

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA MECHATRONIKY A MEZIOBOROVÝCH INŽENÝRSKÝCH STUDIÍ

**Využití geochemických simulačních modelů
pro stanovení podmínek mobility vybraných
minoritních kontaminantů**

RNDr. Pavel Štrof

Teze doktorské disertační práce

Studijní program: 2612V Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 3901V025 Přírodovědné inženýrství

Liberec, září 2006

Disertace byla vypracována v externím doktorandském studiu na fakultě mechatroniky a mezioborových inženýrských studií TU v Liberci.

Doktorand: RNDr. Pavel Štrof

Školitel: Ing. Jiří Mužák, Ph.D.

Oponenti:

Teze byly rozeslány dne:

Obhajoba se koná dne před komisí pro obhajoby disertačních prací na fakultě mechatroniky a mezioborových inženýrských studií Technické Univerzity v Liberci v hod.

S disertací je možno se seznámit v ústřední knihovně TU v Liberci, Voroněžská 1.

Problematika modelování mobility kontaminantů v podzemních vodách je v současné době intenzivně studována a řešena na řadě českých i zahraničních vědeckých pracovišť. Jedním z takových pracovišť je i oddělení modelování technologických procesů s.p. DIAMO ve Stráži p. R., jehož pracovníci se výzkumu a vývoji modelových nástrojů pro účely chemické těžby uranu na ložisku Stráž věnují již více než 30 let.

Problematika chemické interakce v systému roztok-hornina zde byla po praktické i teoretické stránce zkoumána již v minulosti v souvislosti s technologickou optimalizací procesu těžby uranu metodou „in situ“ roztokem kyseliny sírové. Realizované modely však měly za cíl popsat chování technologických složek roztoku, požadavek na hodnocení složek z ekologického aspektu se objevil až v posledním desetiletí.

Usnesením vlády ČR č. 170/96 byla chemická těžba uranu na ložisku Stráž převedena do likvidace. Vystal tak požadavek na hodnocení složek podzemních vod z hlediska prognózy jejich mobility.

Vzhledem ke složité geochemické situaci tak vystal požadavek na aplikaci simulačního modelu schopného v jedné soustavě rovnic řešit acidobazické i oxidačně-redukční podmínky v roztoku, rozpouštění a tvorbu pevné fáze, sorpci na stávajících minerálech i na novotvořených, koprecipitaci a dále z důvodu užití dusičnanů jako oxidačního činidla i rovnováhu s plynnou fází. Řadu těchto procesů je nutné řešit nejen v rovnovážné podobě, ale i jako

děje kinetické. Z důvodu vysoké iontové síly technologických roztoků chemické těžby uranu na ložisku Stráž je třeba do řešení zahrnout i výpočet aktivitních koeficientů. Dostupné modely popsané v textu řešili vždy pouze část těchto požadavků.

Předkládaná disertační práce se zabývá geochemickým modelem numerické simulace vlivu dílčích fyzikálních procesů na mobilitu vybraných kontaminantů. Jsou popsány fyzikálně-chemické mechanismy řídicích acidobazických a oxidačně-redukčních procesů. Dále je pozornost zaměřena na rozpouštění a srážení pevné fáze, sorpci složek roztoků na povrch minerálů a rovnováha s plynnou fází. Formulace úlohy obsahuje tzv. degeneraci, která umožňuje přesouvání složek mezi zařazením do hlavních či vedlejších. Tento přístup umožňuje hledat numerické řešení i v oblastech jinak problematických ve vztahu k přesnosti výpočtu v oblasti malých čísel řádu 10^{-16} až 10^{-100} . Požadavky aplikace na podmínky technologických roztoků těžby uranu ve Stráži pod Ralskem vyžadují i zahrnutí vlivu iontové síly a výpočtu aktivitních koeficientů. Bližší pozornost byla věnována technikám numerického iteračního řešení vzniklých nelineárních soustav a soustav obyčejných diferenciálních rovnic se silným tlumením, které vznikají při řešení rovnovážných i kinetických procesů, včetně jejich programové realizace.

