

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki

ANDRZEJ BIELSKI

MODELOWANIE
TRANSPORTU ZANIECZYSZCZEŃ
W CIEKACH POWIERZCHNIOWYCH



SERIA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA

MONOGRAFIA 393



KRAKÓW 2011

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Jan Kazior

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH

Józef Nizioł

REDAKTOR SERII, REDAKTOR NAUKOWY Stanisław Kandefer

RECENZENCI Wojciech Adamski, Roman Zarzycki

SEKRETARZ SEKCJI Marta Wlazło

OPRACOWANIE REDAKCYJNE Ilona Turowska

PROJEKT OKŁADKI Jadwiga Mączka

© Copyright by Politechnika Krakowska, Kraków 2011

© Copyright by Andrzej Bielski, Kraków 2011

ISSN 0860 - 097X

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 331-866 Kraków; tel.: 12 628 37 25, fax: 12 628 37 60
e-mail: wydawnictwo@pk.edu.pl □ www.wydawnictwo.pk.edu.pl
Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Druk i oprawę wykonano w Dziale Poligrafii Politechniki Krakowskiej.
Ark. wyd. 10,00. Podpisano do druku 15.09.2011 r.

Zam. 114/2011

Nakład 180 egz.

Cena zł 26, 25 z VAT

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń.....	5
1. Wstęp	11
2. Cel i tezy pracy	13
2.1. Cel pracy.....	13
2.2. Tezy pracy.....	17
3. Opis modeli.....	20
3.1. Model przepływu	21
3.2. Model transportu masy	23
3.2.1. Oddziaływania dna	27
3.2.1.1. Ogólna szybkość oddziaływań w stanach ustalonych.....	27
3.2.1.2. Ogólna szybkość oddziaływań w stanach nieustalonych....	37
3.2.2. Oddziaływania adsorpcyjno-absorpcyjne	43
3.2.3. Równanie transportu masy z uogólnionym składnikiem szybkości procesów	53
3.2.3.1. Ustabilizowane zmiany stężenia w czasie	53
3.2.3.2. Nieustabilizowane zmiany stężenia w czasie.....	56
3.2.3.3. Przenikanie masy przez granicę faz dla stężenia zmiennego w czasie	57
3.3. Identyfikacja i estymacja współczynników modelu transportu masy z uwzględnieniem procesów adsorpcyjnych w warunkach laboratoryjnych	65
3.3.1. Przebieg eksperymentu.....	67
3.3.2. Estymacja współczynników modelu.....	68
3.4. Identyfikacja i estymacja współczynników modelu transportu masy z uwzględnieniem procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych na podstawie badań terenowych.....	75
3.4.1. Badania w zlewni rzeki.....	75
3.4.1.1. Pomocnicze założenia do modelu.....	76
3.4.1.2. Estymacja współczynników modelu dla odcinka 10' – 10.....	78
3.4.1.3. Estymacja współczynników modelu dla odcinka 4 – 5	82
3.4.2. Badania rzeki Rudawy	86
3.4.2.1. Pomocnicze założenia do modelu.....	86
3.4.2.2. Estymacja współczynników modelu dla odcinka rzeki Rudawy	92
3.5. Wnioski dotyczące nowych modeli	99
4. Schematy numeryczne	101
4.1. Model przepływu	101
4.2. Model transportu masy	108

5. Własności schematów numerycznych	114
5.1. Zbieżność	114
5.2. Zgodność	115
5.3. Stabilność	128
6. Identyfikacja i wyznaczenie współczynników modelu	135
6.1. Założenia i zależności pomocnicze dotyczące równań przepływu	136
6.2. Wpływ wartości parametrów schematu numerycznego na jakość dopasowania modelu przepływu do danych pomiarowych	139
6.3. Wyznaczenie wartości współczynników modelu transportu masy w przypadku odcinka numer 2	151
6.4. Wyznaczenie wartości współczynników modelu przepływu i transportu masy w przypadku odcinka numer 1	156
6.5. Numeryczne efekty tłumienia fal	162
6.6. Efekty procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych	166
7. Podsumowanie	170
7.1. Zestawienie wniosków szczegółowych	175
Literatura	183
Streszczenia	190

Wykaz ważniejszych oznaczeń

Alfabet łaciński:

$(1/2)A_0$	— średnia wartość stężenia C_i [g/m^3]
A	— powierzchnia [m^2]
A^*	— powierzchnia normalna do kierunku dyfuzji [m^2]
$\overset{\circ}{A}^*$	— równowagowy stopień adsorpcji lub absorpcji na granicy faz [g/m^3 sorbentu]
A_n, B_n	— współczynniki szeregu trygonometrycznego [g/m^3]
a	— wielkość adsorpcji lub absorpcji [g/m^3 sorbentu]
a_ε	— wielkość adsorpcji lub absorpcji we frakcji ε fazy stałej (absorpcyjnej lub adsorpcyjnej) [g]
a_0	— początkowy stopień adsorpcji lub absorpcji [g/m^3 sorbentu]
a^*	— równowagowy stopień adsorpcji lub absorpcji [g/m^3 sorbentu]
a_{\max}	— maksymalny stopień adsorpcji [g/m^3 sorbentu]
a, b, c, d, w	— stałe pomocnicze [$1/\text{m}, \text{s}/\text{m}, 1/\text{s}, 1/\text{s}^2, \text{m}$]
$A..., a..., b..., a..., b..., a..., b...$	— nazwy stałych z różnymi indeksami
B	— szerokość rzeki [m]
C_a	— wartość całki
C, c	— stężenie [g/m^3]
C^*	— stężenie na granicy faz [g/m^3]
c^*	— stężenie równowagowe [g/m^3]
C_0, c_0	— stężenie początkowe [g/m^3]
C_p	— stężenie w przekroju początkowym rzeki [g/m^3]
\tilde{C}	— stężenie w głębi fazy [g/m^3]
\bar{C}_m	— średnia wartość stężenia w rdzeniu fazy [g/m^3]
$\bar{C}_{m,0}$	— średnia wartość stężenia w rdzeniu fazy w przekroju początkowym rzeki [g/m^3]
$\bar{C}_{m,srd}$	— średnia wartość średniego stężenia w rdzeniu fazy dla odcinka ciekłu [g/m^3]
\tilde{C}_a	— amplituda stężenia w rdzeniu fazy [g/m^3]
\hat{C}	— transformata Laplace'a funkcji stężenia
C_b	— liczba bezwymiarowa
C_d, c_d	— stężenie w dopływie obszarowym [g/m^3]
Cr, Cr_a, Cr_d	— liczba Couranta, adwekcyjna liczba Couranta, dyfuzyjna liczba Couranta
C_h	— składowa harmoniczna stężenia C
C_m	— amplituda harmonicznej dla stężeń [g/m^3]

droga	— nazwa zmiennej w programie komputerowym, oznacza długość odcinka cieku [m]
D	— współczynnik dyfuzji [m^2/s]
D_p	— współczynnik dyfuzji w przestrzeni porów sorbentu [m^2/s]
D_s	— współczynnik dyfuzji w warstwie powierzchniowej porów sorbentu [m^2/s]
$E_0, \alpha, \beta, \gamma, \alpha_E, \beta_E, \gamma_E$	— parametry w równaniu dla współczynnika dyspersji E_x
E_x	— współczynnik dyspersji wzdłużnej [m^2/s]
E_z	— współczynnik pionowej dyfuzji turbulentnej [m^2/s]
f	— oznaczenie funkcji
G, G^*	— transmitancja
$g = 9.81$ [m/s^2]	— przyspieszenie ziemskie
h	— napełnienie w korycie rzeki [m]
H	— rzędna zwierciadła wody [m]
$\tilde{H}(x,y,t)$	— równanie dla rzędnej powierzchni zwierciadła wody [m]
h^*	— element trójkąta na rys. 4.1.4
H_{dno}	— rzędna dna koryta rzeki [m]
$\tilde{H}_{\text{dno}}(x,y)$	— równanie dla rzędnej powierzchni dna cieku [m]
h_m	— amplituda harmonicznej dla napełnień [m]
i	— spadek zwierciadła wody cieku
I	— jednostka urojona $I = \sqrt{-1}$
$\text{im}(\dots)$	— część urojona zmiennej zespolonej
k	— funkcja pomocnicza
k_a	— stała szybkości adsorpcji [s^{-1}]
k_d	— stała szybkości desorpcji [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
k_r	— stała szybkości procesu [1/s]
k_{20}	— stała szybkości procesu opisanego modelem jednocząsteczkowym pierwszego rzędu w 20°C [1/s]
k_c	— stała szybkości procesu w fazie ciekłej opisanego modelem jednocząsteczkowym pierwszego rzędu [1/s]
k_w	— współczynnik wnikania masy, współczynnik wnikania masy po stronie fazy ciekłej [m/s] (w przypadku kilku różnych faz stosuje się indeksy: 1, 2 itd., przy czym wymiar może być inny [s^{-1}] — wymiar zależny od postaci równania)
k_z	— zastępcza stała szybkości procesu [m/s]
$k_{z,\text{og}}$	— ogólna zastępcza stała szybkości dla wszystkich procesów zachodzących w fazie ciekłej i stałej [s^{-1}]
K	— współczynnik przenikania masy [s^{-1}] lub [m/s] (wymiar zależny od postaci równania)
K_C	— stała Michaelisa-Menten [g/m^3]
L	— element trójkąta na rys. 4.1.4
L_{odc}	— długość odcinka cieku [m]

