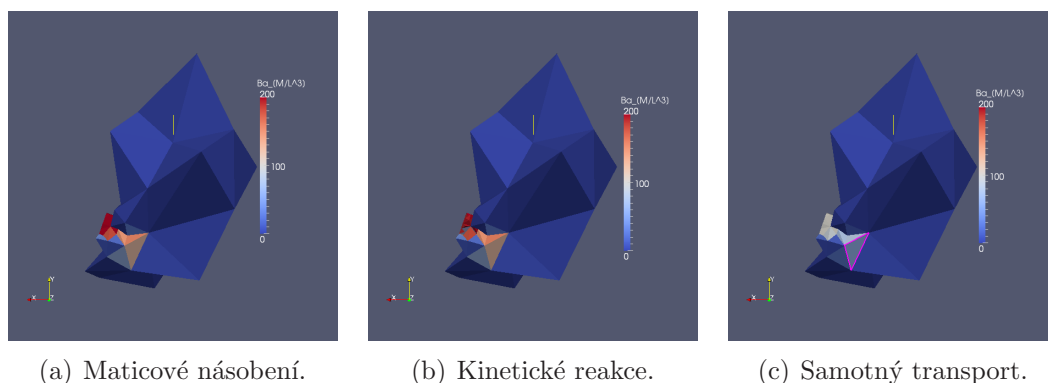
Obrázek 3.9: Hypotetické úložiště (červeně) a kontaminovaná oblast (modře).

Mrak kontaminace předpovězený simulací transportu v kombinaci s maticovým násobením počítanými rozpady ukazuje obrázek 3.10(a).

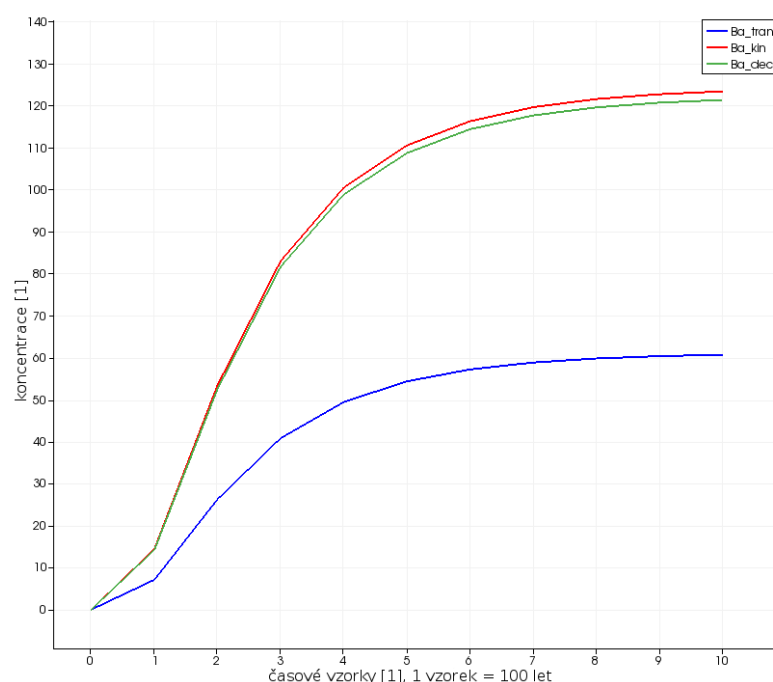
Předpověď získaná simulací transportu v kombinaci s řešením rozpadů jako speciálního případu kinetických reakcí je zachycená na obrázku 3.10(b).

Oba obrázky 3.10(a) a 3.10(b) ukazují obdobné rozšíření kontaminace. Naproti tomu výsledky samotného transportu neovlivněného chemickými reakcemi vykazují, při stejné barevné škále výsledků, znatelný rozdíl (viz obrázek 3.10(c)).

Kvalitativní srovnání výsledků simulací vývoje koncentrací Barya na vybraném elementu z blízkosti úložiště (element zvýrazněný na 3.10(c)) ukázalo že rozdíl ve výsledcích získaných využitím postupu maticového násobení a iteračního řešení chemické části modelu nepřesáhl v žádném časovém kroku simulace 2%. Grafické porovnání výsledků nabízí obrázek 3.11. Pro srovnání je na obrázku zachycen i výsledek simulace transportu nezohledňujícího radioaktivní rozpad.



Obrázek 3.10: Srovnání předpovězených mraků kontaminace.



Obrázek 3.11: Srovnání výsledků simulace rozpadu Cesia na Baryum.

Trojice navržených úloh (transport, transport s rozpady, transport s kinetikami) byla pro posouzení časové náročnosti simulována nejprve na stolním počítači s parametry:

CPU INTEL Core i7-860 BOX (2.80 GHz) 8MB cache, 4GB, DDR3-1333MHz, HDD 150GB SATAII, HDD 1TB SATAIII/7200rpm, Fedora 14 (Laughlin), Gnome a poté na výpočetním clusteru Hydra s parametry:

17× (Sun Fire V20z), 2x AMD Opteron 252, 2600 MHz (1 core) 1MB cache, 4 GB RAM, 73 GB HDD, 10025 rot./min, Fujitsu MAT3073NC, 1x Dual Ultra320 SCSI, LSI Logic 53c1030 PCI-X, 2x NIC 1 Gbps, Broadcom BCM5704, DVD-ROM, FDD, Celkem: 34 CPU (34 cores), 68 GB RAM, 1.2 TB HDD, CentOS 5.4.

Úlohy byly postupně děleny na 2, 4 a 8 paralelně zpracovávaných procesů. Časová náročnost jednotlivých výpočtů byla průběžně zaznamenávána a můžete ji najít v tabulkách 3.2 a 3.3.

Scénář/N proc.	1	2	4	8
transport	38 : 31	21 : 33	17 : 10	14 : 44
rozpád	40 : 12	22 : 13	17 : 25	15 : 06
kinetika	01 : 29 : 28	54 : 22	38 : 04	32 : 03

Tabulka 3.2: Výpočetní časy regionálního modelu, stolní PC

Scénář/N proc.	1	2	4	8
transport	49 : 55	26 : 01	25 : 31	30 : 01
rozpád	53 : 09	28 : 12	26 : 55	27 : 54
kinetika	04 : 50 : 37	04 : 00 : 51	04 : 01 : 50	03 : 43 : 45

Tabulka 3.3: Výpočetní časy regionálního modelu, cluster Hydra

Grafické vyhodnocení délky trvání výpočtu na stolním počítači v závislosti na počtu použitých procesorů (procesů) ukazuje obrázek 3.12. Časy výpočtů neklesaly nepřímo úměrně počtu procesorů, protože využitý výpočetní software nebyl plně paralelizován a měl také sériově zpracovávanou část. Podle takzvaného Amdahlova zákona nemůže výpočetní čas modelu při použití N -násobného počtu procesorů klesnout více než N -krát. Naměřené časy trvání výpočtů jsou v grafu porovnány s odhadem snížení časů výpočtů, kterých by bylo možno dosáhnout v případě plně paralelních výpočtů (...exp jako expected).

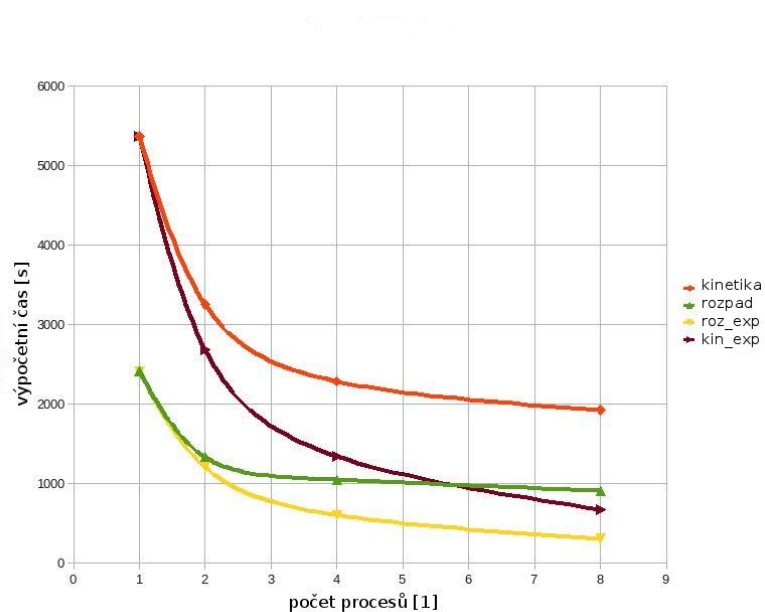
Z naměřených hodnot délek trvání simulací na stolním počítači byla určena zrychlení (acceleration) výpočtů vlivem paralelizace. Výsledky ukazuje graf na obrázku 3.13.

Na základě zpočítaných zrychlení bylo možné odhadnout takzvaný fractioning (f), což je podíl doby trvání sekvenciální části výpočtu ku celkové době výpočtu. Tento podíl je odhadován na základě vzorce

$$f = \frac{t_s}{t_s + t_p} = \frac{N - S}{S} \cdot \frac{1}{N - 1},$$

kde t_s je čas trvání sekvenciální části výpočtu. Značka t_p symbolizuje délku trvání paralelní části výpočtu. Písmeno N značí počet procesorů (procesů) a S je značka pro zrychlení v důsledku paralelizace výpočtu. Fractioning simulací provedených s využitím paralelizace výpočtu ukazuje tabulka 3.4.

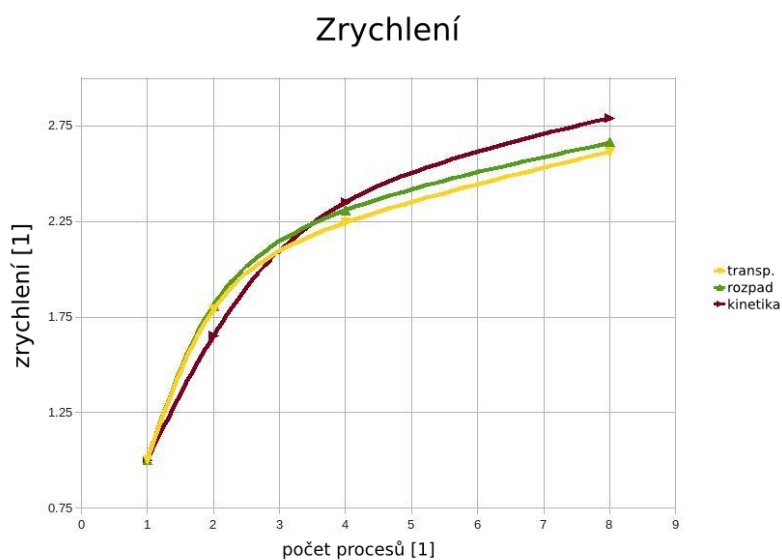
Z tabulek 3.3 a 3.2 je zřejmé, že výpočetní časy simulací na stolním počítači a na výpočetním clusteru jsou při modelování samotného transportu a transportu s radioaktivními rozpady vzájemně porovnatelné. Výraznější rozdíl v délkách trvání výpočtů nastává u simulace kinetických reakcí prvního řádu. Porovnáním parametrů stolního počítače s parametry uzlů výpočetního clusteru Hydra bylo zjištěno, že rozdíl je s největší pravděpodobností vyvolán osminásobnou velikostí cache paměti na stolním PC, která umožňuje práci s většími objemy dat najednou.



Obrázek 3.12: Délky trvání výpočtů v závislosti na počtu použitých procesorů.

Scénář/ N proc.	2	4	8
transport	0.05950	0.19569	0.25752
rozpad	0.05265	0.18325	0.25062
kinetika	0.10768	0.17548	0.23323

Tabulka 3.4: Podíly sekvenciálních částí výpočtů regionálního modelu (fractioning).



Obrázek 3.13: Zrychlení výpočtů vlivem paralelizace.

3.3 Rovnovážné sorpce

Článek popisující inovativní postup simulace rovnovážné sorpce byl přijat k publikaci v časopise Computers and Geosciences (2014), viz příloha F.

Problém simulace rovnovážné, „nekonečně“ rychlé reakce byl v rámci dizertace samostatně řešen pro případ izotermou popsané adsorpce s nebo bez zohlednění omezené rozpustnosti specie ve vodě.

Zavedený postup modelování adsorpce se zahrnutím omezené rozpustnosti specií je k nalezení v [41]. Ve zmíněném článku je představená metoda simulace vícevrstvé adsorpce zohledňující srážení rozpuštěné specie na povrchu horniny. Podobný popis problému jako [41] nabízí známá BET-izoterma (viz například [42]). Technické komplikace s výše uvedenými metodami tkví ve stanovení hodnot parametrů modelu. V případě znalosti vlastností horniny v okolí místa simulované adsorpce je k odhadu parametrů možné použít extrapolaci. Tento postup je prezentován v [43] na příkladu modelu lineární adsorpce v lokalitě Yucca Mountain (USA). Pokud není k dispozici dostatek měření pro kalibraci parametrů, potom je třeba zvolit jednodušší model. U níže popisovaných modelů jsou uvažovány jednovrstvé adsorpce specií ze silně zředěných roztoků.

Problém modelování adsorpce jsem vyřešil několika různými způsoby, které jsou voleny podle toho jestli je uvažována omezená rozpustnost a dále na základě toho zda horniny v popisované oblasti mají všude a stále stejné materiálové vlastnosti nebo jestli se jejich charakteristiky s místem a s časem mění.

Způsob chování modelu se při zohlednění omezené rozpustnosti liší podle toho jestli celkové množství specie (rozpuštěné a sorbované nebo srážené) přesáhne stanovenou mezní hranici množství specie ve sledovaném objemu (vysvětleno dále). V případě, že mezní hranice není překročena, tak je v modelu počítána sorpce (viz kapitoly 3.3.2 a 3.3.2) a když k překročení hranice dojde pak je simulace sorpce nahrazena simulací srážení (viz kapitola 3.3.2). Koncepce modelu byla otestována v Octave a dále byla rozvinuta a zahrnuta do programu Flow123D.

3.3.1 Formulace modelu

Předpokládali jsme rovnovážnou sorpci ovlivňující transport radionuklidů podzemní vodou. Nejsnazší cestou pro zahrnutí sorpce do modelu transportu radionuklidů bylo využití metody štěpení operátoru (Operator Splitting, OS). V každém časovém kroku jsme tak simulovali nejprve transport a následně rovnovážnou sorpci (SNIA, [13]). Obě části simulace byly vykonávány pouze jednou.

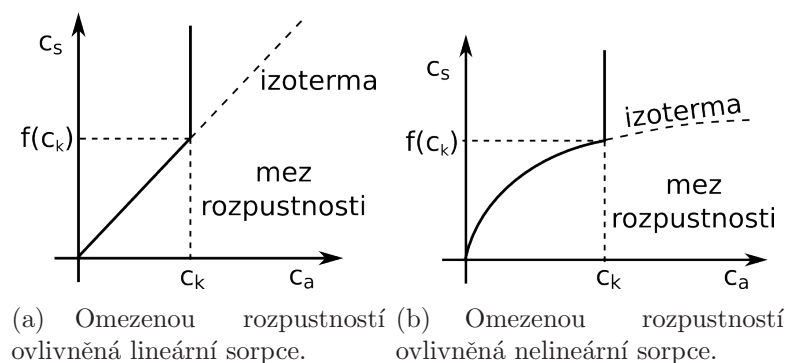
Představovaný postup simulace adsorpce byl implementován do softwaru Flow123D (viz [36]).