Hlavní cíle předkládané práce jsou dva. Prvním z nich je na základě současné úrovně vědeckého poznání odvození soustavy rovnic kombinujících rovnovážné termodynamické systémy s kinetikou přibližování se daného systému k této rovnováze

v podobě vhodné k popisu interakce roztok-hornina. Důležitou vlastností tohoto přístupu je komplexní přístup k formulaci všech výše uvedených geochemických procesů tak, aby řešení výsledné soustavy rovnic zahrnovalo současně vliv pevné, kapalné i plynné fáze včetně procesů na fázovém rozhraní. Tato společná formulace uvedených dějů se v dostupném softwarovém vyjádření dosud nenabízí. Zformulované soustavy rovnic dále programově realizovat do podoby vhodné k aplikaci řešení numerickými iteračními postupy a celý systém uzavřít do COM komponenty tak, aby jej bylo možné napojit na transportní model bez závislosti na jeho programovém prostředí.

Druhým cílem je ukázka metodiky aplikace vytvořeného modelu na problém hodnocení mobility konkrétních minoritních kontaminantů podzemních roztoků v oblasti chemické těžby uranu. Provedení kalibrace vybraných modelových parametrů úlohy a srovnání s měřeními daty monitorovacích služeb.

Při hodnocení monitorovacích dat chemické těžby uranu na ložisku Stráž p. R. byl aplikován numerický simulační geochemický model, který vzhledem k požadavkům na komplexnost uvažovaných procesů vyžadoval zcela novou formulaci systému rovnic. Získaná soustava tak jednotným přístupem popisuje vliv jednotlivých procesů a umožňuje je iteračně řešit jednotným numerickým postupem.

V prvním přiblížení byla pozornost zaměřena na stanovení kyselosti roztoků pH a na výpočet oxidačně-redukčního potenciálu Eh. K tomu bylo použito řešení systému bilančních a rovnovážných

rovnic založených na termodynamických pravidlech. Interakce s pevnou fází z hlediska rozpouštění či srážení byla řešena na základě teorie přechodových stavů. Sorpční interakce byla založena na teorii elektrostatických adsorpčních modelů, formulovaných s využitím teorie elektrické dvojvrstvy resp. trojvrstvy na rozhraní pevné a kapalné fáze. Programovým kódem byl realizován model konstantní kapacitance, model difúzní vrstvy a trojvrstvý Grahmův model. Vlastní program byl realizován v prostředí MATLAB. Bližší pozornost byla věnována technikám numerického iteračního řešení vzniklých nelineárních soustav a soustav obyčejných diferenciálních rovnic se silným tlumením.