L_d	—	długość fali [m]
L_0	—	grubość warstwy fazy stałej [m]
M	—	moduł transmitancji $ G $
m	—	masa [g]
m_c	—	masa substancji w fazie ciekłej [g]
m_a	—	masa substancji w fazie stałej (absorpcyjnej lub adsorpcyjnej) [g]
$m_{a,\varepsilon}$	—	masa substancji we frakcji ε fazy stałej (absorpcyjnej lub adsorpcyjnej) [g]
$m_{a,1-\varepsilon}$	—	masa substancji we frakcji $(1-\varepsilon)$ fazy stałej (absorpcyjnej lub adsorpcyjnej) [g]
N_t	—	liczba podziałów danego czasu
N_x	—	liczba podziałów danego odcinka drogi
Q	—	przepływ [m^3/s]
Q_{obl}	—	obliczona wartość przepływu [m^3/s]
Q_{zm}	—	zmierzona wartość przepływu [m^3/s]
Q_0	—	przepływ w przekroju początkowym odcinka rzeki [m^3/s]
Q_d, Q_L	—	całkowity dopływ obszarowy dla danego odcinka rzeki [m^3/s]
q_L	—	dopływ obszarowy [$\text{m}^3/(\text{m} \cdot \text{s})$]
q'_{Lx}	—	pochodna dopływu obszarowego względem współrzędnej x [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]
$r(C^-)$	—	szybkość procesu w rdzeniu fazy ciekłej [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
$R_G, R_{G,a}, R_{G,d}$	—	udział współczynnika tłumienia dla schematu numerycznego względem współczynnika tłumienia dla rozwiązania dokładnego
R_C, R_{SV}, R_a, R_d	—	błędy reprezentacji dla schematów numerycznych
r	—	szybkość zerowego rzędu w fazie ciekłej (np. w 20°C) lub szybkość procesu [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
$r_{0,c}$	—	szybkość zerowego rzędu w fazie ciekłej [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
r_0	—	szybkość zerowego rzędu w fazie stałej [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
$r_{0,og}$	—	ogólna szybkość zerowego rzędu dla wszystkich procesów zachodzących w fazie ciekłej i stałej [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
r^*	—	szybkość wnikania masy po stronie fazy ciekłej [g/s]
r_A	—	szybkość na powierzchni ciała stałego [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
r_a	—	szybkość procesu zerowego rzędu w fazie stałej [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
r_a^{\sim}	—	powierzchniowa szybkość procesu [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]
r_b	—	szybkość oddziaływań bentosowych w 20°C [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]
r_c	—	ogólna szybkość procesów odniesiona do fazy ciekłej [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
r_{og}	—	ogólna szybkość procesu [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]
R_h	—	promień hydrauliczny [m]
R_L	—	stała szybkości rozcieńczania (zateżania) [1/s]

$re(\dots)$	— część rzeczywista zmiennej zespolonej
s	— zmienna zespolona
S	— przewodność właściwa [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
S_d	— przewodność właściwa w dopływie obszarowym [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
S_{dno}	— nachylenie dna rzeki [m/m]
S_f	— opór ruchu [m/m]
t	— czas [s]
$\overset{\circ}{T}$	— temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
T	— okres funkcji [s]
T_d	— okres fali [s]
U	— składowa prędkości dla dopływu obszarowego ($\vec{U} \parallel \vec{V}$) [m/s]
V	— prędkość [m/s]
V^*	— objętość fazy ciekłej [m^3]
$V_{\text{f.st.}}$	— objętość fazy stałej [m^3]
\bar{V}	— średnia prędkość dla danego odcinka rzeki [m/s]
\bar{v}	— średnia prędkość [m/s]
V_m	— amplituda harmoniczej dla prędkości [m/s]
V_p	— prędkość propagacji fali [m/s]
w_{AB}	— element trójkąta na rys. 4.1.5
x	— współrzędna liniowa [m]
x_n	— współczynnik oporów ruchu do równania Manninga [$\text{s} \cdot \text{m}^{-1/3}$]
$x_{no}, x'_{na}, x'_{nb}, x'_{nc}, x'_{nd}$	— parametry w równaniu dla współczynnika oporów ruchu x_n
X	— koncentracja mikroorganizmów [g/m^3]
y	— współrzędna liniowa [m]
Y_a	— procedura funkcyjna typu a przeznaczona do interpolacji funkcji
Y_b	— procedura funkcyjna typu b przeznaczona do interpolacji funkcji

Alfabet grecki:

α	— czynnik (~ 0.001) umożliwiający obliczenie kroku Δh przy wyznaczeniu pochodnej względem napętnienia h ($\Delta h = \alpha h$)
α_{dno}	— kąt nachylenia dna rzeki względem poziomej powierzchni odniesienia [deg]
α_{zw}	— kąt nachylenia zwierciadła wody względem poziomej powierzchni odniesienia [deg]
α_A, β_A	— parametry do równania dla powierzchni przekroju
α_R, β_R	— parametry do równania dla promienia hydraulicznego
α_x, β_x	— parametry do równania dla współczynnika oporów ruchu w równaniu Manninga
α_M, γ_M	— parametry pomocnicze
ε	— frakcja fazy stałej (udział objętościowy)

$\Gamma, \Gamma \dots$	—	współczynnik adsorpcji dla izotermy Henry'ego [m ³ sorbentu/m ³ płynu]
ΔH	—	różnica rzędnych zwierciadła wody i dna rzeki [m]
Δt	—	krok czasu, różnica czasów lub przesunięcie w czasie [s]
$\Delta t_1, \Delta t_2$	—	przesunięcia w czasie [s]
$\Delta t_0, \Delta t_k$	—	różnice czasów [s]
$\Delta \tau$	—	czas trwania impulsu [s]
Δx	—	krok drogi lub wymiar podłużny objętości elementarnej [m]
Δx_j	—	współczynnik wzrostu mikroorganizmów [g substratu/g komórek]
δ	—	grubość warstewki granicznej [m]
Φ	—	suma kwadratów odchyżeń między wielkością zmierzoną i obliczoną [(wymiar wielkości) ²]
φ	—	argument kątowy harmoniczej, $\varphi = \omega_x \Delta x$ [rad] lub argument transmitancji G
ϑ	—	charakterystyczny wymiar liniowy, np. głębokość h , promień hydrauliczny R_h lub inne wyrażenia funkcyjne o wymiarze liniowym [m]
ω	—	prędkość kątowna [rad/s]
ω_0	—	prędkość kątowna dla głównej harmoniczej [rad/s]
Ω_1, Ω_2	—	stałe całkowania
η	—	argument kątowy harmoniczej, $\eta = \omega_r \Delta t$ [rad]
η^*	—	współczynnik efektywności kontaktu
μ	—	lepkość dynamiczna [g/(m·s)]
μ^{\max}	—	maksymalna względna szybkość wzrostu mikroorganizmów [s ⁻¹]
ν	—	kinematyczna lepkość płynu [m ² /s] ($\nu = \mu/\rho$; μ — lepkość dynamiczna [g/(m·s)])
Θ_a	—	stopień pokrycia sorbentu (ułamek obsadzonych miejsc aktywnych)
θ_k	—	współczynnik temperaturowy dla stałej szybkości procesu
θ_r	—	współczynnik temperaturowy dla szybkości r
θ_{rb}	—	współczynnik temperaturowy dla szybkości r_b
Θ	—	współczynnik wagowy $\Theta \in <0; 1>$
ψ	—	współczynnik wagowy $\psi \in <0; 1>$
ρ	—	gęstość [g/m ³]
ρ_s	—	gęstość fazy stałej [g/m ³]
τ, τ^*	—	czas trwania impulsu [s]
ω_r	—	prędkość kątowna [rad/s]
ω_x	—	liczba falowa [rad/m]

Indeksy dolne:

- i — numer współrzędnej drogi x lub stężenie na granicy faz
- j — numer współrzędnej czasu t
- C — dotyczy obliczeń stężeń
- $C1$ — dotyczy obliczeń adwekcji masy
- $C2$ — dotyczy obliczeń dyspersji masy
- a — oznacza amplitudę, chyba że w wykazie zmiennych podano inaczej
- m — oznacza wartość średnią, chyba że w wykazie zmiennych podano inaczej

Indeksy górne:

- \sim — w przypadku przepływu Q — pomocniczy przepływ określony za pomocą funkcji interpolacyjnej Y_a , w przypadku stężenia c — pomocnicze stężenie po zejściu procesu adwekcji lub dotyczy rdzenia fazy w przypadku stężenia
- \wedge — wartość pośrednia uzyskana drogą interpolacji z użyciem funkcji interpolacyjnej Y_a lub Y_b lub dotyczy transformaty Laplace'a
- $**$ — w przypadku stężenia c — pomocnicze stężenie do obliczeń dyspersji masy określone za pomocą funkcji interpolacyjnej Y_a

1. WSTĘP

Zgodnie z prawem zachowania masy, substancje będące składnikami niejednorodnych ośrodków płynnych przemieszczają się w wyniku adwekcji i dyfuzji molekularnej. Na wielkość uśrednionego stężenia substancji mają wpływ procesy dyfuzji turbulentnej i dyspersji masy. Efekty dyfuzji turbulentnej mogą być oszacowane na podstawie analizy fluktuacjami prędkości i stężenia, a efekty dyspersji masy na podstawie analizy przestrzennego rozkładu prędkości i stężenia w płynie. Substancje mogą brać udział w reakcjach chemicznych, biochemicznych lub podlegać oddziaływaniom fizycznym z materią zawartą w płynie lub z którą płyn się kontaktuje. Zarówno rodzaj transportu, jak i reakcje chemiczne, biochemiczne lub oddziaływania fizyczne mają wpływ na stężenie substancji w ośrodku. Wystąpienie stężeń przekraczających wartości dopuszczalne, określone przez odpowiednie przepisy o ochronie środowiska lub wynikające z toksycznych własności badanych substancji itp., powoduje, że konieczne staje się podejmowanie decyzji o ograniczeniu emisji tych substancji przez różne źródła zanieczyszczeń. Nadmiernie wysokie stężenia mogą niekorzystnie wpływać na życie organizmów zasiedlających dany ośrodek, a także spowodować, że korzystanie przez ludzi, zwierzęta czy zakłady przemysłowe z ośrodka lub jego zasobów przestanie być możliwe lub przestanie być opłacalne.

Wprowadzenie określonej substancji do ośrodka płynnego przebiega albo w sposób ciągły, albo impulsowy.

