

APLIKACE TEORIE NEROVNOVÁŽNÉHO TRANSPORTU NA PRAKTICKÉ POKUSY MÍSITELNÉHO PROUDĚNÍ

JIŘÍ SEMOTÁN, JIŘÍ ŠIMŮNEK

Předmětem práce je ukázat na průniku roztoku $MgCl_2$ na koloně hlinito-písčitých křídových sedimentů použitelnost nerovnovážného transportního modelu. Jsou vyhodnoceny průnikové křivky pulzního i nepulzního charakteru na vzorku s přirozenou kyselou reakcí a sorpčním komplexem nasyceným H^+ ionty, jakož i průniky po neutralizaci vzorku octanem vápenatým. Je komentována změna, ke které došlo během průniku a promývání, tj. že původní posunutí průnikových křivek směrem ke kratším časům a protažení křivek v konečné fázi průniku se upravilo na typický symetrický průnik s $R = 1$ při aplikaci rovnovážného transportního modelu. Pomocí teorie nerovnovážného transportu je vyhodnocena kategorie nepohyblivé vody, přičemž je diskutována otázka odhadu koeficientu f , který označuje část pevné fáze příslušející dynamické oblasti.

Úvod

Transport rozpuštěných látek v porézním prostředí bývá obvykle popisován jednorozměrnou hydrodynamickou disperzní rovnicí:

$$\frac{\partial(\Theta C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \Theta \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial v C}{\partial z}, \quad (1)$$

kde C je koncentrace roztoku [$M L^{-3}$], Θ je objemová vlhkost [$L^3 L^{-3}$], v je rychlost proudění [$L T^{-1}$], t je čas [T] a z je vzdálenost [L].

Rovnicí (1) lze úspěšně popsat průnikové křivky chemicky inertních látek za nasycených podmínek, kdy jejich průběh je pravidelný, více méně symetrický. Praktické pokusy na laboratorních kolonách i v terénu poskytují průnikové křivky od ideálního stavu značně odlišné. Nejčastěji se objevuje časový posun křivek směrem ke kratším časům a deformace symetrie křivek jejich protažením v koncové fázi. Obvykle byly tyto jevy pozorovány za nenasyčených podmínek proudění, na agregovaných půdách, nebo na půdách s výrazným výměnným

Ing. Jiří Semotán, CSc., Katedra hydromeliorací, FS ČVUT, Thákurova 7, 166 29 Praha 6.
Ing. Jiří Šimůnek, Výzkumný ústav pro zúrodnění zemědělských půd, Žabovřeská 250, 156 00 Praha 5-Zbraslav.

7

procesem a jsou spojovány s jevy vytěšňování aniontů, se silnou adsorpcí a p. De Smedt a Wierenga [3] popisují pokusy na prostředí skleněných kuliček, tedy bez agregátů, vytěšňování aniontů, bez adsorpce kationtů, kde dochází k obdobným deformacím průnikových křivek pro nenasycené podmínky proudění. V tomto případě je možno pokusy pro nenasycené a nenasycené podmínky srovnávat pouze za předpokladu existence nepohyblivé vody.

Praktické laboratorní měření a vyhodnocení průnikových křivek pomocí teorie nerovnážného transportu v kategoriích pohyblivé a nepohyblivé vody jsme provedli pro vzorky křídového útvaru z oblasti Nová Ves (Uhlířské Janovice), kde v současné době probíhá výzkum vlivu minerálního hnojení na kvalitu podzemních vod.

Teorie

Pro stacionární proudění roztoku v homogenním porézním prostředí o konstantní vlhkosti a za předpokladu, že vedle hydrodynamické disperze probíhá ještě proces adsorpce a výměny, má rovnice (1), vyjádřená v bezrozměrných proměnných, obvykle tvar:

$$R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{\partial C_1}{\partial x}, \quad (2)$$

kde R je retardační faktor; $R = 1 + \rho k / \Theta$, (2a)

k — distribuční koeficient [$M^{-1} L^3$] lineární adsorpční izotermy; $S = k \cdot C$, (2b)

T — bezrozměrný čas (pórový objem); $T = v \cdot t / L$, (2c)

P — Pecletovo číslo sloupce; $P = v \cdot L / D$, (2d)

C_1 — poměrná koncentrace; $C_1 = (C - C_i) / (C_0 - C_i)$, (2e)

x — bezrozměrná souřadnice; $x = z / L$. (2f)

Bezrozměrnou koncentraci na výtoku můžeme popsat rovnicí:

$$C_e(T) = C_1(1, T). \quad (3)$$

Pro různé kombinace počátečních a okrajových podmínek existuje celá řada analytických výrazů pro C_e , jejichž základem je použití Laplaceovy transformace a které jsou popsány řadou autorů, souborně pak v monografii van Genuchtena a Alveše [8].