Oblasti popisované modely ve Flow123D mohou být dále rozděleny na menší podoblasti (tzv. regiony) vykazující specifické adsorpční vlastnosti pro jednotlivé specie jejichž transport je modely simulován. V níže navržených modelech není pro

jednoduchost zohledněna změna adsorpčních vlastností hornin vlivem změny pH. Uvažujeme pH konstantní jak v čase tak i v definovaných regionech.

Model adsorpce jedné specie

V této kapitole je popsán princip simulace adsorpce jedné specie rozpuštěné v podzemní vodě na jeden druh horninové matrice. Naším předpokladem byla znalost explicitního popisu sorpce izotermou ve tvaru $c_s = f(c_a)$, kde c_a [$kg \cdot m^{-3}$] označuje koncentraci rozpuštěné a c_s [$kg \cdot kg_{rock}^{-1}$] koncentraci sorbované specie. Obvyklé typy izoterm nevyžadují pro popis interakce rozpuštěných specií s horninovou maticí mnoho parametrů. Přestože některé druhy izoterm (Langmuirova izoterma) zohledňují maximální sorbovatelné množství specie, při jejich použití není brána v potaz mez rozpustnosti specií ve vodě (c_k). Pokud nebudeme rozlišovat mezi sorbovanými a sraženými formami specií, protože obě formy jsou v pevné fázi a jsou tak imobilní (netransportované), potom můžeme fázovou změnu specií vlivem sorpce a srážení popsat grafy 3.14(a) a 3.14(b).



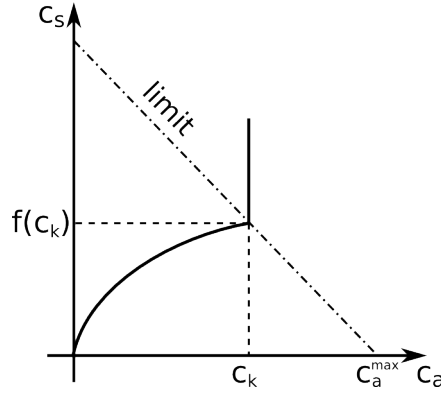
Obrázek 3.14: Omezenou rozpustností ovlivněné, izotermami popsané sorpce.

Na grafech z obrázku 3.14 jsou plnými, lomenými čarami zachyceny izotermy ve spojení s popisem omezené rozpustnosti (svislé čáry procházející bodem $[c_k, f(c_k)]$).

Každý bod lomených čar $\{(c_a, c_s) : (c_a \in \langle 0, c_k \rangle \ \& \ c_s = f(c_k)) \vee (c_a = c_k \ \& \ c_s \in (f(c_k), \infty))\}$ na obrázku 3.14 přísluší jedné hodnotě celkového množství m_T [kg] a jemu odpovídající celkové koncentraci c_T specie v elementu o objemu V_{elm} [m^3]. Zaváděný matematický model vychází ze zákona zachování hmoty. Chování modelu se mění mezi sorpcí a srážením v případě, kdy m_T dosahuje mezní hodnoty m_T^{max} . Jak bude ukázáno dále, mezní hodnota m_T^{max} může být spočítána z velikosti koncentrací $c_a = c_k$, $c_s = f(c_k)$. Velikost m_T^{max} zůstává zachována ve všech bodech na čerchované čáře (limit), která je zachycena na obrázku 3.15.

Čerchovaná čára s popiskem „limit“ a čáry s ní rovnoběžné graficky vyjadřují zákon zachování hmoty. Jestliže vrátí transportní část modelu hodnoty koncentrací, které leží v trojúhelníku pod hranicí m_T^{max} , pak je simulována sorpce. V opačném případě (koncentrace po transportu leží mimo trojúhelník) je simulováno srážení.

Oba výše vložené obrázky 3.14(a) a 3.14(b) rozlišují pouze mezi lineárním a nelineárním druhem izoterm. Pod pojmem nelineární izotermy rozumíme v tomto přípa-



Obrázek 3.15: Hraniční přímka pro simulaci sorpce.

dě Freundlichovu izotermu ($c_s = f(c_a) = k_F \cdot c_a^\alpha$ s parametry k_F a α) a Langmuirovu izotermu ($c_s = f(c_a) = c_s^{max} \cdot (k_L \cdot c_a) / (1 + k_L \cdot c_a)$) s parametry k_L a c_s^{max} , kde k_L je Langmuirova konstanta a c_s^{max} představuje maximální hodnotu koncentrace specie adsorbovatelnou na povrch horniny.

Uvedené tvary předpisů Freundlichovy a Langmuirovy izotermy je možné najít například v [44].

V principu lze navrženým postupem simulovat libovolnou sorpci s popisem ve tvaru $c_s = f(c_a)$. Simulace adsorpce popsané BET-izotermou $c_s = c_s^{max} \cdot (k_s \cdot c_a) / ((1 - k_L \cdot c_a) \cdot (1 - k_L \cdot c_a + k_s \cdot c_a))$ nebyla, navzdory vyhovujícímu tvaru předpisu, vyzkoušena, protože 3 parametry modelu (c_s^{max} , k_L , k_s , kde k_L je rovnovážná konstanta pro první adsorbovanou vrstvu, k_L je rovnovážná konstanta pro další adsorbované vrstvy a c_s^{max} je maximální dosažitelná koncentrace adsorbované specie) je pro praktické použití velmi obtížné získat.

Dobře formulovaný matematický model omezenou rozpustností ovlivněné sorpce musí splňovat zákon zachování hmoty. To znamená, že hodnoty m_T a c_T musí zůstat v průběhu dílčích výpočtů koncentrací v jednotlivých elementech konstantní. Množství specie v roztoku jsme označili m_a [kg] a množství specie v pevném skupenství (sorbované, sražené, solid) m_s [kg]. Mezi výše zavedenými značkami platí vztahy:

$$c_T = m_T/V_{elm}, \quad c_a \cdot n = m_a/V_{elm}, \quad c_s = m_s/\rho_H/(1 - n)/V_{elm}, \quad (3.8)$$

kde ρ_H je hustota horninové matrice a n je její porozita. Zákon zachování hmoty může být vyjádřen jako

$$\begin{aligned} m_T/V_{elm} &= m_a/V_{elm} + m_s/V_{elm} = \\ &= c_T = c_a \cdot n + c_s \cdot \rho_H \cdot (1 - n). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Matematická formulace modelu sorpce ovlivněné omezenou rozpustností je postavena na řešení rovnice

$$c_a = \min\{g^{-1}(c_T), c_k\}, \quad (3.10)$$

kde c_T je spočítáno z (3.9) s hodnotami c_a, c_s z transportní části modelu a s funkcí

$g(c_a)$ danou předpisem

$$g(c_a) = c_a \cdot n + f(c_a) \cdot \rho_H \cdot (1 - n). \quad (3.11)$$

Stejný model sorpce může být definován také v případě vyjádření množství specíe v roztoku v jednotkách molárních koncentrací $\tilde{m}_a$ [mol/m³], $\tilde{m}_s$ [mol/kg], $\tilde{m}_T$ [mol/m³]:

$$\tilde{m}_a = \min\{\tilde{g}^{-1}(\tilde{m}_T), \tilde{m}_k\}, \quad (3.12)$$

kde $\tilde{g}(\tilde{m}_a) = \tilde{m}_a \cdot n + \tilde{f}(\tilde{m}_a) \cdot \rho_H \cdot (1 - n)$ a kde $\tilde{f}(\tilde{m}_a)$ je předpis izotermu, který počítá s molárními koncentracemi.

Model adsorpce více specií

Jak už bylo řečeno v úvodu kapitoly 3.3.1, ve Flow123D může být geometrie modelu rozdělena na několik (řekněme n_r) podoblastí označovaných jako regiony. Pokud uvažujeme model adsorpcí ovlivněného transportu n_s specií skrze n_r regionů, pak je adsorpce vybrané specíe ve zvoleném regionu popsána jednou z $n_r \times n_s$ funkcí ve tvaru (3.10).

3.3.2 Řešení modelu

Model adsorpce jedné specíe

Mezní hodnota hmotnosti m_T^{max} jedné sorbující specíe a této hmotnosti odpovídající, nejvyšší hodnota koncentrace c_T^{max} popsatelná izotermou, mohou být odvozeny za využití jednoduché substituce $c_a = c_k$, $c_s = f(c_k)$ v (3.9)

$$m_T^{max}/V_{elm} = c_T^{max} = c_k \cdot n + f(c_k)\rho_H \cdot (1 - n). \quad (3.13)$$

V případě, že $c_T < c_T^{max}$, pak je simulována sorpce. Když je $c_T > c_T^{max}$, potom je modelováno srážení. Oba případy jsou v této kapitole rozebrány.

Do rovnice (3.9) může být dosazena libovolná funkce $c_s = f(c_a)$ vyjadřující izotermou popsanou sorpci. Časová náročnost řešení modelu závisí na míře obecnosti zadání materiálových vlastností horninové matrice (n, ρ_H). Materiálové vlastnosti matrice mohou být buď konstantní v čase a alespoň v podoblastech prostoru nebo mohou být časově a prostorově závislé. I když mohou být vlastnosti horninové matrice (n, ρ_H) předepsány jako funkce závislé na prostorových souřadnicích a na čase, v modelu není zahrnutá jejich změna vlivem srážení, rozpouštění a adsorpce.

Následující podkapitola je sice věnována popisu modelování sorpce s prostorově a časově závislými vlastnostmi horniny, ale některé její části jsou společné pro všechny uvažované druhy scénářů, tj. i konstantní parametry horniny a sorpce bez omezené rozpustnosti.

Proměnné parametry horniny

Pokud v modelu uvažujeme vlastnosti horniny $n(\vec{x}, t)$, $\rho_H(\vec{x}, t)$ proměnné v prostoru a v čase, pak můžeme modelem popisovat obecnější přírodní procesy než

v případě konstantních parametrů. Proměnlivost v parametrech může být v reálu vyvolána například tlakem (stlačitelná matrice) nebo rozpouštěním horniny (změna v porositě). V případě proměnlivých parametrů musí být jejich hodnoty znovu načítány v každém časovém kroku modelu. Stejně tak musí být v každém časovém kroku a v každém elementu sítě znovu iteračně řešena nelineární rovnice

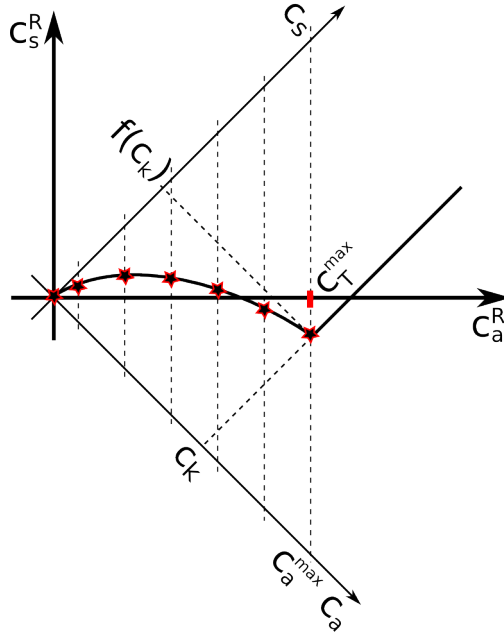
$$c_T = c_a \cdot n(\vec{x}, t) + f(c_a) \cdot \rho_H(\vec{x}, t) \cdot (1 - n(\vec{x}, t)). \quad (3.14)$$

Parametry $n(\vec{x}, t)$ a $\rho_H(\vec{x}, t)$ mohou být explicitně předspsány ve vstupním souboru modelu.

Před startem řešení rovnice (3.14) je třeba odhadnout interval, ve kterém řešení leží. Spodní mez hledaného intervalu je 0, protože koncentrace nemůže nabývat záporných hodnot. Horní mez intervalu, označíme c_{aq_max} , může být spočítána z celkové koncentrace c_T využitím vzorce $c_{aq_max} = c_T/n$. Hodnota c_{aq_max} odpovídá hypotetické situaci ve které by byla všechna specie rozpuštěna v roztoku.

Po nalezení horní meze intervalu řešení (c_{aq_max}), řešíme rovnici (3.14) s využitím algoritmu TOMS 748, který nevyužívá k hledání kořene rovnice derivace. Algoritmus TOMS 748 je stručně popsán v kapitole 3.3.3 a podrobně v článku [45].

Řešením (3.14) (určením intervalu řešení a využitím TOMS 748) je možné provádět i simulaci sorpce bez uvažované omezené rozpustnosti.



Obrázek 3.16: Body do interpolační tabulky v otočené souřadné soustavě.

Konstantní parametry horniny

Uvažujme-li zjednodušený matematický model

$$c_T = c_a \cdot n + f(c_a) \cdot \rho_H \cdot (1 - n) \quad (3.15)$$

s parametry n, ρ_H konstantními v čase a na jednotlivých oblastech i v prostoru, pak můžeme simulaci sorpce výrazně urychlit. V takovém případě lze pro řešení (3.15) použít postup založený na interpolaci, která využívá předpočítanou interpolační tabulku. Předpočítaná tabulka sestává z bodů ležících na izotermě $c_s = f(c_a)$. Následuje popis postupu výpočtu bodů do interpolační tabulky.

1. Podle vzorce (3.13) je spočítána maximální celková koncentrace sorbující specie (c_T^{max}) popsateľná izotermou, tj.

$$c_T^{max} = c_k \cdot n + f(c_k) \rho_H \cdot (1 - n).$$

2. Interval $\langle 0, c_T^{max} \rangle$ je rozdělen na k podintervalů.
3. Je vypočítáno k hodnot koncentrací roztoku, které odpovídají hraničím podintervalů podle vzorce $c_a^i = \frac{c_T^{max} \cdot i}{k \cdot n}$, $i \in \{0, \dots, k\}$, kde n je značkou pro porozitu.
4. Jsou řešeny rovnice $c_a^i \cdot n = c_a \cdot n + f(c_a) \cdot \rho_H \cdot (1 - n)$, $i \in \{0, \dots, k\}$ s proměnnou c_a . Řešením je množina bodů $\{[c_a^l, f(c_a^l)]\}$, $l \in \{0, \dots, k\}$.
5. Souřadnice nalezených bodů $\{[c_a^l, f(c_a^l)]\}$, $l \in \{0, \dots, k\}$ jsou transformovány do souřadného systému s celkovou koncentrací $c_a^R = c_T$ na místě nezávisle proměnné. Uvedená transformace je lineární operace a může být realizována způsobem popsaným několika následujícími vzorci

$$\begin{aligned} \vec{c}^R &= \mathbf{A} \cdot \vec{c}, \\ \begin{bmatrix} c_a^{R,l} \\ c_s^{R,l} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} n & (1-n)\rho_H \\ -(1-n)\rho_H & n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_a^l \\ c_s^l \end{bmatrix}, \\ l &\in \{0, \dots, k\}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

6. Transformované souřadnice bodů $c_s^{R,l}$ jsou ekvidistantně rozloženy podél osy c_a^R . Díky ekvidistantnímu rozložení bodů není třeba ukládat hodnoty $c_a^{R,l}$. K sestavení interpolační tabulky stačí uložit $c_s^{R,l}$, $l \in \{0, \dots, k\}$.