Podczas ciągłego dopływu substancji uznanej za zanieczyszczenie może z upływem czasu wystąpić proces adaptacji żywych organizmów do niekorzystnych warunków panujących w danym ośrodku. Procesowi adaptacyjnemu towarzyszą niekiedy inne, niekorzystne dla danego organizmu, procesy, np. mutacje genowe (zmiana sekwencji nukleotydów), chromosomowe (inwersja, translokacja, ubytek, zanik części chromosomu), genomowe (zjawisko poliploidii komórkowej — poliploidalność chromosomowa). Ciągłe narażenie organizmów na kontakt z substancjami o podwyższonym stężeniu może przejawiać się w ich działaniu nie tylko mutagennym, ale również teratogennym (powstawanie wad rozwojowych), embriotoksycznym, zmieniającym metabolizm komórkowy. Zmiany, jakie mogą wystąpić w organizmie na skutek ciągłego narażenia na działanie określonej substancji, przebiegają zwykle wolno. Stwierdzenie wystąpienia zmian w organizmie może wymagać badań kilku pokoleń. Wiele substancji o słabych właściwościach toksycznych, przy długim oddziaływaniu może wywołać wiele niekorzystnych zmian w organizmach. Organizmy posiadające cechy adaptacyjne często odporne są na gwałtowne zmiany stężeń substancji, pod wpływem których adaptacja nastąpiła.

Impulsowe wprowadzenie pewnej substancji do ośrodka płynnego, w którym substancja ta powszechnie nie występuje, może wywołać gwałtowną reakcję organizmów w nim żyjących, nieprzystosowanych do nietypowych warunków. Konsekwencją incydentalnego pojawienia się pewnej substancji może być wystąpienie ostrego zatrucia organizmów lub ich śmierci. W wielu przypadkach reakcja użytkowników danego ośrodka na obecność substancji szkodliwych może być zbyt wolna, aby skutecznie ochronić środowisko przyrodnicze, aglomerację miejską czy zakłady przemysłowe przed niekorzystnym działaniem wprowadzonych do tego ośrodka pierwiastków lub związków chemicznych. Obecność substancji niepożądanych w danym ośrodku może doprowadzić do znacznych strat materialnych.

Niezmiernie istotnym problemem związanym z ochroną danego ośrodka przed substancjami zanieczyszczającymi jest możliwość przewidywania czasu i miejsca ich pojawienia się oraz czasu trwania stężeń przewyższających wartości dopuszczalne. Wykorzystuje się w tym celu różne modele matematyczne umożliwiające symulację propagacji substancji o różnych własnościach chemicznych i fizycznych. Dla takich modeli opracowano wiele programów komputerowych umożliwiających przewidywanie propagacji zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych, podziemnych czy w powietrzu. W przypadku wód powierzchniowych są to niekiedy pakiety programów przeznaczone do symulacji fal przepływu i fal stężeń zanieczyszczeń. Opis niektórych modeli matematycznych i programów komputerowych można znaleźć w wielu publikacjach — dostępnych również drogą internetową [2], [4], [20], [22], [24], [31], [32], [44], [60], [61], [73], [76], [92].

Do symulacji transportu zanieczyszczeń w różnych ośrodkach stosuje się zwykle modele zapisane w postaci układu równań różniczkowych cząstkowych. Wymaga to przygotowania odpowiednich danych, niezbędnych do sformułowania warunków początkowych i brzegowych oraz określenia wartości współczynników modelu. Wartości niektórych współczynników można szacować na podstawie informacji o: geometrii ośrodka, właściwościach przemieszczającego się płynu, budowie podłoża ośrodka lub powierzchni go ograniczających, własnościach fizykochemicznych transportowanych zanieczyszczeń itp. Często jednak określenie właściwych wartości współczynników może być trudne. Błędnie lub niewystarczająco dokładnie oszacowane wartości współczynników mogą prowadzić do wyników obliczeń nieadekwatnych do rzeczywistości i w konsekwencji do niepoprawnych wniosków. Konieczne staje się w takich sytuacjach przeprowadzenie badań terenowych, które umożliwiłyby wyznaczenie możliwie wiarygodnych wartości współczynników modelu propagacji zanieczyszczeń. Szacowanie wartości parametrów modeli propagacji zanieczyszczeń jest zagadnieniem skomplikowanym. Ogólną charakterystykę tej problematyki przedstawiono w pracy [1].

2. CEL I TEZY PRACY

2.1. CEL PRACY

Budowanie coraz bardziej złożonych modeli propagacji różnych rodzajów substancji w środowisku wodnym z uwzględnieniem szybkości ich przemian i szybkości oddziaływań z innymi komponentami środowiska umożliwia coraz doskonalszy opis procesów rzeczywistych, jakim podlegają, dokładniejsze określanie ilości tych substancji w określonym miejscu i czasie. Wszystkie modele wymagają znajomości wartości liczbowych pewnych współczynników. Im bardziej rozbudowany model, tym tych współczynników jest więcej. Określenie wartości liczbowych współczynników zwykle nie jest łatwe. Najczęściej konieczne jest przeprowadzenie w tym celu odpowiednich badań terenowych i testów laboratoryjnych. Niektóre badania i testy umożliwiają wyznaczenie jednego współczynnika. W odniesieniu do innych współczynników konieczne jest jednoczesne wyznaczenie kilku wartości liczbowych.

Celem pierwszym niniejszej pracy było wyznaczanie wartości współczynników modelu przepływu i transportu masy na podstawie wyników pomiarów przepływów i stężeń w określonym przekroju rzeki w warunkach nieustalonych przepływów i nieustalonych stężeń. W związku z tym napisano program komputerowy, który minimalizując sumę kwadratów odchyleń między zmierzonymi, w czasie badań terenowych, i obliczonymi, z odpowiednich modeli, wartościami przepływów lub stężeń określonej substancji, umożliwiłby wyznaczanie wartości współczynników tych modeli. Współczynnikami tymi miałyby być: współczynnik oporów ruchu wody, współczynnik dyspersji masy, stałe szybkości procesów chemicznych lub fizycznych, którym podlega analizowana substancja. Współczynnik oporów ruchu może zmieniać wartość ze zmianą napełnienia w korycie rzeki, natomiast wartość współczynnika dyspersji może zależeć od napełnienia, szerokości koryta, prędkości przepływu. W związku z tym współczynniki te wyrazić można za pomocą empirycznych funkcji. W bardziej ogólnym przypadku poszukiwane byłyby współczynniki właśnie tych funkcji. Przyjęto, że program komputerowy powinien dawać również możliwość śledzenia propagacji fal wzdłuż ciekłu oraz ich przebiegu z upływem czasu w określonym przekroju rzeki.

Często badania terenowe prowadzone są w ten sposób, że wielkości mierzalne, np. przepływy, napełnienia w korycie rzeki, stężenia, temperatura, zmieniają się nie tylko w przestrzeni, ale i w czasie. Prowadzenie badań ze zmieniającymi się w czasie wielkościami mierzalnymi jest zwykle łatwiejsze, mniej kosztowne oraz umożliwia śledzenie przebiegu pewnych procesów, których skutki są lepiej wi-

doczne w stanach nieustalonych niż ustalonych (efekty oporów ruchu, dyspersji masy, międzyfazowa wymiana masy).

Uwzględnienie w modelach transportu masy szybkości procesów chemicznych, biochemicznych, fizycznych wymaga sformułowania odpowiednich równań kinetycznych. Z uwagi na złożony charakter samego modelu transportu masy w stanach nieustalonych, przy zmieniających się w czasie przepływach wskazane jest, aby równania kinetyczne nie były zbyt skomplikowane. Należy jednak pamiętać, że zbyt daleko idące uproszczenia mogą pogarszać jakość wyników obliczeń. Szczególnie trudne, do jakościowo dobrego opisu, są procesy wymiany masy między fazami (np. powietrze atmosferyczne — woda, woda — warstwa osadów dna rzeki, woda — glony itp.).

Modelem najczęściej stosowanym do opisu procesów transportu masy przez granicę faz jest model Whitmana [49], [50], [75], [98], [101]. Postać tego modelu wykorzystywana jest między innymi do opisu szybkości procesów adsorpcji w środowisku wodnym [2], [24], [29], [46], [55], [63], [73], [76], wymiany masy między fazą wodną a osadową [62], szybkości wymiany masy między wodą a strefą akumulacji, np. strefą martwą [100]. Wyniki obliczeń uzyskane za pomocą tego modelu mogą niekiedy dość znacznie różnić się od wyników otrzymanych za pomocą dokładnych modeli dyfuzyjnych. Postanowiono podjąć próbę poprawienia wyników obliczeń uzyskanych za pomocą równania transportu masy uwzględniającego model Whitmana, poprzez wprowadzenie tzw. poprawki do modelu Whitmana — jest to drugi cel pracy. Należy zaznaczyć, że poprawka ta nie będzie modyfikować postaci modelu Whitmana, natomiast będzie elementem równania bilansu masy, w którym uwzględniono model Whitmana.

Uwzględnienie w równaniach transportu masy efektów adsorpcyjno-absorpcyjnych wymaga w niektórych sytuacjach modyfikacji sposobu zapisu jego składników. W pracy podano wiele wyprowadzeń równań umożliwiających uwzględnienie efektów adsorpcyjno-absorpcyjnych, którym podlegają transportowane przez wodę substancje w warunkach naturalnych.