Naše řešení se opírá o počáteční podmínku:

$$C_1(x, 0) = C_i \quad (4)$$

a okrajové podmínky:

$$\left(-\frac{1}{P} \frac{\partial C_1}{\partial x} + C_1 \right) = 1, \quad x = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial x}(\infty, T) = 0. \quad (6)$$

Potom analytický výraz pro C_e je (Lindstrom—Boersma [4]):

$$C_e = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{P}{4RT} \right)^{1/2} (R - T) \right] + \left(\frac{PT}{\pi R} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{P}{4RT} (R - T)^2 \right] - \frac{1}{2} \left(1 + P + \frac{PT}{R} \right) \exp(P) \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{P}{4RT} \right)^{1/2} (R + T) \right]. \quad (7)$$

Koncept nerovnovážného transportu předpokládá, že konvektivně-disperzní pohyb se omezuje pouze na pohyblivou složku půdní vody a transport mezi oblastmi s pohyblivou a nepohyblivou vodou je ovládán difúzí. Přenos rozpuštěných látek mezi oblastmi je přímo úměrný rozdílu koncentrací.

Van Genuchten a Wierenga [9] odvodili následující diferenciální rovnice:

$$\Theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + f \varrho \frac{\partial S_m}{\partial t} + \Theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1 - f) \varrho \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \Theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \Theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (8)$$

$$\Theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1 - f) \varrho \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}), \quad (9)$$

kde indexy m a im se vztahují k pohyblivé a nepohyblivé vodě a v_m je průměrná pórová rychlost ve fázi pohyblivé vody. Platí:

$$v_m = v / \Theta_m, \quad (10)$$

$$\Theta = \Theta_m + \Theta_{im}. \quad (11)$$

Koeficient α v rovnici (9) určuje míru výměny mezi dvěma kapalnými fázemi. S_m a S_{im} jsou adsorbované koncentrace v dynamické i statické oblasti a f definuje část pevné fáze, která přísluší dynamické oblasti. Celková sorpce je tedy dána rovnicí:

$$S = f \cdot S_m + (1 - f) S_{im}. \quad (12)$$

Pro bezrozměrné proměnné se rovnice (8) a (9) redukuje na tvar:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{\partial C_1}{\partial x}, \quad (13)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2), \quad (14)$$

kde

$$P = v_m \cdot L/D, \quad (14a)$$

$$\beta = \frac{\Theta_m + f \rho k}{\Theta + \rho k}, \quad (14b)$$

$$\omega = \frac{aL}{v}. \quad (14c)$$

Pro koncentraci na výtoku $C_e(T)$ odvodili de Smedt a Wierenga [2] rovnici:

$$C_e(T) = G(T) \exp\left(-\frac{\omega T}{\beta R}\right) + \frac{\omega}{R} \int_0^T G(\tau) H(T, \tau) d\tau, \quad (15)$$

kde

$$H(T, \tau) = \exp(-a - b) \left[\frac{I_0(\xi)}{\beta} + \frac{\xi I_1(\xi)}{2b(1 - \beta)} \right], \quad (16)$$

$$a = \frac{\omega \tau}{\beta R}, \quad (17)$$

$$b = \frac{\omega(T - \tau)}{(1 - \beta) R}, \quad (18)$$

$$\xi = 2(a \cdot b)^{1/2}. \quad (19)$$

Funkce $G(\tau)$ má pro hraniční podmínky (4), (5) a (6) tvar podobný rovnici (7), když nahradíme T pomocí τ a R hodnotou βR .

Pro náš výpočet $C_e(T)$ používáme výhodnější postup odvozený de Smedtem a Wierengou [2] ve tvaru:

$$C_e(T) = \int_0^T F(\tau) J(a, b) d\tau, \quad (20)$$

kde

$$F(\tau) = \frac{G(\tau)}{d\tau} \quad (21)$$

a $J(a, b)$ je Goldsteinova J funkce:

$$J(a, b) = 1 - e^{-b} \int_0^a e^{-\lambda} I_0[2\sqrt{b\lambda}] d\lambda. \quad (22)$$

Pro hraniční podmínky (4), (5), (6) má funkce $F(\tau)$ tvar:

$$F(\tau) = \left(\frac{P}{\pi\beta R\tau}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{P}{4\beta R\tau}(\beta R - \tau)^2\right] - \frac{P}{2\beta R} \exp(P) \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{P}{4\beta R\tau}\right)^{1/2}(\beta R + \tau)\right]. \quad (23)$$

Uvedené rovnice platí pro nepřetržitou aplikaci roztoku konstantní koncentrace, čili pro $0 \leq T \leq T_0$. Pro pulzní aplikaci, čili pro časy $T > T_0$ musíme řešit rovnici:

$$C_e(T) = C_e(T) - C_e(T - T_0). \quad (24)$$

Z uvedených rovnic vyplývá, že výsledné transportní rovnice vedle obvyklého jednoho nebo dvou parametrů (P, R) obsahují další 2 až 3 parametry (β, ω, T_0). Odhad těchto parametrů můžeme získat analýzou průnikových křivek (výtokových křivek) z pokusů míselného proudění. Van Genuchten [7] vypracoval program, založený na nelineární analýze nejmenšími čtverci, s použitím optimalizace až 5 parametrů pomocí Marquardtova kompromisu.

