
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Studijní program: B2612 – Elektrotechnika a informatika
Studijní obor: 1802R022 – Informatika a logistika

Modelování chemizmu směsi vodných roztoků

Modelling of water solution mixture chemism

Bakalářská práce

Autor: **Vratislav Žabka**
Vedoucí práce: Ing. Jan Šembera, Ph.D.

V Liberci 17.5. 2007

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Katedra
2006/2007

Akademický rok:

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno a příjmení:

studijní program: B 2612 – Elektrotechnika a informatika

obor: 2612R011 - Elektronické informační a řídicí systémy
1802R022 - Informatika a logistika

Vedoucí katedry Vám ve smyslu zákona o vysokých školách č.111/1998
Sb. určuje tuto bakalářskou práci:

Název tématu: **Modelování chemizmu směsi vodných roztoků**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se se software Geochemist's Workbench a Phreeqc.
2. Seznamte se s experimenty mísení vodných roztoků provedených ing. Gombosem ve s.p. DIAMO.
3. Navrhněte modely mísení vybraných dvojic roztoků v Geochemist's Workbench a Phreeqc, proveďte vzájemné porovnání, srovnání s měřeními a srovnání s heuristickými modely navrženými v minulém roce s rámci vašeho ročníkového projektu.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace

Rozsah průvodní zprávy: cca 40 stran

Seznam odborné literatury:

[1] Geochemist's Workbench, dokumentace k programu.

[2] Parkhurst D, Apello C.: Users' Guide to PHREEQC (Version 2) . A computer for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999

[3] Gombos, L.: Imobilizace – laboratorní ověřovací práce. Etapa 1. Statické dávkové testy DIAMO s. p., o. z. TÚU, Stráž p. R., září 2005

[4] Žabka, Vratislav: Úprava a testování modelu transportu látek a chemických reakcí v podzemních vodách, ročníkový projekt, FM TUL, 2006.

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

Konzultant:

Zadání bakalářské práce: **27.10.2006**

Termín odevzdání bakalářské práce: **18. 5. 2007**

L.S.

.....
Vedoucí katedry

.....
Děkan

V Liberci dne 27.10.2006

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé bakalářské práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom(a) toho, že užít své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Chtěl bych poděkovat všem, kteří se na této bakalářské práci jakýmkoliv způsobem podíleli a přispěli svým dílem k dosaženým výsledku. Poděkování patří zejména vedoucímu bakalářské práce, panu ing. Janu Šemberovi, za jeho pomoc při řešení veškerých problémů spojených s touto prací. Dále bych chtěl poděkovat pánům, ing. L. Gombosovi, ing. L. Horovi a Mgr. J. Holečkovi, za poskytnutí odborných informací týkajících se chemické stránky této práce a doc. J. Zemanovi za pomoc s Geochemist's Workbench.

Anotace

Navázali jsme na výsledky laboratorních testů, provedených ve státním podniku DIAMO, kde byly zaznamenávány změny pH ve směsích dvou zásaditých vod (slivy A a B) se třemi různě kyselými roztoky (cenomanské vody C, D, E). Tyto směsi byly připraveny v poměrech 10, 25, 50, 75, 90 objemových procent a sledovány v různých časových intervalech po dobu přibližně sto dní.

V jednom z programů balíku Geochemist's Workbench jsme navrhli několik modelů mísení vybraných dvojic roztoků a porovnávali je s naměřenými hodnotami, s jiným geochemickým programem Phreeqc a s vybranou heuristickou metodou. Pro všechny dvojice roztoků jsme v Geochemist's Workbench našli jednotné nastavení, které ve většině případů dosahuje největší přesnosti ze všech testovaných způsobů. Porovnáním jsme dále dokázali, že heuristická metoda odhadu pH ve většině případů dosahuje srovnatelných výsledků s Geochemist's Workbench, přestože její výpočet je výrazně jednodušší.

Annotation

Alternations of pH in the mixture of two alkalic waters (liquid A and B) with three different acid solutions (cenoman C, D, E) were tested in laboratory of DIAMO, s. e. These mixtures were prepared in the ratios of 10, 25, 50, 75, 90 volumetric percents and were observed in different time intervals during approximately one hundred days.

We have proposed several methods for calculation of final pH of mixture in Geochemist's Workbench and compared their results with laboratory measurements, with other geochemical program Phreeqc, and with a specific heuristic method. We have found uniform setting for all mixtures. This setting is more accurate than the other methods. We have demonstrated that the heuristic method was able to achieve accuracy comparable with calculations of Geochemist's Workbench although calculation of the heuristic method is much easier.

Obsah

Prohlášení	4
Poděkování	5
Anotace	6
Obsah	7
Úvod	8
1. Experimenty	9
2. Sraženiny a jejich dopad na výpočet	11
3. Heuristické metody	13
4. Phreeqc	16
5. GWB	19
6. Práce s programem React	19
6.1 Míchání dvou roztoků	23
6.2 Parametry reakce a její průběh	27
6.3 Výpočty pro konkrétní zadané roztoky	30
6.3.1 Výpočty podle složení	31
6.3.2 Výpočty podle pH	35
6.3.3 Výpočty podle Eh a pH zároveň	40
6.4 Nastavení srážení minerálních fází	44
7. Porovnání spočteného složení mezi GWB a Phreeqc	50
8. Porovnání výsledných hodnot pH všech metod	54
9. Závěry	60
Použitá literatura	62
Přílohy	62

Úvod

Tato bakalářská práce souvisí s nápravou znečištění podzemních vod ve Stráži pod Ralskem. Zde byla prováděna těžba uranu za pomoci vtláčení kyseliny sírové do podzemních ložisek. Tím vznikaly silně kyselé roztoky obsahující těžké kovy, které vzhledem k narušení podzemních vrstev hrozí průnikem do podzemních vod.

V podniku DIAMO jsou navrhovány a testovány různé technologie snížení rizika znečištění. Jednou z nich je technologie nazvaná imobilizace in situ. Její podstatou je vtláčení zásaditých či neutrálních látek do silně kyselého podzemního prostředí. Cílem je výrazné omezení nebezpečných vlastností znečištěných podzemních vod a omezení jejich kyselosti. Pro tento účel testované roztoky jsou vedlejší produkty vzniklé neutralizací vytěžených roztoků. „Sliv“ A je silně alkalický roztok po druhém stupni neutralizace a „sliv“ B je neutrální roztok po likvidaci zbytkového obsahu amonných iontů chlorací.

Pro ověření vhodnosti této technologie je v podniku DIAMO prováděno velké množství testů. V chemických kolonách jsou zde smíchávány příslušné slivy se vzorky podzemních vod z různých postižených sektorů (cenomanské vody). Pro zjednodušení budeme roztoky označovat velkými tiskacími písmeny. Zmíněné značení bylo zavedené v podniku DIAMO. A a B jsou testované slivy a C, D, E, F jednotlivé cenomanské vody.

Hlavním úkolem této práce je pomocí geochemického programu co nejlépe nasimulovat mísení jednotlivých roztoků. To znamená najít optimální zadání parametrů reakce a následně porovnat dosažené výsledky se skutečnými měřeními a dalšími metodami odhadu či výpočtu pH a složení výsledných roztoků.

1. Experimenty

Všechny experimenty byly provedeny v podniku DIAMO ing. Ladislavem Gombosem a proto budeme používat jím zavedené značení roztoků a jejich směsí. Například pro roztoky A a C, kde sliv A je zastoupen deseti procenty a roztok C devadesáti procenty objemu, použijeme zápis A10C90. Dále budeme pracovat s koncentracemi označenými A25C75, A50C50, A75C25, A90C10 a podobně pro ostatní kombinace roztoků.

Vlastnosti roztoků, na které se společně se složením zaměříme nejvíce, jsou pH případně Eh. Hodnoty pro jednotlivé roztoky jsou uvedeny v následující tabulce (Tab.1.1).

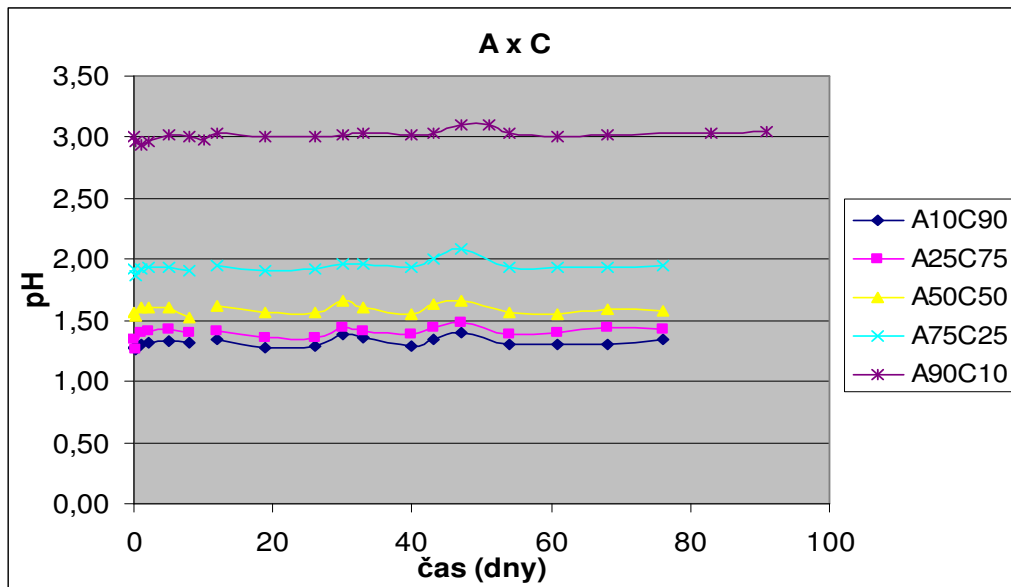
Tab. 1.1 - Označení a základní vlastnosti technologických vod a slivů(20°C)

(zdroj: [1])

Vzorek	Pracovní označení	datum odběru	pH	Eh [mV]	charakteristika
technologické vody NDS-6					
A	SKDV	---	11,95	238	silně zásaditá
B	VKTV	---	6,63	396	neutrální
cenomanské technologické vody					
C	STPC-80	14.4.2004	1,13	661	silně kyselá
D	238079A	7.4.2004	1,99	835	středně kyselá
E	STPC-98	15.4.2004	2,84	810	slabě kyselá
F	VP26-6163	2.6.2005	2,16	834	středně kyselá
čistá cenomanská voda					
V	STCC-12	05.04.1995	6,9	353	neutrální

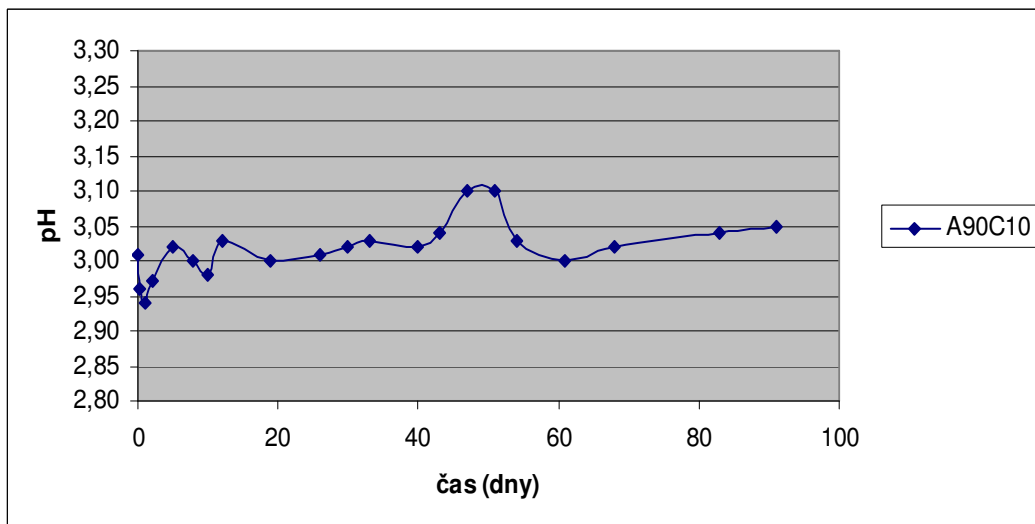
Slivy A a B byly v laboratoři postupně míchány s roztoky C, D, E, F v těchto objemových poměrech: 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10. Poté byly za stálých podmínek ponechány a v určitých časových intervalech kontrolovány. S rostoucím časem se intervaly prodlužovaly, ale jak je vidět na grafu 1.1, pH bylo po celou dobu téměř konstantní, tudíž rozdílnost velikostí intervalů nehraje v tomto případě žádnou podstatnou roli.

Graf 1.1 - Průběh měnění pH roztoků A a C o různých koncentracích v závislosti na čase. Graf převzat z [3].



Pro lepší představu přikládám graf 1.2, který je detailnějším pohledem na jeden ze sledovaných roztoků z grafu 1.1.

Graf 1.2 - Průběh pH roztoku A90C10 v závislosti na čase. Graf převzat z [3].



Jak je vidět, většina hodnot se pohybuje v rozmezí několika desetín pH. Proto jsme ve většině pozdějších výpočtů pracovali s aritmetickým průměrem

jednotlivých naměřených hodnot (v dalším textu budeme používat pouze slovo průměr). Hodnoty průměrů pro jednotlivé roztoky jsou uvedeny v tabulce 2.2.

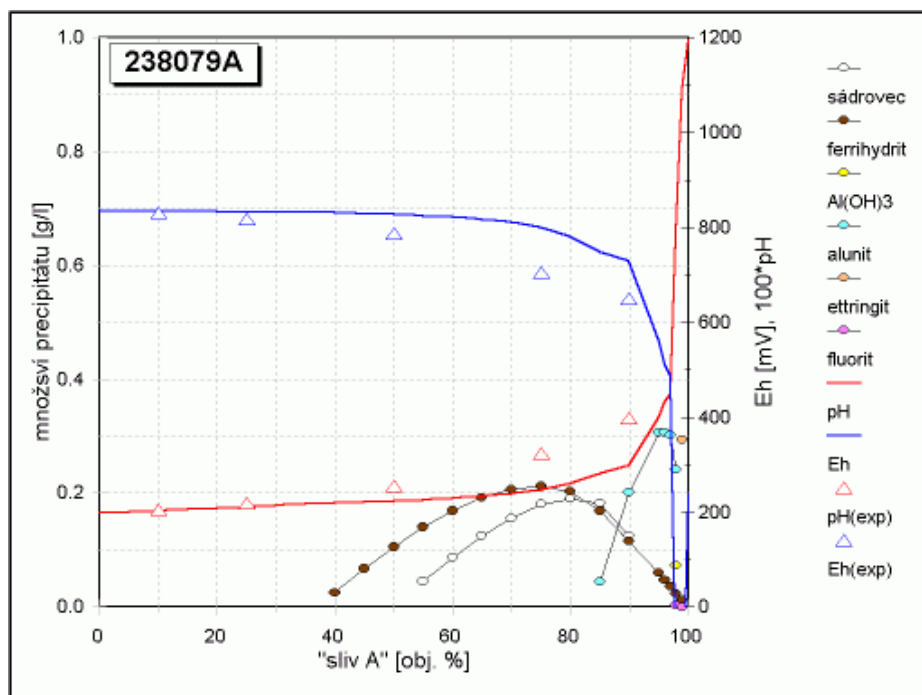
Abychom dokázali vhodnost použití průměru jako nahrazení jednotlivých hodnot pH v průběhu měření, spočetli jsme mediány a průměrné odchylky jednotlivých hodnot od průměru. Mediány se od příslušných průměrů odlišovaly na řádu setin pH. Pouze v jednom případě (A75E25) dosáhla odchylka mediánu od průměru necelých dvou desetín. Při použití výpočtu průměrné odchylky od námi spočteného průměru jsme opět zjistili rozdíl v řádu setin a v jednom případě (opět A75E25) tří desetín.

Po konzultaci s autorem měření Ing. Gombosem jsme tyto drobné odchylky zanedbali a stanovili průměr jako oficiálně potvrzený. Jak jsme při další práci zjistili, směs AE se v důsledku vysrážení minerálních fází chovala odlišně od ostatních. Proto jsme vyšším odchylkám při testování vhodnosti použití průměru u této směsi nepřipisovali větší důležitost.

2. Sraženiny a jejich dopad na výpočet

Důležitým faktorem, který nepříznivě ovlivňuje odhad výsledného pH, je vznik sraženin. Na následujícím obrázku 2.1 je programem PHREEQC vykreslen průběh jejich vzniku. Vidíme zde, jak se v době srážení jedné z minerálních fází (v tomto případě jde o ferrihydrit) červená křivka znázorňující výpočet pH začala oddalovat od červených trojúhelníků, které symbolizují naměřené hodnoty pH pro příslušné koncentrace.

Obr. 2.1 - Na obrázku, který byl vytvořen ing. Gombosem, je programem PHREEQC znázorněn vznik a množství sraženin pro různé koncentrace slivu A a středně kyselé cenomanské vody D. Dále jsou zde trojúhelníky znázorněny naměřené hodnoty pH (červené) a Eh (modré). Červená a modrá křivka značí výpočet pomocí tohoto programu po řadě pro pH a Eh. Obrázek převzat z [3].



Podrobnějším dopadem vzniku sraženin na výpočet v jednotlivých geochemických programech se budeme zabývat v následujících kapitolách, ale tento faktor měl nezanedbatelný vliv i na Heuristickou metodu odhadu pH.

Z naměřených hodnot a z poznámek, které k nim byly přiloženy vyplynulo, že pokud došlo k vysrážení u směsi s určitou koncentrací zásaditého roztoku (např. B50E50), tak pro směsi s vyšší koncentrací zásaditého roztoku (B75E25 i B90E10) došlo k vysrážení vždy. Dokládá to tabulka 2.2. Bohužel ze zmiňovaných poznámek nedokážeme určit, jaká sraženiny vznikly, ani jestli k vysrážení docházelo i po překročení 90 objemových procent zásaditého roztoku ve směsi.

Tab. 2.2 - V tabulce jsou aritmetické průměry jednotlivých směsí při daných objemových poměrech roztoků ve směsi. Žlutě jsou vyznačené hodnoty pH pro koncentrace, kdy došlo k vysrážení. Nejsou zde obsaženy směsi s roztoky F a V, protože k nim nemáme potřebná data (zdroj: [1]).

objemové poměry	10 : 90	25 : 75	50 : 50	75 : 25	90 : 10
	aritmetický průměr pH jednotlivých roztoků				
A x C	1,32	1,40	1,59	1,94	3,01
A x D	2,01	2,21	2,54	3,40	3,98
A x E	2,99	3,66	4,13	5,21	10,18
B x C	1,28	1,37	1,53	1,74	2,07
B x D	2,04	2,10	2,24	2,44	2,77
B x E	2,95	2,98	3,03	3,26	3,81

3. Heuristické metody

Jedním z úkolů této práce je porovnat heuristický model odhadu pH [3] s naměřenými hodnotami a hodnotami vypočtenými pomocí jednotlivých geochemických programů. Heuristických metod jsme navrhli několik, ale největší přesnosti dosahuje metoda odhadu pH dekadickým logaritmem případně její upravená verze. Obě navazují na metody úpravy koncentrací a úpravy koeficientů, o který se vzhledem k jejich menší přesnosti není potřeba zde zmiňovat.