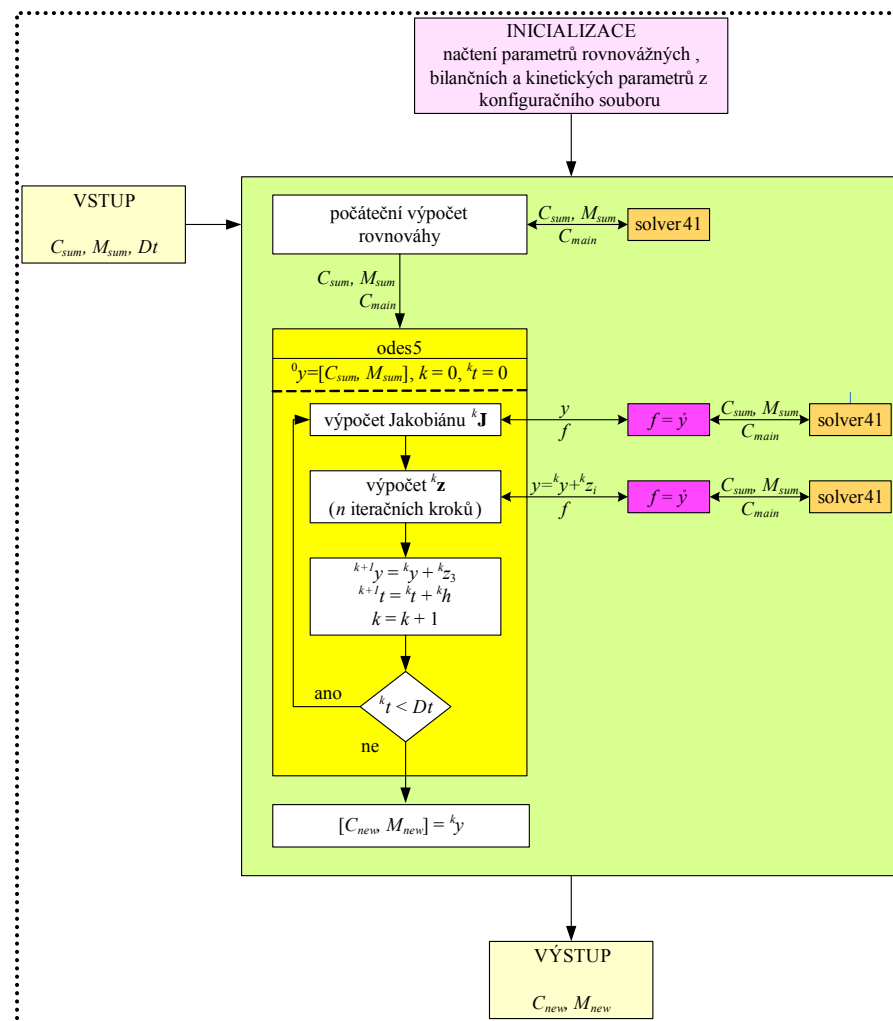
Možnost maticové formulace byla s výhodou použita při vlastním programovém zápisu potřebných algoritmů v prostředí systému MATLAB. Následné numerické řešení rovnovážné soustavy (psané ve FORTRANU) bylo přeloženo do podoby MEX-file. Tato procedura řešení rovnovážných a bilančních vztahů byla integrována do subrutiny výpočtu hodnot řídicích kinetické procesy. Výsledná soustava obyčejných diferenciálních rovnic (je charakteristická vysokou tuhostí) byla řešena implicitní Runge – Kuttovou metodou 5. řádu a stupně 3 typu RADAU IIA s intervalem stability $(-\infty, 0)$. Celý výsledný systém byl zkompileován do podoby COM komponenty. Na přiloženém CD je ukázka jejího napojení na Visual Basic script Microsoft Excel.

V prvních pěti kapitolách práce jsou shrnuty teoretické základy použitého modelu interakce pevné a kapalné fáze. Pozornost je zaměřena jak na popis chování složek roztoku, tak na

využití těchto vlastností při hodnocení sorpčního chování minoritních složek. Šestá kapitola se zabývá metodami numerického řešení zvoleného popisu systému. S úspěchem byla aplikována implicitní metoda numerického řešení soustavy obyčejných diferenciálních rovnic pro modelování kinetických procesů. Sedmá kapitola je věnována popisu realizované COM komponenty a její implementaci do řídicího modelu (např. transportního). Osmá kapitola je zaměřena na výpočet pH a Eh roztoku a poté na popis imobilizovaných složek. Devátá kapitola má za úkol předvést data monitorovacího systému v souvislosti s modelově vypočtenými vlastnostmi studovaného geochemického systému. Je zde diskutována i souvislost pohybu arsenu a berylia v jednotlivých zvodních cenomanu a turonu.