Materiál a metody

K analýze jsme použili porušené vzorky křídových sedimentárních zemin z hloubky 2,5–3,0 m z oblasti Nová Ves (Uhlířské Janovice), které jsou předmětem sledování transportních procesů minerálních látek v nasycené zóně. Vzorky byly vysušeny, prosátý na sítu $\varnothing 2$ mm a hutněny do kolon. Některé základní údaje o vlastnostech zemin obsahuje tab. 1.

K pokusům jsme použili plexi válce o vnitřním průměru 5,0 cm a délce 30 cm, které na dolním konci jsou opatřeny nylonovou sítkou a na obou koncích vtokovým a výtokovým zařízením (Tempské cely). Sloupec byl sycen zdola roztokem 0,005 M CaSO_4 , údaje o dosažených hodnotách sycení obsahuje tab. 1. K průniku byl použit roztok 0,1 N MgCl_2 ; konstantnost průtoku, hydraulický sklon a proteklé množství jsme sledovali na byretách v úpravě Mariotto-vých lahví, eluát byl zachycován sběračem frakcí. Obsah Cl^- a Mg^{2+} jsme stanovovali titračně, resp. komplexometricky. V žádném z pokusů nebylo dosaženo nasycení na plnou pórovitost, naopak míra nenasyčení zůstávala během dlouhodobého promývání a průniku téměř stejná a nepřesáhla 3 % objemu.

Tabulka 1. Vybrané vlastnosti křídových sedimentárních hornin, na nichž jsou provedeny pokusy mísitelného proudění

Zrnitost			
Ø zrn [mm]	[%]	Ø zrn [mm]	[%]
< 0,002	13	0,1 — 0,25	18
0,002 — 0,01	4	0,25 — 0,5	18
0,01 — 0,05	3	0,5 — 2,0	21
0,05 — 0,1	6	> 2,0	17
Fyzikální vlastnosti			
Měrná hmotnost γ		2,63 [g/cm ³]	
Objemová hmotnost ρ		1,6 [g/cm ³]	
Pórovitost ϵ		0,39 [cm ³ /cm ³]	
Chemické vlastnosti			
pH (v H ₂ O)		4,95	
pH (v N KCl)		4,00	
T/S (mekv/100 g)		9,0	
H ⁺ (mekv/100 g)		9,0	

Poněvadž tlaky uvnitř sloupce měřené tenzometricky byly kladné, používáme v dalším textu termín nasycený vzorek, který vztahujeme k analyticky stanovené hodnotě vlhkosti.

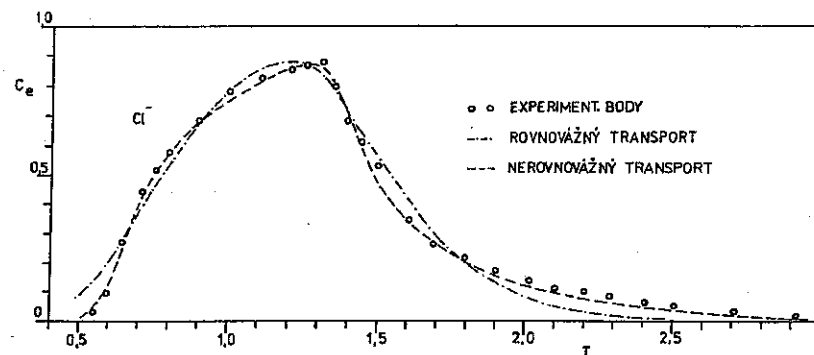
Po nasycení kolony jsme provedli pulzní průnik 0,1 N MgCl₂, který byl po promytí kolony roztokem 0,005 M CaSO₄ následován dalším průnikem 0,1 N MgCl₂, tentokrát nepulzního konstantního charakteru. Po dosažení plné koncentrace Cl⁻ a Mg²⁺ na výtoku byla zahájena neutralizace zeminy roztokem 1 N Ca ac. až do pH = 7. Přebytek octanu byl vymyt roztokem 0,01 M CaSO₄, přičemž sorpční komplex zeminy zůstal nasycen Ca²⁺.

Následoval další průnik 0,1 N MgCl₂ s výrazným posunutím průnikové čáry Mg v důsledku výměnného procesu Mg → Ca. Tento průnik proběhl za trojnásobně snížené rychlosti (při stejném hydraulickém sklonu), patrně vlivem biologické kolmatace sloupce během neutralizace a promývání.

Za účelem ověření některých změn v průnikových čarách provedli jsme čtvrtý průnik 0,1 N MgCl₂ do zeminy se sorpčním komplexem nasyceným Mg²⁺.