Metoda odhadu pH dekadickým logaritmem vychází přímo z podstaty pH. Část molekul vody se vyskytuje v disociovaném stavu, tj. jako H^+ a OH^- . V chemicky čisté vodě je koncentrace těchto částic 10^{-14} mol/l, přičemž H^+ i OH^- jsou zastoupeny rovným dílem. Koncentrace H^+ je tedy 10^{-7} mol/l. pH vyjadřuje záporný logaritmus této hodnoty: $pH = \log 1/[H^+]$. Po upravení a přizpůsobení vzorce pro dvě reagující látky s různými koncentracemi částic H^+ a s příslušným objemovým poměrem jsme dostali vzorec

$$pH_{\log} = -\log((10^{-pH_1} \cdot c_1) + (10^{-pH_2} \cdot c_2)). \quad (1)$$

pH_1 a c_1 jsou pH prvního roztoku a jeho koncentrace. Podobné je to pak pro druhý roztok.

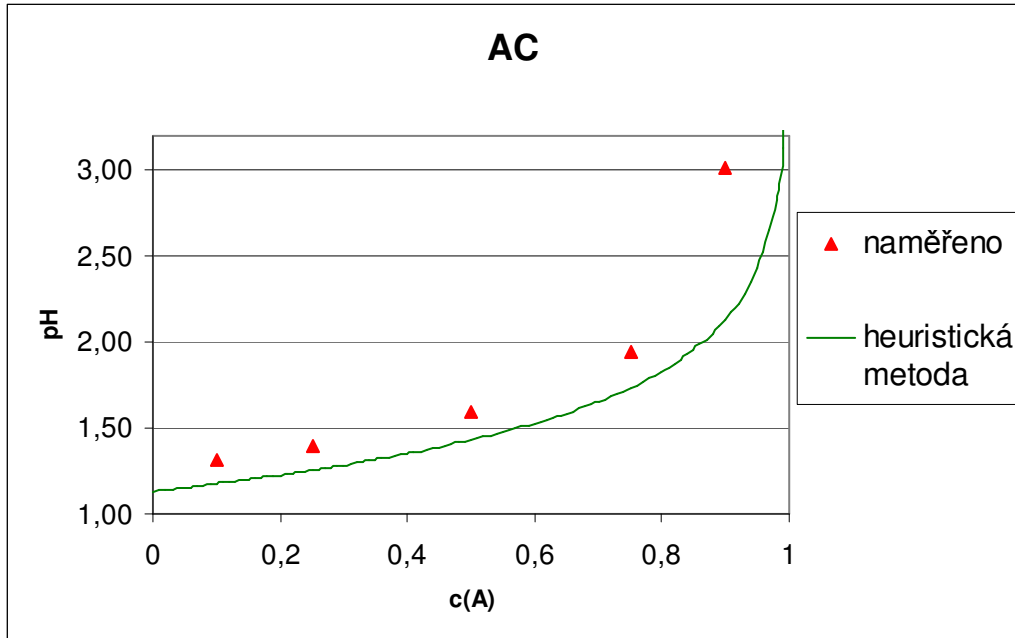
Hodnoty odhadnuté pomocí dekadického logaritmu jsme porovnávali s naměřenými hodnotami. Jak je vidět v tabulce 3.1 a na grafech 3.1 a 3.2, ve směsích, kde je přítomný sliv A, jsme dosáhli přesnosti (v případech, kdy nedošlo k vysrážení) blížíící se ke dvěma desetínám pH. A v případech, kdy směs obsahovala sliv B, byla maximální odchylka odhadnuté hodnoty od naměřeného průměru (bez vysrážení) 0,12 pH.

Tab. 3.1 - Tabulka absolutních hodnot rozdílů mezi průměrem a hodnotami odhadnutými podle vzorce (2).

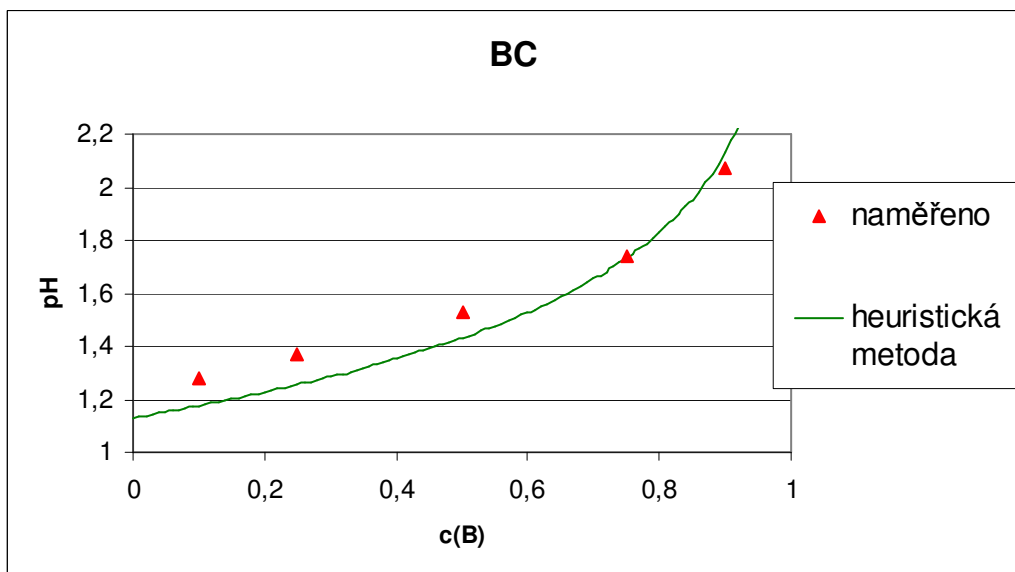
objemové poměry	10 : 90	25 : 75	50 : 50	75 : 25	90 : 10
	Odchylky průměrů od odhadnutých hodnot v pH				
A x C	0,14	0,15	0,16	0,21	0,88
A x D	0,03	0,09	0,25	0,81	0,99
A x E	0,10	0,70	0,99	1,77	6,34
B x C	0,10	0,12	0,10	0,01	0,06
B x D	0,00	0,02	0,05	0,15	0,22
B x E	0,06	0,02	0,11	0,18	0,03

Metoda upraveného dekadického logaritmu vychází ze vzorce (1) a ze složitějšího chemického principu, který popisuje rozklad molekul vody na ionty H^+ a OH^- , čímž dochází ke změně koncentrace vodíkových iontů v roztoku a tudíž i pH. Podrobněji popsáno v [3]. Tato metoda lépe vystihuje chemismus reakcí, ale vzhledem k tomu, že její přesnost není v našem případě větší než u jednodušší metody dekadického logaritmu, nebudeme se tímto principem zabývat podrobněji. Pojmem „Heuristická metoda“ bude tedy v další práci míněna pouze metoda dekadického logaritmu.

Graf 3.1 - Porovnání naměřeného pH s výsledkem odhadu pomocí heuristické metody přirozeného logaritmu. Porovnávána je směs roztoků A, C. Pro koncentraci A90C10, došlo k vysrážení. U této koncentrace je rozdíl odhadu a měření největší.



Graf 3.2 - Porovnání naměřeného pH s výsledkem odhadu pomocí heuristické metody přirozeného logaritmu. Porovnávána je směs roztoků B, C. U těchto dvou roztoků k vysrážení nedošlo.



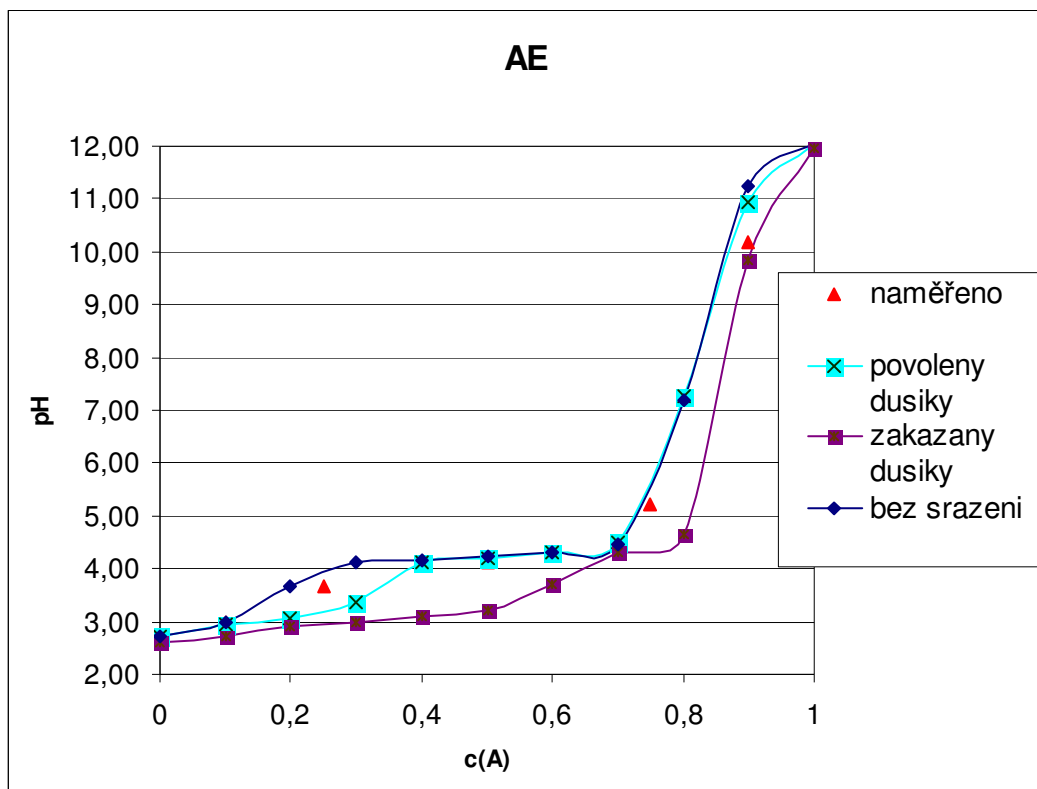
4. Phreeqc

PHREEQC verze 2 je počítačový program pro simulaci chemických reakcí a transportních procesů v přírodních i znečištěných vodách. Program je založen na chemické rovnováze vodných roztoků s minerály, plyny atd. Dokáže také počítat kinetiku reakcí [2]. Námí byl Phreeqc používán k simulování reakce dvou vodných roztoků, ke zjištění jejich rovnovážného stavu, výsledného složení a pH. Také jsme s jeho pomocí počítali množství vysrážených minerálních fází.

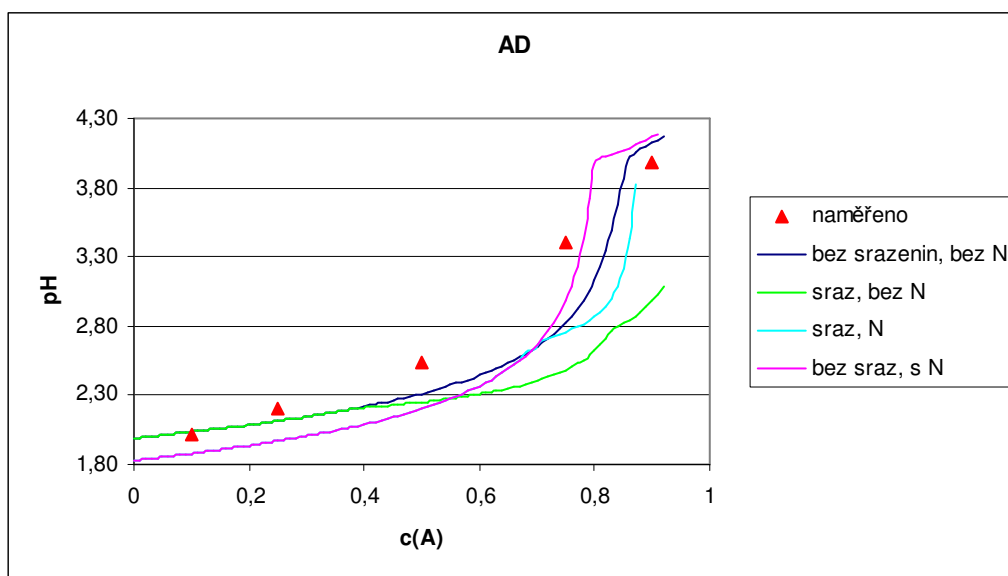
Jedním z našich úkolů bylo porovnat výsledky Heuristické metody s geochemickými programy Phreeqc, se souborem programů GWB a se skutečnými naměřenými hodnotami. Na rozdíl od programu React z GWB jsme u programu Phreeqc nehledali optimální nastavení vstupních hodnot. Pracovali jsme se vstupy, které používal ing. Gombos v podniku DIAMO a měnili jsme pouze složení jednotlivých roztoků (přidávání a odebrání látek obsahujících dusík) a upravovali množinu vznikajících sraženin.

Na grafu 4.1 vidíme, jaký má vliv, nezahrneme-li do výpočtů látky obsahující dusík, nebo nenastavíme-li možnost vzniku určitých sraženin. Ze vstupů jsme vyčetli, že byl povolen vznik pro Alunite, Gypsum, Fluorite, Ferrihidrite, Etringite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$. V následujícím grafu 4.1 jsme v jednom případě (křivka „bez sražení“) všechny tyto minerální fáze zakázali a porovnávali výsledky. Je vidět, že nejméně se naměřeným hodnotám pH přiblížila křivka se „zakázanými dusíky“, kdežto obě další křivky byly srovnatelně přesné.

Graf 4.1 - Míchání roztoků A a E v programu Phreeqc. Použili jsme parametry ze vstupů ing. Gombosa, v kterých jsme doplňovali či odebírali NO_3^- a NH_4^+ (křivky „povoleny dusiky“ a „zakazany dusiky“). Třetí křivka („bez srážení“) ukazuje výsledky výpočtu pH pro zakázané srážení s doplněnými NO_3^- a NH_4^+ . Křivky jsou počítány na deset kroků, tedy po 10 objemových procentech jednotlivých roztoků (označeno body).



Graf 4.2 - Míchání roztoků A a D v programu Phreeqc. Parametry použity ze vstupů ing. Gombose. Jednotlivé křivky označují výpočty pro kombinace povolení sraženin a zakázání sraženin („sraz“, respektive „bez sraz“) a vynechání NH_4^+ a NO_3^- či jeho doplnění („bez N“ respektive „s N“). Křivky jsou počítány na sto kroků a končí u objemových poměrů pro které již Phreeqc nedokázal reakci dopočítat.



Porovnáním výsledných grafů u jednotlivých dvojic roztoků AD a AE jsme nedokázali jednoznačně určit, jaké nastavení je obecně bližší skutečným měřením. U směsi roztoků AE bylo u většiny koncentrací nejbližší nastavení se zakázanými sraženinami a doplněnými dusíky, kdežto u směsi roztoků AD toto nastavení nejpřesnější nebylo.

Dále jsme proto pracovali se dvěma možnými nastaveními. Jedno vychází z naměřených složení jednotlivých roztoků a ze snahy se co nejvíce přiblížit skutečnosti. V tomto nastavení jsou ve vstupu obsaženy NO_3^- a NH_4^+ a je v něm umožněn vznik stejných sraženin jako ve vstupech ing. Gombose (Alunite, Gypsum, Fluorite, Ferrihidrite, Etringite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$). Druhé nastavení vychází přímo z práce [1] a z výsledků výpočtů v programu Phreeqc od M. Vitouše. Opět jsou zde povoleny tytéž sraženiny, ale ve složení jsou vynechány látky NO_3^- a NH_4^+ .

5. GWB

GWB je sada vzájemně provázaných programů, které mají za úkol řešit různé problémy z oblasti geochemie [4]. Základní verze (GWB Essentials) obsahuje pět programů, které dokáží například vypočítat rovnovážné konstanty chemické reakce a podmínky její rovnováhy (program Rxn), nebo rozložení látek ve vodných roztocích a nasycenost potažmo prchavost těchto roztoků (Spec8). Ostatní tři programy (Act2, Tact a Aqplot) slouží hlavně ke grafickému znázornění výsledků spočítaných předchozími dvěma programy.

Rozšířená verze GWB potom obsahuje další dva programy, které námi byly hojně využívány. Základním problémem této práce bylo smíchávání dvou vodných roztoků, což žádný z programů základní verze GWB neumožňoval. V programu React to ovšem možné je. Tento program sice klade velké nároky na správné zadání vstupů, ale tomu se budeme věnovat později v kapitole 6. Práce s programem React.

React je program, který dokáže mimo jiné spočítat rovnovážné stavy různých vodných roztoků a následně sledovat změny v uzavřených či otevřených systémech těchto roztoků. Dá se tedy využít k simulování mísení dvou roztoků za daných podmínek. Gtplot vykresluje průběh reakcí spočtených programem React.

6. Práce s programem React

Při zadávání složení do programu React je možné určit látku, podle které se dopočítá rovnovážný náboj roztoku (charge balance). Tato látka má být důležitou pro celý roztok buď svým charakterem, nebo koncentrací jakou je obsažena v daném roztoku. V našem případě budeme volit nastavení „charge balance“ na SO_4^{--} , nebo tuto charakteristiku nebudeme nastavovat vůbec.

V tabulce 6.2 můžeme vidět, že pokud „charge balance“ nenastavíme, výsledné pH u testovaných roztoků bude odlišné maximálně o jednu desetinu, než když ho nastavíme na SO_4^{--} .

Při vkládání složení roztoku do Reactu narazíme hned z počátku na několik různých možností zadání. V této kapitole se jim budeme věnovat pouze okrajově. Přesnější popis zadávání roztoků do programu React bude následovat v dalších kapitolách. V tabulce 6.1 je část složení vodného roztoku.

Tab 6.1 - Několik hodnot vybraných ze složení silně kyselého roztoku C

pH	Eh [mV]	NH_4^+ [mg/l]	NO_3^- [mg/l]	SO_4^{--} [mg/l]	H_2SO_4 [mg/l]
1,13	661	1126	120	57960	7313

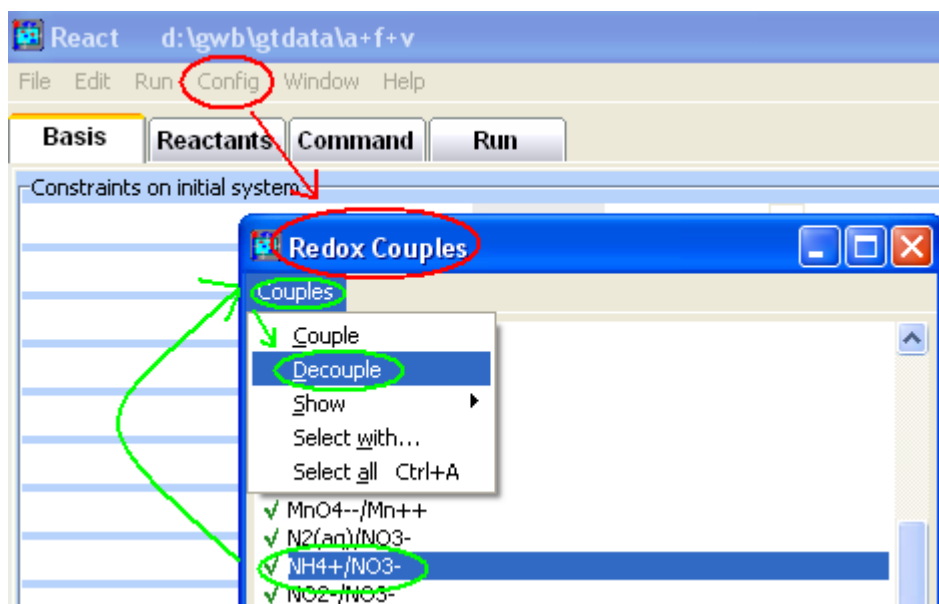
Jestliže tabulka složení roztoku obsahuje těchto šest složek, je možné provést několik způsobů zadání.