Procesom dyfuzyjnym towarzyszyć mogą procesy chemiczne i biologiczne. Szybkości tych procesów przebiegających nawet w odrębnej fazie mogą mieć istotny wpływ na stężenie określonej substancji w fazie ciekłej, np. w środowisku wodnym. W związku z tym wyprowadzono równania opisujące ogólną szybkość procesu dyfuzji określonej substancji do odrębnej fazy z równoczesną reakcją chemiczną. Analiza szybkości wybranych procesów zachodzących w środowisku wodnym miała na celu sformułowanie takiego modelu transportu masy, którego współczynniki już tylko w małym stopniu zależałyby od efektów innych procesów nieuwzględnionych w modelu. Przykładowo — pominięcie w modelu transportu masy szybkości adsorpcji analizowanej substancji może w niektórych sytuacjach zdyskwalifikować użyteczność takiego modelu. Modele adwekcyjno-dyspersyjne mogą jedynie przyspieszyć pojawienie się określonej substancji w danym przekroju rzeki w stosunku do czystego transportu adwekcyjnego. Uwzględnienie

szybkości adsorpcji w modelu transportu masy powoduje opóźnienie pojawienia się określonej substancji w danym przekroju rzeki w stosunku do transportu adwekcyjnego. Efekty opóźnień są niejednokrotnie na tyle duże, że pominięcie szybkości adsorpcji w modelu transportu masy może uniemożliwić symulację procesów rzeczywistych. Przy słabych efektach adsorpcyjnych identyfikacja modelu, w którym pominięto szybkość adsorpcji, jest możliwa, ale jakość do-pasowania wyników uzyskanych z modelu do danych pomiarowych będzie niska, a wyznaczona wartość współczynnika dyspersji będzie nieprawdziwa — obciążona efektami pominiętego procesu. Podobne efekty wystąpiłyby w przypadku procesów absorpcyjnych.

W niektórych modelach transportu masy uwzględnia się efekty akumulacji masy w strefach martwych (strefach stagnacji, akumulacji) [30], [100]. Konstrukcja składnika w takich modelach opisującego szybkość akumulacji masy w tych strefach zbliżona jest do składnika opisującego szybkość procesów absorpcyjnych lub adsorpcyjnych opartego na modelu Whitmana. Dla stanów ustalonych i przy impulsowym wprowadzeniu znacznika możliwe jest analityczne rozwiązanie układu równań modelowych [30]. Rozwiązanie takie ma jednak bardzo ograniczone zastosowanie w opisie procesów transportu masy zachodzących w rzeczywistości. Modele opisane w pracach [30], [100] nie uwzględniają procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych, które wymagają dodatkowo zdefiniowania równania równowagi międzyfazowej.

W pracy [99] przedstawiono efekty zastosowania modelu transportu zanieczyszczeń w warunkach nieustalonych przepływów i stężeń. Model ten nie uwzględnia żadnych procesów związanych z akumulacją masy. Zastosowano go do symulacji transportu zanieczyszczeń, a nie w procesie estymacji parametrów tego modelu na podstawie wyników pomiarów przepływów i stężeń zanieczyszczeń.

Dwuwymiarowe modele jakości wód w stanach nieustalonych są rozwijane [57] i dają bardziej precyzyjne informacje o rozkładzie stężeń zanieczyszczeń w rzece lub jeziorze. Efektywne wykorzystanie takich modeli wymaga jednak wcześniejszego oszacowania nieznanymi parametrów tych modeli innymi metodami.

Wartości współczynników dyspersji masy mogą być prognozowane na podstawie wzorów empirycznych lub mogą być wyznaczone na podstawie terenowych badań znacznikowych. Jest wiele wzorów służących do obliczania wartości współczynników dyspersji masy [1], [4], [19], [20], [21], [24], [34], [47], [57], [61], [69], [73], [76], [79], [99], [100]. Wyniki uzyskane z różnych wzorów mogą być odmienne, a ponadto nie dają pełnej gwarancji, że będą odpowiednie dla analizowanego cieku. W badaniach terenowych stosuje się różne znaczniki: elektrolity, barwniki, izotopy. Gdy procesy absorpcyjno-adsorpcyjne związane ze znacznikami oraz procesy chemicznych lub biologicznych przemian znaczników można zaniebować, zaleca się stosowanie rozwiązań analitycznych równań transportu masy w celu oszacowania wartości współczynników dyfuzji, dyfuzji turbulentnej lub dyspersji masy [2], [4], [19], [24], [40], [61], [73], [76], [79].

Stosowanie elektrolitów jest niepraktyczne, ponieważ ich stężenia muszą być na tyle wysokie, aby w automatycznych pomiarach stężeń były rozróżnialne w mieszaninie z elektrolitami obecnymi w cieku.

Izotopy mogą być wprowadzone do cieku w małych ilościach, ale konieczne jest zachowanie środków ostrożności ze względu na emisję promieniowania radioaktywnego. Izotopy ulegają samoistnemu rozpadowi lub mogą adsorbować się w materiale dna rzeki. Procesy takie powinny być brane pod uwagę przy wyznaczaniu współczynników dyspersji. W celu uproszczenia obliczeń dobiera się radioznaczniki wykazujące długie czasy półtrwania i słabo adsorbowalne w materiale dna rzeki, a badania prowadzi się przy stałym przepływie [70], [71]. Znane są rezultaty obliczeń transportu radionuklidów w rzekach w stanach nieustalonych, jednak bez uwzględnienia akumulacji tej substancji w materiale dna cieku [38]. W obliczeniach tych współczynnik dyspersji masy nie był jednak estymowany, lecz przyjęty, a model przepływu nie uwzględniał zmienności przepływu objętościowego i prędkości wzdłuż cieku i zmiennej geometrii koryta rzeki.

Barwniki wprowadzone do cieku ulegają procesom chemicznym, biochemicznym, fizycznym. Pominięcie tych procesów znacznie ułatwia wyznaczenie współczynnika dyspersji. Niekiedy uwzględnia się tylko procesy chemiczne, a pomija fizyczne (np. adsorpcję) [93]. Do określania wielkości współczynników dyspersji w takich wypadkach stosuje się analityczne rozwiązania, w obszarze nieograniczonym, równania adwekcji — dyfuzji, dla stałego przepływu, w którym uwzględniono reakcję chemiczną dla barwnika [93]. Rozwiązania analityczne dla ośrodków nieograniczonych [2], [4], [19], [24], [48], [61], [69], [70], [71], [73], [76], [79], [90] lub ograniczonych brzegami cieku [4], [9] mogą być wykorzystane do wyznaczenia współczynników dyspersji wzdłużnej, poprzecznej lub pionowej na podstawie pomiarów stężeń trasera przy stałym przepływie.

W przypadku ujść rzek do morza, przy występowaniu pływów możliwe jest również wyznaczanie współczynników dyspersji na podstawie pomiarów zmian zasolenia wód słodkich. W takim wypadku wykorzystuje się równania adwekcji — dyfuzji przy znanym rozkładzie prędkości i powierzchni przekroju (w kierunku normalnym do przepływu) w cieku [3], [93]. Scałkowanie równania adwekcji — dyfuzji względem współrzędnej podłużnej daje możliwość wyznaczenia wartości współczynników w różnych przekrojach pomiarowych i różnych chwilach.

W pracach [70], [71] przedstawiono, jak rozwiązując numerycznie równanie adwekcji — dyfuzji, można określić wartość nieznaną prędkości i współczynnika dyspersji masy. W tym wypadku minimalizacja sumy kwadratów odchyłek między wielkościami zmierzonymi i obliczonymi z modelu była prowadzona ze względu na dwie zmienne niezależne: prędkość i współczynnik dyspersji.

Wielkości współczynników dyspersji w trzech kierunkach, dla stałego przepływu, można określić na podstawie stopnia rozproszenia znacznika w przestrzeni w określonej chwili [19], [79] lub wyznaczyć wartość współczynnika dyspersji

wzdłużnej (w kierunku przepływu) na podstawie stopnia rozproszenia znacznika w czasie w określonym przekroju [2], [4], [19], [24], [40], [61], [73], [76].

Opisane metody są kłopotliwe w ustalaniu wpływu zmiennych w czasie i w przestrzeni przepływów i napełnień w korycie ciekła na efekty dyspersji wzdłużnej. Wymagałoby to prowadzenia odrębnych eksperymentów dla różnych przepływów albo dysponowania zbiorem danych o prędkościach przepływu i napełnieniach w różnych przekrojach ciekła i różnych chwilach — jeżeli w takich warunkach eksperyment znacznikowy był prowadzony.

Przedstawione metody nie uwzględniają efektów adsorpcyjno-absorpcyjnych i przemian chemicznych lub biochemicznych, jakim może podlegać znacznik wykorzystany w badaniach. Z tego względu podjęto próbę opracowania metody i związanego z nią programu komputerowego do wyznaczania parametrów równania kryterialnego dla współczynnika dyspersji wzdłużnej.

Wartości współczynników modeli: przepływu i transportu masy zależą również, w mniejszym lub większym stopniu, od błędów generowanych przez schematy numeryczne zastosowane do całkowania równań różniczkowych. W tym celu wybrano i poddano analizie dostępne metody, umożliwiające dobór właściwych wartości parametrów schematów numerycznych. Zaproponowano również nowe metody ustalania optymalnych wartości parametrów dla niektórych schematów numerycznych.

2.2. TEZY PRACY

W związku z próbą poprawienia wyników obliczeń wykonanych z wykorzystaniem modelu Whitmana sformułowano następującą tezę:

1. Istnieje poprawka (tzw. poprawka do modelu Whitmana), która wprowadzona do równania transportu masy, uwzględniającego model Whitmana opisujący szybkość przenikania masy przez granicę faz może zwiększyć dokładność tego równania w przypadku okresowych zmian stężeń (T1).

Z uwagi na niejednorodny charakter warstwy osadów dennych pod względem własności adsorpcyjno-absorpcyjnych postawiono tezę:

2. Istnieje możliwość jednoczesnego uwzględnienia w modelu transportu masy procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych zachodzących ze skończoną prędkością i nieskończenie wielką poprzez stany równowagowe (T2).

Tezy dotyczące poprawki do modelu Whitmana:

3. Poprawka do modelu Whitmana jest równoważna czynnikowi odnoszącemu się do procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych zachodzących z nieskończenie wielką prędkością poprzez stany równowagowe lub w przypadku okresowych zmian stężeń wartość tego czynnika uwzględnia w sytuacji, gdy procesy adsorpcyjno-absorpcyjne przebiegają częściowo z nieskończenie wielką prędkością (T3).
4. Poprawka do modelu Whitmana może być zastosowana do oszacowania efektywnego współczynnika dyfuzji turbulentnej z fazy wodnej ciekłu do fazy osadowej (T4).