Výsledky a diskuse

Průniková čára Cl⁻ pulzního typu je znázorněna na obr. 1. Experimentální body jsou proloženy křivkou rovnovážného transportu s aproximovanými hodnotami $D = 0,724 \text{ cm}^2 \cdot \text{hod}^{-1}$ a $R = 0,779$. Tato křivka simuluje skutečný



Obr. 1. Průnik 0,1 N MgCl₂ č. 1. Sorpční komplex nasycen H⁺ ionty. Průniková křivka Cl⁻ je pulzního typu.

průběh průniku jenom přibližně a navíc dochází k průniku mnohem dříve, než odpovídá teorii rovnovážného transportu. Proto jsme použili pro vyhodnocení model nerovnovážného transportu, který mnohem věrněji charakterizuje experimentální průnik. Optimalizací získáváme bezrozměrné parametry P , R , β , ω , skutečné parametry pak vyplývají z rovnic (14a), (14b), (14c). Největší problém se objevuje u stanovení podílu mobilní vody Θ_m , poněvadž rovnice

$$\Theta_m = \Theta\beta + (\beta - f)qk \quad (25)$$

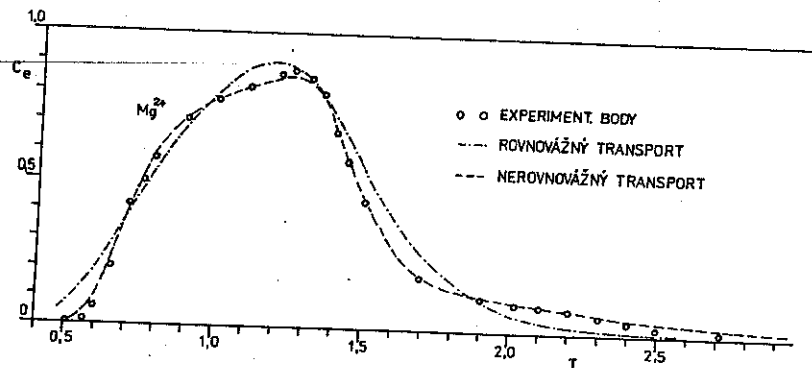
obsahuje 2 parametry Θ_m a f , které se vyskytují v jedné optimalizované proměnné β .

Pro náš případ dostáváme rovnici:

$$\Theta_m = 0,237 + 0,045f, \quad (26)$$

z níž je patrné, že f nemá příliš podstatný vliv na konečný výsledek (zde max. 3 % vody). Van Genuchten [7] uvádí, že dobrou první aproximací je předpoklad, že $f = \beta$, nebo že je o něco málo nižší než β . Potom obsah pohyblivé vody $\Theta_m = 0,268 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$, pórová rychlost vzroste na $0,59 \text{ cm} \cdot \text{hod}^{-1}$ a koeficient přenosu $\alpha = 0,0045 \text{ hod}^{-1}$. Experimentální, optimalizované bezrozměrné i skutečné parametry jsou sumarizovány v tab. 2.

Pro tento pokus jsou ještě uvedeny hodnoty výpočtu pro další optimalizovaný parametr doby pulzu T_0 (bezrozměrně), čili počet optimalizovaných parametrů vzrostl na 3 resp. 5. I když výsledky optimalizace se příliš neliší od předchozích, dáváme přednost experimentálně stanovené době pulzu $T_0 = 0,766$.



Obr. 2. Průnik 0,1 N MgCl₂ č. 1. Sorpční komplex nasycen H⁺ ionty. Průniková křivka Mg²⁺ je pulzního typu.

Na obr. 2 je znázorněn průnik Mg²⁺. Křivka je téměř totožná s předchozí křivkou Cl⁻; je tedy zřejmé, že vzhledem ke kyselé reakci a k nasycení sorpčního komplexu H⁺ ionty nedochází při aplikaci relativně málo koncentrované hořčičné soli k výměnné reakci. Rovněž optimalizované bezrozměrné i skutečné

Tabulka 2. Experimentální a optimalizované hodnoty parametrů transportu MgCl₂

Číslo pokusu	Průnik iontu	Způsob vyhodn.	Experimentální parametry				Optimalizov.	
			ε [cm ³ /cm ³]	Θ [cm ³ /cm ³]	v [cm/hod]	T [hod]	Pe	R
1	Cl ⁻	R	0,39	0,362	0,158	52	18,11	0,779
	Cl ⁻					$T_0 = 0,766$	18,58	0,782
	Mg ²⁺					20,79	0,771	
	Cl ⁻					137,1	0,875	
2	Mg ²⁺	N	0,39	0,362	0,159		104,4	0,904
	Cl ⁻						19,11	0,827
	Cl ⁻					23,13	0,842	
	Mg ²⁺					149,8	0,895	
3	Mg ²⁺	R	0,39	0,352	0,0627	∞	109,5	0,915
	Mg ²⁺						19,31	0,976
	Cl ⁻					9,27	2,24	
	Mg ²⁺					383,4	2,71	
4	Cl ⁻	R	0,39	0,352	0,0457	∞	29,25	1,008
	Mg ²⁺						36,74	0,999
	Cl ⁻							
	Mg ²⁺							

parametry z tab. 2 se příliš neliší od průniku Cl. To potvrzuje oprávněnost použití modelu s předpokladem existence pohyblivé a nepohyblivé vody a ne např. modelu s předpokladem aniontové exkluze.