1. Podle složení - Chceme-li, aby výsledné složení co nejvíce odpovídalo skutečnosti, zvolíme zadání bez pH a Eh. Aby bylo možno do Reactu zadat pouze čtyři zbývající hodnoty je potřeba rozdělit odpovídající redoxní dvojce (v Reactu nazvané „redox couples“, obr. 6.1) a H_2SO_4 prohodit s H^+ (swap $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}^+$, obr. 6.2). Zbývající dvě hodnoty, tedy pH a Eh, program automaticky dopočte z poměrů dvojic po řadě $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^-$ a $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$. V tomto případě po spočtení rovnováhy sice složení odpovídá složení původnímu, ale dopočtené hodnoty pH i Eh se od naměřených liší, jak je vidět z tabulky 6.2

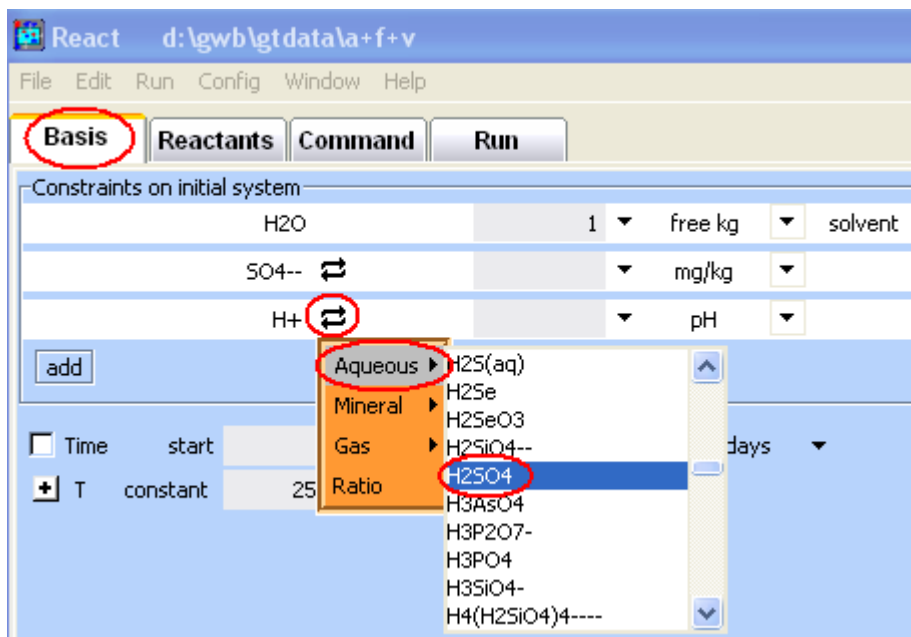
Tab. 6.2 - Ukazuje rozdíl mezi skutečným a spočteným pH a Eh při použití zadávání roztoku do Reactu podle složení. Ve sloupcích pH a Eh jsou skutečné naměřené hodnoty. Sloupce označené jako „Spočítané pH“ (resp. Eh) udávají hodnotu pH (resp. Eh) dopočítaného programem React ze složení bez nastavení „charge balance“ a sloupec „ChB-pH“ (resp. Eh) udává Reactem dopočtenou hodnotu pH (resp. Eh) ze složení s nastaveným „charge balance“ na SO_4^- .

Roztok	pH	Spočítané pH	ChB-pH	Eh [eV]	Spočítané Eh [eV]	ChB-Eh [eV]
A	11,95	4,89	4,99	0,238	0,514	0,506
B	6,63	4,90	4,90	0,396	0,526	0,526
C	1,13	1,52	1,41	0,661	0,758	0,766
D	1,99	2,33	2,25	0,835	0,710	0,715
E	2,84	3,88	3,86	0,810	0,577	0,577

Obr 6.1 - Rozdělení redoxních dvojic. Slouží k tomu, aby bylo možné nastavit koncentrace NO_3^- a zároveň NH_4^+ , jak je uvedeno v příkladě, nebo jakékoli jiné redoxní dvojice. Červená cesta ukazuje, kde je možné toto nastavit a zelená cesta ukazuje jak.



Obr. 6.2 - Ukazuje možné nastavení koncentrace SO_4^{2-} a H_2SO_4 . Aby bylo možné nastavit H_2SO_4 , je potřeba ve složce Basis přidat H^+ a kliknout na šipky vpravo. Dále naznačeným postupem vybrat H_2SO_4 . Pokud chceme zadat Eh, použijeme obdobný postup, jen místo H^+ vybereme $\text{O}_2(\text{aq})$ a vyměníme ho za e^- .



- Podle pH – V tomto případě přesně zadáme pH (pomocí H^+) a jednu látku z příslušné dvojice tedy H_2SO_4 nebo SO_4^{2-} . V případě, že jsou v tabulce složení obsaženy hodnoty pro obě látky, zadává se zpravidla hodnota koncentrace SO_4^{2-} , protože samotná H_2SO_4 se ve vodných roztocích vyskytuje při jejich výrazném přesycení látkami obsahujícími právě ionty SO_4^{2-} .
- Podle Eh – Obdobně jako u předchozího způsobu přesně zadáme Eh (pomocí swap e^- $\text{O}_2(\text{aq})$) a jednu látku z dvojice NH_4^+ , NO_3^- . V tomto případě je výběr složitější, neboť na rozdíl od předchozího příkladu není tak zřejmé, kterou látku vybrat. Jak je vidět v tabulce 6.3, hodnoty koncentrace H_2SO_4 v jednotlivých roztocích jsou výrazně nižší, než hodnoty koncentrace SO_4^{2-} , kdežto koncentrace NH_4^+ a NO_3^- jsou ve většině případů srovnatelné.

Tab. 6.3 - Koncentrace (v mg/l) jednotlivých látek v roztocích. Značení „<1“ znamená, že roztok obsahuje méně než jeden miligram látky na litr.

roztok	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	H ₂ SO ₄
A	93,5	59	1009	<1
B	2,12	82	1134	<1
C	1126	120	57960	7313
D	460,6	230	26450	891
E	68,8	1	3126	<1

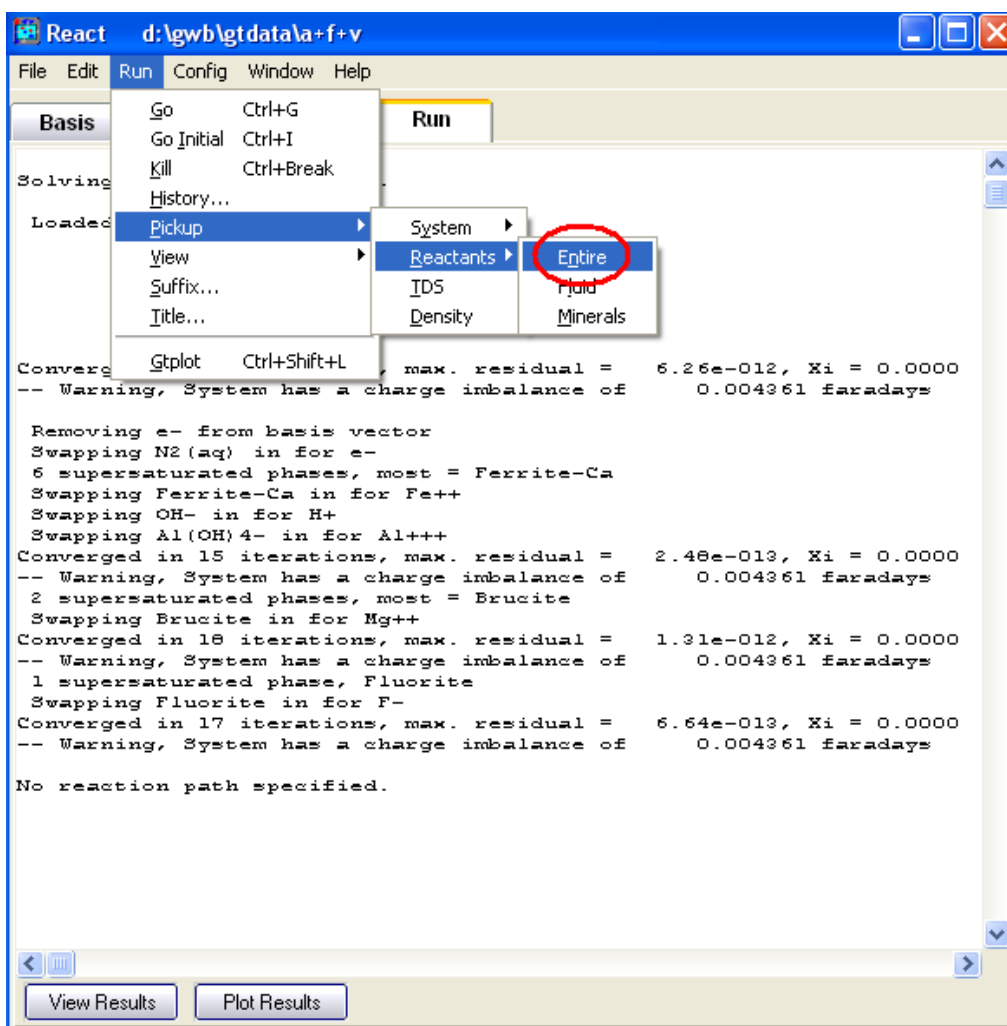
Předešlé způsoby zadávání se v určitých případech dají vzájemně kombinovat. Často je to dáno i tím, že ne každý roztok obsahuje všechny výše zmiňované látky či hodnoty pH a Eh. Například neobsahuje-li roztok látku NH₄⁺, ztrácíme možnost zadat ho do programu React podle složení, ale stále ho tam můžeme zadat například podle pH a zároveň Eh (s NO₃⁻) nebo vypustit Eh a dusíkaté ionty úplně. Vypuštěním Eh a dusíkatých iontů sice zmenšíme důvěryhodnost výstupů, ale React dokáže spočítat rovnovážný stav daného roztoku a tím pádem s ním i pokračovat ve výpočtu reakce s dalším roztokem.

Zde bylo uvedeno pouze několik obecných možností či rozdílů v zadávání roztoků do programu React. Konkrétněji se této problematice budeme věnovat dále.

6.1 Míchání dvou roztoků

Na rozdíl od ostatních programů GWB popsáných v kapitole „charakteristika GWB“ (Act, Rxn, atd.) lze v Reactu míchat dva roztoky. Nejprve je potřeba spočítat rovnováhu pro první z nich (načtením do záložky Basis a spuštěním výpočtu), dále načíst roztok v rovnováze do záložky Reactants (Run – pickup – reactants – entire, viz obr 6.1.1) a následně zadat druhý roztok (opět do Basis).

Obr. 6.1.1 - Způsob načtení roztoku se spočtenou rovnováhou do složky Reactants.



Po zadání vstupů a následném spuštění reakce mohou nastat tyto problémy:

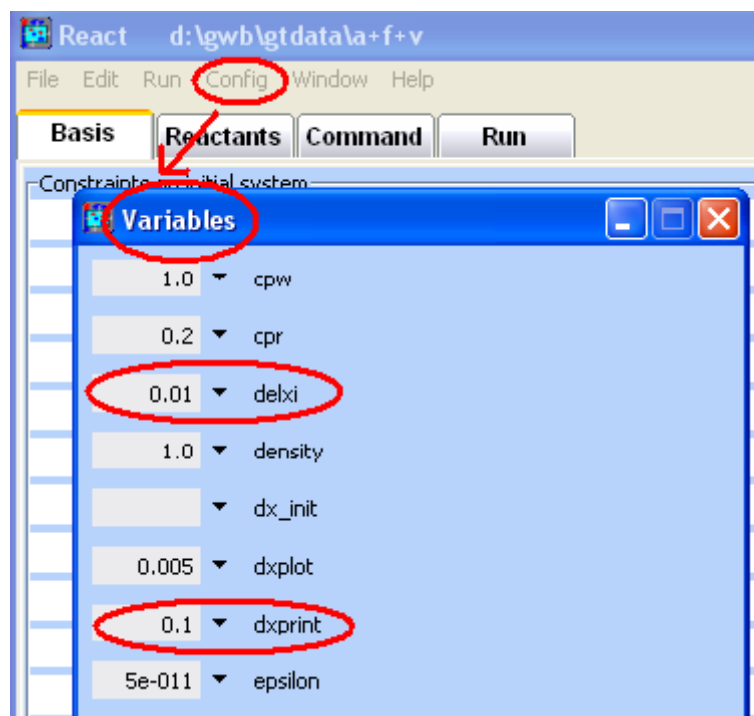
- program nedokáže spočítat rovnovážný stav jednoho z roztoků a reakci nespustí
- program hlásí chybu, protože v zadaném roztoku chybí důležitá složka, kterou očekává
- program hlásí chybu, protože roztok zadaný v Reactants obsahuje určitou látku, kterou roztok v Basis neobsahuje a reakce opět neproběhne

V případech a) a b) je potřeba upravit zadaný vstup tak, aby reakce mohla proběhnout. Jestliže je správně změřené složení roztoků, nemělo by k těmto

dvěma chybám dojít. To neplatí pro třetí případ c). Jestliže je v roztoku zadaném v záložce Reactants obsažena určitá látka, program React očekává, že v druhém roztoku bude tato látka obsažena také (například u roztoků A a V je problémem Mn^{++} , nebo u F a V je to HCO_3^-). Aby reakce proběhla je potom nutné buď z jednoho roztoku příslušnou látku odebrat nebo jí do druhého přidat. V tom případě ale hrozí návrat k problémům a) nebo b) a zároveň může dojít ke snížení přesnosti výpočtu vzhledem k pozmeněnému složení testovaných roztoků. Také je možné změnit pořadí zadávání roztoků čímž se prohodí Basis a Reactants. V tom případě ale může opět nastat jakýkoli z problémů a), b), c).

U roztoků A až F bylo vzhledem k jejich složení nutné dodržovat pořadí jejich vkládání do programu React. Konkrétně roztoky A a B musely být vždy vloženy jako první a po spočtení rovnováhy převedeny do složky Reactants (obr. 6.1.1). Vyplývalo to z jejich složení, neboť obsahují vždy stejné látky jako ostatní roztoky C, D, E, F, ale na rozdíl od nich některé látky neobsahují. V případě jejich obráceného zadání bychom řešili problém c). Bylo tedy nutné si položit otázku, zda pořadí zadávaných roztoků má nějaký vliv na výsledek výpočtu. Pro vyřešení tohoto problému jsme použili roztok A a upravený roztok C-. Tento upravený roztok vznikl tak, že jsme od skutečného roztoku C odebírali jednotlivé látky, aby mohla proběhnout reakce s roztokem A v obou případech (A v Basis a C v Reactants i naopak), tedy aby nevznikl žádný z problémů a), b) nebo c). Reakce byla v obou případech nastavena na sto kroků (obr. 6.1.2), takže jsme dostali hodnoty pro sto různých objemových poměrů.

Obr. 6.1.2 - Nastavení počtu kroků výpočtu (delxi) a počtu kroků vypisovaných do textového výstupu React_output.txt (dxprint). Zobrazené nastavení znamená, že reakce bude počítána na sto kroků a do výstupu budou vypsány hodnoty minimálně pro každý desátý.



Porovnávané hodnoty pH a koncentrací (v mg/l) čtrnácti dalších látek obsažených v roztocích pro všechny tyto objemové poměry byly totožné s výjimkou několika hodnot u F^- , které se vždy lišily na posledním řádu. Provedli jsme tedy tytéž výpočty znovu s tím rozdílem, že tentokrát jsme zjišťovali počty molů v systému. V některých případech se u F^- a nově i u Ca^{++} znovu objevily minimální odchylky (například u Ca^{++} to bylo 0,00001 molu), ale ne vždy u stejných objemových poměrů jako při sledování koncentrace v mg/l. Tyto rozdílné výsledky pro počty molů ve směsi a koncentrace látky ve směsi nás vedly k závěru, že je to způsobeno pouze nestejným zaokrouhlováním programu React.

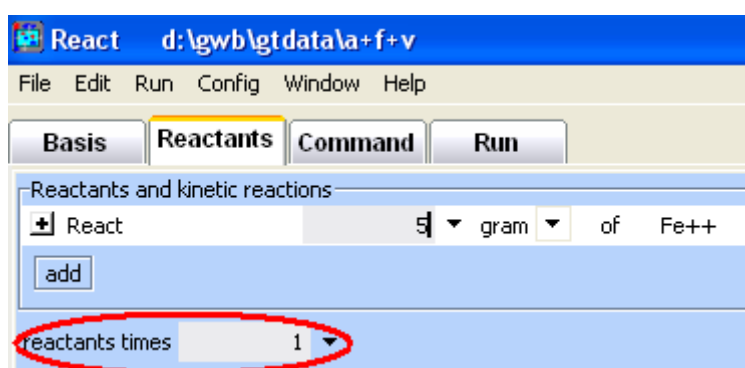
Skutečnost, že uvedené výpočty byly v drtivé většině případů totožné sice nedokazuje, že tomu tak musí být vždy, ale vzhledem k následujícím důvodům jsme se rozhodli, že tuto skutečnost budeme brát za potvrzenou. Jedním z nich bylo, že jsme neměli žádný důvod pochybovat o totožnosti jednotlivých způsobů zadání. A další důležitou skutečností byl fakt, že v případě nepotvrzení totožnosti výstupů bychom museli při dalších výpočtech měnit složení jednotlivých roztoků a tím snižovat důvěryhodnost výstupů.

Předchozí pokusy, přes jejich nejednoznačnost, nás tedy dovedly k závěru, že při zadávání roztoků do programu React musíme dbát pouze na to, aby program reakci dokázal spočítat.

6.2 Parametry reakce a její průběh

Jakmile jsou správně zadány oba roztoky zbývá už jen nastavit způsob průběhu reakce. Důležitými parametry pro správný výklad výsledků jsou „reactants times“ (obr. 6.2.1) a „flash option“ (obr. 6.2.2). Základní nastavení je „reactants times“ = 1.

Obr. 6.2.1 - Způsob nastavení „reactants times“, tedy poměru ve kterém se příslušné dva roztoky míchají.