Tezy dotyczące obliczeń numerycznych:

5. W przypadku zastosowania schematu numerycznego czteropunktowego dwuwagowego do całkowania modelu przepływu, dla ustalonych wartości: kroku czasu Δt , kroku drogi Δx , liczby Couranta Cr , wartości parametrów wagowych Ψ , Θ powinny być określone na podstawie współrzędnych punktów leżących w pobliżu granicy obszaru stabilności (Ψ , Θ) schematu, którym odpowiada najmniejsze tłumienie maksymalnego przepływu fali, w celu minimalizacji dyfuzji numerycznej (T5).
6. Ustalenie wartości Ψ , Θ na podstawie warunku stabilności dla liniowej wersji modelu przepływu nie gwarantuje stabilności schematu numerycznego dla modelu nieliniowego T6.

Tezy dotyczące procesów i wzajemnego oddziaływania faz:

7. W przypadku okresowych zmian stężeń pewnej substancji w fazie wodnej ciekłu i zachodzeniu procesów chemicznych lub biochemicznych w fazie osadowej, powodujących zanik tej substancji, w określonych sytuacjach może wystąpić tylko absorpcja tej substancji przez fazę osadową, natomiast nie wystąpi proces desorpcji tej substancji z fazy osadowej do wodnej (T7).
8. Z kinetycznego punktu widzenia rząd ogólnych procesów odniesionych do fazy wodnej rzeki, związanych z oddziaływaniem fazy osadowej, w stanach ustalonych jest taki sam, jak rząd reakcji zachodzących w fazie stałej — osadowej w przypadku reakcji zerowego i pierwszego rzędu. Szybkość ogólnych procesów maleje ze wzrostem napełnienia w ciekłu i rośnie ze wzrostem grubości fazy stałej — osadowej (T8).

Tezy dotyczące modeli:

9. Istnieje możliwość opisu przebiegu procesów absorpcji lub adsorpcji w stanach nieustalonych dla układu: faza wodna ciekła — faza stała osadowa, za pomocą równań szybkości odnoszących się tylko do fazy wodnej (T9).
10. Modele opisujące transport masy pewnej substancji w danej fazie z uwzględnieniem procesów absorpcji lub adsorpcji mogą być zapisane w postaci układu równań zawierających stężenie tej substancji tylko w tej danej fazie (T10).

3. OPIS MODELI

Do budowy złożonego modelu transportu zanieczyszczeń w warunkach nieustalonych przepływów i stężeń posłużono się równaniami różnego typu. Ogólna klasyfikacja podstawowych typów równań stosowanych do budowy takiego modelu jest następująca:

1. Równania bilansowe:
 - a) równanie bilansu masy (równanie ciągłości) dla ośrodka ciągłego (fazy ciekłej, ruchomej, w korycie otwartym) — równanie typu (3.1.1),
 - b) równanie bilansu masy dla fazy stałej, nieruchomej — równanie typu
$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0,$$
 - c) równanie bilansu pędu dla ośrodka ciągłego (fazy ciekłej) — równanie typu (3.1.2),
 - d) równanie bilansu masy dla transportowanego składnika przez ośrodek ciągły (fazę ciekłą) — równania typu: (3.2.1), (3.2.2.27), (3.2.3.3.19), (3.2.3.3.21), (3.2.3.3.27), (3.2.3.3.30),
 - e) równanie bilansu masy składnika w fazie stałej (nieruchomej) — równanie typu: (3.2.2.1), (3.2.2.3a), (3.2.3.3.28), (3.2.3.3.31).
2. Równanie oporów ruchu — równanie typu (3.1.3).
3. Równania szybkości procesów:
 - a) równania szybkości reakcji chemicznej — równania typu (3.2.3) bez ostatniego składnika szybkościowego wymienionego w punkcie 3d),
 - b) równania szybkości reakcji biochemicznej lub szybkości procesu biologicznego — równanie typu (3.2.7),
 - c) równanie szybkości wnikania lub przenikania masy przez granicę faz — równania typu (3.2.1.17), (3.2.2.4),
 - d) równanie szybkości zmian stężenia transportowanego składnika spowodowane dopływem obszarowym do ciekłu — ostatni składnik szybkościowy równania (3.2.3).
4. Równania stanu:
 - a) gęstość dla ośrodka ciągłego (fazy ciekłej) $\rho(t, x) = \rho = \text{const}$,
 - b) gęstość fazy stałej $\rho_s(t, x) = \rho_s = \text{const}$.
5. Równania równowagi dla układu wielofazowego — równania typu: (3.2.2.2), (3.2.2.37), (3.2.3.3.29), (3.2.3.3.32).
6. Inne zależności: wynikające z analizy wymiarowej, empiryczne lub półempiryczne, dla współczynników równań modelowych:

- a) równanie dla współczynnika oporów ruchu do równania Manninga typu (3.1.7),
- b) równanie dla współczynnika dyspersji wzdłużnej typu: (3.2.6), (6.22), (6.24), (6.24a),
- c) równanie dla współczynnika wnikania masy typu (3.2.1.13).

3.1. MODEL PRZEPIYU

W opracowanych przez autora programach komputerowych zastosowano układ równań opisujący uśredniony przepływ w rzece w stanach nieustalonych, składający się z:

— równania ciągłości [5], [24], [31], [57], [61], [77], [78], [94], [99]:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = q_L \quad (3.1.1)$$

— równania bilansu pędu [5, 24, 31, 57, 61, 77, 78, 94, 99]:

$$\frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial V}{\partial x} = g \left(-\frac{\partial H}{\partial x} - S_f \right) + (U - V) \frac{q_L}{A} \quad (3.1.2)$$

Równania (3.1.1), (3.1.2) stanowią układ równań de Saint-Venanta (w dalszych rozważaniach przyjęto, że dopływ obszarowy jest prostopadły do osi rzeki, a więc $U = 0$)

— równania oporów ruchu (wzór Manninga) [24], [31], [61], [72], [91]:

$$S_f = \frac{V|V|x_n^2}{R_h^{4/3}} \quad (3.1.3)$$

Równanie bilansu pędu (3.1.2) zapisywane jest w różnych formach — mniej lub bardziej dokładnych [5], [24], [25], [31], [35], [51], [52], [57], [59], [61], [65], [77], [84], [94], [99].

W równaniach (3.1.1), (3.1.2), (3.1.3) powierzchnia przekroju A , promień hydrauliczny R_h i współczynnik oporów ruchu x_n zależą od współrzędnej x drogi oraz napełnienia $h(x, t)$.

Programy komputerowe korzystają z dyskretnych form funkcji dla A oraz R_h :

$$A(x, h) = f_A(x, h) \quad (3.1.4)$$

$$R_h(x, h) = f_{R_h}(x, h) \quad (3.1.5)$$

Przyjęto, że rzędna zwierciadła H związana jest z napełnieniem h , mierzonym od najniższego punktu przekroju rzeki o rzędnej H_{dno} , w następujący sposób:

$$H(x, t) = h(x, t) + H_{\text{dno}}(x) \quad (3.1.6)$$

Współczynnik oporów ruchu x_n zdefiniowano w programach w sposób następujący:

$$x_n(x, t) = x_{no}(x, t) + x_{na}'(x)[h(x, t)]^{x_{nb}'(x)} + x_{nc}'(x)[h(x, t)]^{x_{nd}'(x)} \quad (3.1.7)$$

Do rozwiązania układów równań (3.1.1), (3.1.2), w przypadku ośrodka ograniczonego ($x \in \langle 0; L_{\text{odc}} \rangle$), konieczne jest podanie następujących warunków:

— początkowych:

$$Q(x, t = 0) = Q_p(x) \quad (3.1.8)$$

$$H(x, t = 0) = H_p(x) \quad (3.1.9)$$

— brzegowych:

- dla ruchu spokojnego $Fr < 1$ ($Fr = V^2/(g \cdot h)$):

$$\begin{cases} Q(x = 0, t) = Q_0(t) \\ \text{lub} \\ H(x = 0, t) = H_0(t) \end{cases} \quad (3.1.10)$$

$$\begin{cases} H(x = L_{\text{odc}}, t) = H_{\text{odc}}(t) \\ \text{lub} \\ Q(x = L_{\text{odc}}, t) = Q_{\text{odc}}(t) \end{cases} \quad (3.1.11)$$

- dla ruchu rwącego $Fr > 1$:

$$Q(x = 0, t) = Q_0(t) \quad (3.1.12)$$

$$H(x = 0, t) = H_0(t) \quad (3.1.13)$$

Najczęściej wykorzystuje się warunki brzegowe (3.1.10), (3.1.11), ponieważ w ciekach naturalnych zwykle liczba Frouda $Fr < 1$. Do opisu przepływów nieustalonych można wykorzystać inne, prostsze modele, np. model fali dyfuzyjnej, model fali kinematycznej [35], [77], [83], [90].

3.2. MODEL TRANSPORTU MASY

W programach komputerowych korzystano z równania transportu masy dla stanów nieustalonych uwzględniającego adwekcję i dyspersję masy, dopływ obszarowy i szybkość procesów transformacji zanieczyszczeń — w następującej postaci [1], [4], [13], [17], [20], [21], [24], [28], [30], [41], [49], [57], [61], [62], [68], [73], [76], [78], [99], [100]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) + r_c, \quad (3.2.1)$$

które może być zapisane w formie równoważnej, wygodniejszej do stosowania przy całkowaniu numerycznym:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial E_x}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{E_x}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + E_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + r_c \quad (3.2.2)$$

Równania (3.2.1), (3.2.2) wyprowadzono dla ośrodków nieściśliwych [49], [68], [97], co jest w zupełności wystarczające przy modelowaniu przepływów w rzekach.