Následující pokus s nepulzní aplikací 0,1 N MgCl₂ (po předchozím promytí) je znázorněn na obr. 3, hodnoty optimalizovaných parametrů rovnovážného i nerovnovážného transportu jsou v tab. 2. Výsledky se neliší významně od předchozího pokusu, nedochází rovněž k výměnnému procesu Mg²⁺ → H⁺. Odhad parametru f je proveden podobně jako v předcházejícím pokusu.

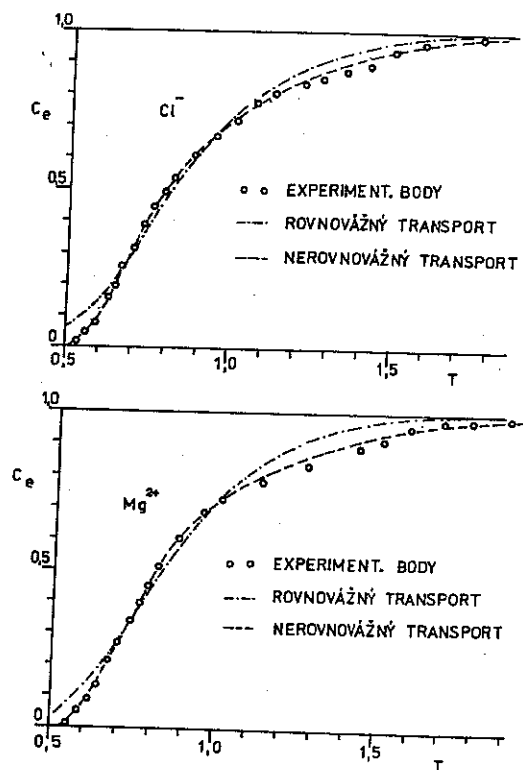
Následuje neutralizace zeminy promýváním sloupce 1 N Ca ac. s vymytím přebytků octanu pomocí 0,01 M CaSO₄.

Pokus č. 3 představuje další průnik MgCl₂ s grafickým znázorněním na obr. 4. Podmínky pokusu byly shodné s předchozími, pouze snad vlivem biologické kolmatace došlo ke snížení Darcyovské rychlosti proudění z 0,16 na 0,06 cm. hod⁻¹. Průnik Cl⁻ je vyhodnocen pouze rovnovážným transportním modelem, přičemž hodnota Pecletova čísla se blíží předchozím pokusům. Podstatně se změnila poloha průnikové čáry, retardační faktor R se blíží hodnotě 1,0. Pravidelný průběh průnikové čáry nebylo možno popsat nerovnovážnou transportní rovnicí, naopak rovnovážný model popisuje průnik velmi přesně. Čili ve srovnání s předchozími pokusy, snížená rychlost včetně dlouhodobého promývání způsobily, že průniková křivka se posunula doprava a nabyla pravidelný tvar, tj. ve sloupci se neuplatňuje nepohyblivá voda.

bezrozměrné parametry			Optimalizované skutečné parametry					
β	ω	T_0	D [cm ² /hod]	V_p [cm/hod]	Θ_n [cm ³ /cm ³]	Θ_m [cm ³ /cm ³]	k [cm ³ /g]	a [1/hod]
—	—	—	0,724	0,436	0,362	0	-0,05	—
—	—	0,758	0,704	0,436	0,362	0	-0,049	—
—	—	—	0,631	0,436	0,362	0	-0,052	—
0,746	0,857	—	0,129	0,590	0,268	0,094	-0,028	0,0045
0,770	0,433	—	0,165	0,573	0,276	0,086	-0,022	0,0023
—	—	—	0,69	0,436	0,362	0	-0,039	—
—	—	—	0,57	0,436	0,362	0	-0,024	—
0,728	1,233	—	0,122	0,603	0,262	0,10	-0,036	0,0065
0,771	0,866	—	0,157	0,570	0,277	0,085	-0,019	0,0046
—	—	—	0,277	0,178	0,352	0	-0,005	—
—	—	—	0,577	0,178	0,352	0	+0,273	—
0,590	1,166	—	0,0142	0,181	0,346	0,006	0,376	0,0024
—	—	—	0,133	0,13	0,352	0	+0,002	—
—	—	—	0,106	0,13	0,352	0	-0,0002	—

Zcela odlišný průběh má průniková čára Mg^{2+} na obr. 4, která za neutrální reakce a při sorpčním komplexu nasyceném Ca^{2+} vykazuje výrazný posun doprava a představuje výměnný proces $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$. Průběh křivky je velmi nepravidelný, s výrazným protažením průniku v čase. Optimalizace parametrů pomocí rovnovážného modelu transportu vede ke křivce velmi odlišné od experimentu. Naopak nerovnovážná transportní rovnice simuluje skutečný průnik velmi dobře. Odlišná a od předchozích případů složitější situace nastává při výpočtu parametrů skutečných z parametrů bezrozměrných. Rovnice (25) má pro tento případ tvar:

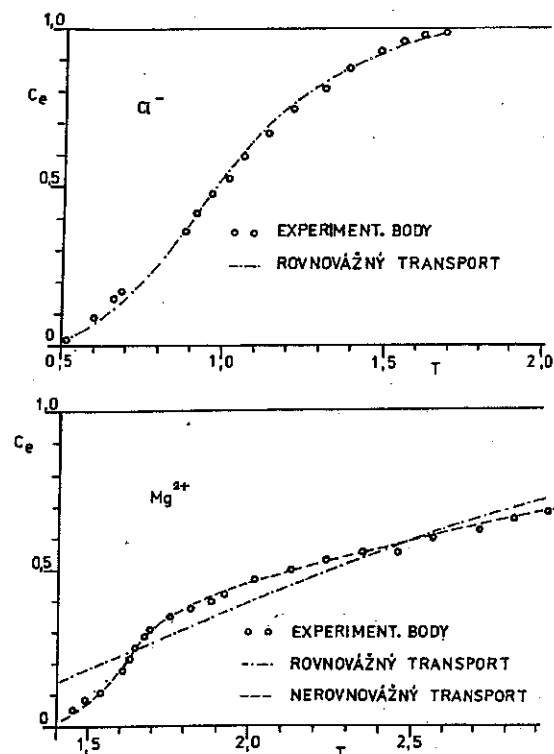
$$\Theta_m = 0,5626 - 0,6016 \cdot f, \quad (27)$$



Obr. 3. Průnik 0,1 N $MgCl_2$ č. 2. Sorpční komplex nasycen H^+ ionty. Průnikové křivky Cl^- a Mg^{2+} jsou normálního typu.

čili obsah mobilní vody Θ_m může kolísat pro $f = 0,35$ až $0,59$ v rozmezí $0,2$ až $0,352 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ (až do $\Theta_m = \Theta_s$). V takovém případě se doporučuje pro určení f použít jiných pokusů nebo fyz. parametrů. Takovým pokusem může být současný průnik Cl^- , který byl vyhodnocen bez přítomnosti nepohyblivé vody. Je tedy oprávněné předpokládat minimální obsah nepohyblivé vody s hodnotou f blízkou $0,35$.

Na koloně byl proveden ještě pokus č. 4, kdy po promytí $0,01 \text{ M } CaSO_4$ byl opět nepulzně aplikován $0,1 \text{ N } MgCl_2$. Poněvadž průnikové křivky byly opět pravidelné (sorpční komplex zůstal nasycen Mg), neposunuté, bylo možno vyhodnocení provést rovnovážným transportem, s parametry uvedenými



Obr. 4. Průnik 0,1 N $MgCl_2$ č. 3. Sorpční komplex nasycen Ca^{2+} ionty. Průnikové křivky Cl^- a Mg^{2+} jsou normálního typu.

v tab. 2. Rychlost proudění v tomto pokusu dále poklesla na hodnotu $0,046 \text{ cm} \cdot \text{hod}^{-1}$.

De Smedt a Wierenga [3] při svých pokusech v prostředí skleněných kuliček upozorňují, že posun průnikové křivky ve směru kratších časů a její protažení v koncové fázi jsou jevy přechodné povahy, které se objevují, jestliže roztok nemá možnost delší cesty; na kolonách o délce 0,3 a 1,5 m dokumentují změnu nepravidelného průběhu průnikových křivek v průběhu pravidelný. V našem případě proběhlo pouze snížení rychlosti proudění.

James a Rubin (cit. Valocchi [5]) předpokládají, že rovnovážný model je možno použít za předpokladu, že poměr hydrodynamického disperzního koeficientu ke koeficientu molekulární difuze je blízko 1 (typická hodnota molekulární difuze je $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 0,036 \text{ cm}^2 \cdot \text{hod}^{-1}$). Literatura však ukazuje úspěšné použití rovnovážného modelu i za značně vyššího poměru. Naše pokusy počátečních průniků mají hodnoty D ve srovnání s uvedenou hodnotou koeficientu molekulární difuze za předpokladu nerovnovážného transportu cca $20 \times$ vyšší, za předpokladu rovnovážného transportu jen $5 \times$ vyšší. Pro průniky č. 3 a 4 se sníženou rychlostí proudění se D této hodnotě blíží, nebo je i výrazně nižší.

Valocchi [5] prezentuje kvantitativní kritéria k ocenění platnosti rovnovážného transportu, jako je rychlost proudění, hodnota disperzního a distribučního koeficientu, rychlost sorpce, okrajové podmínky. U výměnných procesů závisí použitelnost rovnovážného transportu zejména na vzájemných vztazích mezi makroskopickými transportními procesy a mikroskopickými sorpčními vlastnostmi.

V neposlední řadě výsledky odvozené z modelu nerovnováhy budou ovlivněny i typem použitého modelu nerovnováhy. Je možno předpokládat, že určení bodu platnosti rovnovážného transportu závisí i na subjektivním odhadu únosné chyby a tato dovolená úroveň chyby bude patrně větší v praktických polních měřeních než v teoretických exaktních experimentech.