Obrázek 3.16 ukazuje ilustrativní příklad bodů $[c_a^{R,l}, c_s^{R,l}]$ (hvězdičky) ekvidistantně rozložených podle osy c_a^R v transformované souřadné soustavě. Funkční hodnoty $c_s^{R,l}$ z vytvořené interpolační tabulky mohou být využity k zákon zachování hmotnosti respektující projekci výstupů simulace transportu na izotermu.

Projekce je prováděna ve 3 následujících krocích.

1. Koncentrace vypočtené transportní částí modelu $\{[c_a, c_s]_i\}$, $i \in \{1, \dots, \text{nr_of_elements}\}$, jsou transformovány do otočené souřadné soustavy, viz (3.16).
2. Je provedena interpolace transformovaných hodnot za využití předpočítané, interpolační tabulky.

3. Souřadnice bodů získaných interpolací jsou transformovány zpět do originální souřadné soustavy. Zpětná transformace sestává z přenásobení souřadnic interpolací získaných bodů v rotované soustavě maticí $\mathbf{A}^T$ a z následného přeškálování výsledků. Přeškálování je nutné protože matice $\mathbf{A}$ není orthonormální, což ukazuje vzorec

$$\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A} = ((n-1)^2 \cdot \rho_H^2 + n^2) \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.17)$$

Model adsorpce více specií

Postup sestavení interpolační tabulky i způsob projekce dat na izotermu může být využitý také v případě simulace transportu většího množství vzájemně neinteragujících specií. U takového scénáře je třeba vytvořit $n_r \times n_s$ interpolačních tabulek (n_r - počet regionů, n_s - počet specií).

Srážení vyvolané omezenou rozpustností

Až po tuto podkapitolu byly popisovány výhradně případy simulace sorpce. Náš model omezené rozpustnosti je postaven na předpokladu, že ke srážení dochází při dosažení předem známé maximální koncentrace specie v roztoku c_T^{max} (tzv. rozpustnosti). Je třeba poznamenat, že obecně je hodnota rozpustnosti závislá na mnoha parametrech roztoku (pH, Eh a koncentracích ostatních specií v roztoku). Předpoklad předem známé konstantní hodnoty c_T^{max} je tedy velmi silný a je třeba s ním při řešení konkrétních úloh zacházet velmi opatrně.

V našem modelu dojde k simulaci srážení při splnění podmínky $c_T > c_T^{max}$. V takovém případě bude mít koncentrace specie v roztoku pevně stanovenou hodnotu c_k a množství sorbované/pevné specie bude dopočítáno podle vzorce

$$c_s = (c_T - n \cdot c_k) / (\rho_H \cdot (1 - n)). \quad (3.18)$$

3.3.3 Implementace a testování modelu

K řešení rovnic (3.9) a (3.14) nám posloužil algoritmus TOMS 748 (viz [45]). Využitá implementace algoritmu TOMS 748 je součástí rozsáhlé knihovny funkcí boost C++ (v 1.0, viz [46]) a namísto derivací funkcí využívá k řešení nelineárních rovnic kubickou interpolaci. Problém popisující, nelineární rovnice byly řešeny buď jednou na začátku simulace k vytvoření interpolační tabulky nebo v každém časovém kroku pro získání přesného řešení.

Navržený postup byl testován reakčně transportním modelem na 2D oblasti. Geometrii oblasti tvořil obdélník s délkami stran 5 m ve směru osy x a 1 m ve směru osy y. Výpočetní síť obsahovala 1426 trojúhelníkových elementů a simulace byla rozdělena na 21 časových kroků. Další parametry modelu jsou uvedeny v tabulce 3.5.

Tabulka 3.5: Parametry modelu sorpce.

parametr	označení	hodnota [rozměr]
vodivost	K	0.125 [$m \cdot rok^{-1}$]
Dirichletova okrajová podmínka	tlaková výška	x-souřadnice [m]
počáteční podmínka	c_a	0.0 [$kg \cdot m^{-3}$]
mobilitní porozita	n	0.005 [$m^3 \cdot m^{-3}$] = [1]
okrajová podmínka transportu	koncentrace	0.05 * t [$kg \cdot m^{-3}$]
čas simulace		15.0 [rok]
ukládací krok	Δt	0.5 [rok]
rozpusťnost	c_k	1.0 [$kg \cdot m^{-3}$]
hustota horniny	ρ_H	1.0 [$kg \cdot m^{-3}$]
Typ sorpce		
lineární		
konstanta lineární izotermy	k	0.6 [$m^3 \cdot kg^{-1}$]
Langmuirova		
maximální kapacita pokrytí	c_s^{max}	0.6 [$kg \cdot kg^{-1}$] = [1]
konstanta Langmuirovy izotermy	k_L	0.6 [$m^3 \cdot kg^{-1}$]
Freundlich		
převrácená hodnota intenzity sorpce	α	0.6 [1]
konstanta Freundlichovy izotermy	k_F	0.4 [$(kg \cdot kg^{-1})^{-\alpha}$] = [1]

Byly modelovány 3 scénáře transportu pórzním médiem s konstantními nebo proměnnými parametry. Modely zahrnovaly simulaci sorpce popsané lineární, Langmuirovou nebo Freundlichovou izotermou. Ve všech třech případech byla sorpce modelována nejprve za pomoci Newton-Raphsonovy metody. Dále proběhly simulace s využitím metody TOMS 748 a nakonec byl aplikován postup založený na interpolaci. Délky běhu simulací jsou zachyceny v tabulce 3.6.

Simulace byly provedeny na počítači s následujícími parametry: CPU Intel(R) Core(TM) i7-3770K (3.50GHz) **8M L3 cache**, 16GiB DDR3-1333MHz, HDD 120GiB SSD, HDD 1TB SATA 7200rpm, Ubuntu 13.04 (Ringtail), Unity, Flow123D v. 1.7.0 (viz [36]).

Provedené simulace byly umožněny díky použitím stejných proměnných (míst v paměti) pro uložení koncentrací sorbovaných a sražených specií.

Tabulka 3.6: Časy simulací transportu ovlivněného sorpcí.

typ/algoritmus	Newton	toms748_solve	interpolace
lineární	6, 5	8, 48	0, 87
Freundlich	8, 98	41, 1	0, 87
Langmuir	7, 89	13, 2	0, 98

Pro všechny případy simulací s konstantními parametry horniny a s použitím interpolace bylo zaznamenáno znatelné zrychlení, které je patrné z porovnání hodnot v prvním a ve třetím sloupci tabulky 3.6.

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

3.4 Simulace paralelních chemických reakcí

Různé druhy chemických reakcí je zvykem, v závislosti na rychlosti průběhu reakce, popisovat různými druhy matematických rovnic. Pomalejší, takzvaně kinetické reakce bývají popisovány obyčejnými diferenciálními rovnicemi zatímco rychlejší, takřka okamžité rovnovážné reakce se obvykle popisují rovnicemi algebraickými. Zařazení reakce do jedné ze skupin se může případ od případu lišit v závislosti na časové škále modelu.

Pokud probíhá v simulovaném systému více reakcí najednou, potom je vysoce pravděpodobné, že matematický popis dějů v systému povede na soustavu složenou z obyčejných diferenciálních spolu s algebraickými rovnicemi (DAE - Differential Algebraic Equation, viz [23]).

Počáteční podmínky DAE soustavy nemohou být všechny voleny libovolně, ale musí splňovat algebraickou část soustavy, t.j. být takzvaně konzistentní. K řešení DAE soustav lze využít existující programové nástroje, které se vzájemně mírně liší v požadavcích na tvar ve kterém musí být soustava programu předána. Způsoby zápisu se mohou vzájemně lišit takzvaným indexem DAE soustavy, který udává obtížnost převodu DAE na ODE soustavu. V kapitole 3.4.2 zmíněné řešiče vyžadují zápis DAE soustavy ve tvaru s indexem 1. Převod do tohoto tvaru není níže popsán, protože v případě dále uvažované, testovací úlohy byl uvedený požadavek na index soustavy splněn. Indikátorem DAE indexu soustavy rovného 1 je nenulovost Jacobianu soustavy která ukazuje na regulárnost linearizovaného popisu problému.

Tato kapitola popisuje použití několika druhů existujících řešičů soustav rovnic různých druhů (DAE, ODE, PDE). Konkrétní příklady využití řešičů jsou implementovány převážně v programovacím jazyku Octave (viz přílohy A, B, C, D a E) nebo s využitím z větší části symbolického řešiče Sage. Připravené implementace realizují simulaci reakce rozpouštění kalcitu ve vodě za přítomnosti CO_2 . V Octave byly k řešení problému využity balíky *fsolve*, *daspk* a *octave-sundials* (IDA, CVODE). Dosažené výsledky byly porovnány s výsledky z prověřeného a široce používaného programu The Geochemist's Workbench (viz <http://www.gwb.com/>).

K ověřování správnosti analytických výpočtů posloužily programy Maple (pod Windows) a Sage (pod LINUXem). Využité programy a programové balíky (Octave, *fsolve*, *daspk*, *octave-sundials*, Sage) byly zprovozněny pod operačním systémem LINUX (Ubuntu 12.04, Ubuntu 13.04).

3.4.1 Numerické řešiče

Pro simulaci rozpouštění kalcitu (viz kapitola 3.4.2) popsaného DAE soustavou bylo klíčové využití následujících programů/příkazů:

- Příkaz *fsolve(...)* (Octave) je určený pro řešení soustav nelineárních algebraických rovnic a posloužil k nalezení konzistentních počátečních podmínek. Příkaz *fsolve(...)* je použitý v příloze A ve skriptu *kalcit_diss5_Del*.

- Příkaz `daspk(...)` je standardní součástí Octave připravenou pro řešení DAE soustav s indexem 1. Kód s využitím DASPKu je uveden v příloze A ve skriptu `kalcit_diss5_Del` a grafické srovnání s výsledky z programu The Geochimist's Workbench ukazuje obrázek 3.17(a).
- Balík `octave-sundials` umožnil vlastní výpočet konzistentních počátečních podmínek příkazem `IDAINit(...)` a k výpočtu řešení bylo pořadě využito metody konečných diferencí (viz přílohu B, skript `kalcit_diss_LIBIDA.m`, a graf 3.17(b)) a Jacobiho matice (viz přílohu C, skript `Jacob_LIBIDA.m` a graf 3.17(c)). Volba způsobu výpočtu je provedena ve funkci `IDASetOptions(...)` a nabízí i další než jen dvě vyzkoušené možnosti výběru výpočetních metod.

Při popisu rozpouštění kalcitu soustavou ODE (viz kapitola 3.4.3) posloužily k řešení modelů programy:

- Balík CVODE je součást `octave-sundials` určená k řešení soustav obyčejných diferenciálních rovnic (viz přílohu D).
- Z větší části symbolický řešič Sage poskytuje také nástroj k řešení soustav ODE metodou Runge-Kutta (funkce `desolve_system_rk4(...)`, viz kapitolu 3.4.3).

3.4.2 DAE model rozpouštění kalcitu

Problém simulace rozpouštění kalcitu popsaného soustavou diferenciálních a algebraických rovnic byl řešen v rámci zahraniční pracovní stáže v belgickém Gentu a výsledky byly prezentovány na konferenci HYDROMODE 2013, viz příloha F.

Chemické rovnice

Pro testování řešičů byla zvolena reakce rozpouštění kalcitu ve vodě s obsahem CO_2 bez kontaktu s atmosférou. Zvolená reakce má následující mechanismus.

- $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, konstanta K
- $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$, konstanty l, L
- $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, konstanta M

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

Pro zjednodušení matematického popisu byla provedena změna značení uvedená v tabulce 3.7.

Malá písmena x, y, z ve výrazech v tabulce značí takzvané rozsahy chemických reakcí (viz ζ v kapitole 2.2.3, v části „Snížení počtu nelineárních rovnic popisujících chemické reakce“), které jsou zároveň neznámými v níže vytvořené DAE soustavě.

Tabulka 3.7: Změna značení

	$A, [CO_2(aq)]$	$B, [H^+]$	$C, [HCO_3^-]$	$D, [Ca^{2+}]$	$E, [OH^-]$
$t = 0$	$a = A(0)$	$b = B(0)$	$c = C(0)$	$d = D(0)$	$e = E(0)$
$t > 0$	$a - x + w$	$b + x - y + z$	$c + x + y$	$d + y$	$e + z$
eq	$K = \frac{B_e C_e}{A_e}$		$L = \frac{D_e C_e}{B_e}$		$M = B_e E_e$

Ve skriptech uvedených v přílohách jsou rozsahy reakcí značeny $ext(i)$ nebo $x(i)$, kde $i \in \{1, 2, 3\}$. Velká písmena A, B, C, D, E s dolním indexem e představují hodnoty koncentrací příslušných specií v chemické rovnováze.

Chemické rovnice substitucí přešly do tvaru

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

Z výše uvedené transformace značení doplněné o matematický popis reakcí je zjevná volba rozdělení reakcí na 2 rovnováhy (1. a 3. rovnice) a na 1 kinetiku (2. rovnice).

Soustava rovnic pro řešič

Matematická formulace problému ve formě DAE-soustavy vypadá následovně.

$$F(x, y, z) = \begin{pmatrix} K = \frac{B_e C_e}{A_e} = \frac{[H^+]_e [HCO_3^-]_e}{[CO_2(aq)]_e} = \frac{(b+x-y+z) \cdot (c+x+y)}{a-x+w} \\ \frac{dy}{dt} = l \cdot \left(1 - \frac{(c+x+y) \cdot (d+y)}{(b+x-y+z) \cdot L}\right) \\ M = B_e E_e = [H^+]_e [OH^-]_e = (b+x-y+z) \cdot (e+z) \end{pmatrix}$$

Parametry vystupující v uvedené soustavě mají hodnoty $K = 4.3053 \cdot 10^{-7}$, $L = 51.642$, $l = 5 \cdot 10^{-11}$, $M = 1 \cdot 10^{-14}$.

Počáteční podmínky soustavy splňovaly rovnice rovnováhy s rovnovážnými konstantami K, M a byly zvoleny následovně

$$pH(0) = 5.809, \quad A(0) = 1.116 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \quad B(0) = 1 \cdot 10^{-pH} \text{ mol/kg}, \\ C(0) = 3.137 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kg}, \quad D(0) = 4.987 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \quad E(0) = M/B(0) \text{ mol/kg}.$$

Jednotky použitých počátečních podmínek jsou vyjádřeny v takzvaných molalitách. Molalita udává látkové množství specie vztažené na 1 kg rozpouštědla.

K řešení soustavy posloužily solvery DASPK a IDA, která z DASPKu vychází. Při použití balíku IDA je možné volit pro řešení uvažované DEA-soustavy z několika metod. Nejprve byl otestován postup založený na metodě BDF s proměnnou délkou časového kroku a konstantním koeficientem u hodnoty derivace v aktuálním řešení kroku. Viz <http://sundials.wikidot.com/bdf-method>. Následně bylo využito metody řešení za pomoci Jacobiho matice soustavy.