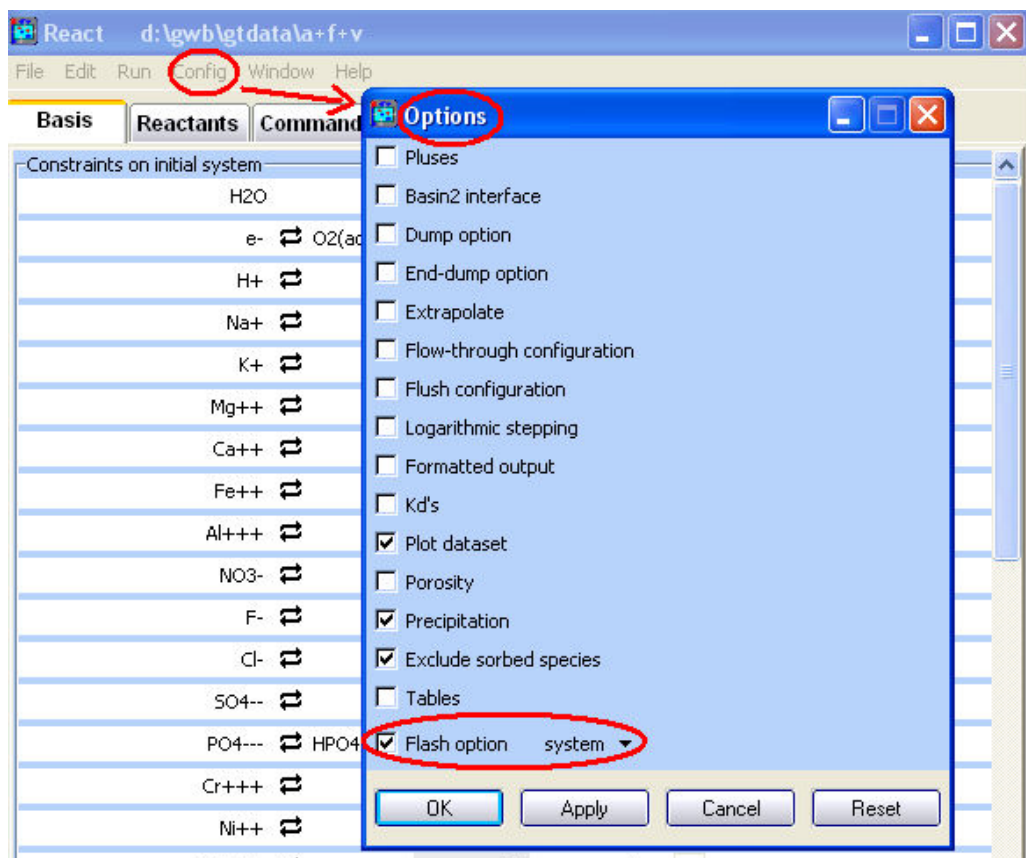


To znamená, že React vezme roztok z Basis a podle nastaveného počtu kroků do něj postupně přilévá roztok z Reactants až skončí s poměrem obou roztoků 1:1. Podle nastavené hodnoty „reactants times“ se tento výsledný poměr

mění. Například, když „reactants times“ = 2, je výsledný poměr roztoku v Basis a Reactants 1:2.

Naproti tomu při nastavení „flash option“ React v každém kroku nejprve odebere příslušnou část roztoku z Basis a doplní to stejně velkou částí roztoku z Reactants. To znamená, že udržuje stále stejné množství směsi a jednotlivé kroky výpočtu odpovídají objemovým poměrům roztoků ve směsi (80. krok znamená poměr 20:80 roztoků z Basis:Reactants) což lépe vyhovuje následnému zpracování výsledků.

Obr. 6.2.2 - Způsob nastavení „Flash option“, tedy způsobu míchání dvou roztoků.

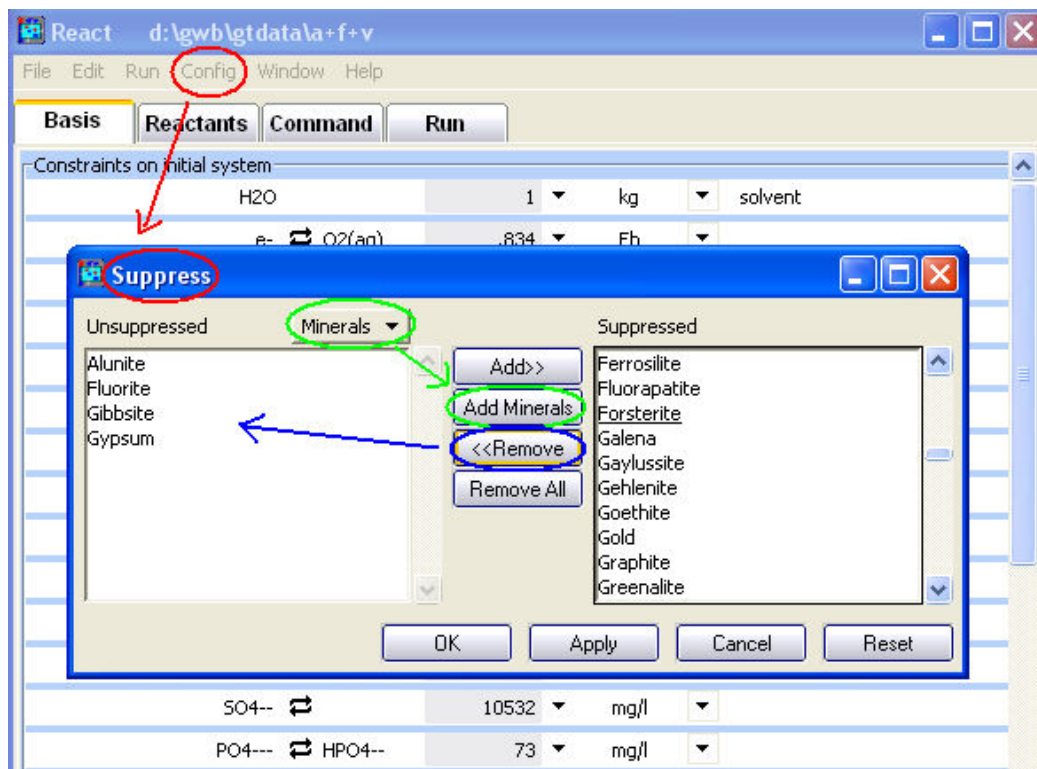


Obdobným způsobem jako v případě pořadí zadávání roztoků do Reactu jsme otestovali i rozdíl mezi výstupy při použití „reactants times“ a „flash option“. Výsledné pH pro příslušné koncentrace bylo opět totožné z čehož

vyplývá, že na samotný výsledek výpočtu toto nastavení vliv nemá a ovlivňuje pouze průběh reakce a formu výstupu.

Dalším z důležitých parametrů reakce je povolení či zákaz srážení různých minerálních fází (obr. 6.2.3). Při počítání rovnováhy reakce React nebere v úvahu dobu trvání ustálení roztoku. Proto, když nezakážeme srážení, může dojít k tomu, že se v rovnovážném stavu okamžitě objeví minerální fáze, které by ve skutečnosti vznikaly miliony let. Tomu se nedá předejít jinak, než vypnutím možnosti srážení těchto minerálních fází. Ale vzhledem k jejich velkému množství budeme v této práci povolovat pouze ty, o kterých víme, že vznikají i ve skutečnosti. Protože je zde reálná možnost opomenutí některého z minerálů, budeme v následujících porovnáních uvažovat i variantu s povolením veškerého srážení.

Obr. 6.2.3 - Způsob zakazování a povolování srážení minerálních fází. Vybráním „Minerals“ a „Add Minerals“ (zelená barva) zakážeme veškeré srážení. A pomocí „remove“ (modrá barva) vybíráme minerály jejichž srážení chceme povolit. Zde jsou povoleny minerály Alunite, Fluorite, Gypsum a Gibbsite.



6.3 Výpočty pro konkrétní zadané roztoky

Naším úkolem bylo najít taková nastavení pro zadávání roztoků z tabulky 1.1, aby bylo co nejméně změněno složení jednotlivých roztoků a aby reakce v programu React proběhla. Dále jsme je měli porovnat s naměřenými hodnotami a vybrat nastavení, které nejlépe odpovídá skutečnosti.

Složení většiny roztoků obsahuje u některých látek hodnotu „<1“ (místo 1 se zde může vyskytovat i jiná hodnota). Tento zápis znamená, že skutečná koncentrace dané látky v roztoku je menší než jedna. Jako první věc jsme tedy otestovali, jak průběh reakce a získané výsledky závisí na těchto látkách.

Ve složení všech roztoků jsme vypouštěli látky As a Be, protože nebyly obsaženy v používané termodynamické databázi. Jejich koncentrace byly ve všech případech velmi nízké, tudíž je nepravděpodobné, že by jejich nezahrnutí nějak výrazně ovlivnilo sledované charakteristiky.

U roztoků A a B byla naměřena koncentrace nižší než určená hodnota u látek Al^{+++} , Fe^{++} , Mn^{++} a H_2SO_4 . U roztoku E pouze u H_2SO_4 a u ostatních byly všechny koncentrace udány přesně. Pro každý roztok a každou látku jsme provedli několik výpočtů v Reactu, ve kterých jsme postupně snižovali koncentraci testované látky. Hlíkali jsme, jestli bude spočtena rovnováha a porovnávali výsledné pH s pH z ostatních měření a se skutečnou hodnotou. U látek Al^{+++} , Fe^{++} a Mn^{++} se pH lišilo pouze na řádu setin. I při nastavení velmi nízkých koncentrací vybraných látek roztok A vždy konvergoval (React dokázal spočítat jeho rovnovážný stav). Roztok B nekonvergoval jen při velmi nízkých koncentracích Al^{+++} a H_2SO_4 . Roztok E na změny koncentrace H_2SO_4 téměř nereagoval. Vzhledem k těmto poznatkům jsme u příslušných látek vždy nastavovali jejich maximální naměřenou hodnotu. Výjimkou je pouze nastavení koncentrace H_2SO_4 , kvůli svému vlivu na výpočet pH, ale tomu se samostatně věnujeme v kapitole 6.3.1 Výpočty podle složení.

Aby mohly být následující kapitoly brány jako samostatné návody různých způsobů zadávání roztoků do Reactu, budou se v nich podstatné věci z kapitol předešlých opakovat. Nebudeme zde uvádět všechny kombinace nastavení, ale pokusíme se vybrat ty nejzákladnější, ty ke kterým jsme nějakým způsobem donuceni a nebo ty, které povedou k nejpřesnějším výsledkům.

6.3.1 Výpočty podle složení

Nastavení podle složení použijeme tehdy, chceme-li, aby výsledné složení roztoku co nejvíce odpovídalo skutečnosti. Jak vyplývá z tabulky 6.3.1.1, po spočtení rovnováhy jednotlivých roztoků se jejich pH i Eh lišilo od naměřených hodnot. pH program React dopočítává z poměrů koncentrací SO_4^{2-} a H_2SO_4 . Zkusili jsme tedy upravovat koncentrace obou látek a sledovat, jaký to bude mít vliv na pH. Cílem bylo najít takový poměr obou látek, aby výsledné pH co nejlépe odpovídalo měřením a abychom co nejméně pozměnili složení jednotlivých roztoků.

U roztoků A a B bylo naměřené pH vyšší, snažili jsme se tedy buď zvýšit koncentraci SO_4^{2-} nebo ji snížit u H_2SO_4 . Snižováním koncentrace H_2SO_4 bychom se nedopustili žádné změny složení, neboť u obou roztoků byla zadána pouze horní hranice koncentrace. V tabulce 6.3.1.1 jsou vypsány hodnoty pH pro příslušné koncentrace H_2SO_4 . Při snižování se sice pH z počátku přibližovalo, ale toto přibližování se stále zpomalovalo až k jedné tisícíně mg H_2SO_4 na jeden litr. Dále už v pH nedocházelo k žádným změnám, pouze u velmi nízkých koncentrací React nedokázal spočítat rovnovážný stav roztoku.

Tab. 6.3.1.1 - Udává hodnoty pH u roztoků A a B pro snižující se koncentraci H₂SO₄ v roztoku. Sloupec „Bez ChB“ udává hodnotu pH v případě, že nebylo nastaveno „charge balance“ a sloupec „ChB SO₄⁻“, udává hodnotu pH, jestliže bylo „charge balance“ nastaveno na SO₄⁻. Hodnoty „nekonverguje“ u nejnižší koncentrace H₂SO₄ u roztoku B znázorňují, že v tomto případě nedokázal React spočítat rovnovážný stav roztoku. Skutečné hodnoty pH jsou 11,95 u A a 6,63 u B.

H ₂ SO ₄ [mg/l]	pH A Bez ChB	pH A ChB SO ₄ ⁻	pH B bez ChB	pH B ChB SO ₄ ⁻
1	4,89	4,99	4,90	4,90
0,5	5,18	5,28	5,20	5,20
0,1	5,69	5,76	5,78	5,78
0,05	5,79	5,85	5,87	5,87
0,01	5,86	5,92	5,93	5,94
0,001	5,88	5,93	5,95	5,95
1,00E-05	5,88	5,93	5,95	5,95
1,00E-10	5,88	5,93	nekonverguje	nekonverguje

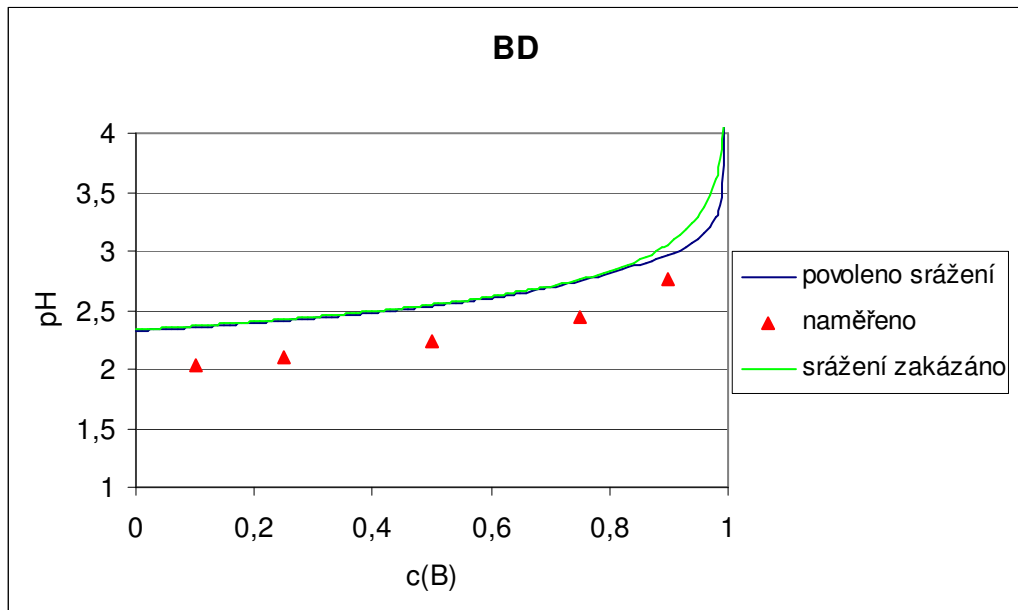
Protože se nám nepodařilo získat správné hodnoty pH aniž bychom zasahovali do složení, použili jsme kalibrační program UCODE. Tento program postupně spouštěl React a pozměňoval složení daného roztoku tak, aby se pH co nejvíce přiblížilo skutečné hodnotě. S jeho pomocí jsme získali upravené složení roztoků (tab. 6.3.1.2).

Tab. 6.3.1.2 - Vypočtené hodnoty koncentrací jednotlivých látek. Roztoky A a E nebyly dopočítány, není u nich možné dosáhnout správného pH pomocí změny složení. Ve sloupci „Původní koncentrace“ jsou naměřené koncentrace a ve sloupci „Spočtené koncentrace“ jsou hodnoty spočtené tak, aby při jejich zadání a spočtení rovnováhy bylo pH daného roztoku stejné, jako naměřené pH.

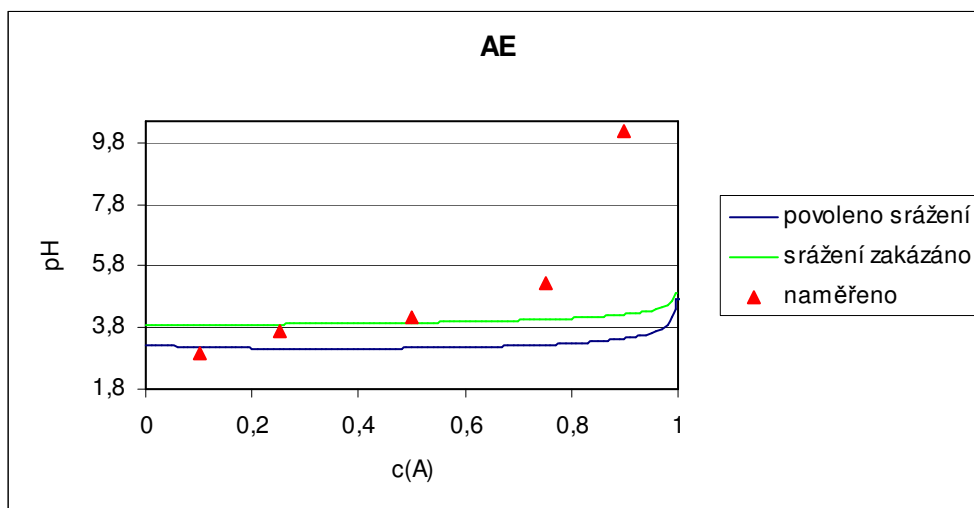
		Původní koncentrace [mg/l]	Spočtená koncentrace [mg/l]
B	H ₂ SO ₄	1	0,15
	F ⁻	1,4	4,2
	SO ₄ ²⁻	1134	11338
C	H ₂ SO ₄	7313	9723,7
	Al ⁺⁺⁺	7960	10952
	SO ₄ ²⁻	57960	41259
D	H ₂ SO ₄	891	1134,8
	PO ₄ ³⁻	56	8,2
	Al ⁺⁺⁺	3760	5441,3
	SO ₄ ²⁻	26450	19229

Ani touto metodou se nám nepodařilo pozměnit složení všech roztoků tak, aby výsledné pH odpovídalo skutečnosti. U roztoku B bychom museli zvýšit koncentraci SO₄²⁻ téměř desetkrát. Proto jsme přikročili k smíchávání dvojic roztoků s původním složením. V grafech 6.3.1.1 a 6.3.1.2 je znázorněno porovnání výsledného pH směsi dvou roztoků zadaných podle pH. Na prvním grafu 6.3.1.1 je porovnání směsi s nejlepším výsledkem a na druhém grafu 6.3.1.2 s výsledkem, který se nejvíce odchyľuje od skutečně naměřených hodnot.

Graf 6.3.1.1 - Znáznorňuje porovnání naměřených hodnot pH s hodnotami vypočtenými programem React. Roztoky B a D byly do Reactu zadávány podle složení. Křivka „povoleno srážení“ udává hodnoty pH při ponechání možnosti veškerého srážení a křivka „srážení zakázáno“ zakazuje možnost srážení minerálních fází.



Graf 6.3.1.2 - Znáznorňuje porovnání naměřených hodnot pH s hodnotami vypočtenými programem React. Roztoky A a E byly do Reactu zadávány podle složení. Křivka „povoleno srážení“ udává hodnoty pH při ponechání možnosti veškerého srážení a křivka „srážení zakázáno“ zakazuje možnost srážení minerálních fází.

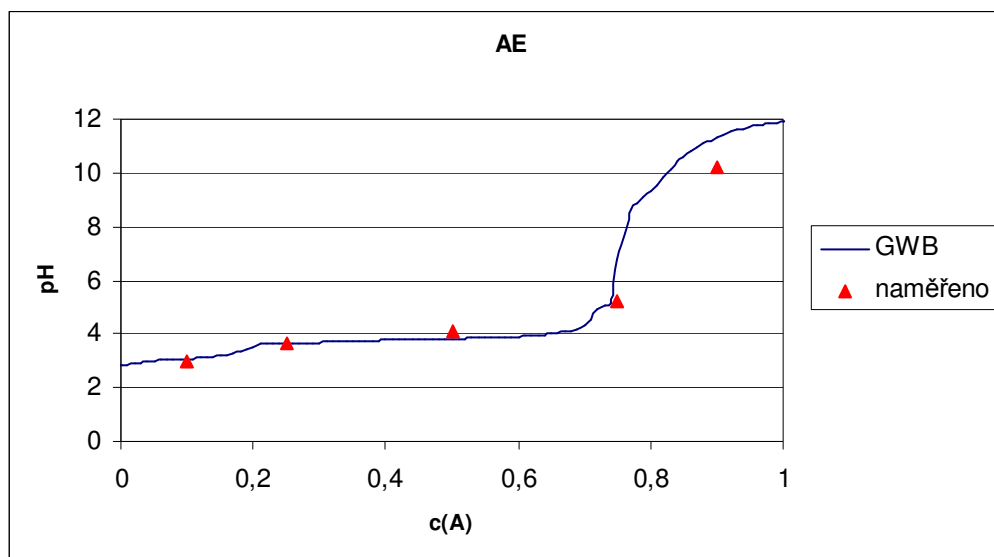


Na grafu 6.3.1.1 vidíme, že naměřené hodnoty se od spočtených odlišují v řádu desetin pH. Na grafu 6.3.1.2 už jsou odlišnosti mnohem větší. Pro vysoké koncentrace roztoku A už je to dokonce několik jednotek pH. U míchání roztoků B a D nehrálo zakázání vzniku sraženin téměř žádnou roli. U roztoků A a E už byla odchylka mezi povolením a zakázáním srážení podstatně větší, ale vzhledem k celkové nepřesnosti obou způsobů nedokážeme jednoznačně určit, zda je zakázání srážení v tomto případě lepší.