Závěr

Předložená práce ukazuje aplikaci rovnic nerovnovážného transportu na laboratorní pokusy průniku MgCl_2 kyselými křídovými sedimentárními zeminami. Na přirozených materiálech se sorpčním komplexem syceným H^+ ionty probíhá průnik obou iontů shodně (bez adsorpce a výměny $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$), ale rychleji, než odpovídá teorii rovnovážného transportu. Křivky je možno dobře aproximovat pomocí rovnic nerovnovážného transportu, přičemž se diskutuje odhad parametru f a stanovení podílu nepohyblivé vody.

Po dlouhodobém promývání vzorků a jejich neutralizaci dochází k poklesu rychlosti proudění a průběh průnikových čar se mění na vyhodnotitelný pomocí

teorie rovnovážného transportu, čili bez přítomnosti nepohyblivé vody. To podporuje názor Valocchiho a j. [5], že rovnovážný model je možno použít při hodnotě disperzního koeficientu blízké hodnotě koeficientu molekulární difuze.

U křivek průniku Mg^{2+} s výrazným výměnným procesem $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ nebylo možno v žádném případě provést uspokojivou simulaci s rovnovážným modelem, aplikace nerovnovážného modelu však dává možnost odhadu parametru f , který minimalizuje obsah nepohyblivé vody v souladu s odpovídajícím průnikem aniontu Cl^- .

Seznam symbolů

a	— bezrozměrný parametr def. rov. (17),
b	— bezrozměrný parametr def. rov. (18),
C	— koncentrace roztoku [M L^{-3}],
C_1	— poměrná koncentrace,
C_r	— poměrná koncentrace na výtoku,
D	— koeficient hydrodynamické disperze [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$],
f	— podíl pevné fáze ve styku s pohyblivou kapalinou,
k	— distribuční koef. lineární adsorpční izotermy [$\text{M}^{-1} \text{L}^3$],
L	— délka sloupce [L],
m, im	— indexy vztahující se k pohyblivé a nepohyblivé kapalině,
P	— Pecletovo číslo sloupce,
R	— retardační faktor,
S	— adsorbovaná koncentrace,
t	— čas [T],
T	— počet pórových objemů sloupce (bezrozm. čas),
v	— Darcyovská rychlost proudění [L T^{-1}],
v_m	— pórová rychlost [L T^{-1}],
x	— bezrozměrná souřadnice,
z	— vzdálenost [L],
β	— bezrozměrný parametr def. rov. (14b),
ε	— pórovitost [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$],
ξ	— bezrozměrný parametr def. rov. (19),
ω	— bezrozměrný parametr def. rov. (14c),
ϱ	— objemová hmotnost [M L^{-3}],
Θ	— objemová vlhkost [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$].

LITERATURA

- [1] DE SMEDT, F.—WIERENGA, P. J.: Mass transfer in porous media with immobile water. *J. Hydrol.*, 1979, 4, s. 59—67.
- [2] DE SMEDT, F.—WIERENGA, P. J.: A generalized solution for solute flow in soils with mobile and immobile water. *Wat. Resour. Res.*, 15, 1979, s. 1137—1141.
- [3] DE SMEDT, F.—WIERENGA, P. J.: Solute transfer through columns of glass beds. *Wat. Resour. Res.*, 20, 1984, s. 225—232.

- [4] LINDSTROM, F. T.—BOERSMA, L.: A theory of the mass transport of previously distributed chemicals in a water-saturated sorbing porous medium. *Soil Sci.*, 119, 1975, s. 411—420.
- [5] VALOCCHI, A. J.: Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soil. *Wat. Resour. Res.*, 21, 1955, s. 808—820.
- [6] VAN GENUCHTEN, M. Th.: Determining transport parameters from solute displacement experiments. Res. Report No. 118. U.S. Salinity Lab., Riverside, California 1980.
- [7] VAN GENUCHTEN, M. Th.: Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments. Res. Report. No. 119. U.S. Salinity Lab., Riverside, California 1981.
- [8] VAN GENUCHTEN, M. Th.—ALWES, W. J.: Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. *Techn. Bull. No. 1661. U.S. Dpt. of Agriculture* 1982.
- [9] VAN GENUCHTEN, M. Th.—WIENGA, P. J.: Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. *Soid Sci. Soc. Am. J.*, 40, 1976, s. 473—480.

Do redakcie došlo 9. 6. 1988
Diskusia otvorená do 28. 2. 1990

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ НЕРАВНОВЕСНОГО ТРАНСПОРТА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ СМЕШИВАЕМОГО ТЕЧЕНИЯ

Йиржи Семотан, Йиржи Шимунек

Проницаемые кривые $MgCl_2$ на лабораторных колонках из меловых осадочных пород оцениваны при помощи моделей неравновесного и равновесного транспорта. Теория неравновесного транспорта использована для расчета неподвижной воды. Также есть дискутирована оценка параметра f , который показывает фракцию массы твердой фазы ассигнованную динамической сфере.