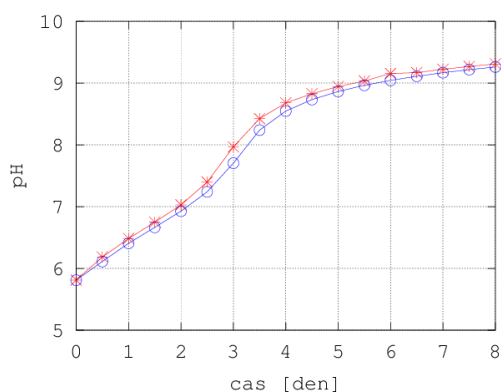
Jacobiho matice

Pro potřeby použití Jacobiho matice k výpočtu soustavy z podkapitoly 3.4.2 balíkem IDA musí mít Jacobiho matice namísto obvyklého $J = dF/dx(i)$ následující tvar $J = (dF/dx(i) + c_j \cdot dF/dx(i)'), x(i) \in \{x, y, z\}$, kde c_j je koeficient, který si octave-sundials sám počítá. Výpočet Jacobiho matice a jí příslušejícího Jacobiánu (determinant) byl proveden na papíře a ověřen v programu Sage (odvozená Jacobiho matice viz kód v příloze C), který slouží k provádění symbolických výpočtů, podobně jako například komerční Maple.

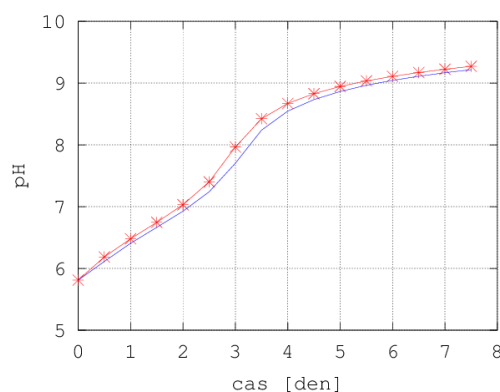
Srovnání výsledků modelu s výsledky s programu The Geochemist's Workbench

Referenční data pro zvolenou modelovou úlohu byla vypočtena v programu The Geochemist's Workbench (GWB). Ze všech vypočtených dat byl porovnáván pouze vývoj pH v časovém úseku 8 dnů. Parametry modelů v GWB a v Octave byly totožné.

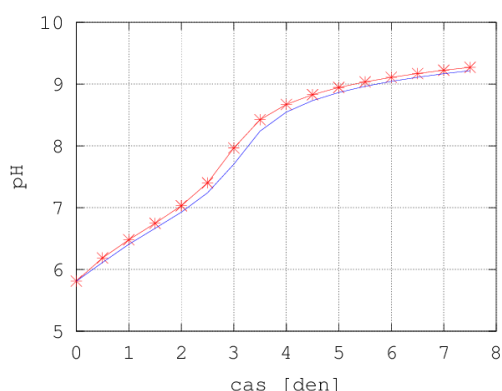
Obrázek 3.17(a) ukazuje srovnání referenčních dat s výsledky z DASPKu.



(a) Balík DASPK, modrá-GWB, červená-Octave.



(b) Balík octave-sundials (IDA), modrá-GWB, červená-Octave.

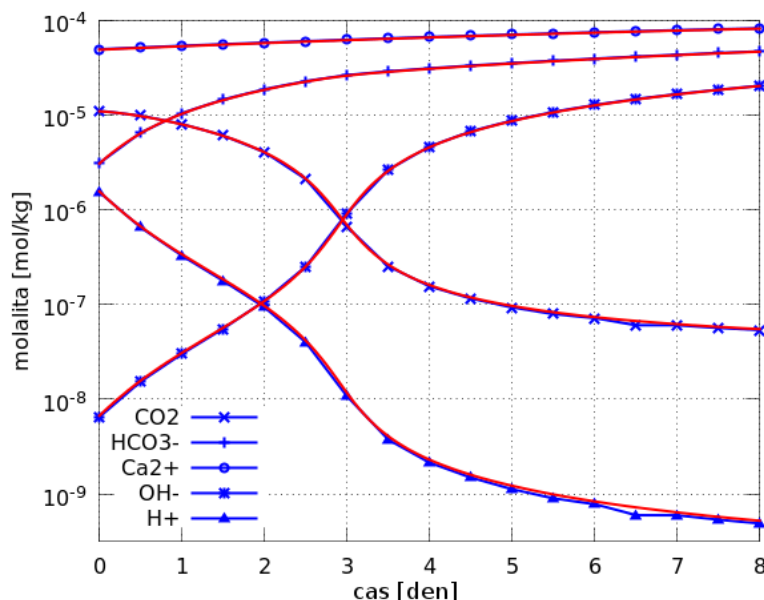


(c) Balík octave-sundials (IDA), Jacobiho matice, modrá-GWB, červená-Octave.

Obrázek 3.17: Porovnání výsledků simulací rozpouštění kalcitu.

Obrázek 3.17(b) porovnává referenční data s výsledky dosaženými za použití octave-sundials, ale bez definované Jacobiho matice. Další z obrázků (obr. 3.17(c))

zachycuje srovnání s výsledky vypočtenými octave-sundials (IDA) za pomoci dodefinovaného Jacobiho matice a konečně poslední obrázek (3.18) nabízí porovnání vývoje molalit (látkové množství kontaminantu/hmotnost rozpouštědla) všech specií účastnících se uvažované reakce.



Obrázek 3.18: Srovnání výsledků z Octave (modrá) a z programu The Geochemist's Workbench (červená).

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

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

3.4.3 ODE model rozpouštění kalcitu

Po úspěšném otestování simulace rozpouštění kalcitu s využitím DAE-solverů jsme si vytyčili za cíl propojit inovativním způsobem, bez využití štěpení operátoru, model chemických reakcí s modelem transportu specií podzemní vodou. Jinými slovy, snažili jsme se nalézt takový matematický popis problému, který by zachytil soustavou n rovnic změny koncentrací n specií, vyvolané transportem a kinetickými, stejně jako rovnovážnými reakcemi.

Upustili jsme od úmyslu použít DAE formulaci soustavy, která využívá jako proměnné rozsahy reakcí namísto koncentrací uvažovaných specií jak je tomu u modelů transportu. Místo využití DAE solverů jsme si položili otázku: Jak popsat

skupinu provázaných kinetických i rovnovážných chemických reakcí obyčejnými diferenciálními rovnicemi? Odpověď na položenou otázku naleznete v této kapitole.

Uvažované chemické reakce zůstaly stejné jako v kapitole 3.4.2.

Matematický popis

Při hledání vhodného matematického popisu jsme vycházeli ze soustavy rovnic (3.19). Kromě dříve zavedených značek pro koncentrace, konstanty, atp., vystupují v níže uvedených rovnicích také členy R_K a R_M . Tyto členy vyjadřují příspěvky rovnovážných reakcí k časové změně koncentrací reagujících a reakcemi vznikajících specií. Protože jsou R_K a R_M neznámými funkcemi koncentrací tak je třeba je vypočítat (resp. vyjádřit). Dále budou R_K i R_M v textu označovány jako „korekce“.

$$\begin{aligned} K &= \frac{BC}{A} \\ M &= BE \\ |kin(B, C, D) &= l \cdot (1 - \frac{CD}{B} \cdot \frac{1}{L})| \\ \frac{\partial A}{\partial t} &= (-1) \cdot R_K \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= (-1) \cdot kin(B, C, D) + R_K + R_M \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= kin(B, C, D) + R_K \\ \frac{\partial D}{\partial t} &= (-1) \cdot kin(B, C, D) \\ \frac{\partial E}{\partial t} &= R_M \end{aligned} \tag{3.19}$$

Výpočet korekcí jsme zahájili derivací rovnic rovnováhy, čímž jsme získali soustavu dvou obyčejných diferenciálních rovnic.

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial K}{\partial t} = \frac{\partial B}{\partial t} \cdot CA + \frac{\partial C}{\partial t} \cdot BA - \frac{\partial A}{\partial t} \cdot BC \\ 0 &= \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial B}{\partial t} \cdot E + B \cdot \frac{\partial E}{\partial t} \end{aligned}$$

Derivace algebraických rovnic zajišťují v modelu fixaci velikostí rovnovážných konstant K a M na hodnotách poměrů součinů koncentrací specií stanovených počátečními podmínkami úlohy. Z tohoto důvodu musí počáteční podmínky splňovat rovnice rovnováhy se stanovenými konstantami K a M . Požadavek na velikost počátečních podmínek nemá, narozdíl od konzistentních počátečních podmínek DAE-soustav, souvislost s matematickou řešitelností ODE-soustavy, ale je nutný pro správné zahrnutí rovnovážných reakcí do modelu. Fixace velikostí konstant v čase plyne z částí výše uvedených rovnic $\frac{\partial K}{\partial t} = 0$ a $\frac{\partial M}{\partial t} = 0$.

Do soustavy získané derivací jsme dosadili výše uvedené ODE z (3.19) a vypočítali jsme korekce (R_M, R_K) koncentrací vlivem rovnovážných reakcí. K demonstraci způsobu výpočtu je níže využito příkazů z programu Sage.

```
sage: var('A B C D E R_M R_K')
(A, B, C, D, E, R_M, R_K)
sage: kin = function('kin', B,C,D)
sage: who
A      B      C      D      E      R_K      R_M      kin
sage: pA = (-1)* R_K
sage: pB = (-1)* kin + R_K + R_M
```

```

sage: pC = kin + R_K
sage: pD = (-1)* kin
sage: pE = R_M
sage: eq1 = (pB * E + pE * B == 0)
sage: eq2 = (pB * C * A + pC * B * A - pA * B * C == 0)
sage: [R_I] = solve([eq1, eq2], R_M, R_K); R_I

```

Výsledek dostal po úpravě tvar

$$R_M = \frac{(2A+C) \cdot E \cdot \text{kin}(B, C, D)}{(A+C)B + AC + (A+C)E},$$

$$R_K = -\frac{A \cdot (B-C+E) \cdot \text{kin}(B, C, D)}{(A+C)B + AC + (A+C)E}.$$

Následovalo dosazení symbolicky vypočtených rozsahů R_M a R_K do diferenciálních rovnic v soustavě (3.19) a numerické vyřešení získané soustavy ODE rovnic

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

na časovém intervalu $\langle 0, 8 \rangle$ dnů. Parametry vystupující v řešené soustavě měly hodnoty $K = 4.3053 \cdot 10^{-7}$, $L = 51.642$, $l = 5 \cdot 10^{-11}$, $M = 1 \cdot 10^{-14}$.

Počáteční podmínky soustavy splňovaly rovnice rovnováhy s rovnovážnými konstantami K , M a byly zvoleny následovně

$$\begin{aligned} pH(0) &= 5.809, \quad A(0) = 1.116 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \quad B(0) = 1 \cdot 10^{-pH} \text{ mol/kg}, \\ C(0) &= 3.137 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kg}, \quad D(0) = 4.987 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \quad E(0) = M/B(0) \text{ mol/kg}. \end{aligned}$$

Numerické řešení bylo nejprve provedeno v Sage s využitím standardní Runge-Kuttovy metody (krátký kód následuje).

```

var('a b c d ef l L t')
l = 5e-11
L = 51.642

#Substituce kvuli prehlednosti
kin = l*(1 - (c*d)/(b*L))
jmenovatel = (a + c)*(b + ef) + a*c
Rk = (-1)*a*kin*(ef + b - c)/jmenovatel
Rm = ef*(2*a + c)*kin/jmenovatel

#Prave strany soustavy ode
de1_rhs = (-1)*Rk
de2_rhs = (-1)*kin + Rk + Rm
de3_rhs = kin + Rk

```

```

de4_rhs = (-1)*kin
de5_rhs = Rm

sol = desolve_system_rk4([de1_rhs, de2_rhs, de3_rhs, de4_rhs, de5_rhs],
[a, b, c, d, ef],
ics = [0, 1.116e-5, 1.5524e-6, 3.137e-6, 4.987e-5, 6.4417e-9], ivar=t,
end_points=[0, 691200], step=43200)
pH = [ (-1)*log(k,10) for i,j,k,l,m,n in sol]
list_plot(pH)

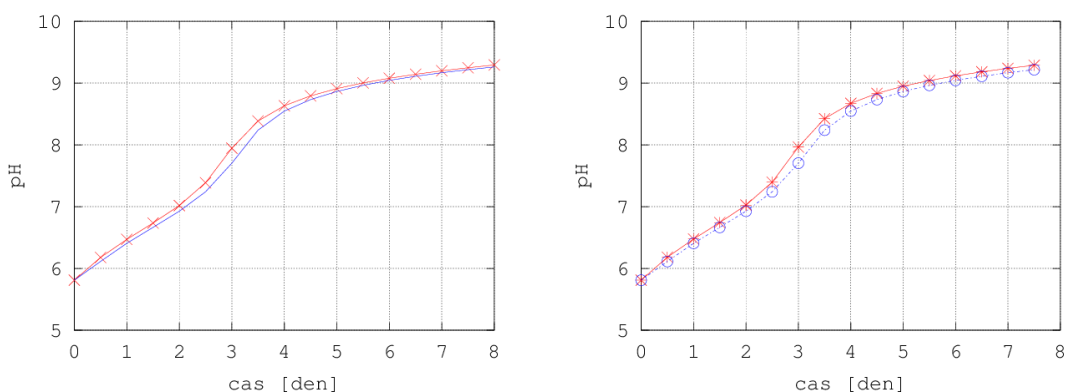
ref_data = [5.80897641, 6.11298979e+00, 6.40725339e+00, 6.66487537e+00,
6.92618916e+00, 7.24009247e+00, 7.70383378e+00, 8.23791531e+00,
8.54665204e+00, 8.73295752e+00, 8.86351600e+00, 8.96325676e+00,
9.04355241e+00, 9.11046426e+00, 9.16758813e+00, 9.21722745e+00,
9.26094507e+00]

pH_plot = list_plot(pH, color='blue')
ref_plot = list_plot(ref_data, color='red')

```

Pro kontrolu a pozdější zamýšlené rozšíření následovala simulace téhož jevu s pomocí nástroje CVODE z balíku octave-sundials (kód najdete v příloze D). K numerické aproximaci hodnot derivací podle času byla ve CVODE zvolena implicitní víceukrová metoda BDF (Backward Differentiation Formulas). Pro řešení vzniklé soustavy nelineárních algebraických rovnic byla použita Newtonova metoda.

Výstupy obou modelů byly srovnány s referenčními daty z programu The Geochemist's Workbench a jak je ukázáno na níže vložených grafech 3.19(a) a 3.19(b) vykazují vypočtené výsledky dobrou shodu s referenčními daty.



(a) Srovnání výsledků simulace s ref. daty, červená-Sage (RK4), modrá-GWB
(b) Srovnání výsledků simulace s ref. daty, červená-CVODE, modrá-GWB

Obrázek 3.19: Porovnání výsledků simulací s použitím ODE formulace modelu.