Szybkość procesów r_c wpływających na stężenie (synteza lub zanik substancji występującej w cieku) wyrażono za pomocą zależności [13], [17], [18], [20], [21], [24], [30], [41], [45], [61], [62], [73], [76], [89], [99], [100]:

$$\begin{aligned} r_c &= -k_{20} \theta_k^{\left(\frac{\circ}{T-20}\right)} c - \frac{r_b}{h} \theta_{rb}^{\left(\frac{\circ}{T-20}\right)} - r \theta_r^{\left(\frac{\circ}{T-20}\right)} + \frac{q_L}{A} (c_d - c) = \\ &= r_c \left(c, c_d, h, A, q_L, T, k_{20}, \theta_k, r_b, \theta_{rb}, r, \theta_r \right) \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

W dalszej części pracy przedstawiony będzie problem zapisu modelu transportu zanieczyszczeń uwzględniającego szybkość procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych. Równanie (3.2.2) nie jest zatem ostateczną formą zapisu modelu wykorzystanego w obliczeniach transportu masy.

W równaniu (3.2.3) składnik $\left(\frac{q_L}{A}\right) \cdot (c_d - c)$ określa szybkość zmian stężenia c w cieku na skutek dopływu zanieczyszczeń obszarowych.

W stanach ustalonych iloraz $\left(\frac{q_L}{A}\right)$ można uśrednić dla danego odcinka rzeki i liczyć go z zależności [13], [17]:

$$\left(\frac{q_L}{A}\right) = R_L = \frac{\bar{V}Q_d}{\left(Q_0 + \frac{Q_d}{2}\right)L_{\text{odc}}} \quad (3.2.4)$$

lub

$$\left(\frac{q_L}{A}\right) = R_L = \frac{\bar{V}}{L_{\text{odc}}} \ln \frac{Q_0 + Q_d}{Q_0} \quad (3.2.5)$$

Stała szybkości rozcieńczania R_L przy $c_d < c$ lub zateżania przy $c_d > c$ oszacowana z (3.2.5) nie wprowadza błędów obliczeniowych do bilansu masy [13], [17]. W sytuacji gdy $Q_d \ll Q_0$, to oszacowanie R_L z (3.2.4) jest wystarczająco dokładne [13], [17]. W przypadku wystąpienia odpływu z cieku ($q_L < 0$) stężenie $c_d = c$.

W równaniach (3.2.1), (3.2.2): $c = c(x, t)$, $V = V(x, t)$, $A = A(h(x, t))$, natomiast współczynnik dyspersji wzdłużnej:

$$E_x = E_0 + \alpha (V \cdot R_h)^\beta \left(\frac{A}{h \cdot R_h}\right)^\gamma + \alpha_E (V \cdot R_h)^{\beta_E} \left(\frac{A}{h \cdot R_h}\right)^{\gamma_E}, \quad (3.2.6)$$

przy czym:

$$E_0 = E_0(x), \alpha = \alpha(x), \beta = \beta(x), \gamma = \gamma(x), \alpha_E = \alpha_E(x), \beta_E = \beta_E(x), \gamma_E = \gamma_E(x)$$

W równaniu (3.2.3) przyjęto, że:

$$k_{20} = k_{20}(x), \theta_k = \theta_k(x), r_b = r_b(x), \theta_{rb} = \theta_{rb}(x), r = r(x), \theta_r = \theta_r(x), q_L = q_L(x, t),$$

$$A = A(h(x, t)), \bar{T} = \bar{T}(t)$$

Postać równania (3.2.6) wynika z metody analizy wymiarowej [85] procesu dyspersji masy przy założeniu, że lepkość ośrodka jest w przybliżeniu stała. Ogólnie można stwierdzić, że współczynnik dyspersji wzdłużnej E_x zależy od liczby Reynoldsa Re , modułu bezwymiarowego (B/h) lub (B/R_h) [19], [21], [69].

W równaniu (3.2.6) Re reprezentowane jest przez $(V \cdot R_h)$, natomiast (B/R_h) przez $(A/(h \cdot R_h))$.

Substancje mineralne i organiczne obecne w wodzie naturalnej ulegają wielu przemianom. Dotyczy to również traserów (znaczników) wykorzystywanych w badaniach cieków, które mogą być takimi substancjami (barwniki, elektrolity, izotopy).

Procesami mającymi wpływ na stężenie danej substancji w rzece są: procesy chemiczne, procesy biochemiczne, procesy fizyczne.

Szybkość procesów chemicznych zależy od stężenia reagentów. W przypadku cieków często przyjmuje się, że reakcje chemiczne są nieodwracalne. Jeżeli dodatkowo założy się, że stężenia substratów, oprócz rozpatrywanej substancji będącej również substratem, są w nadmiarze stechiometrycznym, to można przyjąć, że szybkość takiego procesu jest proporcjonalna do stężenia analizowanej substancji w odpowiedniej potęgze. Zwykle przyjmuje się, że rząd reakcji jest zerowy lub pierwszy. W związku z tym stała szybkości procesu (np. k_{20}) kryje w sobie nie tylko właściwą stałą szybkości, ale również stężenia substratów będących w nadmiarze. Przykładowo, przy dostatecznie małych stężeniach węglowodanów, a wystarczająco dużej podaży tlenu, szybkość utleniania grup aldehydowych przez rozpuszczony tlen będzie głównie od stężenia cukrów.

W przypadku procesów biochemicznych zachodzących w ciekach rozpatrywać należy głównie efekty związane z aktywnością metaboliczną mikroorganizmów (procesy biologiczne). Szybkość tych procesów, w wersji podstawowej, może być opisana modelem Monoda [27]:

$$\frac{dC}{dt} = -\mu^{\max} \frac{X}{\Delta x_j} \frac{C}{K_C + C} \quad (3.2.7)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\Delta x_j \frac{dC}{dt} \quad (3.2.8)$$

Procesy biologiczne przebiegają wolno w stosunku do szybkości procesów chemicznych czy fizycznych wpływających na stężenie danej substancji. Można zatem przyjąć, że zmiany koncentracji mikroorganizmów X przy stosunkowo małych współczynnikach wzrostu Δx_j również będą małe. Z tego względu w odniesieniu do danego odcinka cieku wprowadza się średnią koncentrację X_{srd} , upraszczając tym samym model Monoda. Średnie koncentracje mogą być wprowadzone dla poszczególnych odcinków sieci hydrograficznej. Stała Michaelisa-Menten, dla mikroorganizmów heterotroficznych, w przypadku rzek średnio zanieczyszczonych, zwykle będzie znacznie przewyższać stężenie związków organicznych (np. wyrażając ilość związków organicznych przez BZT_5 , stała $K_C \approx 100 \text{ g O}_2 \text{ BZT}_5/\text{m}^3$ [23], a w przeliczeniu na BZT_C (całkowite) może to być wielkość

ok. 200 g O₂ BZT_C/m³). Wówczas możliwe jest wprowadzenie uogólnionej stałej szybkości procesów biologicznych i zapisanie jej w postaci:

$$k_{20} = \mu^{\max} \frac{X}{\Delta x_j} \frac{1}{K_C} \quad (3.2.9)$$

i wtedy szybkość procesu biologicznego opisana będzie modelem jednocząsteczkowym pierwszego rzędu:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{20}C \quad (3.2.10)$$

Oczywiście może wystąpić sytuacja, w której stała K_C będzie mieć wartość znacznie mniejszą od stężenia substratu (zanieczyszczenia). W takim wypadku szybkość procesu opisana będzie modelem zerowego rzędu:

$$\frac{dC}{dt} = r \quad (3.2.11)$$

W związku z powyższym szybkości przemian wielu substancji wprowadzanych do cieków powierzchniowych mogą być opisane modelami kinetycznymi zerowego lub pierwszego rzędu. Stosowanie modelu Monoda (3.2.7), (3.2.8), lub nawet bardziej złożonych, jest możliwe, ale wymaga znajomości większej liczby współczynników modelu, w tym trudnej do wyznaczenia wartości koncentracji X_o w przekroju początkowym cieku lub przynajmniej ilorazu ($X_o/\Delta x_j$).

W celu uzyskania rozwiązania równań (3.2.1) lub (3.2.2) można najpierw rozwiązywać równanie opisujące adwekcję zanieczyszczeń z nałożoną szybkością procesów, a następnie równanie opisujące dyspersyjny transport zanieczyszczeń. Rozłożenie ogólnego problemu transportu adwekcyjno-dyspersyjnego lub dyfuzyjnego na problemy jednostkowe dotyczące albo adwekcji, albo dyspersji lub dyfuzji nazywane jest dekompozycją problemu ogólnego [66], [90].

Rozwiązanie równania adwekcji wymaga sformułowania warunków:

— początkowego:

$$C(x, t = 0) = C_0(x) \quad (3.2.12)$$

— brzegowego:

$$C(x = 0, t) = C_p(t) \quad (3.2.13)$$

Do rozwiązania równania dyspersji lub dyfuzji konieczne jest sformułowanie dodatkowego warunku brzegowego, którego przykładowa postać może być następująca (warunek Neumanna [6], [37], [79], [90], [94]):

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x = \text{droga}, t} = 0 \quad (3.2.14)$$

Warunek (3.2.14) nie jest całkowicie poprawny dla brzegu, przez który zachodzi transport dyspersyjny lub dyfuzyjny. W rzeczywistości gradient zwykle nie jest zerowy, chyba że istotnie doszło do wyrównania stężeń w otoczeniu brzegu. Prrowadząc obliczenia z użyciem tego warunku, popełnia się pewien błąd, który zwykle nie przekracza kilku procent [79]. W niektórych sytuacjach błąd obliczeniowy popełniany przy przyjęciu warunku (3.2.14) może być zmniejszony po przesunięciu tego warunku na dostateczną odległość od przekroju końcowego rzeki, w którym bada się przebieg zmian stężeń. W szczególności warunek (3.2.14) można odsunąć na tak dużą odległość, że fala stężenia przy zadanym czasie symulacji nie osiągnie przekroju x , z którym warunek jest związany (przypadek fali uwięzionej). W takim wypadku popełniony błąd będzie zerowy. W sytuacji gdy fala nie osiąga brzegu przy zadanym czasie symulacji, przyjęcie warunku Dirichleta jest również możliwe.