Список обозначений

- a — безразмерный параметр согл. ур. (17),
 b — безразмерный параметр согл. ур. (18),
 C — концентрация раствора $[г. см^{-3}]$,
 C_1 — безразмерная концентрация раствора,
 C_e — безразмерная концентрация раствора на истоку,
 D — коэффициент гидродинамической дисперсии $[см^2. час^{-1}]$,
 f — фракция массы твердой фазы в контакту с подвижной жидкостью,
 k — коэффициент распределения линейной адсорбционной изотермы $[г^{-1}. см^3]$,
 L — длина колонки $[см]$,
 m, im — индексы принадлежащие подвижной и неподвижной воде,
 P — величина Пеклета,
 R — фактор замедления,
 S — адсорбированная концентрация,
 t — время $[час]$,
 T — пористый объем (безразмерное время),
 v — скорость течения согл. Дарси $(см. час^{-1})$,
 v_m — пористая скорость течения $[см. час^{-1}]$,
 x — безразмерное расстояние,

- z — расстояние $[см]$,
 β — безразмерный параметр согл. ур. (14b),
 ϵ — почвенная пористость $[см^3. см^{-3}]$,
 ξ — безразмерный параметр согл. ур. (19),
 ω — безразмерный параметр согл. ур. (14c),
 ϱ — объемный вес $[г. см^{-3}]$,
 Θ — объемная влажность $[см^3. см^{-3}]$.

Рис. 1. Эксперимент транспорта $MgCl_2$ №. 1. Почва насыщенная ионами H^+ , проницаемая кривая Cl^- типа импульса. o o o экспериментальные точки, \bullet $-\bullet-\bullet$ равновесный транспорт, $---$ неравновесный транспорт.

Рис. 2. Предыдущий эксперимент. Проницаемая кривая Mg^{2+} типа импульса.

Рис. 3. Эксперимент транспорта $MgCl_2$ №. 2. Почва насыщенная H^+ , проницаемые кривые Cl^- и Mg^{2+} стандартного типа.

Рис. 4. Эксперимент транспорта $MgCl_2$ №. 3. Почва насыщенная ионами Ca^{2+} , проницаемые кривые Cl^- и Mg^{2+} стандартного типа.

Табл. 1. Некоторые свойства меловых осадочных пород использованных в экспериментах.
Табл. 2. Экспериментальные и вычисленные величины параметров транспорта.

THE APPLICATION OF NONEQUILIBRIUM TRANSPORT MODEL FOR DESCRIBING PRACTICAL MISCIBLE FLOW EXPERIMENTS

Jiří Semotán, Jiří Šimůnek

The break-through curves of $MgCl_2$ on laboratory columns with cretaceous sedimentary rocks are evaluated with models of equilibrium and nonequilibrium transport. Using the theory of nonequilibrium transport, the category of immobile water is calculated. The estimation of the coefficient f , which indicates the mass fraction of solid phase assigned to the dynamic region, is also discussed.

List of symbols

- a — dimensionless parameter defined with the eq. (17),
 b — dimensionless parameter defined with the eq. (18),
 C — solute concentration $[M L^{-3}]$,
 C_1 — dimensionless solute concentration,
 C_e — dimensionless effluent solute concentration,
 D — hydrodynamic dispersion coefficient $[L^2 T^{-1}]$,
 f — mass fraction of solid phase in contact with mobile liquid,
 k — distribution coefficient of a linear adsorption isotherm $[M^{-1} L]$,
 L — column length $[L]$,
 m, im — subscripts belonging to mobile and immobile liquid regions,
 P — column Peclet number,
 R — retardation factor,
 S — adsorbed concentration,
 t — time $[T]$,

T	— pore volume of the column (dimensionless time),
v	— flow rate [$L T^{-1}$],
v_m	— average pore velocity [$L T^{-1}$],
x	— dimensionless distance,
z	— distance [L],
β	— dimensionless parameter defined with eq. (14b),
ε	— soil porosity [$L^3 L^{-3}$],
ξ	— dimensionless parameter defined with eq. (19),
ω	— dimensionless parameter defined with the eq. (14c),
ρ	— soil bulk density [$M L^{-3}$],
Θ	— volumetric soil-water content [$L^3 L^{-3}$].

Fig. 1. The transport experiment of 0,1 N MgCl₂, No. 1. The soil is saturated with H⁺ ions, Cl⁻ BT curve is of pulse type. ○○○ experimental points, ●—●—● equilibrium transport, ——— non-equilibrium transport.

Fig. 2. The same transport experiment. Mg²⁺ BT curve is of pulse type.

Fig. 3. The transport experiment of 0,1 N MgCl₂, No. 2. The soil is saturated with H⁺ ions, Cl⁻ and Mg²⁺ BT curves are of normal type.

Fig. 4. The transport experiment of 0,1 N MgCl₂, No. 3. The soil is saturated with Ca²⁺ ions, Cl⁻ and Mg²⁺ BT curves are of normal type.

Table 1. Some important properties of cretaceous sedimentary rocks being the subject of miscible displacement experiments.

Table 2. Experimental and calculated values of parameters of miscible displacement experiments.