Hlavní výhodou diferenciálního popisu provázaných chemických reakcí je potlačení potřeby využití metody štěpení operátoru při simulaci souběžně probíhajících kinetických a rovnovážných chemických reakcích. Dalším kladem diferenciální formu-

lace je možnost volby z široké škály metod používaných pro řešení soustav obyčejných diferenciálních rovnic.

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

3.5 PDE Model reakčního transportu

Postup formulace modelu reakčního transportu s využitím obyčejných diferenciálních rovnic byl prezentován na konferenci MODELLING 2014, viz příloha F. Článek je připravován.

Na rozdíl od diferenciálně algebraického popisu problému rozpouštění kalcitu lze čistě diferenciální popis představený v 3.4.3 snadno zahrnout do parciálních diferenciálních rovnic transportu kontaminace podzemní vodou. Toto propojení bylo realizováno v několika modelech kombinace advekce s reakcemi na čtvercové oblasti, kterou ukazuje například obr. 3.20.

Matematický popis

Vlivem rozšíření modelu rozpouštění kalcitu o transport se soustava, kterou musíme řešit změnila do tvaru (3.20). V soustavě nově přibýly členy $L(X)$, $X \in \{A, B, C, D, E\}$. Značka $L(X)$ je obvykle používána pro advekčně difúzní/disperzní operátor, ale v našem reakčně transportním modelu reprezentuje pouze advekci.

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{BC}{A} \\
 M &= \frac{BE}{A} \\
 |kin(B, C, D) &= l \cdot (1 - \frac{CD}{B} \cdot \frac{1}{L})| \\
 \frac{\partial A}{\partial t} &= L(A) - R_K \\
 \frac{\partial B}{\partial t} &= L(B) - kin(B, C, D) + R_K + R_M \\
 \frac{\partial C}{\partial t} &= L(C) + kin(B, C, D) + R_K \\
 \frac{\partial D}{\partial t} &= L(D) - kin(B, C, D) \\
 \frac{\partial E}{\partial t} &= L(E) + R_M
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Postup řešení úlohy byl podobný jako ve scénáři bez zahrnutí transportu a skládal se z následujících kroků.

1. Derivace rovnic rovnováhy.
2. Dosazení PDE ze soustavy (3.20) do zderivovaných rovnic rovnováh.
3. Symbolické vyjádření korekcí R_K a R_M .
4. Dosazení R_K a R_M do pravých stran PDE v soustavě (3.20).
5. Navíc byla provedena diskretizace PDE v prostoru. Výsledkem byla soustava ODE.
6. Následovalo vyřešení soustavy ODE za pomoci CVODE.

Symbolicky vyjádřené rozsahy rovnovážných reakcí mají tvar

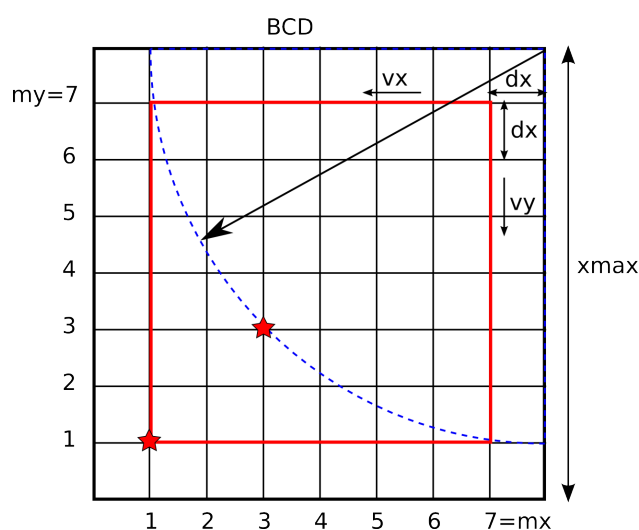
$$R_M = \frac{((2A+C) \cdot \text{kin}(B,C,D) - C \cdot L(A) - (A+C) \cdot L(B) + A \cdot L(C))E - ((A+C)B + AC) \cdot L(E)}{(A+C)B + AC + (A+C)E},$$

$$R_K = -\frac{AC \cdot L(B) - AC \cdot L(E) - (C \cdot L(A) - A \cdot L(C))B + (A \cdot \text{kin}(B,C,D) - C \cdot L(A) + A \cdot L(C))E + (AB - AC) \cdot \text{kin}(B,C,D)}{(A+C)B + AC + (A+C)E}.$$

Implementaci výše uvedeného postupu najdete v příloze E.

Prověření funkčnosti modelu

Navržená, matematická formulace problému reakčního transportu byla testována na modelu oblasti o velikosti 8×8 m. Uvažovaná oblast byla v prostoru diskretizována sítí o 81 uzlech (viz obr. 3.20). Na hranicích oblasti byly předepsány okrajové podmínky a vývoj koncentrací byl vyhodnocován v červeně ohrazené podoblasti.



Obrázek 3.20: Síť pro řešení modelu reakčního transportu.

Pro porovnání výsledků byly připraveny a otestovány modely reakčního transportu látek:

- Rovnoběžně s osou x, zprava doleva.
- rovnoběžně s osou y, zhora dolů.
- diagonálně napříč oblastí.

Do zmíněných modelů byly zahrnuty stejné chemické reakce (rozpuštění kalcitu) jako v kapitole 3.4.2. Původní matematický popis těchto reakcí měl následující tvar a parametry

$$K = \frac{BC}{A},$$

$$M = \frac{BE}{L},$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = (-1) \cdot l \cdot \left(1 - \frac{CD}{B} \cdot \frac{1}{L}\right),$$

$$K = 4,3053 \cdot 10^{-7}, \quad L = 51.642, \quad l = 5 \cdot 10^{-11}, \quad M = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Počáteční a okrajové podmínky (X_{bcd} , $X \in \{A, \dots, E\}$) transportu splňovaly rovnice rovnováh (podmínka konzistentnosti). Zvolené počáteční podmínky představovaly koncentrace specií v oblasti na začátku simulovaného časového intervalu, tj. v čase $t = 0$.

$$\begin{aligned} CO_2 : A(0) &= 1,116 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \\ H^+(pH(0) = 5,809) : B(0) &= 1 \cdot 10^{-pH} \text{ mol/kg}, \\ HCO_3^- : C(0) &= 3,137 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kg}, \\ Ca^{2+} : D(0) &= 4,987 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \\ OH^- : E(0) &= M/B(0) \text{ mol/kg} \end{aligned}$$

Nastavené okrajové podmínky reprezentovaly přítok vody (ve zvoleném směru) ze silně kyselé zemědělské půdy (cca. $pH = 4$) a byly nastaveny na hodnoty:

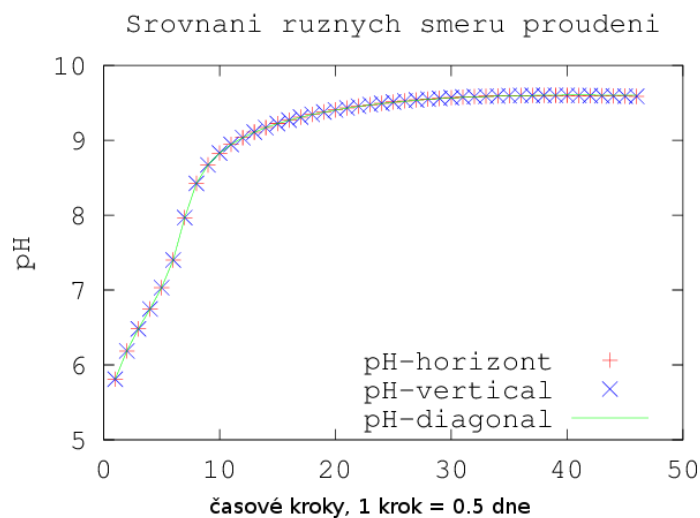
$$\begin{aligned} CO_2 : A_{bcd} &= 2,3035 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \\ H^+(pH = 4) : B_{bcd} &= 9,6965 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \\ HCO_3^- : C_{bcd} &= 1,0228 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kg}, \\ Ca^{2+} : D_{bcd} &= 5,0000 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}, \\ OH^- : E_{bcd} &= 1,0313 \cdot 10^{-10} \text{ mol/kg}. \end{aligned}$$

V případě simulace reakčního transportu v horizontálním a ve vertikálním směru byly porovnávány časové vývoje pH v bodě $[1, 1]$ ukázaném na obrázku 3.20. Výsledky simulace transportu v diagonálním směru byly vyhodnocovány v bodě $[3, 3]$. Z důvodu zajištění vzájemné porovnatelnosti výsledků simulací diagonálního a vodorovného transportu byla v modelech modifikována místa zadání okrajových podmínek transportu (viz níže).

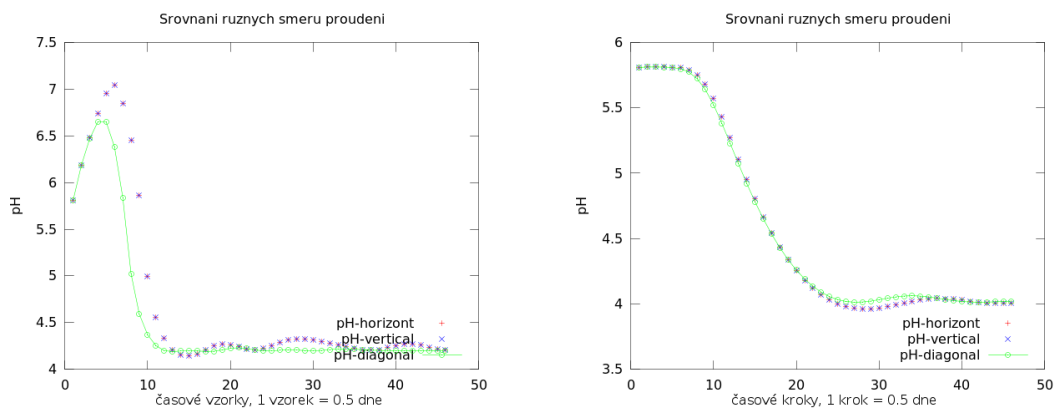
Nastavením malých rychlostí proudění ve vodorovném ($v_x = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_y = 0.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), svislém ($v_x = 0.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_y = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) i diagonálním směru ($v_x = (1 \cdot 10^{-6})/\sqrt{2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_y = (1 \cdot 10^{-6})/\sqrt{2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) jsme dosáhli shody výsledků s hodnotami vypočtenými modelem bez transportu. Pro uvedené rychlosti se vliv transportu neprojevil (viz obr. 3.21). To potvrdilo nezávislost implementace simulace chemických reakcí na nově doplněné implementaci simulace transportu.

Pro větší rychlosti proudění ($v_x = (2 \cdot 10^{-5}) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_y = 0.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ resp. $v_x = (2 \cdot 10^{-5})/\sqrt{2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_y = (2 \cdot 10^{-5})/\sqrt{2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) začalo hrát významnou roli místo zadání okrajových podmínek transportu. Při předepsání okrajových podmínek na celé hranici oblasti se začaly výsledky modelů s diagonálním směrem proudění významně lišit od výsledků simulace transportu v horizontálním směru (viz obr. 3.22(a)). Výraznou podobnost (viz obr. 3.22(b)) vykazovaly hodnoty koncentrací v bodech $[1, 1]$ a $[2, 2]$ namísto očekávané dvojice $[1, 1]$ a $[3, 3]$. Důvodem neočekávaného chování modelu bylo nekorektní nastavení okrajových podmínek pro model transportu ve směru diagonály čtvercové oblasti.

Okrajové podmínky transportu byly ve všech simulovaných případech Dirichletova typu. U scénářů s horizontálním a vertikálním směrem proudění byly okrajové podmínky transportu stanoveny pevně na celé hranici oblasti a v průběhu výpočtu se neměnily. V případě proudění v diagonálním směru musela být v každém časovém kroku simulace zajištěna úprava okrajových podmínek přenosem hodnot koncentrací z bodů v blízkosti okraje oblasti (viz obr. 3.23).



Obrázek 3.21: Shoda výsledků simulace transportů v různých směrech. Nízká rychlost.

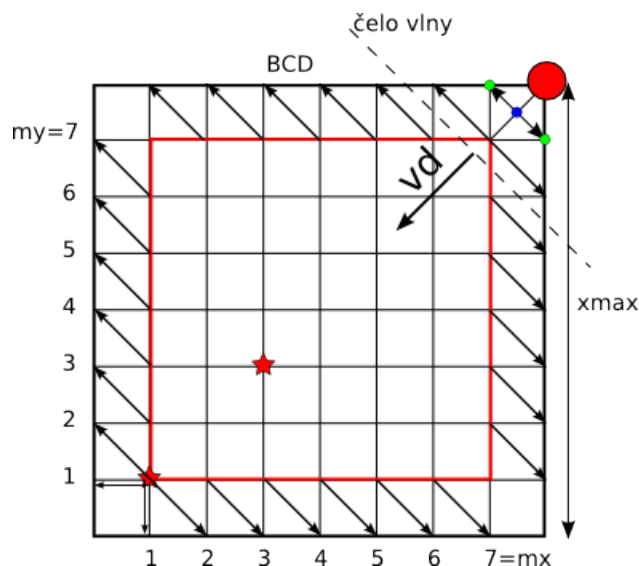


(a) Výrazná neshoda výsledků simulace reakčních transportů v různých směrech. Vyšší rychlost. (b) Nečekaná shoda výsledků simulace transportů v různých směrech. Vyšší rychlost.

Obrázek 3.22: Porovnání výsledků simulací reakčního transportu.

Okrajové podmínky byly pro případ transportu ve směru diagonály upraveny způsobem zachyceným v následujících několika bodech.

1. Na vstupu (červený kroužek) byly okrajové podmínky konstantní a měly stejné hodnoty jako v modelech transportu ve vodorovném směru.
2. V těžišti pravého horního elementu modelu byla v každém kroku počítána hodnota koncentrace s využitím lineární interpolace.
3. Hodnota získaná interpolací byla přenášena do bodů označených na obrázku zelenými kroužky.



Obrázek 3.23: Nastavení okrajových podmínek s využitím aktuálních hodnot koncentrací.

4. Ve zbytku využívaných hraničních uzlů modelu byly v každém časovém kroku nastavovány koncentrace přenosem hodnot z vnitřních uzlů ležících proti směru vyobrazených šipek.

Přenastavování okrajových podmínek vedlo ke zlepšení shody výsledků jak ukazuje obrázek 3.24(a). Dalšího zlepšení bylo dosaženo postupným dvoj- a čtyř-násobným zjemněním výpočetní sítě. Vliv vyzkoušeného zjemnění sítě ukazují obrázky 3.24(b) a 3.24(c).

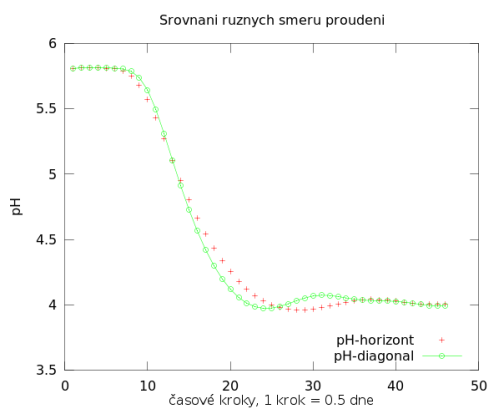
Další projevy vlivu zjemnění sítě na výsledky simulací

K dalšímu vyhodnocování vlivu délky kroku prostorové diskretizace bylo nadále pracováno s modelem horizontálního proudění a transportu proti směru osy x a byl sledován časový vývoj koncentrací v bodech zvýrazněných na obrázku 3.25 (tj. bod u vstupu do oblasti a bod blízko výstupu z oblasti).