6.3.2 Výpočty podle pH

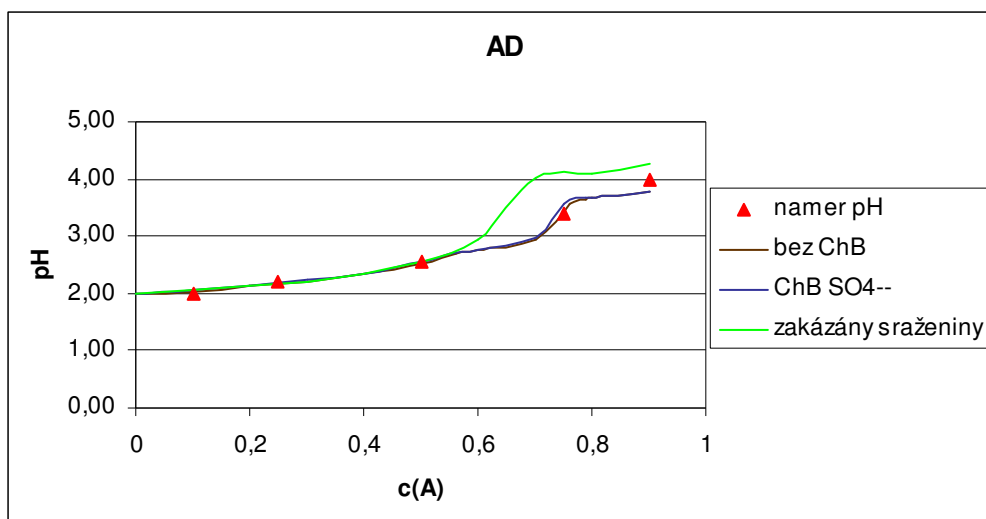
Dalším způsobem zadávání roztoků do programu React je podle pH. V tomto případě nastavíme přesné pH roztoku (v Basis jako H^+) a jednu z dvojice látek H_2SO_4 nebo SO_4^{2-} . Program z těchto dvou údajů sám dopočte koncentraci druhé z dvojice látek. Další složení jsme ponechávali. Jak je vidět na grafu 6.3.2.1, vypočtená křivka nemá stále stejný tvar jako u grafů 6.3.1.1 a 6.3.1.2 a lépe kopíruje průběh naměřeného pH.

Graf 6.3.2.1 - Křivka „GWB“ znázorňuje závislost spočteného pH na koncentraci roztoku A ve směsi AE.

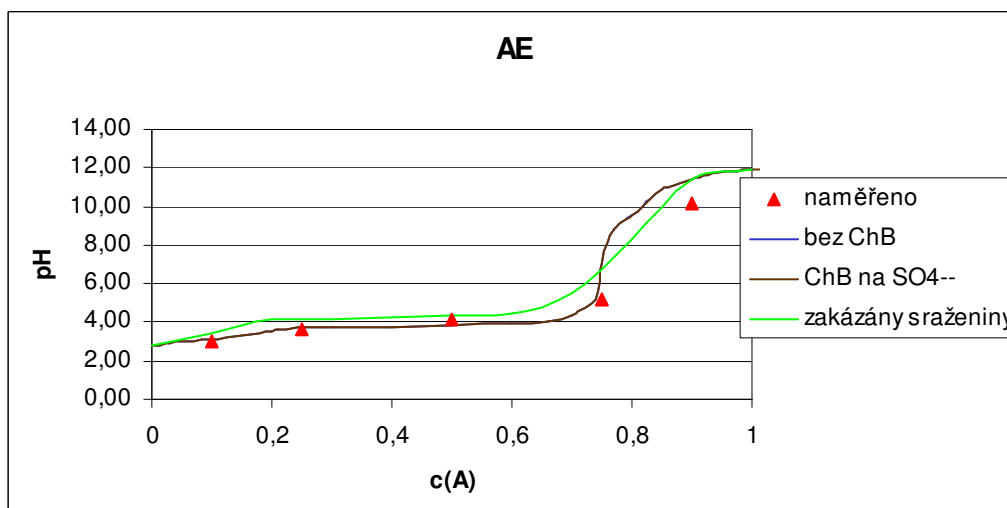


I u nastavení podle pH existují různé způsoby nastavení dalších parametrů reakce. Mezi nejdůležitější patří nastavení počítání rovnovážného stavu podle určité látky (charge balance) a zakázání srážení minerálů. Pro všechny kombinace roztoků jsme provedli tři druhy výpočtů (graf 6.3.2.2). Nejprve jsme nenastavili „charge balance“. To je modrá křivka nazvaná „bez ChB“. Druhý způsob byl, že jsme „charge balance“ nastavili na SO_4^{2-} , to je křivka „ChB SO_4^{2-} “ a ve třetím výpočtu jsme zakázali srážení minerálů. Porovnávali jsme, jaký vliv má nastavení „charge balance“ na výsledné pH roztoku a jak toto pH ovlivní zakázání srážení minerálních fází. Ve všech výpočtech byla odchylka způsobená různým nastavením počítání rovnováhy zanedbatelná. Maximální odchylka činila méně než jednu desetinu pH (graf 6.3.2.3). Z toho jsme usoudili, že nastavení počítání rovnováhy nemá na pH žádný výraznější vliv. K větším odchylkám docházelo při zakázání srážení všech minerálních fází hlavně u směsí roztoků AD a AE. Můžeme si všimnout, že k výraznějšímu odchýlování při zakázání srážení začalo docházet při objemovém poměru A:D = 50:50. Což je objemový poměr, při kterém byly zaznamenány sráženiny i při měření (Tab. 2.2). U směsí roztoků A a E byly tyto sráženiny zaznamenány při měření u všech koncentrací a také při výpočtu v GWB se křivky „bez ChB“ a „zakázány sráženiny“ odlišují už při nízkých koncentracích zásaditého roztoku A (viz graf 6.3.2.3).

Graf 6.3.2.2 - Závislost pH na koncentraci roztoku A ve směsi AD. Křivka „bez ChB“ znamená, že jsme při výpočtu nenastavili „charge balance“ a křivka „ChB SO₄²⁻“ značí, že jsme nastavili „charge balance“ na SO₄²⁻. U třetí křivky jsme zakázali veškeré srážení. Výpočty byly provedeny na deset kroků.

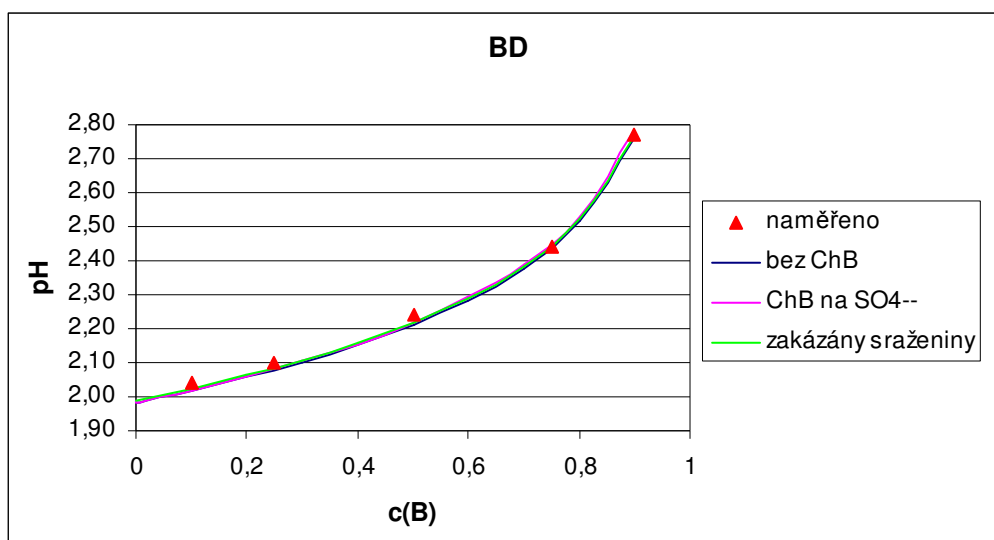


Graf 6.3.2.3 - Závislost pH na koncentraci roztoku A ve směsi AE. Křivka „bez ChB“ znamená, že jsme při výpočtu nenastavili „charge balance“ a křivka „ChB SO₄²⁻“ značí, že jsme nastavili „charge balance“ na SO₄²⁻. Obě křivky se překrývají. U třetí křivky jsme zakázali veškeré srážení. Výpočty byly provedeny na deset kroků.



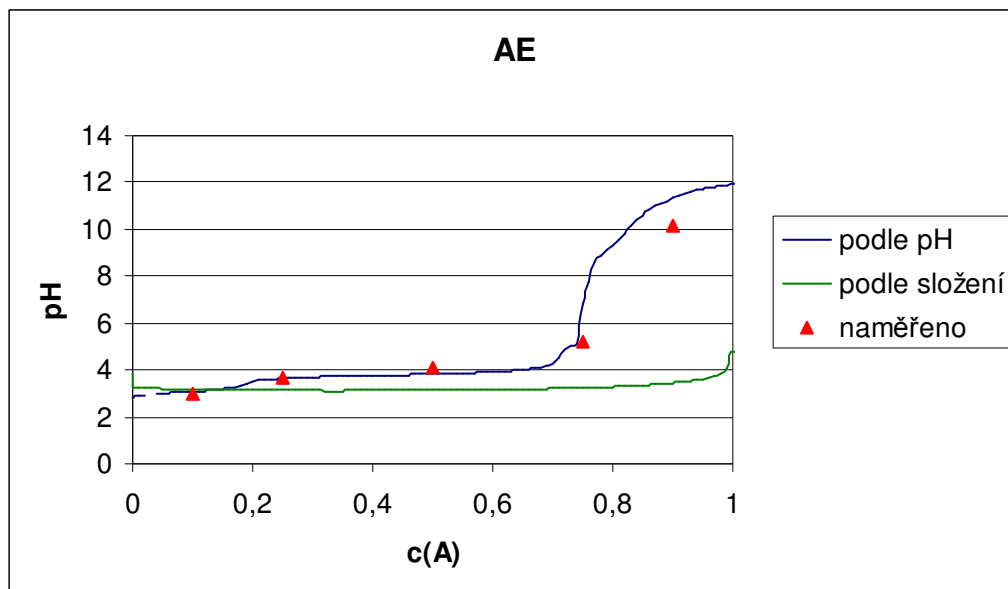
Podobná odchylka byla zaznamenána i u směsi roztoků BE. K odchylování zde začalo docházet při objemovém poměru B:E = 50:50 což opět odpovídá tabulce 2.2. U ostatních směsí roztoků nebyly zaznamenány žádné výraznější rozdíly mezi těmito třemi druhy výpočtů. A u směsi BD jsme se výpočtem přiblížili k naměřeným hodnotám na rozdíl maximálně setin pH (graf 6.3.2.4).

Graf 6.3.2.4 - Závislost pH na koncentraci roztoku B ve směsi BD. Křivka „bez ChB“ znamená, že jsme při výpočtu nenastavili „charge balance“ a křivka „ChB SO₄⁻“ značí, že jsme nastavili „charge balance“ na SO₄⁻. U třetí křivky jsme zakázali veškeré srážení. Výpočty byly provedeny na deset kroků.



Z těchto výpočtů jsme učinili několik důležitých závěrů. První z nich vychází z porovnání zadávání roztoků do Reactu. Chceme-li co nejpřesněji odhadnout výsledné pH, je zadávání podle složení nevhodné (graf 6.3.2.5).

Graf 6.3.2.5 - Závislost pH na koncentraci roztoku A ve směsi AE. Porovnání způsobu zadávání roztoků do programu React podle složení a podle pH.



Podle porovnávání výsledného pH jsme dále zjistili, že nastavení „charge balance“ na určitou látku (testována SO_4^-) nemá výraznější vliv a v tomto případě tedy není nutné jej nastavovat.

Nejzávažnější je vliv zakázání či povolení srážení minerálních fází. Z grafů 6.3.2.2 a 6.3.2.3 je patrné, že nelze jednoznačně určit, zda se mají všechny minerální fáze zakázat či povolit. Do této chvíle jsme testovali pouze dva krajní případy. Zakázání všech, nebo jejich povolení. V přírodě ani v laboratoři nelze jednoduše zakázat veškeré srážení. Proto by logický závěr měl být, že i při výpočtech srážení povolíme. Problém ale je, že v přírodě hraje v tomto procesu důležitou roli čas. Některé minerály vznikají prakticky okamžitě, kdežto jiným by to trvalo miliony let. Program React v našem případě tento aspekt nezohledňuje. To znamená, že v jeho výpočtech se mohou objevit i minerály, které by v přírodě v uvažované době vzniknout nemohly. Ideálním nastavením by tedy bylo, tyto minerály zakázat. Ale vzhledem k jejich velkému množství a různým rychlostem srážení je to úkol velmi obtížný. Přispívá k tomu i různorodost koncentrací jednotlivých látek v příslušných roztocích. Tedy to, že

u různých kombinací roztoků mohou být množiny zakázaných či povolených minerálů mírně odlišné.

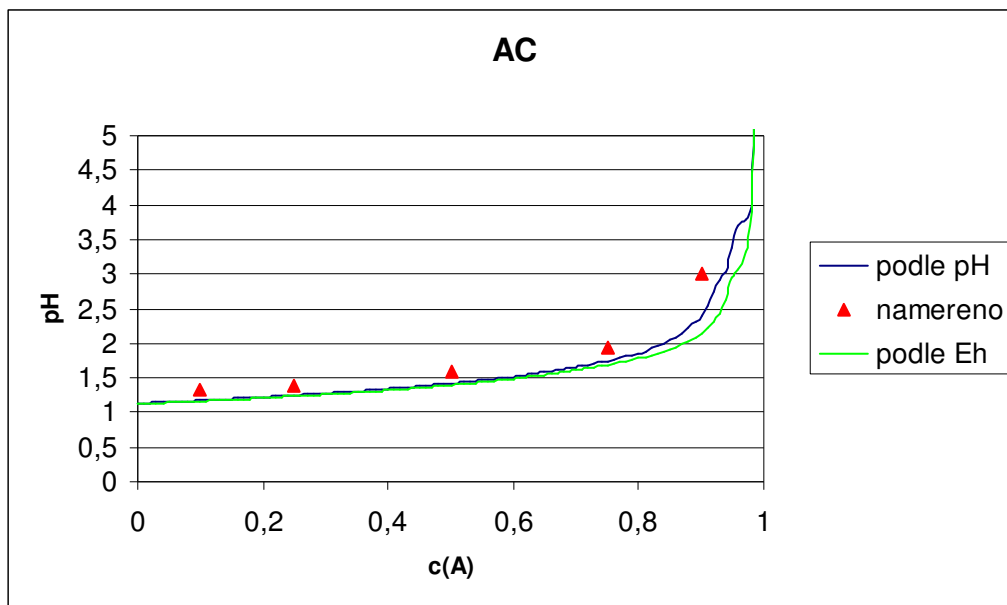
6.3.3 Výpočty podle Eh a pH zároveň

Popisovat zde výsledky zadávání roztoků pouze podle Eh a ostatního složení (tedy ne podle pH) je zbytečné, neboť jak jsme ukázali v kapitole 6.3.1 Výpočty podle složení, výpočet pH z H_2SO_4 a SO_4^{2-} je u testovaných roztoků velmi nepřesný. Popíšeme zde tedy výsledky kombinace zadávání podle pH a Eh zároveň.

Při zadávání roztoků podle Eh opět vycházíme z toho, že program React dokáže dopočítat třetí chybějící složku. V tomto případě dopočítává NH_4^+ nebo NO_3^- ze zadaného Eh a NO_3^- respektive NH_4^+ . Při zadávání podle pH bylo vzhledem k poměru množství H_2SO_4 a SO_4^{2-} jednoduché vybrat „silnější“ z této dvojice. Ale u zadávání podle Eh jsou objemové poměry obou příslušných látek dosti podobné, tudíž je výběr složitější. Vyzkoušeli jsme tedy obě možnosti zadání u roztoků A a C. Výsledné hodnoty pH u obou pokusů se lišily maximálně o několik tisícín pH. Vzhledem k tomu, že v programu React je upřednostňována látka NO_3^- (v případě zadávání NH_4^+ musí dojít k zaměnění této látky právě za NO_3^-), byly ostatní směsi roztoků počítány se zadáním NO_3^- .

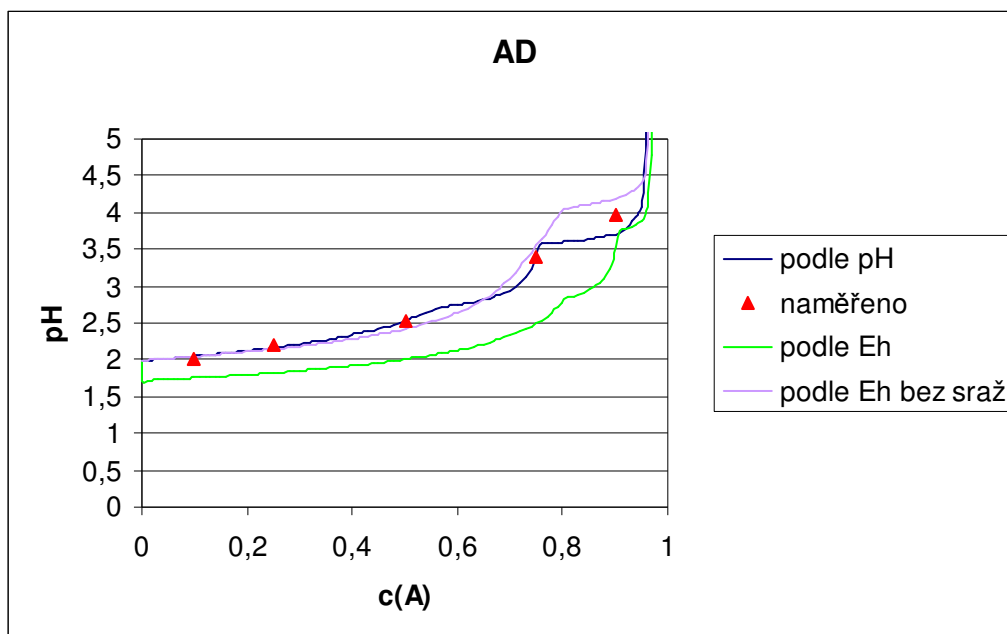
V následujících grafech 6.3.3.1 a 6.3.3.2 jsme opět nenastavovali počítání rovnováhy. Porovnávali jsme způsoby zadávání pouze pomocí pH a zadávání pomocí kombinace pH a Eh a testovali vliv vypnutí možnosti srážení na výsledné pH směsi dvou roztoků. V grafu 6.3.3.1 jsme vynechali křivku „bez srážení“, neboť v tomto konkrétním případě by byla téměř totožná s křivkou „podle Eh“. Z tohoto grafu je patrné, že způsob zadávání roztoků do programu React pouze podle pH je nepatrně bližší skutečnosti.