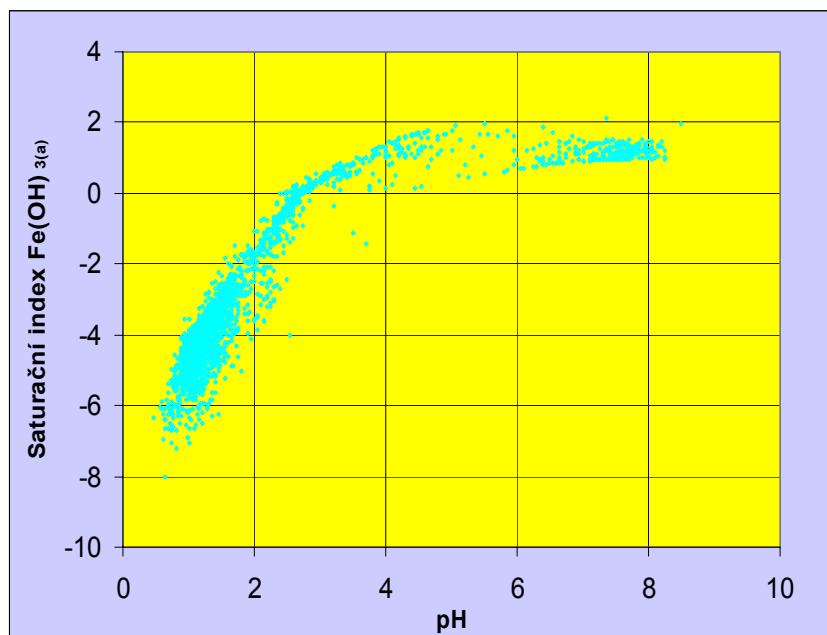
Pro řešení soustavy rovnic založených na termodynamických rovnovážných vztazích a bilanci látek v uzavřeném systému byl realizován mex-file s názvem *solver41* obsahující zobecněnou Newtonovu metodu pro řešení soustav nelineárních rovnic. Systém byl optimalizován na hledání minima Gibbsovy energie (vyjádřené jako funkce chemických potenciálů) s omezujícími podmínkami danými bilančními rovnicemi zachování hmoty. Implicitní Runge-Kuttova metoda ve formě m-file s názvem *odes5* byla optimalizována k řešení tuhých soustav diferenciálních rovnic popisu chemické kinetiky založenému na teorii přechodových stavů. Celý systém byl uzavřen do COM komponenty.

Integraci řešiče rovnováhy *solver41* do kinetického algoritmu řešení soustavy obyčejných diferenciálních rovnic *odes5* ve zjednodušené podobě znázorňuje Obr. č. 1