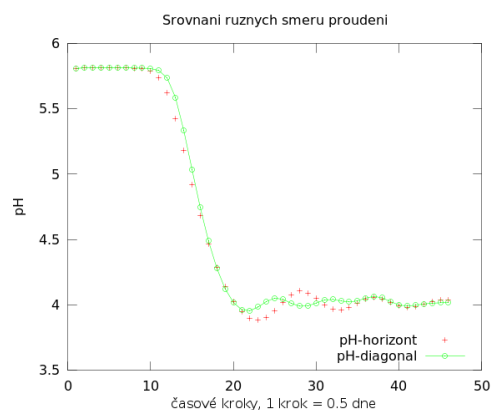
Ve sledovaných bodech jsme zaznamenali různý vývoj pH podle toho v jakém směru docházelo ke zjemňování sítě. Zjemňování sítě ve směru osy y nemělo na výsledky žádný vliv (viz obr. 3.26).

V případě zjemňování sítě ve směru proudění (směr osy x) se simulovaná pH ustalovala na stejné hodnotě, ale předpovědi průběhu pH v čase se od sebe znatelně lišily (viz obr. 3.27). Spolu se zjemňováním sítě rostla strmost přechodu od hodnoty vývoje pH neovlivněné transportem (vtok-0 a vytok-0) k hodnotě určené okrajovou podmínkou transportu (cca $\text{pH} = 4$). Zaznamenaný vliv zjemňování sítě je způsoben klesáním numerické difuze a byl v souladu s očekáváními.

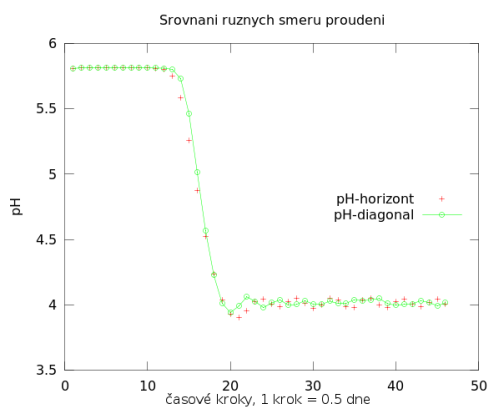
Po vyhodnocení vlivu zjemňování sítě na časový vývoj pH měnícího se v průběhu simulace rozpouštění kalcitu byl zkoumán vliv zjemnění sítě na prostorové rozložení pH ve zkoumané oblasti. Projev zjemnění sítě ve směru osy x na rozložení pH v prostoru podél přímky $y = 4$ v polovině simulovaného intervalu ($(0,8)$ dnů)



(a) Síť 7x7 uzlů.

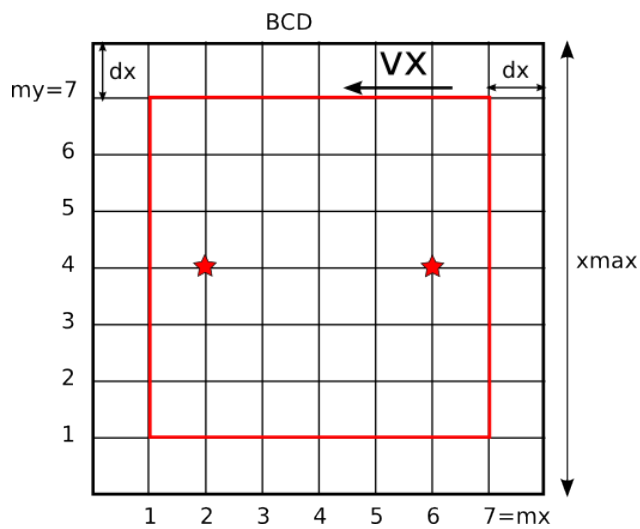


(b) Síť 15x15 uzlů.



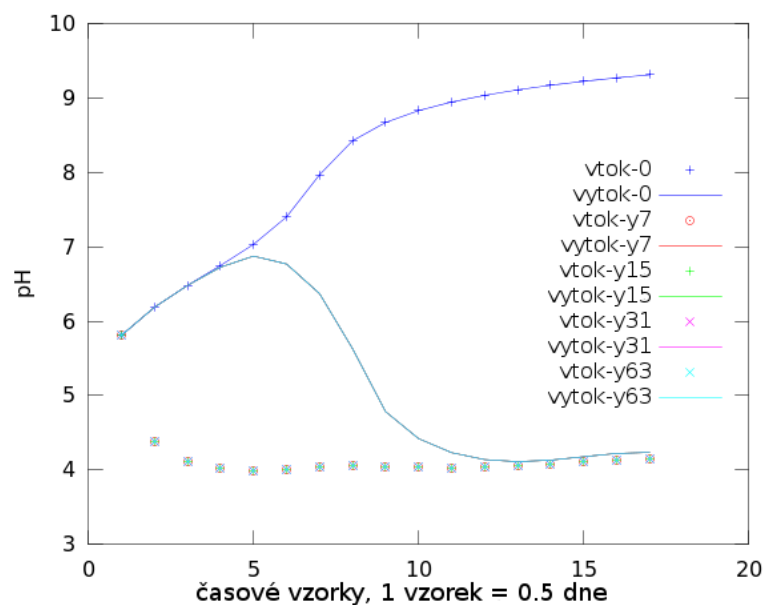
(c) Síť 31x31 uzlů.

Obrázek 3.24: Vliv zjemnění sítě na porovnatelnost výsledků simulací.

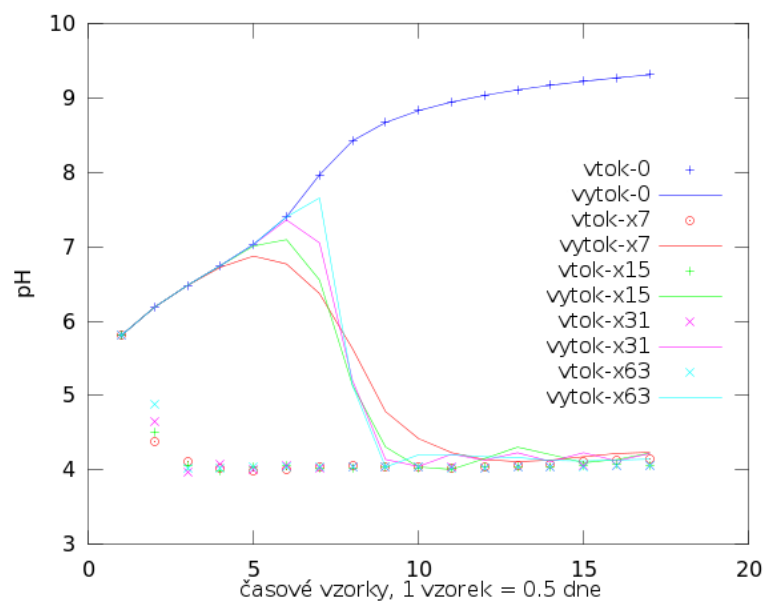


Obrázek 3.25: Změna sledovaných bodů pro model transportu v horizontálním směru.

ukazuje obrázek 3.28. Podobně jako u časového vývoje pozorujeme s postupným zjemňováním sítě pokles numerické difuze projevující se nárůstem strmosti přechodu

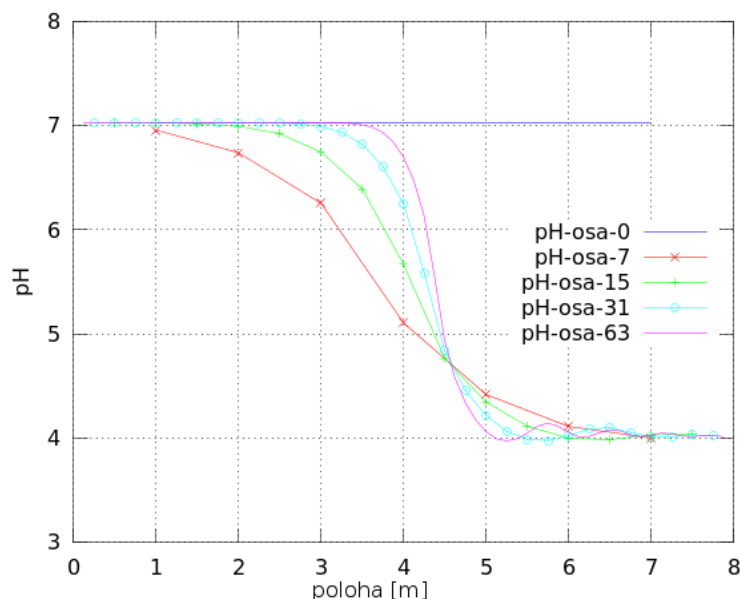


Obrázek 3.26: Vliv zjemnění sítě ve směru osy y.



Obrázek 3.27: Vliv zjemnění sítě ve směru osy x.

mezi dvěma krajními hodnotami pH. V ideálním, přesném případě (nekonečně malý prostorový krok) bychme pozorovali skokový přechod odpovídající polohou čelu kontaminace ve stanoveném čase.



Obrázek 3.28: Vliv zjemnění sítě ve směru proudění na rozložení pH podél osy x.

Časová náročnost výpočtů

Pro posouzení časové náročnosti výpočtů ODE-modelů reakčního transportu byla síť v obou směrech zjemňována a byl posuzován vliv rostoucího počtu uzlů na délky výpočetních časů. Délky trvání výpočtů byly měřeny pro následující případy:

1. Diskretizace sítí s 7×7 vnitřními uzly a s nulovými rychlostmi proudění ($v_x = v_y = 0.0 [m \cdot den^{-1}]$).
2. Diskretizace sítí s 7×7 vnitřními uzly a s rychlostmi proudění $v_x = 2 \cdot 10^{-5} [m \cdot den^{-1}]$, $v_y = 0.0 [m \cdot den^{-1}]$.
3. Diskretizace sítí s 7×15 vnitřními uzly s rychlostmi proudění $v_x = 2 \cdot 10^{-5} [m \cdot den^{-1}]$, $v_y = 0.0 [m \cdot den^{-1}]$.
4. Diskretizace sítí s 7×31 vnitřními uzly s rychlostmi proudění $v_x = 2 \cdot 10^{-5} [m \cdot den^{-1}]$, $v_y = 0.0 [m \cdot den^{-1}]$.
5. Diskretizace sítí s 7×63 vnitřními uzly s rychlostmi proudění $v_x = 2 \cdot 10^{-5} [m \cdot den^{-1}]$, $v_y = 0.0 [m \cdot den^{-1}]$.
6. Diskretizace sítí s 15×7 vnitřními uzly a s rychlostmi proudění $v_x = 2 \cdot 10^{-5} [m \cdot den^{-1}]$, $v_y = 0.0 [m \cdot den^{-1}]$.
7. Diskretizace sítí s 31×7 vnitřními uzly a s rychlostmi proudění $v_x = 2 \cdot 10^{-5} [m \cdot den^{-1}]$, $v_y = 0.0 [m \cdot den^{-1}]$.
8. Diskretizace sítí s 63×7 vnitřními uzly s rychlostmi proudění $v_x = 2 \cdot 10^{-5} [m \cdot den^{-1}]$, $v_y = 0.0 [m \cdot den^{-1}]$.

Dosažené výpočetní časy ukazuje tabulka 3.8.

Tabulka 3.8: Výpočetní časy modelů reakčního transportu.

rychlosti proudění	počet uzlů, $n_x \times n_y$	trvání výpočtu
$v_x = v_y = 0.0$	7×7	28.22s
$v_x = 2 \cdot 10^{-5}, v_y = 0.0$	7×7	72.6s = 1m 12.6s
$v_x = 2 \cdot 10^{-5}, v_y = 0.0$	7×15	292s = 4m 52s
$v_x = 2 \cdot 10^{-5}, v_y = 0.0$	7×31	1185s = 19m 45s
$v_x = 2 \cdot 10^{-5}, v_y = 0.0$	7×63	4740s = 79m
$v_x = 2 \cdot 10^{-5}, v_y = 0.0$	15×7	503.8s = 8m 23.8s
$v_x = 2 \cdot 10^{-5}, v_y = 0.0$	31×7	3143s = 52m 23s
$v_x = 2 \cdot 10^{-5}, v_y = 0.0$	63×7	20620s = 5h 43m 40.2s

U časové náročnosti simulací na počtu uzlů výpočetní sítě lze pozorovat mocninovou funkční závislost. Parametry závislosti se liší podle toho zda je síť zjemňována ve směru modelovaného transportu (rovnoběžný s osou x) nebo ve směru na něj kolmém (rovnoběžný s osou y). Při zvyšování počtu uzlů sítě ve směru osy y vykazoval výpočetní čas závislost

$$t = 0.0428 \cdot n_{uzlu}^{1.9041}.$$

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

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

V testovaných případech byla pozorována funkční závislost délky výpočetních časů modelů na druhé až třetí mocnině počtu uzlů diskretizační sítě. Vyšší exponent mocninné závislosti doby výpočtu na počtu uzlů byl zaznamenán při zjemňování sítě ve směru osy x, tj. ve směru simulovaného transportu.

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

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

4. Přínos práce

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

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

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

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

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

Dílní výsledky již byly prezentovány na konferencích Enumath 2009, MODELING 2009, HYDROMODE 2010, ModelCare 2011, MSDL 2011, HYDROMODE 2013 a MODELLING 2014. Originální postup simulace rovnovážných sorpcí byl přijat k publikaci v časopise *Computers & Geosciences* (2014). V přípravě je dále článek do sborníku příspěvků z konference MODELLING 2014, který bude speciálním číslem časopisu *Mathematics and Computers in Simulation*.

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

Literatura

- [1] G. T. Yeh, P. M. Jardine, W. D. Burgos, Y. Fang, Ming-Hsu Li, and M. D. Siegel. *HYDROGEOCHEM 5.0: A Three-Dimensional Model of Coupled Fluid Flow, Thermal Transport, and HYDROGEOCHEMical Transport through Variably Saturated Conditions: Version 5.0*, 2004.
- [2] C. I Steefel, D. J DePaolo, and P. C Lichtner. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3-4):539–558, 2005.
- [3] Y. Fang, S. B Yabusaki, S. J Morrison, J. P Amonette, and P. E Long. Multi-component reactive transport modeling of uranium bioremediation field experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20):6029–6051, 2009.
- [4] X. Mao, H. Prommer, D.A. Barry, C.D. Langevin, B. Panteleitd, and L. Lie. Three-dimensional model for multi-component reactive transport with variable density groundwater flow. 2005.
- [5] M. Dentz, D. M. Tartakovsky, E. Abarca, A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila, and J. Carrera. Variable density flow in porous media. *J. Fluid Mech.*, 561:209–235, 2006.
- [6] B. Cochepin, L. Trotignon, O. Bildstein, C. I. Steefel, and V. Lagneau. Approaches to modelling coupled flow and reaction in a 2D cementation experiment. *Advances in Water Resources*, 31(12):1540–1551, 2008.
- [7] V. Lagneau and J. van der Lee. Operator-splitting-based reactive transport models in strong feedback of porosity change: The contribution of analytical solutions for accuracy validation and estimator improvement. *Journal of Contaminant Hydrology*, 112(1-4):118–129, 2010.
- [8] H. Shao, S. V Dmytrieva, O. Kolditz, D. A Kulik, W. Pfingsten, and G. Kosakowski. Modeling reactive transport in non-ideal aqueous-solid solution system. *Applied Geochemistry*, 24(7):1287–1300, 2009.
- [9] J. Samper, C. Lu, and L. Montenegro. Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33:S306–S316, 2008.