Na stężenie substancji w wodzie rzeki mogą mieć istotny wpływ również inne czynniki, np. oddziaływanie warstwy materiału dennego rzeki ze względu na zachodzące w niej procesy chemiczne lub biochemiczne (oddziaływanie to nazywane będzie dalej oddziaływaniem dna) lub adsorpcja w tej warstwie. Wprowadźmy następujące pojęcia: faza ciekła w odniesieniu do wody, faza stała w odniesieniu do materiału dennego rzeki (osady mineralne, osady organiczne, materiał skalny, woda unieruchomiona w warstwie materiału dna ciekłu itp.). W fazie stałej zachodzą mogą procesy: adsorpcji, chemiczne lub biochemiczne. Proces adsorpcji dotyczyć będzie materii mineralnej lub organicznej zgromadzonej w warstwie dna ciekłu, proces adsorpcji natomiast — wody unieruchomionej w warstwie materiału dna ciekłu.

3.2.1. ODDZIAŁYWANIA DNA

3.2.1.1. Ogólna szybkość oddziaływań w stanach ustalonych

Substancja rozpuszczona w fazie ciekłej może przenikać do fazy stałej na drodze dyfuzji molekularnej. Należy przypomnieć, że faza stała ma w tym wypadku złożoną budowę. W fazie stałej wnikająca do niej substancja może brać udział w wielu procesach chemicznych, nietypowych dla fazy ciekłej, wywołanych obecnością innych substancji. Procesy te mogą mieć charakter samoistny lub mogą być

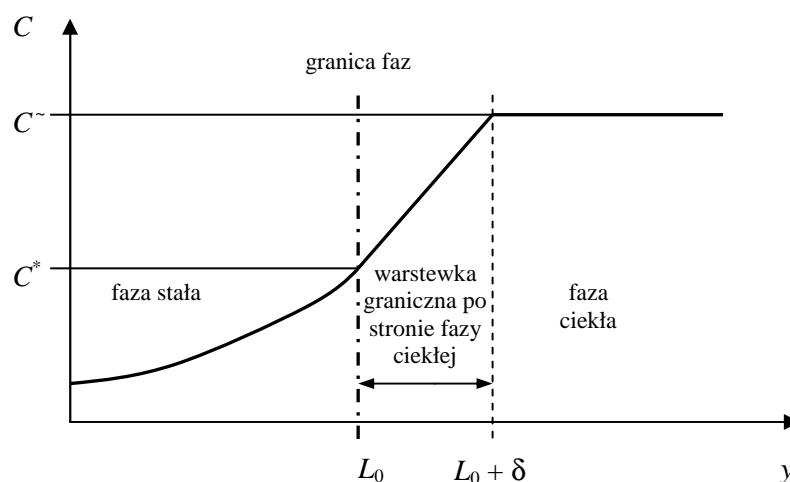
wywołane obecnością materii przyczyniającej się do zachodzenia pewnych procesów. Materię taką należałoby uznać za katalizator pewnych procesów. Ponadto przenikająca substancja może uczestniczyć w procesach biochemicznych wywołanych obecnością mikroorganizmów lub enzymów przez nie wydzielonych w fazie stałej. W związku z powyższym fazę stałą można umownie traktować jako środowisko typowych lub nietypowych procesów dla fazy ciekłej. Przy takim ujęciu problematyki procesów zachodzących w fazie stałej można mówić o jej oddziaływaniu na fazę ciekłą. Z punktu widzenia modelowania procesów fizykochemicznych opisane oddziaływania odpowiadają procesom przebiegającym w odpowiedniej kolejności: dyfuzja do powierzchni danej fazy (dyfuzja zewnętrzna), dyfuzja wewnątrz danej fazy (dyfuzja wewnętrzna) — obie dyfuzje związane są z absorpcją, adsorpcja na powierzchni cząstek lub tworzenie kompleksów przejściowych z enzymami, właściwa reakcja chemiczna lub biochemiczna, dyfuzja wewnętrzna i zewnętrzna — obie dyfuzje w tym wypadku związane są z desorpcją. W zależności od sytuacji część z wymienionych procesów może nie wystąpić, np. jeżeli cząstka nie jest porowata, to nie wystąpi dyfuzja wewnętrzna związana z tą cząstką.

Przy stosunkowo szybkich zmianach stężenia w fazie ciekłej i wolnym transporcie dyfuzyjnym (współczynniki dyfuzji molekularnej w wodzie są rzędu 10^{-9} m²/s [49]) grubość fazy stałej, uczestniczącej w wymianie masy z fazą ciekłą, jest niewielka. Z uwagi na dużą powierzchnię dna ilość wymienianej masy substancji między fazami może być jednak znaczna. Przy małej grubości fazy stałej można przyjąć, że rozkład stężenia w tej fazie jest w przybliżeniu w stanie równowagi z rozkładem stężenia w fazie ciekłej w każdej chwili. Gdyby stężenie pewnej substancji w fazie ciekłej nie ulegało zmianom w czasie i substancja ta, wnikając do fazy stałej, podlegałaby procesowi zaniku w tej fazie, to profil stężenia w fazie stałej byłby niezmienny (stan równowagi między procesem dyfuzji a procesem zaniku).

W stanach ustalonych rozkład stężenia wewnątrz fazy stałej, o grubości L_0 , można opisać równaniem dyfuzji z uwzględnieniem reakcji chemicznej i/lub biochemicznej. Znając rozkład stężenia w fazie stałej, można określić wielkość dyfuzyjnego strumienia masy. W fazie ciekłej przyjmuje się zwykle liniowy rozkład stężenia wewnątrz warstewki granicznej, o grubości δ , znajdującej się w pobliżu granicy faz (rys. 3.2.1.1). Zakłada się laminarny ruch cieczy w tej warstwie, podczas gdy w głębi fazy ciekłej występuje doskonałe mieszanie [49], [68]. W związku z tym przyjmuje się, że w głębi tej fazy stężenie substancji C^{\sim} jest stałe i nie zmienia się z odległością y od granicy faz. Badania potwierdzają, że stan równowagi fizykochemicznej na granicy faz ustala się bardzo szybko [49]. W celu określenia strumienia masy dyfundującej przez warstewkę graniczną wykorzystuje się różne modele — najczęściej model warstewkowy (błonkowy [98]) Whitmana [2], [24], [46], [49], [55], [63], [68], [73], [76], [89], [100]. Do opisu kinetyki transportu masy w procesach sorpcyjnych korzysta się niekiedy z modeli pseudo-

drugiego rzędu [29], [46], [55], [63]. Modele takie byłyby jednak kłopotliwe w zastosowaniu przy opisie procesu desorpcji, ponieważ ich moduł napędowy nie zmieniałby znaku przy przejściu procesu sorpcyjnego w desorpcyjny i odwrotnie.

Grubość warstewki granicznej, przez którą zachodzi transport masy, nie jest stała i zależy między innymi od warunków hydrodynamicznych i geometrii układu [49].



Rys. 3.2.1.1. Charakterystyka rozkładu stężenia w fazie ciekłej i stałej

Jeżeli wewnątrz fazy stałej szybkość r_0 procesów chemicznych lub biochemicznych przebiega według mechanizmu zerowego rzędu, to rozkład stężenia w tej fazie opisuje równanie [49], [68], [89]:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - r_0 = 0 \quad (3.2.1.1)$$

Biorąc pod uwagę fakt, że dla $y = L_0$ stężenie na granicy faz $C = C^*$, rozwiązaniem równania (3.2.1.1) jest następujące:

$$C = \frac{r_0}{2D} (y^2 - L_0^2) + C^* \quad (3.2.1.2)$$

Równanie (3.2.1.2) przedstawia paraboliczny rozkład stężenia wewnątrz fazy stałej. W przypadku fazy ciekłej rozkład ten, w warstewce granicznej (rys. 3.2.1.1), jest liniowy. Wynika to z równania dyfuzji dla stanów ustalonych przy założeniu, że w warstewce granicznej żadna reakcja nie przebiega:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0 \quad (3.2.1.3)$$

Rozwiązanie tego równania jest następujące:

1. Dla warunków: ($y = L_0, C = C^*$), ($y = L_0 + \delta, C = C^{\sim}$; C^{\sim} — stężenie w głębi fazy ciekłej):

$$C = \frac{C^{\sim} - C^*}{\delta} (y - L_0) + C^* \quad (3.2.1.4)$$

2. Dla warunków: ($y = L_0, \partial C / \partial y = r \cdot L_0 / D$), ($y = L_0 + \delta, C = C^{\sim}$) (warunek pochodnej dla warstewki granicznej wynika z pochodnej obliczonej z (3.2.1.2) dla $y = L$. Z warunku tego wynika, że strumień substancji dyfundującej z fazy ciekłej przez granicę faz jest równy strumieniowi dyfuzji po stronie fazy stałej w pobliżu tej granicy):

$$C = \frac{r_0 L_0}{D} (y - L_0 - \delta) + C^{\sim} \quad (3.2.1.5)$$

W obu przypadkach rozkład stężenia po stronie fazy ciekłej jest liniowy. Grubość warstewki granicznej δ (tzw. filmu granicznego) powinna zależeć od turbulencji przepływu charakteryzowanej przez liczbę Reynoldsa Re oraz geometrii ośrodka (napętnienie h w korycie rzeki, promień hydrauliczny R_h), kinematycznej lepkości płynu ν . Okazuje się, że w modelu warstewkowym Whitmana współczynniki wnikania występujące w tym modelu, obliczane z równań kryterialnych, zależą od liczby Schmidta ($Sc = \nu / D$). Oznacza to, że model Whitmana nie opisuje zbyt dobrze procesu transportu masy [49]. Rozwiązania (3.2.1.4), (3.2.1.5) są równoważne.