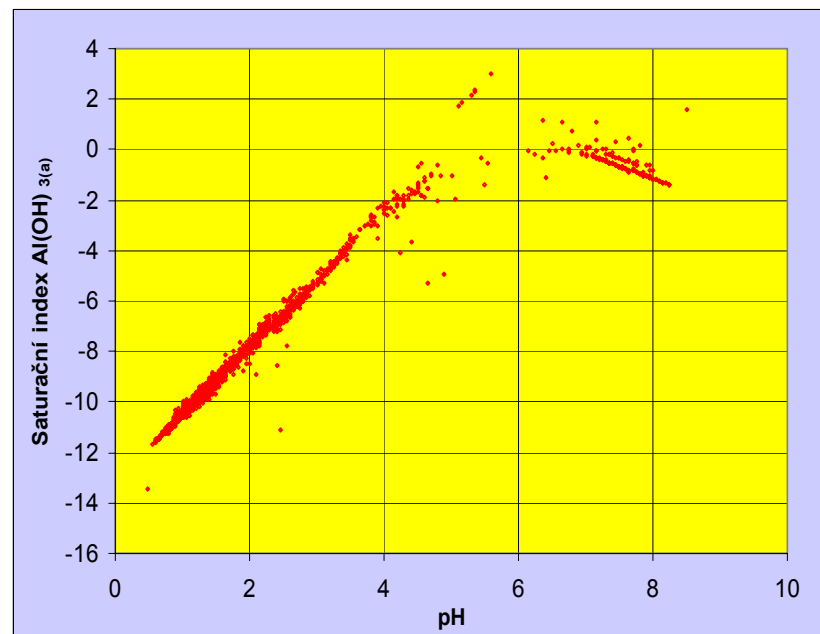


Obr. č. 1 Zjednodušené schéma řazení numerických řešičů v COM komponentě

Data monitoringu chemického složení podzemních vod v oblasti Stráž pod Ralskem, která obhospodařuje s.p. DIAMO za účelem sledování kontaminace cenomanského a turonského horizontu těžbou uranu metodou "in situ", byla graficky prezentována dle rozdělení do skupin jednotlivých zvodní. Na uvedených datech bylo dále s využitím realizované COM komponenty provedeno vyčíslení saturačních indexů amorfního hydroxidu hliníku a trojmocného železa. Grafické závislosti na pH jsou uvedeny v Obr.č. 2 a Obr.č. 3. Dělicí pH výskytu saturovaných roztoků je ve výborné shodě s mobilitou As (saturační index $\text{Fe}(\text{OH})_3 \approx 0$, $\text{pH}=2.2$) a Be (saturační index $\text{Al}(\text{OH})_3 \approx 0$, $\text{pH}=4.2$) vyhodnocenou z monitorovacích dat.



Obr.č. 2 Saturační index amorfního $\text{Fe}(\text{OH})_3$ v závislosti na pH



Obr.č. 3 Saturační index amorfního $\text{Al}(\text{OH})_3$ v závislosti na pH

Vybrané dílčí simulace geochemických procesů, jejichž průběh je předpokládán v oblasti chemické těžby uranu na strážském bloku, měly za cíl prezentovat schopnost realizovaného interakčního modulu adekvátně popsat dílčí procesy při hodnocení průběhu sanačního procesu v dané oblasti. Jejich výsledky potvrzují použitelnost realizovaného programového kódu, odvozeného na základě termodynamických principů, pro dané účely. Jako následující úkol je třeba zpracovat přehled všech podstatných řídicích geochemických procesů a doplnit je laboratorními experimenty s cílem získání parametrů jejich termodynamického popisu. Realizovaná COM komponenta by měla být algoritmicky

schopna již tyto závislosti svým kódem obsáhnout. Dalším krokem je implementace interakčního modulu do 3D transportního modelu. Byly popsány postupy některé datové přípravy vstupních dat popisu obsahu složek v modelované oblasti a realizované programové prostředky, sloužící těmto účelům. Programová forma realizace v práci popsaných algoritmů v podobě COM komponenty je zvolena právě s cílem této integrace do transportního řídicího modulu. Formální splnění požadovaných vlastností rozhraní komponenty pro volání z transportního programu bylo na přiloženém CD prezentováno ve formě integrace do 1D modelu proudění roztoku porézní horninou s předpokladem průlinového proudění.

Realizace nového geochemického modelu zahrnujícího současný vliv iontové síly, acidobazických i oxidačně-redukčních procesů, rozpouštění a srážení pevné fáze, sorpčních procesů a rovnováh s plynnou fází se ukázala jako reálná cesta k hodnocení monitorovacích dat. Využití tohoto komplexního modelu umožňuje lépe pochopit řídicí přírodní procesy vývoje geochemické situace v podzemí na ložisku Stráž a formulovat požadavky na průběh sanačních prací.

Z průběhu kalibračních a simulačních výpočtů vyplývá nutnost pokračovat ve vývoji takovýchto komplexních nástrojů, pracovat na jejich zefektivnění, zvláště se zaměřit na zkrácení doby výpočtu. Tato se jeví v současné době jako velké omezení při provádění rozsáhlých výpočtů. Realizovaný model v podobě COM komponenty tomuto požadavku vychází vstříc již obsaženými vlastnostmi využitelnými při realizaci výpočtů na spřažených

clusterech počítačů. Multiprocessorové řešení rozsáhlých transportně – reakčních úloh pak nabízí možnost hodnocení reálných situací se širším spektrem uvažovaných vlivů.