- [10] S. Redner. *A Guide to First-Passage Processes*. Cambridge University Press, 2001.
- [11] G. T. Yeh and V. S. Tripathi. A Critical Evaluation of Recent Developments in Hydrogeochemical Transport Models of Reactive Multichemical Components. 1989.
- [12] Y. Fang, G. T. Yeh, and W. D Burgos. A general paradigm to model reaction-based biogeochemical processes in batch systems. *Water Resources Research*, 39(4):1083, 2003.
- [13] J. Rubin. Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reaction. *Water Resources Research*, 19:1231–1252, 1983. Article first published online: 9 JUL 2010.
- [14] G. T. Yeh, Y. Fang, F. Zhang, J. Sun, Y. Li, M. H. Li, and M. D. Siegel. Numerical modeling of coupled fluid flow and thermal and reactive biogeochemical transport in porous and fractured media. *Computational Geosciences*, 14(1):149–170, 2009.
- [15] G. T. Yeh, G. A. Iskra, J. E. Szegody, J. M. Zachara, and G. P. Streile. *KEMOD: A Mixed Chemical Kinetic and Equilibrium Model of Aqueous and Solid Phase Geochemical Reactions*, 1995.
- [16] J. Maryška, M. Hokr, J. Královcová, and J. Šembera. *Modelování transportních procesů v horninovém prostředí*. 2010.
- [17] R. Holub and K. Voňka. *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav*, volume 139. 1984.
- [18] J. Novák et al. *Fyzikální chemie, bakalářský a magisterský kurz*. 2008.
- [19] P. Debye and E. Hückel. Zur theorie der elektrolyte. i. gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen. *Physikalische Zeitschrift*, 24(185):305, 1923.
- [20] K. S. Pitzer and J. J. Kim. Thermodynamics of electrolytes. iv. activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 1974.
- [21] W. Layton and W. Lenferink. Two-Level Picard and Modified Picard Methods for the Navier-Stokes Equations. 1995.
- [22] F. Zhang, G. T. Yeh, J. C. Parker, S. C. Brooks, M. N. Pace, Y. J. Kim, P. M. Jardine, and D. B. Watson. A reaction-based paradigm to model reactive chemical transport in groundwater with general kinetic and equilibrium reactions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 92(1-2):10–32, June 2007.
- [23] C. Simerská. *Systémy algebro-diferenciálních rovnic*, volume 50 of *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 2005.

- [24] J. Carrayrou, R. Mosé, and P. Behra. Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 30(68):239–268, 2004.
- [25] M. J. Simpson and K. A. Landman. Analysis of split operator methods applied to reactive transport with Monod kinetics. *Advances in Water Resources*, 30:2026–2033, 2007.
- [26] C. Tebes-Stevens, A. J. Valocchi, J. M. Van Briesen, and B. E. Rittmann. Multicomponent transport with coupled geochemical and microbiological reactions: model description and example simulations. 1998.
- [27] F. Centler, H. Shao, C. De Biase, C. H Park, P. Regnier, O. Kolditz, and M. Thullner. GeoSysBRNS—A flexible multidimensional reactive transport model for simulating biogeochemical subsurface processes. *Computers & Geosciences*, 36(3):397–405, 2010.
- [28] T. Xu, J. Sampera, C. Ayorab, M. Manzanoc, and E. Custodio. Modeling of non-isothermal multi-component reactive transport in field scale porous media flow systems. 1999.
- [29] J. Ehlerová, J. Šedlbauer, and J. Šembera. *Zpráva VC Pokročilé sanační technologie a procesy o modulu chemických reakcí a jeho propojení s transportním modulem*, 2005.
- [30] <http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/modflow.html>.
- [31] <http://www.geosciences.mines-paristech.fr/skills/numerical-resources/hytec>.
- [32] <http://www.feflow.info/>.
- [33] http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/.
- [34] H. P. Cheng and G. T. Yeh. Development and demonstrative application of a 3-D numerical model of subsurface flow, heat transfer, and reactive chemical transport: 3DHYDROGEOCHEM. *Journal of contaminant hydrology*, 34(1-2):47–83, 1998.
- [35] C. Zheng and P. P. Wang. *MT3DMS: A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems; Documentation and User's*. Citeseer, 1999.
- [36] <https://dev.nti.tul.cz/repos/flow123d/>.
- [37] R. C. Schwartz, A. S. R. Juo, and K. J. McInnes. Estimating parameters for a dual-porosity model to describe non-equilibrium, reactive transport in a fine-textured soil. *Journal of Hydrology*, 229(3-4):149–167, 2000.
- [38] J. Hřebíček and J. Kohout. *Úvod do systému Maple*, 2004.

- [39] C. Moler and C. Van Loan. Nineteen Dubious Ways to Compute the Exponential of a Matrix, Twenty-Five Years Later. *SIAM Review*, 45(1):3–49, 2003.
- [40] J. Královcová, J. Chudoba, K. Nešetřil, B. Malá, and I. Bruský. Zakázka SÚRAO: Model Kraví hora - průběžná zpráva. Technical report, Technical University of Liberec, June 2012.
- [41] K. J. Farley, D. A. Dzombak, and F. M. M. Morel. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 106(1):226 – 242, 1985.
- [42] A. Ebadi, J. S. Mohammadzadeh, and A. Khudiev. What is the correct form of bet isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, 15(1):65–73, 2009.
- [43] D. R. Turner and R. T. Pabalan. Abstraction of mechanistic sorption model results for performance assessment calculations at Yucca Mountain, Nevada. *Waste Management*, 19(6):375 – 388, 1999.
- [44] Y. S. Ho, W. T. Chiu, and Ch. Ch. Wang. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 96(11):1285–1291, 2005.
- [45] G. E. Alefeld, F. A. Potra, and Y. Shi. Algorithm 748: Enclosing Zeros of Continuous Functions. *ACM Trans. Math. Softw.*, 21(3):327–344, 1995.
- [46] J. Maddock, P. A. Bristow, H. Holin, and X. Zhang. Boost C++ libraries, Math Toolkit.

A. DAE soustava, reakce, DASPK

```
function [pH_evolves, rel_diff] = kalcit_diss5_Del(K_param,L_param,...
                                                l_param, M_param)

    global a; global b; global c; global d; global e; global K;
    global l; global L;
    global M;
    K = K_param;
    L = L_param;
    l = l_param;
    M = M_param;
    pH = 5.809;

    # molality
    a = 1.116e-5; b = 10^(-pH); c = 3.137e-6; d = 4.987e-5; e = M/b;
    hlp = [0.0; 0.0; 0.0];
    [x0,fval,info] = fsolve(@dxdydz,hlp)
    xdot0 = [0.0; 0.0; 0.0];
    xdot0(2) = (l)*(1 - c*d/(L*b));
    n = 17;
    tout = [0:43200:n*43200];
    [x,xdot] = daspk(@kalcit_res, x0, xdot0, tout);

    # nacti referencni data
    ivan_ph = load("ivan_ref.txt")
    for i = 1:n
        H_plus(i) = b + x(i,1) - x(i,2) + x(i,3);
        pH_evolves(i) = -log10(H_plus(i));
    endfor
    t = [0:0.5:8];

    # graficke srovnani pH
    plot(t(1:n),pH_evolves(1:n),"r*-");
    hold on;
    plot(t(1:n),ivan_ph(1:n),"bo-");
    grid on;
    hold off;
endfunction
```

```

function res = kalcit_res(ext, extdot, time)
    global a b c d e K l L M
    Ca = a - ext(1);
    Cb = b + ext(1) - ext(2) + ext(3);
    Cc = c + ext(1) + ext(2);
    Cd = d + ext(2);
    Ce = e + ext(3);

    res(1) = K*Ca - Cb*Cc;
    res(2) = extdot(2) - l*(1 - Cc*Cd/(Cb*L));
    res(3) = M - Cb*Ce;
endfunction

```

```

function res = dxdydz(x0)
    global a b c d e K L M
    Ca = a - x0(1);
    Cb = b + x0(1) - x0(2) + x0(3);
    Cc = c + x0(1) + x0(2);
    Cd = d + x0(2);
    Ce = e + x0(3);

    res(1) = K*Ca - Cb*Cc;
    res(2) = x0(2);
    res(3) = M - Cb*Ce;
endfunction

```

B. DAE soustava, reakce, IDA

```
function [pH_evolves, rel_diff] = kalcit_diss_LIBIDA(K_param,L_param,...
                                                    l_param, M_param)

    pH = 5.809;
    a = 1.116e-5; b = 10^(-pH); c = 3.137e-6; d = 4.987e-5; e = M_param/b;
    data.p = [K_param; L_param; l_param; M_param; a; b; c; d; e];

    # specifikace algebraických promenných
    ids = ones(3,1); ids(2,1) = 0;

    # parametry pro resic
    options = IDASetOptions('UserData',data,...
                            'RelTol',1e-16,...
                            'AbsTol',[1e-14, 1e-14,1e-14],...
                            'LinearSolver','Dense',...
                            'VariableTypes',ids);

    # casy, sekundy
    n = 16;
    tout = [0:43200:n*43200];
    t0 = tout(1); tf = tout(n + 1);
    dt = 43200;

    # pocatecni 'odhad' rozsahu a jejich derivaci
    x0 = [1e-8; 0; 5e-11];
    xdot0 = zeros(3, 1);
    xdot0(2) = (data.p(3))*(1 - c*d/(b*data.p(2)));
    IDAInit(@kalcit_res,t0,x0,xdot0,options);
    [status, x0_mod, xdot0_mod] = IDACalcIC(tout(2),'FindAll');

    # reseni
    x = zeros(n+1,3); # 3 je pocet rovnic, resp. rozsahu
    x(1,:) = [x0_mod(1,1), x0_mod(2,1), x0_mod(3,1)];
    for it = 1:n
        cas = t0 + it*dt;
        [status,t,y] = IDASolve(cas,'Normal');
        x(it+1,:) = y;
    endfor
```

```

# cte referencni data
ivan_ph = load("ivan_ref.txt");
for i = 1:n
    H_plus(i) = b + x(i,1) - x(i,2) + x(i,3);
    pH_evolves(i) = -log10(H_plus(i));
endfor

# srovnani pH
t = [0:0.5:n*0.5];
plot(t(1:n),pH_evolves(1:n),"r*-");
hold on;
plot(t(1:n),ivan_ph(1:n),"b-");
grid on;
hold off;
IDAFree;
endfunction

function [res, flag, new_data] = kalcit_res(time, ext, extdot, data)
    Ca = data.p(5) - ext(1);
    Cb = data.p(6) + ext(1) - ext(2) + ext(3);
    Cc = data.p(7) + ext(1) + ext(2);
    Cd = data.p(8) + ext(2);
    Ce = data.p(9) + ext(3);

    res = [
        data.p(1)*Ca - Cb*Cc;
        extdot(2)-data.p(3)*(1 - (Cc*Cd)/(Cb*data.p(2)));
        data.p(4) - Cb*Ce
    ];
    flag = 0;
    new_data = [];
endfunction

```

C. DAE soustava, reakce, IDA-Jacobiho matice

```
function [pH_evolves, rel_diff] = Jacob_LIBIDA(K_param,L_param,...
                                              l_param, M_param)

pH = 5.809;
a = 1.116e-5; b = 10^(-pH); c = 3.137e-6; d = 4.987e-5; e = M_param/b;
data.p = [K_param; L_param; l_param; M_param; a; b; c; d; e];

# specifikace algebraických promenných
ids = ones(3,1); ids(2,1) = 0;

# parametry pro resic
options = IDASetOptions('UserData',data,...
                        'RelTol',1e-16,...
                        'AbsTol',[1e-14, 1e-14,1e-14],...
                        'LinearSolver','Dense',...
                        'VariableTypes',ids,...
                        'JacobianFn',@jackalcian);

# casy, sekundy
n = 16;
tout = [0:43200:n*43200];
t0 = tout(1); tf = tout(n + 1); dt = 43200;

# pocatecni 'odhad' rozsahu a jejich derivaci
x0 = [1e-8; 0; 5e-11];
xdot0 = zeros(3, 1);
xdot0(2) = (data.p(3))*(1 - c*d/(b*data.p(2)));
IDAInit(@kalcit_res,t0,x0,xdot0,options);
[status, x0_mod, xdot0_mod] = IDACalcIC(tout(2),'FindAll');

# reseni
x = zeros(n+1,3); # 3 je pocet rovnic, resp. rozsahu
x(1,:) = [x0_mod(1,1), x0_mod(2,1), x0_mod(3,1)];
for it = 1:n
    cas = t0 + it*dt;
    [status,t,y] = IDASolve(cas,'Normal');
```

```

    x(it+1,:) = y;
endfor

# cte referencni data
ivan_ph = load("ivan_ref.txt");
for i = 1:n
    H_plus(i) = b + x(i,1) - x(i,2) + x(i,3);
    pH_evolves(i) = -log10(H_plus(i));
endfor

# srovnani pH
t = [0:0.5:n*0.5];
plot(t(1:n),pH_evolves(1:n),"r*-");
hold on;
plot(t(1:n),ivan_ph(1:n),"b-");
grid on;
hold off;
IDAFree;
endfunction

function [res, flag, new_data] = kalcit_res(time, ext, extdot, data)
    Ca = data.p(5) - ext(1);
    Cb = data.p(6) + ext(1) - ext(2) + ext(3);
    Cc = data.p(7) + ext(1) + ext(2);
    Cd = data.p(8) + ext(2);
    Ce = data.p(9) + ext(3);

    res = [
        data.p(1)*Ca - Cb*Cc;
        extdot(2)-data.p(3)*(1 - (Cc*Cd)/(Cb*data.p(2)));
        data.p(4) - Cb*Ce
    ];
    flag = 0;
    new_data = [];
endfunction

function [J,flag,new_data] = jackalcian(time,ext,extdot,rr,cj,data)
    J = [
        -data.p(1)-data.p(6)-data.p(7)-2*ext(1)-ext(3),
        -data.p(6)+data.p(7) + 2*ext(2)-ext(3), -data.p(7)-ext(1)-ext(2);
        -((data.p(8)+ext(2))*(data.p(7)+ext(1)+ext(2)))/...
        ((data.p(6)+ext(1)-ext(2)+ext(3))^2*data.p(2))-...
        (data.p(8)+ext(2))/((data.p(6)+ext(1)-ext(2)+ext(3))*data.p(2)))...
        *data.p(3),
        ((data.p(8)+ext(2))*(data.p(7)+ext(1)+ext(2)))/...