**Graf 6.3.3.1 - Závislost pH na koncentraci roztoku A ve směsi AC.
Porovnání způsobů zadávání roztoků do programu React
podle pH a podle Eh.**



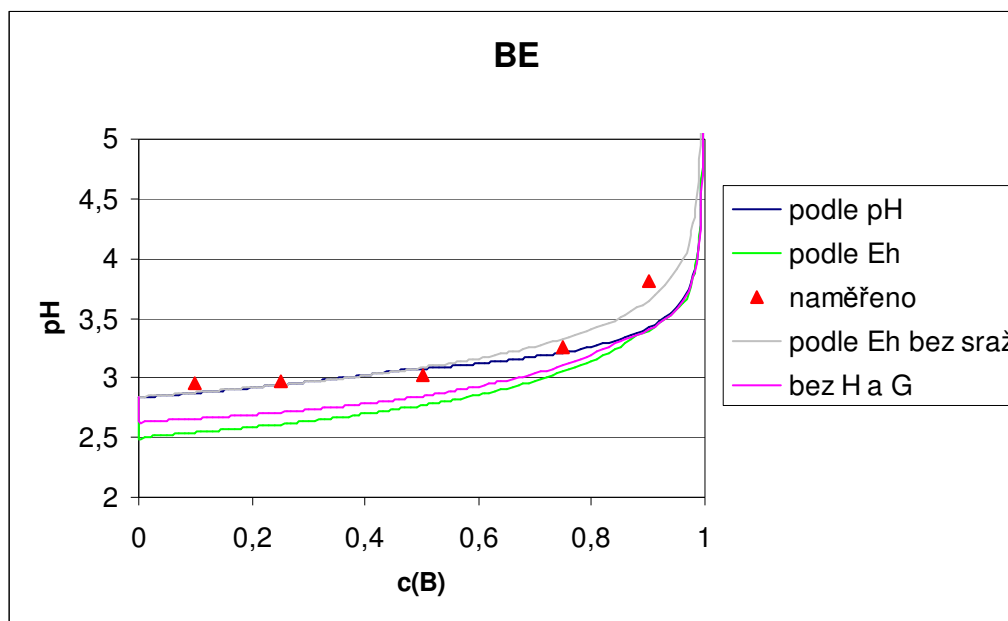
V grafu 6.3.3.2 a 6.3.3.3 je jasně zřetelný propad hodnoty pH u zelené křivky znázorňující zadání podle Eh. Tento propad hned v nultém kroku výpočtu znamená, že při počítání rovnováhy došlo k vysrážení minerálních fází a tím i ke změně koncentrace vodíkových iontů ve směsi (rozdílné pH). V případě, že bychom testovali výsledné složení směsi, byly by tyto rozdíly u některých látek ještě zřetelnější.

Graf 6.3.3.2 - Závislost pH na koncentraci roztoku A ve směsi AD. Porovnání způsobů zadávání roztoků do programu React podle pH a podle Eh. Porovnání zakázání či povolení sráženin při způsobu zadávání roztoků podle Eh.



K největšímu propadu v nultém kroku došlo u roztoků B a E (Graf 6.3.3.3). Kvůli lepší názornosti jsme tedy testovali vliv zakázání srážení jednotlivých minerálů na této dvojici. Jestliže jsme povolili veškeré srážení, kleslo pH při výpočtu rovnováhy o tři desetiny. V nultém kroku se vysrážel Hematit (90 mg) a Quartz (33 mg). Přičemž Hematit patří k minerálům s velmi dlouhou dobou srážení a není tedy reálné, že by v našem případě nějak ovlivnil výsledné pH. Po jeho vypnutí nedošlo k žádné změně v pH oproti původnímu případu, ale místo něj se tentokrát vysrážel Goethite (99 mg), který má velmi podobné složení jako Hematit. Po zakázání srážení obou těchto minerálů se pokles o jednu desetinu pH zmenšil (křivka „bez H a G“) a tím se přiblížil naměřeným hodnotám. Místo původně vysrážených Hematitu a Goethitu se vysráželi Jarosite-K, Nontronit-Ca a Strengite z nichž minimálně první dva opět mohou mít vliv na koncentraci vodíkových iontů ve výsledné směsi.

Graf 6.3.3.3 - Závislost pH na koncentraci roztoku A ve směsi AD. Porovnání způsobu zadání roztoků podle Eh s různými kombinacemi povolených minerálů. U křivky „podle Eh“ bylo povoleno veškeré srážení, u „podle Eh bez sraž“ bylo veškeré srážení zakázáno a u „bez H a G“ bylo povoleno srážení všech minerálních fází kromě Hematitu a Goethitu.



Těmito výpočty jsme sice nezjistili optimální množinu „nežádoucích minerálů“, ale opět jsme si potvrdili jejich velký vliv na výsledné pH i složení jednotlivých směsí.

Dalším důležitým poznatkem bylo, že velmi blízko k výsledným hodnotám se nemusíme dostat pouze způsobem zadání roztoků podle pH, ale že v některých případech kombinací tohoto způsobu se způsobem zadávání podle Eh můžeme dosáhnout srovnatelných výsledků. Tato skutečnost by se mohla ukázat velmi důležitou ve chvíli, kdy bychom chtěli míchat libovolný z roztoků A až F s čistou cenomanskou vodou V. Důležitou vlastností této vody je nepřítomnost NH_4^+ . To znamená, že při vkládání této vody do programu React je potřeba použít zadání podle Eh, případně v kombinaci s pH. A to samé musí platit pro roztoky, se kterými bude reagovat, jinak dojde k jednomu z problémů popsanych v kapitole 6.1 Míchání dvou roztoků.

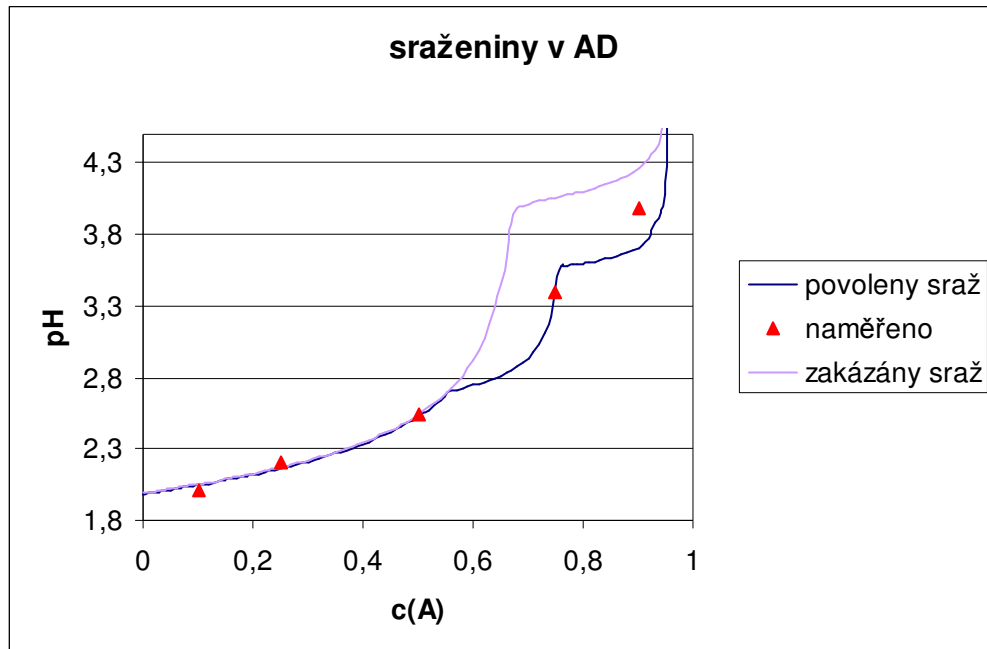
6.4 Nastavení srážení minerálních fází

Jednotlivými způsoby zadávání vstupů do programu React (podle složení, pH, Eh) a jejich kombinacemi jsme se ve většině případů velmi přiblížili naměřeným hodnotám pH. Jinými způsoby zadání se nám už více přiblížit nepodařilo. Bylo tedy potřeba přijít na jiný postup, jak dosáhnout přesnějších výsledků. Důležitými parametry ve většině výpočtů bylo nastavení srážení. Doposavad jsme srážení jednotlivých minerálních fází při výpočtech přehlíželi. Porovnávali jsme pouze možnost povolení veškerého srážení, nebo jeho zakázání. Vzhledem k velkému počtu minerálních fází, které jde v programu React nastavit by bylo velmi obtížné postupně zakazovat minerály, které se nemohou v příslušných podmínkách vysrážet. Proto jsme jednotlivé minerály postupně povolovali.

Při testování jednotlivých minerálů jsme vycházeli ze dvou zdrojů. Jedním zdrojem byly výpočty v programu Phreeqc prováděné ing. Gombosem a druhým konzultace s Mgr. J. Holečkem. V prvním případě jsme použili vstup do programu Phreeqc pro zjištění povolených minerálních fází. Sledovanými minerály byly Gypsum (sádrovec), Ferrihydrite, Alunit, Ettringite a Fluorite. Námi používaná termodynamická databáze programu React z těchto pěti minerálů nezná Ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$) a Ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$). Z druhého zdroje přibyl ještě Goethite.

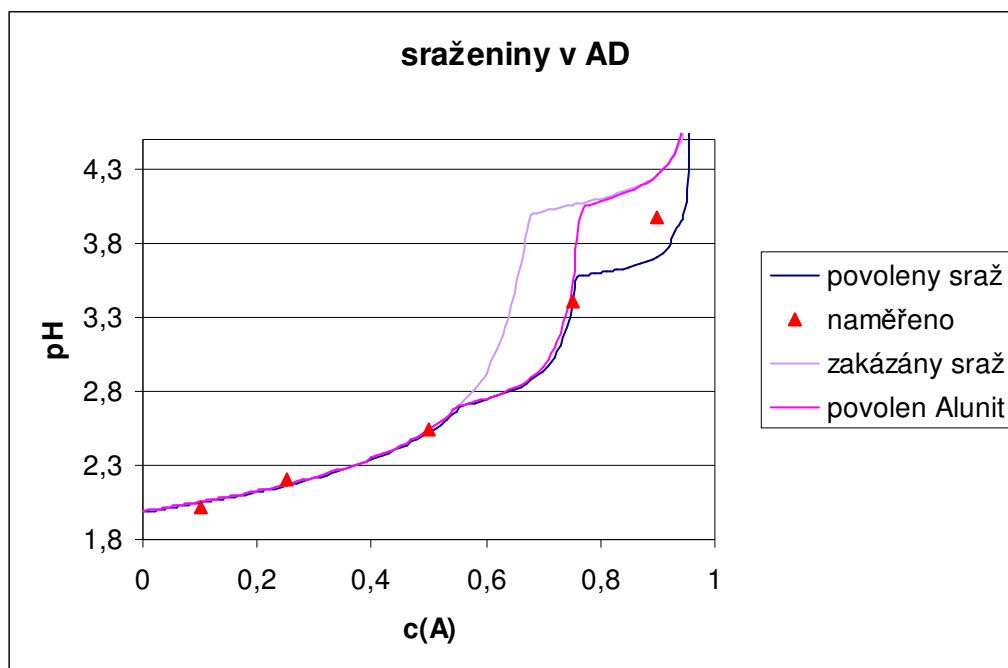
Pro testování sraženin jsme vybrali směs roztoků AD. Jak je vidět z grafu 6.4.1, při povolení srážení všech minerálních fází se v kroku 56 (objemové procento roztoku A ve směsi) obě křivky rozcházejí. Křivka pH pro zakázané srážení pokračuje bez výrazné změny růstu, kdežto druhá křivka (povoleny sraž) svůj růst zpomaluje a tím se mnohem více přibližuje naměřenému pH pro A75D25. Z výpisů z programu React jsme zjistili, že mezi 55. a 56. krokem se sráží Alunite, jeden z „povolených“ minerálů.

Graf 6.4.1 - Směs roztoků A a D zadávaných podle pH. Porovnání způsobu s povolenými sraženinami a se zakázáním srážení všech minerálních fází. Obě křivky jsou téměř totožné až do kroku 56 (objemové procento roztoku A ve směsi).



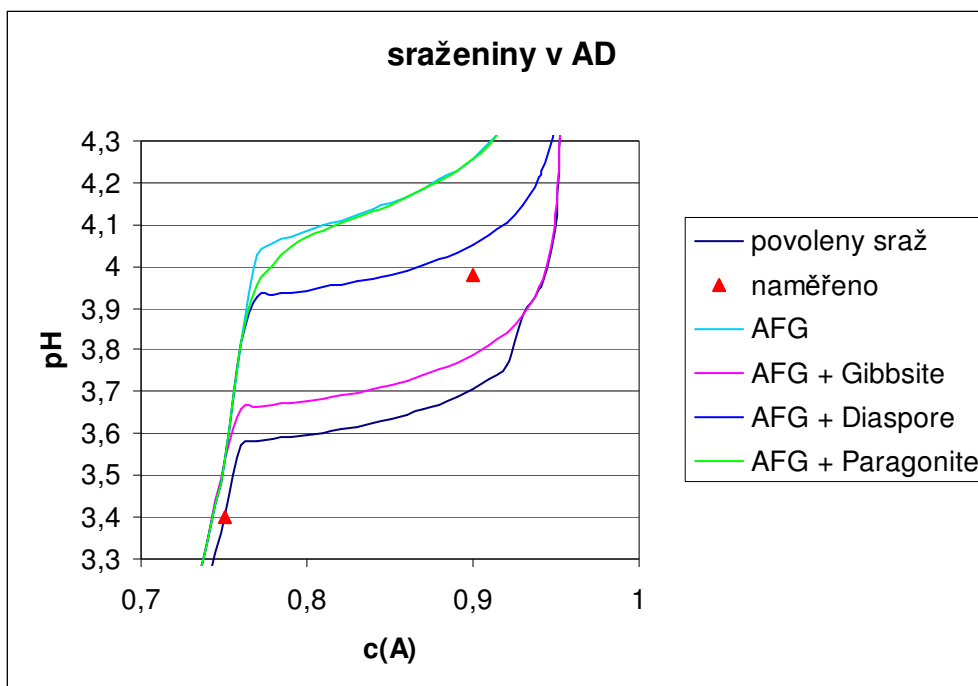
Povolili jsme tedy srážení Alunitu a provedli výpočet znovu. Na grafu 6.4.2 vidíme, že křivka „povoleny Alunit“ se oproti křivce „zakázány sraženiny“ výrazně přiblížila naměřené hodnotě pH pro A75D25. Potvrdili jsme tedy správnost povolení srážení Alunitu a dále jsme nastavovali i další dva doporučené minerály Gypsum a Fluorite.

Graf 6.4.2 - Směs roztoků A a D zadávaných podle pH. Porovnání způsobu s povolenými sraženinami, se zakázáním srážení všech minerálních fází a s povolením pouze Alunitu. Křivka povolen Alunit se od křivky povolení srážení v tomto případě odchyluje až v kroku 76 (procento roztoku A ve směsi).



Pomocí nastavení povolení tří minerálních fází Alunit, Gypsum a Fluorit (dále jen AFG) jsme dosáhli stejného přiblížení prvním čtyřem naměřeným hodnotám pH (A10D90 až A75D25) jako v případě povolení všech sraženin. Jak je vidět z předešlého grafu 6.4.2, když jsme povolili veškeré srážení, změnila příslušná křivka tempo svého růstu příliš brzy (krok 76), kdežto při povolení Alunitu (i při povolení Fluoritu a Gypsum) naopak příliš pozdě (krok 78). Pokusili jsme se vyhledat minerály, které by se v případě povolení srážely mezi kroky 76 a 78. Takovéto minerály jsme našli tři. Jedním z nich byl Mgr. J. Holečkem povolený Gibbsite, dalšími dvěma pak Diaspore a Paragonite, o kterých jsme nevěděli nic. V případě, že se vysrážel Gibbsite, další dva minerály se nesrážely. Proto k většímu přiblížení naměřeným hodnotám nešla použít jejich kombinace. Na graf 6.4.3 je znázorněno porovnání jednotlivých nastavení srážení.

Graf 6.4.3 - Směs roztoků A a D zadávaných podle pH. Porovnání způsobu s povolenými sraženinami, se zakázáním srážení všech minerálních fází a s různými variantami povolení minerálů. AFG je zkratka pro minerály Alunit, Fluorite a Gypsum.



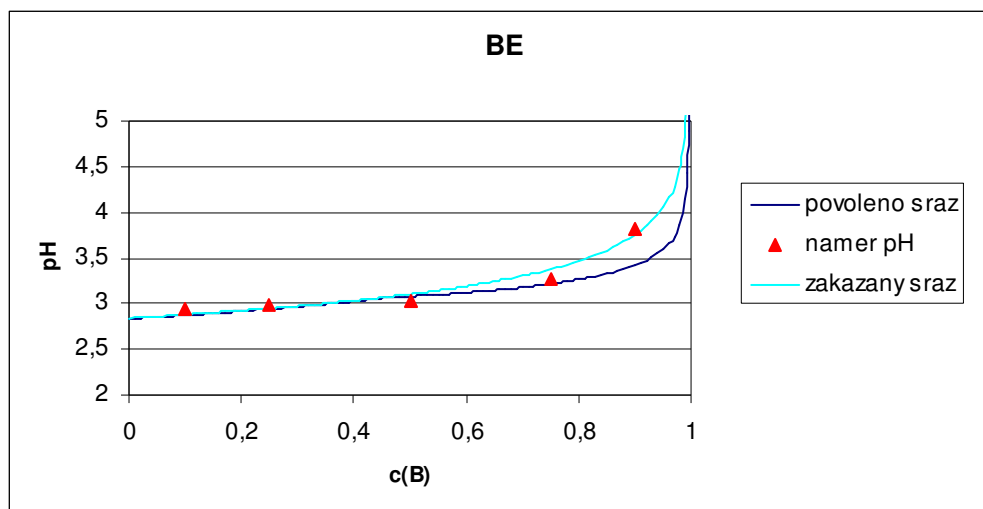
Z grafu 6.4.3 je poznat, že přidání Paragonitu nemělo na výsledné pH žádný výraznější vliv. Přidáním Gibbsitu potažmo Diaspore jsme se naměřeným hodnotám opět přiblížili. V levém dolním rohu je také patrná minimální odchylka křivky „povoleny sraženiny“ od všech ostatních. Tato odchylka se povedla minimalizovat nastavením možnosti vysrážení $ZnCr_2O_4$ (získáno pomocí porovnávání vysrážených minerálů v případě povolení srážení všech). Tím jsme se na objemovém poměru A75D25 přiblížili k naměřené hodnotě na rozdíl několika setin. Na objemovém poměru A90D10 tato sraženina neměla na pH žádný vliv.

Nejpřesnějšího výsledku na všech pěti naměřených hodnotách pH jsme dosáhli povolením minerálů AFG, u kterých víme, že mohou vznikat, a Diaspore se $ZnCr_2O_4$. Testováním dalších minerálů jsme se výrazněji nepřiblížili. Získali jsme tedy základní množinu minerálů, které pro tento konkrétní případ minimalizují odchylku od naměřených hodnot.