RESUME

The modelling of porous media fluid flow and contaminant transport problem including simulation of physical-chemical underground processes is currently the main point of interest of many Czech and foreign scientific institutions. One of such institutions is also the department of modelling of technological processes of DIAMO, s.e. in Stráž pod Ralskem, its employees have worked in research and application of modelling tools useful for uranium chemical leaching on Stráž p.R. deposit for more than 30 years. Problems of geochemical interaction in the water-rock system was surveyed here from the point of view of practical and theoretical aspects in past within the context of technology of "in situ" leaching uranium using sulphuric acid exploitation optimisation. Object of these realized models was a description of technological species in solution behaviour. Demands on other solution species behaviour from the point of view of ecological aspects occurred in past two decades.

Chemical leaching of uranium on deposit in Stráž p.R. was shift to handling of claims by Czech Republic government decree No. 170/96. By this way a requirement for evaluation of underground water species mobility degree had arisen. Considering complicated geochemical situation the need of simulation model application came in such way. There were requirements for the model to solve equations set of acid-base and oxidizing-reducing equilibrium description in solution, dissolution and precipitation, sorption on

current and new-formed minerals and gases equilibrium to by reason of nitrates using as oxidative reagents. The need to solve a range of these problems was not only in equilibrium state but so as kinetic processes. Necessity of algorithms for activity coefficients calculations was due to high values of uranium leaching technological solutions ion strength. Accessible models were able to satisfy always only a part of these requirements.

The presented dissertation thesis deals with geochemical numerical simulation model of partial physical processes impact on select contaminants mobility. Physical-chemical mechanisms of governing acid-base and oxidizing-reducing processes are described there. In the following an attention is paid to dissolution and precipitation of solid phase, solution species sorption on minerals surfaces and gases-solution equilibrium. A task formulation includes so-called degeneration, which makes a possible to move between component and non-component species. This approach allows to solve numerically such situations which are problematical in relation to calculations accuracy in the area of small numbers. Further attention was focused on numerical iterative solution techniques for nonlinear and stiff ordinary differential equations sets, which arise from equilibrium and kinetic processes description including software realisation.

There are two main goals of the presented thesis. The first one is to derive equations set for a description of thermodynamic system in equilibrium and kinetic aspects of getting on the system for this equilibrium state in the form suitable for water-rock interaction

statement. The important property of this approach is integrated scheduling of all above-mentioned geochemical processes, so that the equations set solution would include the influence of solid, liquid and gaseous phases with the inclusion of phases boundary processes. Further formulated equations sets to realize into the software form suitable for solving by application of numerical iterative proceedings and close the whole system into the COM component, so that it could be incorporated into the transport model without the dependence of coding environment.

The second aim is to illustrate a methodology of formed model application on problems of particular contaminants (from the area of uranium leaching in Stráž deposit) mobility valuation and further to calibrate fractional task parameters and to compare data from monitoring services.

In the first five chapters the author resumes a theoretical background of formed water-rock interaction model. He aims both for the description of solution species behaviour and for the usage of these properties for the valuation of minority species sorption. Chapter six deals with numerical solution methods chosen for the system description. For the solution of ordinary differential equations set arisen from the kinetic processes description an implicit Runge-Kutta method was successfully applied. Chapter seven is devoted to the description of the realized COM component and its implementation into the controlling code (e.g. transport code). Chapter eight is focused on pH and Eh valuation and further on immobile species description. Monitoring system data are presented

in chapter nine within the context of fractional geochemical system properties modelling. Arsenic and beryllium motion in the Stráž p.R. aquifers is also discussed there.