```

```

((data.p(6)+ext(1)-ext(2)+ext(3))^2*data.p(2))+...
(data.p(8)+ext(2))/((data.p(6)+ext(1)-ext(2)+ext(3))*data.p(2))+...
(data.p(7)+ext(1)+ext(2))/((data.p(6)+ext(1)-...
ext(2)+ext(3))*data.p(2))*data.p(3)+cj,
-(data.p(8)+ext(2))*(data.p(7)+ext(1)+ext(2))*data.p(3)/...
((data.p(6)+ext(1)-ext(2)+ext(3))^2*data.p(2));
-data.p(9)-ext(3), data.p(9)+ext(3),
-data.p(6)-data.p(9)-ext(1)+ext(2)-2*ext(3)
];
flag = 0;
new_data = [];
endfunction

```


D. ODE soustava, reakce, CVODE

```
function [pH_evolves] = kalcit_diss_LIBCVODE(K_param,L_param,...
                                            l_param, M_param)

    pH = 5.809;
    a = 1.116e-5; b = 10^(-pH); c = 3.137e-6; d = 4.987e-5;
    e = M_param/b;
    data.p = [K_param; L_param; l_param; M_param];
    y0 = [a; b; c; d; e];
    t0 = 0.0;

    #parametry pro resic
    options = CVodeSetOptions('UserData',data,...
                              'RelTol',1e-16,...
                              'AbsTol',[1e-14, 1e-14, 1e-14, 1e-14, 1e-14], ...
                              'LinearSolver','Dense');

    # casy, sekundy
    nout = 16;
    tout = [0:43200:nout*43200];
    t0 = tout(1); tf = tout(nout + 1); dt = 43200;

    CVodeInit(@rhsfn,'BDF','Newton', t0, y0, options);

    # reseni
    y(1,:) = y0;
    for it = 1:nout
        cas = t0 + it*dt;
        [status,t,pom] = CVode(cas,'Normal');
        y(it+1,:) = pom;
    endfor

    # cte referencni data
    ivan_ph = load("ivan_ref.txt");

    for i = 1:nout
        H_plus(i) = y(i,2);
        pH_evolves(i) = -log10(H_plus(i));
    endfor
```

```

# srovnani pH
t = [0:0.5:nout*0.5];
plot(t(1:nout),pH_evolve(1:nout),"r*-");
hold on;
plot(t(1:nout),ivan_ph(1:nout),"bo-.");
grid on;
hold off;
CvodeFree;
endfunction

function [yd, flag, new_data] = rhsfn(time, y, data)
    a = y(1);
    b = y(2);
    c = y(3);
    d = y(4);
    e = y(5);
    l = data.p(3);
    L = data.p(2);
    kin = l*(1 - (c*d)/(b*L));
    jmenovatel = (a + c)*(b + e) + a*c;
    Rk = (-1)*a*kin*(e + b -c)/jmenovatel;
    Rm = e*(2*a + c)*kin/jmenovatel;

    yd(1) = (-1)*Rk;
    yd(2) = (-1)*kin + Rk + Rm;
    yd(3) = kin + Rk;
    yd(4) = (-1)*kin;
    yd(5) = Rm;

    flag = 0;
    new_data = [];
endfunction

```

E. PDE soustava, transport, CVODE

```
function [diag_pH, vyvoj_H] = ctverec_CVODE(mx, K, L, l, M, pH,...
                                         a, c, d, rychlostx, rychlosty)

xmax = 8.0;

% pocet transportovanych latek
ml = 5;

% hodnoty pro pocatecni a okrajove podmniky jsou vstupni parametry,
% krome dopocitavaneho b, e
b = 10^(-pH);
e = M/b;

t0 = 0.0;
dtout = 43200;
nout = 45;
dx = xmax/(mx+1);

% vybrane indexy bodu na diagonale ctvercove oblasti
idx = round(1/8*xmax/dx);
diag_idx = round(3/8*(xmax/dx));

% problem data structure
data.xmax = xmax;
data.mx = mx;
data.dx = dx;
data.hacoef = rychlostx/(2.0*dx);
data.vacoef = rychlosty/(2.0*dx);
data.ml = ml;
data.K = K;
data.L = L;
data.l = l;
data.M = M;
data.vx = rychlostx;
data.vy = rychlosty;

% zadane pocatecni podminky
i_conc_0 = [a; b; c; d; e];
data.ict0 = i_conc_0; hlp = [0; 0; 0];
```

```

% trik na predani parametru
f = @(x0) dxddydz(x0, data);
% vypocet rovnovahy pro zadane pocatecni podminky
[x0,fval,info] = fsolve(f, hlp);
i_conc(1,1) = a - x0(1,1);
i_conc(2,1) = b + x0(1,1) - x0(2,1) + x0(3,1);
i_conc(3,1) = c + x0(1,1) + x0(2,1);
i_conc(4,1) = d + x0(2,1);
i_conc(5,1) = e + x0(3,1);
disp(i_conc);
if(min(i_conc) < 0.0)
    printf("zadany odhad pocatecnich hodnot je daleko od rovnovahy,...
           nektera z koncentraci vychazi zaporna\n");
    disp(min(i_conc));
    return;
endif

% predpocitane konzistentni okrajove podminky
bound_conc = [2.3035e-05; 9.6965e-05; 1.0228e-07; 5.0000e-05; 1.0313e-10];

% predani pocatecnich podminek
t = t0;
my = mx;
u = zeros(ml*my*mx,1);
for l = 1:ml
    for j = 1:my
        for i = 1:mx
            u(l + (i-1)*ml + (j-1)*mx*ml) = i_conc(l,1);
        end
    end
end

% pocatecni a okrajove podminky pro inicializaci integratoru
data.ict = u;
data.bcd = bound_conc; % pravy horni roh ctvercove oblasti nebo její steny

% volby pro integrovani
options = CNodeSetOptions('UserData',data,...
                          'RelTol',1e-16,...
                          'AbsTol',1e-14,...
                          'LinearSolver','Dense');

% inicializace integratoru
CNodeInit(@rhsfn, 'BDF', 'Newton', t, data.ict, options);

vyvoj_H(1, 1) = b;
diag_pH(1, 1) = (-1)*log10(b);
for i = 1:nout

```

```

tout = t + dtout;
[status,t,u, q] = CVode(tout, 'Normal');
if status ~= 0
    printf("CVode zhavarovalo? Nebo konec vypoctu?");
    return
end

% pH na diagonale ctvercove 2D oblasti
if((rychlostx == 0.0) || (rychlosty == 0.0))
    diag_pH(i+1, 1) = (-1)*log10(u(2 + (idx-1)*ml + (idx-1)*mx*ml));
    vyvoj_H(i+1, 1) = (u(2 + (idx-1)*ml + (idx-1)*mx*ml));
else
    diag_pH(i+1, 1) = (-1)*log10(u(2 + (diag_idx-1)*ml + (diag_idx-1)*mx*ml));
    vyvoj_H(i+1, 1) = (u(2 + (diag_idx-1)*ml + (diag_idx-1)*mx*ml));
endif
end
CVodeFree;
return

% =====
function [ud, flag, new_data] = rhsfn(t, u, data) % prava strana ODE soustavy

mx = data.mx; my = data.my; ml = data.ml;
l_data = data.l; L = data.L;
horac = data.hacoef; verac = data.vacoef;
vx = data.vx;
vy = data.vy;

for j = 1:my
    for i = 1:mx
        for l = 1:ml
            uij(l,1) = u(1 + (i-1)*ml+(j-1)*mx*ml);
            % hodnota kolem bodu v hornim pravem rohu sledovane oblasti
            vpravo_nahore(l,1) = (uij(l,1) + data.bcd(l,1))/2;
            if j == 1
                if((vx == 0) || (vy == 0))
                    udn(l,1) = uij(l,1);
                else
                    if(i > 1)
                        udn(l,1) = u(1 + (i-2)*ml+(j-1)*mx*ml); % hodnota nalevo
                    else
                        udn(l,1) = uij(l,1);
                    end
                end
            else
                udn(l,1) = u(1 + (i-1)*ml+(j-2)*mx*ml);
            end
        end
    end
end

```

```

if j == my
    % kdyz bude aspon jedna z rychlosti nulova, tak nastav bcd.data(1,1),
    % vodorovne nebo svisle proudeni
    if((vx == 0) || (vy == 0))
        uup(1,1) = data.bcd(1,1);
    else
        % jinak dej do uup hodnotu zprava, v poslednim uzlu (u + bcd)/2,
        % diagonalni proudeni.
        if(i == mx)
            uup(1,1) = vpravo_nahore(1,1);
        else
            uup(1,1) = u(1 + (i)*ml+(j-1)*mx*ml);
        end
    end
end
else
    uup(1,1) = u(1 + (i-1)*ml+ j*mx*ml);
end

if i == 1
    if((vx == 0) || (vy == 0))
        ult(1,1) = uij(1,1);
    else
        if(j > 1)
            % hodnota v uzlu s indexem o 1 nizsi
            ult(1,1) = u(1 + (i-1)*ml+(j-2)*mx*ml);
        else
            ult(1,1) = uij(1,1);
        end
    end
end
else
    ult(1,1) = u(1 + (i-2)*ml+(j-1)*mx*ml);
end

if i == mx
    % kdyz bude aspon jedna z rychlosti nulova, tak nastav bcd.data(1,1),
    % vodorovne nebo svisle proudeni.
    if((vx == 0) || (vy == 0))
        urt(1,1) = data.bcd(1,1);
    else % jinak dej do urt hodnotu zezhora, v poslednim uzlu (u + bcd)/2
        if(j == my)
            urt(1,1) = vpravo_nahore(1,1);
        else
            urt(1,1) = u(1 + (i-1)*ml+(j)*mx*ml); % to je hodnota zezhora
        end
    end
end
else
    urt(1,1) = u(1 + i*ml+(j-1)*mx*ml);
end
end

```

```

hadv(1,1) = horac * (urt(1,1) - ult(1,1));
vadv(1,1) = verac * (uup(1,1) - udn(1,1));

L_op(1,1) = hadv(1,1) + vadv(1,1);
end

a = u(1 + (i-1)*ml+(j-1)*mx*ml);
b = u(2 + (i-1)*ml+(j-1)*mx*ml);
c = u(3 + (i-1)*ml+(j-1)*mx*ml);
d = u(4 + (i-1)*ml+(j-1)*mx*ml);
e = u(5 + (i-1)*ml+(j-1)*mx*ml);

l_par = l_data;
kin = l_par*(1 - (c*d)/(b*L));
jmenovatel = (a+c)*(b+e) + a*c;

Rm = (((2*a + c)*kin - c*L_op(1,1) - (a+c)*L_op(2,1) + a*L_op(3,1))*e - ...
      ((a+c)*b + a*c)*L_op(5,1))/jmenovatel;
Rk = (-1)*(a*c*L_op(2,1) - a*c*L_op(5,1) - (c*L_op(1,1) - a*L_op(3,1))*b + ...
      (a*kin - c*L_op(1,1) + a*L_op(3,1))*e + (b - c)*a*kin)/jmenovatel;

for l = 1:ml
    switch (l)
        case 1
            react = -Rk;
        case 2
            react = -kin + Rk + Rm;
        case 3
            react = kin + Rk;
        case 4
            react = kin;
        case 5
            react = Rm;
        otherwise
            react = 0.0;
    endswitch

    ud(1 + (i-1)*ml+(j-1)*mx*ml) = L_op(1,1) + react;
end
end
end

flag = 0;
new_data = [];
return

```

```

% =====konzistentni rozsahy pro ODE :)======
function res = dxdydz(x0, data)
    Ca = data.ict0(1,1) - x0(1);
    Cb = data.ict0(2,1) + x0(1) - x0(2) + x0(3);
    Cc = data.ict0(3,1) + x0(1) + x0(2);
    Cd = data.ict0(4,1) + x0(2);
    Ce = data.ict0(5,1) + x0(3);

    res(1) = data.K*Ca - Cb*Cc;
    res(2) = x0(2);
    res(3) = data.M - Cb*Ce;
return

```


F. Publikační a jiné výsledky studia

Publikace

Sborníky z konferencí:

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

Technické zprávy:

- Zedek, L.: Testování použitelnosti vybraných modulů programu Flow123D na úloze regionálního rozsahu. technická zpráva, ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, červen 2011
- Zedek, L.: Zpráva o zapracování simulace radioaktivních rozpadů s bifurkacemi do programu Flow123D. technická zpráva, ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, květen 2011
- Zedek, L.: Zpráva o postupech modelování reakčního transportu. technická zpráva, ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, říjen 2010
- Královcová, J.; Zedek, L. (40%): Popis modelu lokality Melechov- „verze2“ technická zpráva, ARTEC-Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy, březen 2010

Kniha:

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

Článek v časopise (přijat k publikaci):

- Šembera, J.; Zedek, L., Effective Computer Simulation of Equilibrium Adsorption with Limited Solubility, Computers and Geosciences (2014)

Ověřená technologie

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

Vystoupení na konferencích

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

- MODELLING 2014, prezentace „ODE’s for Description of Reactive Transport Including Equilibrium Reactions“, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika, 2. – 6. červen 2014,
- HYDROMODE 2013, prezentace „Využití DAE-solverů pro simulaci reakční části problému šíření kontaminace podzemní vodou“, Kostelec nad Černými lesy, Česká republika, 19. – 20. září 2013,
- Conference on Modelling Storage in Deep Layers 2011, prezentace „Testing of the Software Flow123D for Regional-Scale Reactive Transport Models“, Schwetzingen, Spolková republika Německo, 11. – 13. října 2011,
- MODELCARE 2011, poster „Comparison of Effectivity of Two Different Approaches to Reactive Transport Simulation“, Leipzig, Spolková republika Německo, 18. – 22. září 2011,
- HYDROMODE 2010, prezentace „Zahrnutí vlivu chemických reakcí do modelu transportu kontaminace podzemní vodou“, Chloumek u Mělníka, Česká republika, 14. – 15. září 2010,
- SIMONA 2009, prezentace „Použití analýzy hlavních komponent pro redukci dimenze reakčně-transportního modelu“, Liberec, Česká republika, 21. – 23. září 2009,
- MODELLING 2009, prezentace „Application of Principal Component Analysis in Modelling of Underground Solute Transport“, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika, 22. – 26. červen 2009,
- ENUMATH 2009, prezentace „The Use of Principal Component Analysis for Reduction of Dimension of Reactive Transport Model“, Uppsala, Švédsko, 29. červen – 3. červenec 2009.

Účast na projektech

- **GAČR 102/08/H081:** „Nestandardní aplikace fyzikálních polí-analogie, modelování, ověřování a simulace“
- **TAČR TA02021132:** „Mobilita kontaminantů a dalších složek prostředí-integrace do expertního systému využívajícího transportně-reakční modelování“
- **TAČR TA01021331:** „Vývoj modelovacích nástrojů predikce rozvoje THC procesů a jejich vlivu na migraci radionuklidů v geosféře“
- **SGS 7822, TUL-NTI 2012:** „Modelování komplexních fyzikálních dějů, numerické modely a informatika“
- **SGS, TUL-MTI 2013-2014:** „Progresivní mechatronické, řídicí a měřicí systémy s aplikací vyspělých simulačních metod“

Zahraniční pracovní stáž

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

Náplň stáže:

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