Získanou množinu minerálů jsme testovali i na ostatních směsích roztoků. U směsi AC došlo k odchylce mezi křivkami povolení a zakázání veškerého srážení až v kroku 93. Poslední porovnání se skutečnými hodnotami pH je v kroku 90, to znamená, že k odchýlení došlo až po poslední porovnatelné hodnotě, tudíž nemůžeme s jistotou určit, která křivka je přesnější. Důležité zde bylo zjištění, že pokud povolíme srážení pouze výše zmiňovaným pěti minerálům (Alunite, Fluorite, Gypsum, Diaspore, $ZnCr_2O_4$), výsledná křivka pH bude téměř totožná s křivkou pro povolení všech minerálů. Z toho plyne, že žádný jiný minerál pH u této směsi výrazně neovlivňuje.

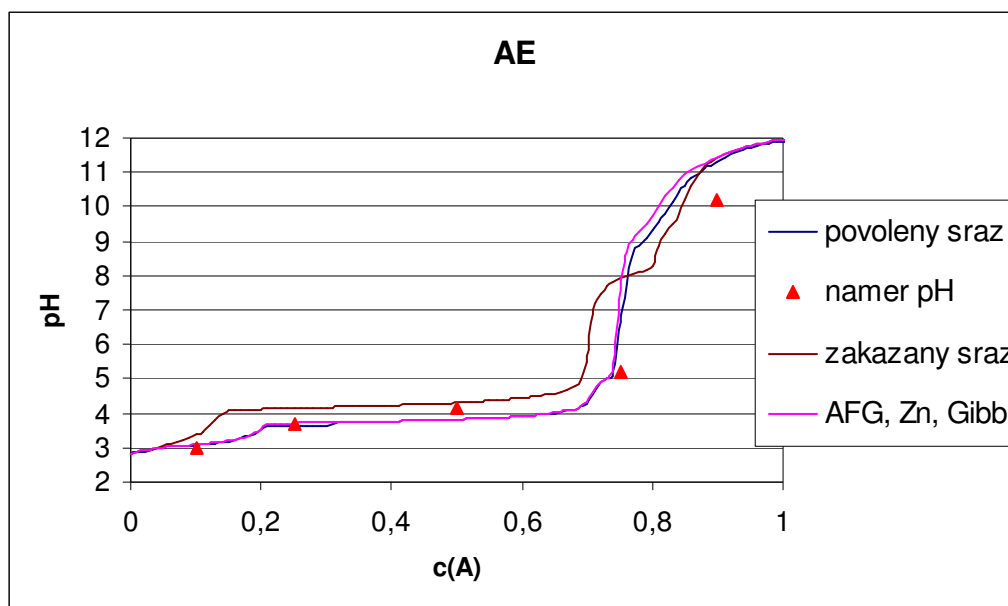
Podobně dopadlo i nastavení sraženin u směsí BC a BD. S rozdílem, že u těchto dvou směsí nebyl žádný znatelný rozdíl mezi výsledným pH při zakázání a povolení sraženin. U směsi BE rozdíl mezi zmiňovanými křivkami znatelný byl (graf 6.4.4). Jestliže jsme srážení povolili, křivka se velmi blížila všem naměřeným hodnotám pH kromě hodnoty pro B90E10. Jestliže jsme srážení zakázali, blížila se křivka naměřeným hodnotám pro všechny objemové poměry kromě B75D25. Povolováním jednotlivých sraženin (Alunite, Fluorite, Gypsum) se nám nepodařilo větší přiblížení k naměřeným hodnotám pro zmiňované objemové poměry. Pro různé kombinace povolených minerálů byla výsledná křivka vždy téměř totožná buď s křivkou „povoleno sráz“, nebo s křivkou „zakazany sráz“.

Graf 6.4.4 - Porovnání zakázání srážení minerálních fází a jejich povolení u směsi roztoků B a E.



Obdobný postup jsme použili i na směs roztoků AE. V tomto případě ale bylo množství minerálů, které mohly potenciálně vzniknout, příliš velké. Testovali jsme tedy pouze minerály známé z předchozích výpočtů. Z grafu 6.4.5 je patrné, že nastavením námi testované množiny minerálů (Alunite, Fluorite, Gypsum, Gibbsite, $ZnCr_2O_4$) jsme se sice nepřiblížili k naměřeným hodnotám pH, ale nevznikla ani žádná výraznější odchylka od příslušných hodnot. Vypustíme-li z pětice testovaných minerálů $ZnCr_2O_4$, křivka grafu se téměř nezmění. Tím nám zbyly pouze čtyři minerály Alunite, Fluorite, Gypsum a Gibbsite. Všechny byly Mgr. J. Holečkem označeny jako minerály, které se v daných podmínkách vysrážet mohou.

Graf 6.4.5 - Porovnání zakázání srážení minerálních fází a jejich povolení u směsi roztoků A a E. Poslední křivka „AFG, Zn, Gibb“ znamená, že jsme povolili pouze srážení minerálních fází Alunite, Fluorite, Gypsum, Gibbsite, $ZnCr_2O_4$.



Z testování nastavování sráženin tedy můžeme vyvodit, že pro AC, BC, BD nastavení srážení nemá na výsledné pH žádný negativní vliv. Pro směsi AE a BE je možné se zakázáním veškerého srážení u některých objemových poměrů přiblížit naměřeným hodnotám lépe než nastavením námi testovaných sráženin, ale platí to jen pro minimum hodnot. Pro směs AD sice existuje ideálnější

nastavení srážení, ale pouze s použitím „nedoporučených“ minerálů, u kterých je možné, že v sledovaných podmínkách vůbec nevznikají.

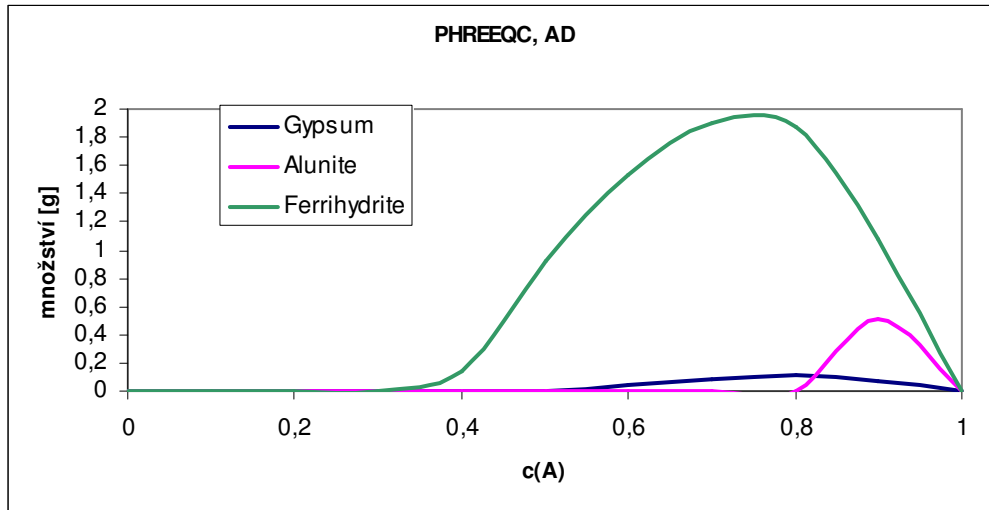
Nejideálnější nalezenou kombinací minerálů je tedy čtveřice Alunite, Fluorite, Gypsum a Gibbsite. Odchytky u některých objemových poměrů mohou být způsobeny tím, že námi používaná termodynamická databáze programu React nezná některé minerální fáze jako již dříve zmiňované Ferrihidrite a Ettringite.

7. Srovnání spočteného složení mezi GWB a Phreeqc

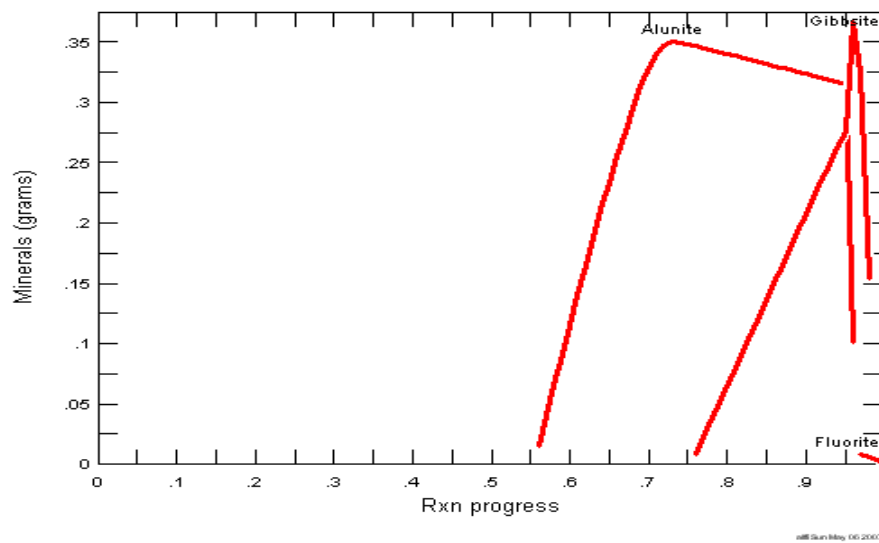
Kromě sledování pH bylo naším úkolem i porovnání výsledného složení směsí jednotlivých roztoků. Vzhledem k tomu, že jsme neměli k dispozici chemický rozbor výsledných směsí, snažili jsme se nastavit program React výhradně podle naměřených hodnot pH. Jediné porovnání bylo možné s programem Phreeqc. Pro toto porovnání jsme použili vstupy ing. Gombosa odpovídající výsledkům uvedeným v práci [1].

Pro příklad jsme si vybrali roztoky A a D. Na grafu 7.1 je znázorněno množství sraženin spočítaných programem Phreeqc a na grafu 7.2 je tentýž výpočet provedený programem React. Rozdíly ve spočtených sraženinách mohou být způsobeny tím, že GWB nezná Ferrihidrit. Tento minerál se v našem případě podle programu Phreeqc sráží při nižších koncentracích roztoku A než ostatní minerály, to znamená, že podmínky pro srážení ostatních minerálů jsou od této koncentrace u obou programů rozdílné.

Graf 7.1 - Množství jednotlivých vysrážených minerálů v závislosti na objemovém poměru roztoků A a D ve směsi podle programu Phreeqc. Pro další porovnávání je také důležitý začátek srážení jednotlivých minerálních fází, tedy nejnižší koncentrace roztoku A ve směsi.



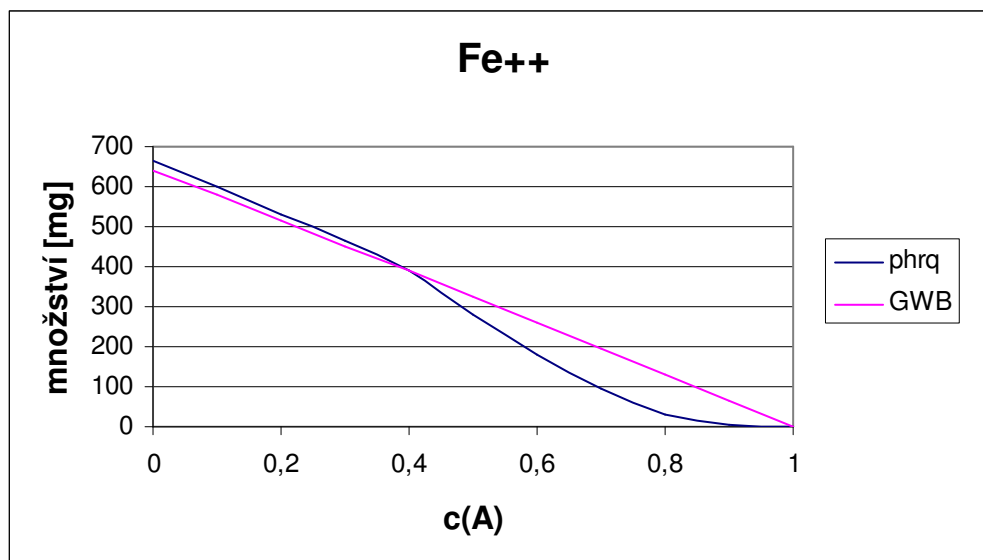
Graf 7.2 - Množství jednotlivých vysrážených minerálů v závislosti na objemovém poměru roztoků A a D ve směsi podle programu React. Na ose y jsou hodnoty v desetinných číslech (program Gtplot vynechává před desetinnou tečkou nulu). Rxn progres na ose x značí koncentraci roztoku A ve směsi AD (opět bez nuly).



Pro většinu testovaných složek roztoků vyšly koncentrace velmi podobné. Jediné větší rozdíly byly u vápníku, draslíku a železa. Tyto odchylky ve vypočteném složení jsou způsobeny právě rozdílnými koncentracemi roztoků, při kterých oba programy začaly vykazovat vznik sraženin.

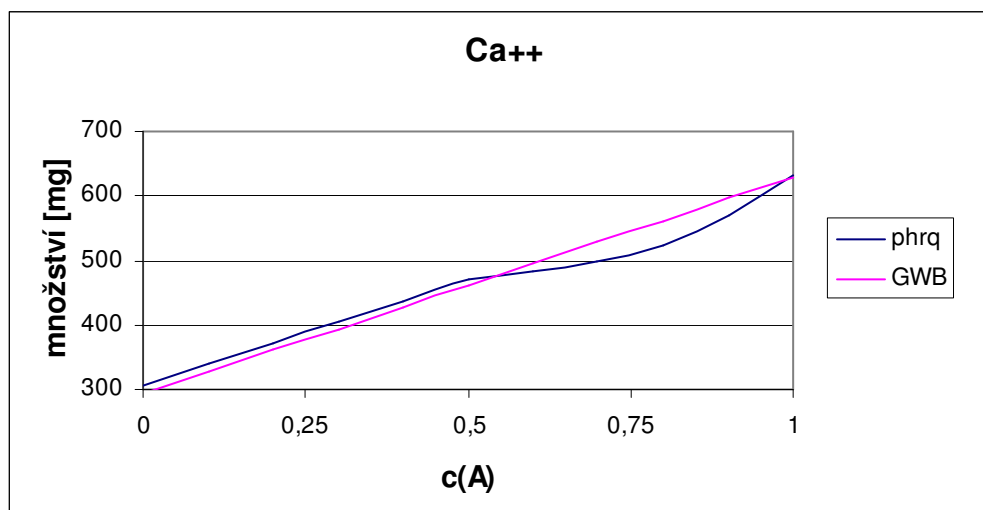
Z grafu 7.1 je vidět, že Ferrihidrite začal u programu Phreeqc vznikat u koncentrace označené jako A30D70 a výraznějšího množství dosahoval od A40D60. Tento minerál obsahuje železo a jak je vidět z grafu 7.3, právě kolem koncentrace A50D50 dochází k menšímu odchylení vypočteného množství železa programem Phreeqc a React. Program React nezaznamenal srážení žádné minerální fáze obsahující železo, proto podle něj množství železa ve směsi konstantně klesá.

Graf 7.3 - Závislost množství železa v mg ve směsi AD na objemovém poměru roztoků A a D podle programů Phreeqc a React. Kolem objemového poměru A40D60 dochází k odchylce obou křivek. Ta je způsobena srážením Ferrihidritu podle programu Phreeqc.



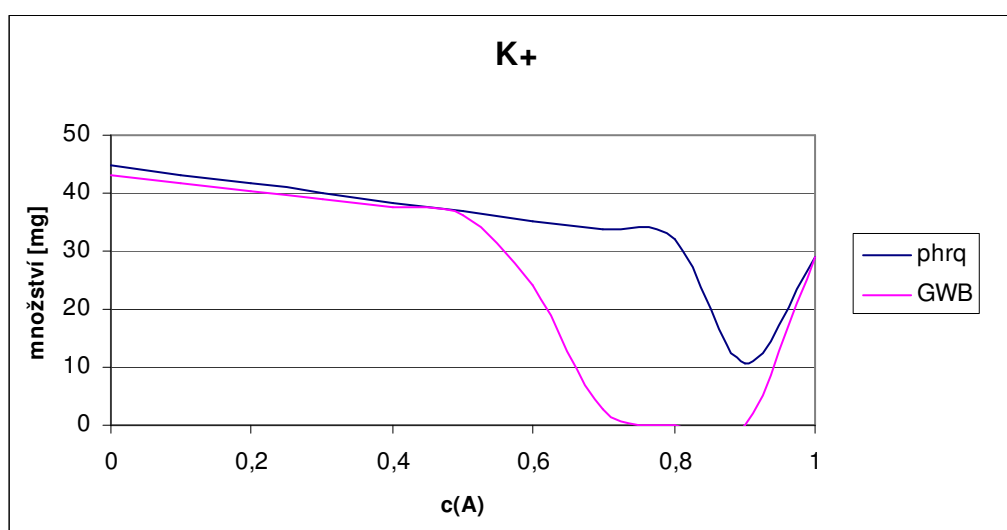
Obdobně jako u železa jsme prověřili další dva ionty, u kterých byly mezi oběma programy rozdíly. Vápník je obsažen v sádrovci (gypsum). Tento minerál se podle programu Phreeqc začíná srážet při objemovém poměru A50D50 (graf 7.1) a React jeho srážení nezaznamenal. Z grafu 7.4 je opět patrné, že k odchylce dochází u objemového poměru A50D50.

Graf 7.4 - Závislost množství Ca^{++} ve směsi AD na objemovém poměru roztoků A a D podle programů phreeqc a React. V okolí objemového poměru A50D50 dochází k odchylce obou křivek. Ta je způsobena srážením minerálu Gypsum podle programu Phreeqc.



Nejlépe je toto porovnání vidět při srážení minerálu Alunit, který obsahuje draslík. Program Phreeqc předpovídá začátek srážení tohoto minerálu na objemový poměr A80D20, kdežto React přibližně na A55D45. Podobně jako u předchozích dvou iontů jsou tyto odchylky v grafu 7.5 jasně patrné.

Graf 7.5 - Závislost množství K^+ ve směsi AD na objemovém poměru roztoků A a D podle programů Phreeqc a React. Kolem objemového poměru A50D50 dochází k poklesu množství K^+ podle Reactu, které je způsobené vysrážením Alunitu. Podle programu Phreeqc k němu dochází až u objemového poměru A80D20. (pozn. drobný nárůst množství K^+ před A80D20 je způsoben pouze proložením vypočtených hodnot v programu Exel)



Z předchozích porovnání vyplývá, že výpočet množství obsažených iontů ve výsledné směsi roztoků je u obou programů srovnatelný. V testovaném případě závisely odchylky vypočteného složení pouze na množství vysrážených minerálů, na objemových poměrech počátku jejich srážení a na druhu příslušného minerálu (zná-li ho daný program).

8. Porovnání výsledných hodnot pH všech metod

Cílem naší práce bylo srovnání tří způsobů nalezení výsledného pH směsi dvou roztoků. Roztoky, se kterými jsme pracovali, měly pH od silně kyselého až po silně zásadité (Tab. 1.1) a při jejich mísení docházelo k vzniku různých minerálních fází, které ztěžovaly lepší odhad či přesnější měření.

První srovnávaný způsob byl získání pH pomocí laboratorních měření. Výsledky měření jsme převzali z podniku DIAMO, kde experimenty prováděl ing. Gombos. Ten, mimo jiné, míchal jednotlivé roztoky, v určitých časových úsecích odečítal pH pro příslušné objemové poměry a zaznamenával vznik sraženin. Z těchto naměřených hodnot jsme vytvořili tabulku 2.2, ze které jsme dále vycházeli. V grafech budou tyto hodnoty označeny červenými trojúhelníky a označeny „naměřeno“.

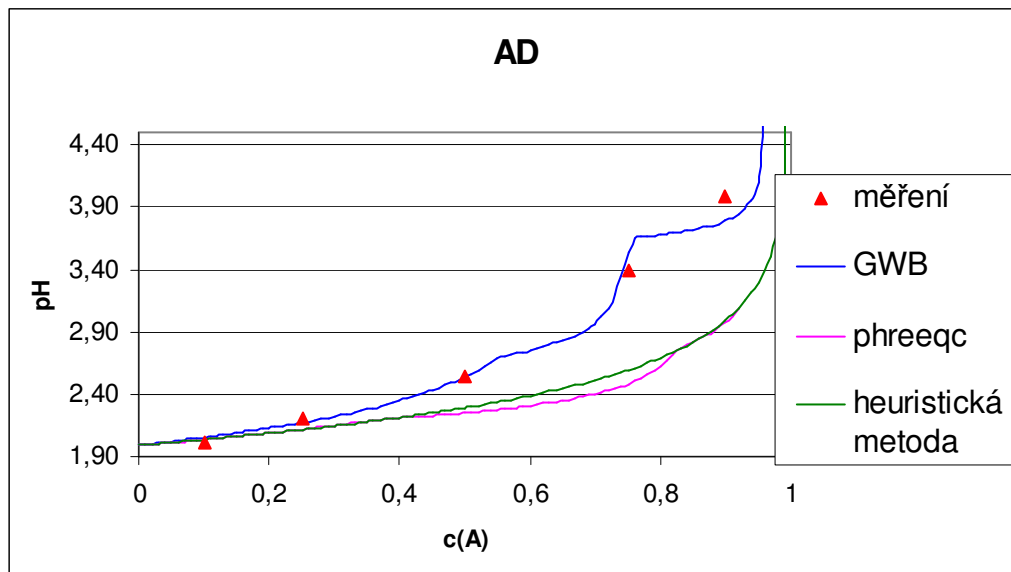
Druhým postupem pro získání výsledného pH byla Heuristická metoda (nebo jen „HM“). Ta vznikla na základě zmiňované tabulky 2.2. Její vytvoření je podrobně popsáno v [3]. Úkolem Heuristické metody je, podle počátečních pH dvou konkrétních roztoků, odhadnout výsledné pH pro různé objemové poměry těchto roztoků ve směsi.

Třetí testovanou možností, jak získat výsledné pH, bylo použití počítačových programů. Prvním programem byl Phreeqc (v grafech jako „phrc“). Jeho konečné nastavení jsme převzali z podniku DIAMO od ing. Gombosa a prováděli na něm pouze testovací úpravy. Druhým použitým programem byl React („GWB“) ze sady Geochemist's Workbench. U tohoto programu jsme nejprve museli najít co nejoptimálnější nastavení složení jednotlivých roztoků, dále najít správné nastavení reakčních parametrů a v neposlední řadě určit správnou množinu minerálů, jejichž nastavení možnosti vzniku se také ukázalo jako velmi důležité.

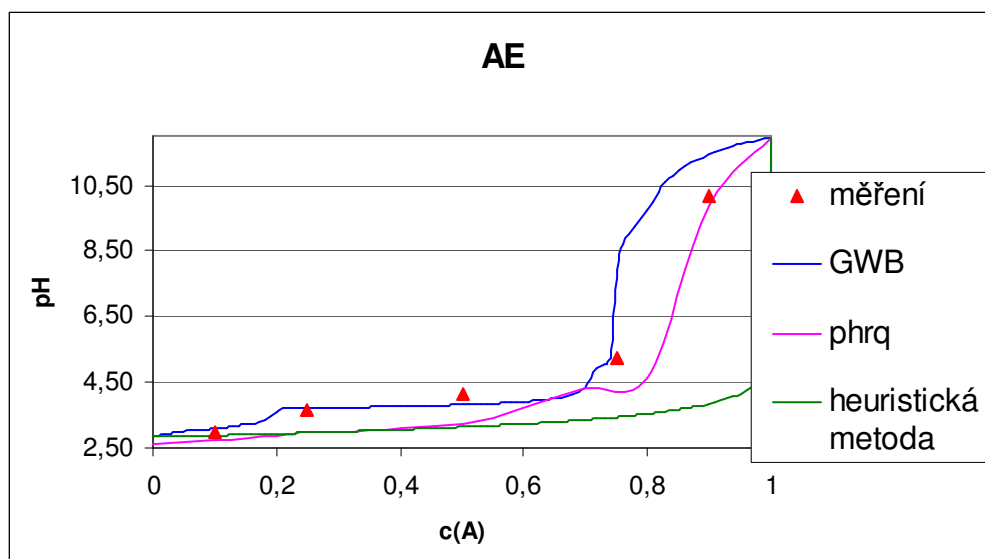
Jak bude zřejmé z následujících grafů a tabulek, nejvíce jsme se dokázali naměřeným hodnotám přiblížit pomocí programu React. Roztoky jsme do něj zadávali podle pH a množina minerálních fází, kterým jsme povolili srážení byla Alunite, Fluorite, Gypsum a Gibbsite. Všechny následující grafy byly počítány na sto kroků s parametrem „flash system“ a rozdělenou redoxní dvojicí $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$. Výstupy z programu Phreeqc byly též nastaveny na sto kroků, do vstupu nebyly zahrnuty NH_4^+ a NO_3^- a povolené minerální fáze byly Alunite, Ferrihydrite, Gypsum, Ettringite a fluorite. Heuristická metoda byla také počítána na sto kroků.

Nejvíce se od sebe lišily výpočty u směsí roztoků AD (graf 8.1) a AE (graf 8.2). V obou případech byl nejpřesnější program React. Naopak nejpodobnější byly výsledky u dvojice BC (graf 8.3), kde se ukázala jako nejpřesnější Heuristická metoda a výstupy z programů React a Phreeqc byly téměř totožné.

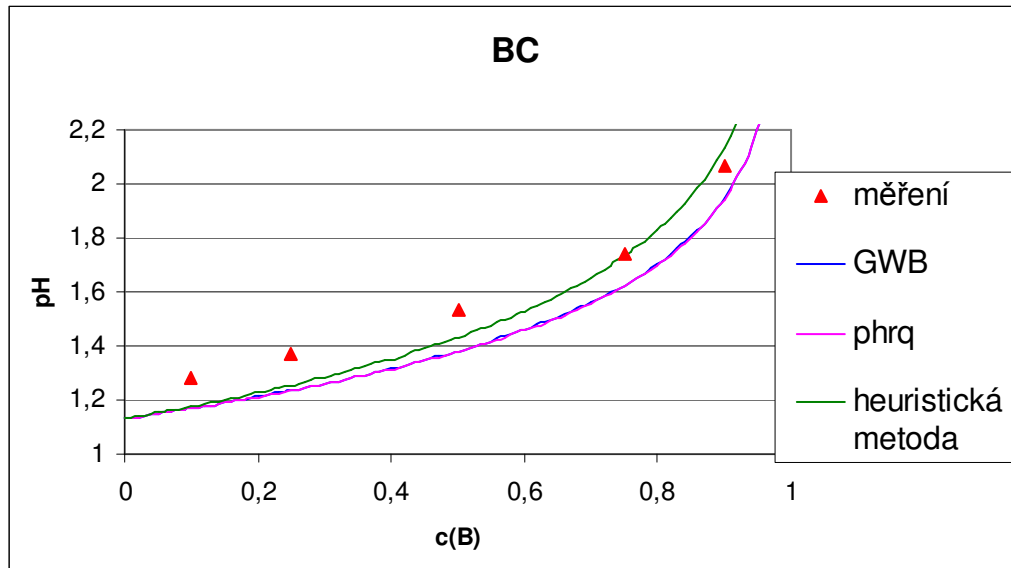
Graf 8.1 - Závislost koncentrace roztoku A ve směsi AD. Porovnání výpočtů z geochemických programů s odhadem pomocí Heuristické metody a se skutečnými měřeními.



Graf 8.2 - Závislost koncentrace roztoku A ve směsi AE. Porovnání výpočtů z geochemických programů s odhadem pomocí Heuristické metody a se skutečnými měřeními.



Graf 8.3 - Závislost koncentrace roztoku B ve směsi BC. Porovnání výpočtů z geochemických programů s odhadem pomocí Heuristické metody a se skutečnými měřeními.



Veškeré naměřené a spočtené hodnoty jsme porovnávali i v tabulkách. V tabulce 8.1 jsou porovnány hodnoty spočtených pH s naměřenými hodnotami, pro příslušné dvojice roztoků, pro naměřené koncentrace prvního z roztoků ve směsi a pro všechny tři způsoby výpočtu respektive odhadu. Takže hodnota 0,02 v řádku „AD“ a sloupci „0,1“ v podsloupci „phrq“ znamená, že pro směs A10D90 byla hodnota spočtená programem Phreeqc o dvě setiny jiná, než hodnota naměřená. Barevně je v tabulce označena vždy hodnota toho programu či metody, která se pro daný roztok nejvíce přiblížila skutečnosti. Tedy zmiňované žluté políčko 0,02 znamená i to, že pro směs A10D90 se naměřené hodnotě nejvíce přiblížil program Phreeqc. Pro přehlednost má každý program či metoda svojí barvu. Zmiňovaný program Phreeqc (phrq) má barvu žlutou, React (Gwb) bledě modrou a Heuristická metoda (HM) má barvu zelenou.

Tab. 8.1 - Tabulka udává hodnoty odchylek jednotlivých metod (ve sloupcích) od naměřeného pH (|naměřené pH - spočtené pH|). V prvním řádku (označený „c(A)“)jsou koncentrace zásaditého roztoku ve směsi. Barevně je vždy označena hodnota ve sloupci té metody, která byla pro danou koncentraci daného roztoku nejbližší naměřené hodnotě.

c(A)	0,1			0,25			0,5			0,75			0,9		
	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM
AC	0,15	0,15	0,14	0,15	0,16	0,15	0,17	0,19	0,16	0,20	0,27	0,21	0,60	0,91	0,88
AD	0,04	0,02	0,03	0,04	0,10	0,09	0,00	0,29	0,25	0,14	0,92	0,81	0,19	1,00	0,99
AE	0,09	0,26	0,10	0,05	0,70	0,70	0,31	0,91	0,99	2,70	0,56	1,77	1,24	0,33	6,34
BC	0,11	0,11	0,10	0,14	0,14	0,12	0,15	0,15	0,10	0,12	0,12	0,01	0,12	0,13	0,06
BD	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05	0,01	0,10	0,15	0,00	0,20	0,22
BE	0,07	0,30	0,06	0,03	0,26	0,02	0,05	0,17	0,11	0,04	0,14	0,18	0,39	0,47	0,03

Z tabulky 8.1 je vidět, že nejvíce nejbližších hodnot pochází z výstupu programu React (Gwb) zatímco nejméně z programu Phreeqc. V řádku „BC“ je na všech koncentracích nejbližší Heuristická metoda, což odpovídá i grafu 8.3.

Tabulka 8.2 obsahuje tytéž hodnoty, ale barvy tentokrát značí kategorii odchylky od naměřené hodnoty. Sytě zelená barva značí rozdíl menší než jedna desetina pH. Slabě zelená je interval 0,1 - 0,3 pH, světle červená interval 0,3-1 pH a tmavě červené jsou rozdíly větší než jednotka pH. Jak je patrné, tmavě červených hodnot je minimum a výsledků u kterých se spočtené pH od naměřeného liší o méně než tři desetiny je sedmdesát z devadesáti, čili více než tři čtvrtiny.

Tab. 8.2 - Tabulka udává hodnoty odchylek jednotlivých metod (ve sloupcích) od naměřeného pH. (Inaměřené pH - spočtené pH). V prvním řádku (označený „c(A)“)jsou koncentrace zásaditého roztoku ve směsi. Sytě zelenou barvou jsou označeny odchylky menší než 0,1 pH, bledě zelenou odchylky 0,1 - 0,3 pH, bledě červeně 0,3 - 1 pH a tmavě červeně odchylky větší než 1 pH.

c(A)	0,1			0,25			0,5			0,75			0,9		
	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM
AC	0,15	0,15	0,14	0,15	0,16	0,15	0,17	0,19	0,16	0,20	0,27	0,21	0,60	0,91	0,88
AD	0,04	0,02	0,03	0,04	0,10	0,09	0,00	0,29	0,25	0,14	0,92	0,81	0,19	1,00	0,99
AE	0,09	0,26	0,10	0,05	0,70	0,70	0,31	0,91	0,99	2,70	0,56	1,77	1,24	0,33	6,34
BC	0,11	0,11	0,10	0,14	0,14	0,12	0,15	0,15	0,10	0,12	0,12	0,01	0,12	0,13	0,06
BD	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05	0,01	0,10	0,15	0,00	0,20	0,22
BE	0,07	0,30	0,06	0,03	0,26	0,02	0,05	0,17	0,11	0,04	0,14	0,18	0,39	0,47	0,03

Z tabulky je také dále možné spočítat, že přesněji se odhadují respektive počítají výsledky pro směsi s nižším obsahem zásaditého roztoku a jak odhad tak výpočty jsou přesnější pro směsi s roztokem B.

Ještě větší průkaznost má tabulka 8.3 s procentuálními rozdíly spočtených či odhadnutých pH od naměřených. Hodnoty v tabulce jsou tentokrát udávány v procentech a barvami označeny takto: odchylka menší než 10 % (tmavě zelená), 10 - 25 % (bledě zelená), odchylka větší než 25 % (tmavě červená).

Tab. 8.3 - Tabulka udává procentuální hodnoty odchylek jednotlivých metod od naměřeného pH. V prvním řádku (označený „c(A)“)jsou koncentrace zásaditého roztoku ve směsi. Sytě zelenou barvou jsou označeny odchylky menší než 10 %, bledě zelenou barvou odchylky 10 - 25 % a tmavě červeně odchylky větší než 25 %.

c(A)	0,1			0,25			0,5			0,75			0,9		
	Gwb	Phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM	Gwb	phrq	HM
AC	11,14	11,36	10,91	10,86	11,43	10,36	10,75	12,14	10,00	10,21	13,76	10,72	20,00	30,07	29,24
AD	2,09	1,19	1,49	1,81	4,34	4,30	0,04	11,42	9,80	4,06	26,91	23,76	4,85	25,15	24,87
AE	3,11	8,76	3,48	1,45	19,10	18,99	7,53	21,99	23,95	51,84	10,77	33,93	12,22	3,28	62,28
BC	8,67	8,75	8,13	9,85	9,93	8,39	9,80	9,87	6,47	6,61	6,84	0,46	5,89	6,09	2,90
BD	0,78	0,83	0,20	0,81	1,00	0,71	1,07	1,56	2,28	0,25	4,02	6,23	0,18	7,29	7,94
BE	2,41	10,00	2,17	1,11	8,86	0,50	1,62	5,61	3,66	1,32	4,17	5,58	10,13	12,23	0,76

V tomto porovnání opět dopadl nejlépe program React. Většina odchylek se pohybuje pod deseti procenty nebo těsně nad nimi. Jsou u něj pouze dvě výjimky. Odchylka 20 % u směsi A90C10, kde ale oba další postupy dopadly hůře. Větší rozdíl (přes 50%) se objevil u směsi A75E25. Tato situace je znázorněna na grafu 8.2. Zde vidíme, že křivka GWB stoupá těsně před krokem 75, tedy těsně před porovnávanou hodnotou. V kroku 75 je spočtená hodnota 7,91 pH, kdežto v kroku 74 to je pouze 5,24 pH. Skutečná naměřená hodnota v tomto bodě činí 5,21 pH, což je sice výrazně méně, než v kroku 75, ale je to srovnatelné s krokem 74. Z toho plyne, že ani tuto odchylku od naměřeného pH nemusíme počítat jako výrazně chybnou.

9. Závěr

Seznámili jsme se s výsledky laboratorních testů provedených ing. Gombosem v podniku DIAMO, kde bylo formou statických dávkových testů prováděno mísení dvojic vodných roztoků. Dále jsme se seznámili s Geochemist's Workbench a vybrali vhodný program (React) pro vytvoření modelu mísení příslušných roztoků.

Navrhli jsme několik metod zadávání roztoků do programu React a vytvořili modely pro mísení příslušných roztoků. Výstupy těchto modelů jsme porovnávali s experimentálně zjištěnými výsledky. Na základě těchto srovnání jsme vybrali vhodné nastavení programu React, které jsme použili u všech dvojic roztoků:

- Rozdělili jsme redoxní dvojici $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$ (obr. 6.1)
- Povolili srážení pro námi navrženou množinu minerálních fází Alunite, Gypsum, Gybbsite a Fluorite (obr. 6.2.3)
- Zadali jsme zásaditý roztok (A nebo B) podle pH (viz kapitola č. 6.3.2), spočetli rovnováhu a převedli do složky Reactants (obr. 6.1.1)
- Zadali kyselý roztok (C, D nebo E) opět podle pH
- Nastavili způsob počítání reakce, „Reactants times“ (obr. 6.2.1) nebo „flash system“ (obr. 6.2.2), počet kroků reakce a počet vypisovaných kroků (obr. 6.1.2)

Výsledky takto počítaných reakcí jsme porovnávali s naměřenými hodnotami pH, s hodnotami vypočtenými programem Phreeqc a s pH odhadnutým pomocí Heuristické metody. Ze třiceti porovnávaných hodnot byl přesně v jedné polovině nejbliže skutečnosti program React a ve dvanácti případech Heuristická metoda.

Vypočtené hodnoty pH pomocí programu React se od měření odchýlily o méně než dvě desetiny pH ve více než osmdesáti procentech případů a téměř v polovině případů se odchýlily o méně než jednu desetinu pH. Odchylka menší než dvanáct a půl procenta byla spočtena ve více než devadesáti procentech případů.

Výpočty pH prováděné pomocí programu Phreeqc nedosahovaly takové přesnosti jako výpočty programu React. Mohlo to být způsobeno tím, že u programu Phreeqc jsme nehledali nejlepší nastavení pro danou skupinu roztoků, ale pouze použili převzaté nastavení. Výsledné složení směsi bylo srovnatelné se složením vypočteným programem React a záviselo hlavně na srážení minerálních fází. O méně než tři desetiny pH se program Phreeqc odchýlil přibližně ve třech čtvrtinách případů. O méně než dvanáct a půl procenta se odchýlil v osmdesáti procentech případů.

Heuristická metoda dosáhla ve většině případů srovnatelných výsledků s programem Phreeqc a pouze o málo horších než program React, přestože její výpočet je výrazně jednodušší a časově mnohem méně náročný, než u zmiňovaných programů.

Získané poznatky o programu React jsou nyní využívány pro výpočty mísení uvedených roztoků s podzemní vodou. Tyto výpočty budou součástí komplexního modelu transportu látek v podzemních vodách.

Použitá literatura

- [1] Gombos, L.: Imobilizace – laboratorní ověřovací práce. Etapa 1. Statické dávkové testy DIAMO s. p., o. z. TÚU, Stráž p. R., září 2005
- [2] Parkhurst D, Apello C.: Users' Guide to PHREEQC (Version 2). A computer for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999
- [3] Žabka, Vratislav: Úprava a testování modelu transportu látek a chemických reakcí v podzemních vodách, ročníkový projekt, FM TUL, 2006.
- [4] Geochemist's Workbench, dokumentace k programu.

Přílohy

Seznam příloh na CD:

- Vstupy do programu React
- Složení roztoků
- Výsledky porovnání všech metod