Pochodna względem y funkcji stężenia (3.2.1.4) dla $y = L_0$ musi być równa pochodnej względem y funkcji stężenia (3.2.1.2) w tym samym punkcie, tzn.:

$$\frac{r_0 L_0}{D} = \frac{C^{\sim} - C^*}{\delta} \quad (3.2.1.6)$$

i wtedy:

$$C^* = -\frac{r_0 L_0 \delta}{D} + C^{\sim} \quad (3.2.1.7)$$

Równanie (3.2.1.7) umożliwia obliczenie stężenia na granicy faz, pod warunkiem że znana byłaby grubość warstewki δ . Wstawiając równanie (3.2.1.7) do równania (3.2.1.4), otrzymujemy zależność:

$$C = \frac{C^{\sim} + \frac{r_0 L_0 \delta}{D} - C^{\sim}}{\delta} (y - L_0) - \frac{r_0 L_0 \delta}{D} + C^{\sim} = \frac{r_0 L_0}{D} (y - L_0 - \delta) + C^{\sim} \quad (3.2.1.8)$$

zgodną z równaniem (3.2.1.5).

Stężenie na granicy faz C^* jest trudne do zmierzenia i zwykle oblicza się je z odpowiednich zależności. Obliczone ono zostanie z warunku równości strumieni dyfuzji po obu stronach granicy faz. Wielkość strumienia dyfuzji ($\partial m / \partial t$) przez jednostkę powierzchni wynika z prawa Ficka w postaci:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -D \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \quad (3.2.1.9)$$

($\partial C / \partial y$ — gradient stężenia C w kierunku współrzędnej y [$\text{g}/(\text{m}^3 \text{ m})$]).

Obliczając pochodne funkcji (3.2.1.2), (3.2.1.4) w punkcie $L = L_0$ i przyrównując je do siebie, można obliczyć stężenie na granicy faz C^* . Przyrównując pochodne, otrzymujemy związek:

$$-DA^* \frac{r_0 L_0}{D} = -DA^* \frac{C^{\sim} - C^*}{\delta}, \quad (3.2.1.10)$$

który może być zapisany w innej formie:

$$-DA^* \frac{r_0 L_0}{D} = -k_w A^* (C^{\sim} - C^*) \quad (3.2.1.11)$$

(k_w — współczynnik wnikania masy po stronie fazy ciekłej [m/s]).

Ostatecznie stężenie na granicy faz:

$$C^* = C^{\sim} - \frac{r_0 L_0}{k_w} \quad (3.2.1.12)$$

Współczynnik k_w może być obliczony z równań kryterialnych otrzymanych z analizy wymiarowej procesu dyfuzji masy, np.:

$$\text{Sh} = a + b \cdot \text{Re}^c \text{Sc}^d, \quad (3.2.1.13)$$

przy czym:

$$\text{Sh} = \frac{k_w \vartheta}{D} \quad \text{— liczba Sherwooda} \quad (3.2.1.14)$$

$$\text{Re} = \frac{V \vartheta}{\nu} \quad \text{— liczba Reynoldsa} \quad (3.2.1.15)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad \text{— liczba Schmidta} \quad (3.2.1.16)$$

Oznaczmy przez r^* szybkość wnikania masy po stronie fazy ciekłej:

$$r^* = -k_w A^* (C^\sim - C^*) \quad (3.2.1.17)$$

Odnosząc tę szybkość do objętości fazy ciekłej V^* i podstawiając za C^* zależność (3.2.1.12), otrzymujemy wyrażenie na ogólną szybkość procesu r_{og} :

$$r_{\text{og}} = \frac{r^*}{V^*} = -\frac{k_w A^*}{V^*} (C^\sim - C^*) = -\frac{k_w A^*}{V^*} \left(C^\sim - \left(C^\sim - \frac{r L_0}{k_w} \right) \right) = -\frac{r_0 L_0}{h} \quad (3.2.1.18)$$

W równaniu (3.2.1.18) iloczyn $(r_0 \cdot L_0)$ reprezentuje powierzchnią r_a^\sim szybkość procesu (w tym wypadku przy zaniku substancji w fazie stałej przyjęto $r_0 \geq 0$). Szybkość r_a^\sim może być utożsamiana z szybkością r_b . Ogólna szybkość procesu r_{og} odniesiona jest do jednostki objętości fazy ciekłej i może być w tej formie uwzględniana w bilansie masy dla fazy ciekłej ($r_{\text{og}} \leq 0$ oznacza zanik substancji w fazie ciekłej). Szybkość r natomiast odniesiona jest do jednostki objętości fazy stałej.

W sytuacji gdy wewnątrz fazy stałej szybkość r procesów chemicznych lub biochemicznych, powodujących zanik substancji przebiega według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu, to rozkład stężenia w tej fazie, w stanach ustalonych, może być opisany za pomocą równania:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - k_r C = 0 \quad (3.2.1.19)$$

Rozwiązanie powyższego równania powinno spełnić warunki:

$$y = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial y} = 0 \quad (3.2.1.20)$$

$$y = L_0, \quad C = C^* \quad (3.2.1.21)$$

Warunek (3.2.1.20) oznacza, że dno fazy stałej jest na drodze dyfuzji nieprzenikliwe dla rozpatrywanej substancji.

Całka ogólna równania (3.2.1.19) jest następująca:

$$C = \Omega_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{k_r}{D}}y\right) + \Omega_2 \exp\left(\sqrt{\frac{k_r}{D}}y\right) \quad (3.2.1.22)$$

(Ω_1, Ω_2 — stałe całkowania).

Uwzględniając warunki (3.2.1.20), (3.2.1.21), rozwiązanie (3.2.1.22) przyjmuje postać:

$$C = C^* \frac{\exp\left(\sqrt{\frac{k_r}{D}}y\right) + \exp\left(-\sqrt{\frac{k_r}{D}}y\right)}{\exp\left(\sqrt{\frac{k_r}{D}}L_0\right) + \exp\left(-\sqrt{\frac{k_r}{D}}L_0\right)} = C^* \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k_r}{D}}y\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k_r}{D}}L_0\right)} \quad (3.2.1.23)$$

Rozwiązanie (3.2.1.23) przedstawia rozkład stężenia wewnątrz fazy stałej o grubości L_0 .

Stężenie C^* na granicy faz można wyznaczyć z warunku równości strumieni masowych dla obu faz w pobliżu granicy:

$$-DA^* \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=L_0} = -k_w A^* (C^- - C^*) \quad (3.2.1.24)$$

Wstawiając pochodną $\partial C/\partial y$ funkcji (3.2.1.23) w punkcie $y = L_0$ do równania (3.2.1.24), otrzymujemy relację:

$$-DA^* C^* \sqrt{\frac{k_r}{D}} \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{k_r}{D}}L_0\right) = -k_w A^* (C^- - C^*), \quad (3.2.1.25)$$

z której można obliczyć stężenie na granicy faz:

$$C^* = C^- \frac{k_w}{k_w + D \cdot \sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{k_r}{D}}L_0\right)} \quad (3.2.1.26)$$

W tej sytuacji ogólną szybkość procesu r_{og} odniesioną do jednostki objętości fazy ciekłej V^* , posługując się relacją (3.2.1.26), można zapisać następująco:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{og}} = \frac{r^*}{V^*} &= -\frac{k_w A^*}{V^*} (C^{\sim} - C^*) = -\frac{k_w A^*}{V^*} \left(C^{\sim} - C^{\sim} \frac{k_w}{k_w + D \cdot \sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot \text{tgh} \left(\sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot L_0 \right)} \right) = \\
 &= \frac{k_w}{h} C^{\sim} \left(\frac{k_w}{k_w + D \cdot \sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot \text{tgh} \left(\sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot L_0 \right)} - 1 \right) = -\frac{k_z}{h} C^{\sim} \quad (3.2.1.27)
 \end{aligned}$$

(k_z — zastępcza stała szybkości procesu ($k_z > 0$) [m/s]).

Z kinetycznego punktu widzenia rząd ogólnych procesów o szybkościach r_{og} danych wzorami (3.2.1.18), (3.2.1.27) jest taki sam, jak rząd reakcji zachodzących w fazie stałej. Wniosek ten dotyczy tylko reakcji zerowego i pierwszego rzędu — nie analizowano reakcji innych rzędowości.

Ogólna szybkość r_{og} maleje ze wzrostem napełnienia h i rośnie ze wzrostem grubości fazy stałej L_0 . Wnioski dotyczące wzorów: (3.2.1.18), (3.2.1.27) uzasadniają słuszność ósmej tezy pracy (T8).

Założmy, że dla osadów organicznych fazy stałej powierzchniowa szybkość zużycia tlenu $r_a^{\sim} \approx 1 \text{ g O}_2/(\text{m}^2 \text{ d})$, natomiast współczynnik dyfuzji molekularnej tlenu $D = 1.7\text{E}-9 \text{ m}^2/\text{s}$ przy 10°C . Niech ponadto na granicy faz stężenie tlenu $C^* \approx 10 \text{ g O}_2/\text{m}^3$. Ponieważ minimalne stężenie C może być równe zero, więc na podstawie równania (3.2.1.2) grubość warstwy fazy stałej, mającej wpływ na stężenie tlenu w fazie ciekłej, $L_0 \approx 2DC^*/r_a^{\sim} \approx 0.003 \text{ m}$. Przy takich założeniach grubość warstwy osadów jest bardzo mała w porównaniu z głębokością cieku. Należy zauważyć, że dla mniejszych prędkości r_a^{\sim} grubości warstwy rosną. Oznacza to, że do całkowitego wyczerpania substratu potrzebna jest większa objętość fazy stałej. W przypadku: innych substancji, lokalnych warunków panujących w cieku, rodzaju zachodzących procesów, wynik może różnić się znacznie od otrzymanego. Jeżeli proces przebiegałby według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu, to istotna dla całego procesu ogółem mogłaby być warstwa fazy stałej o znacznie większej grubości. Przyjmijmy, że faza stała ma nieograniczoną grubość. Wtedy przy warunkach:

$$y = 0, C = C^* \quad (3.2.1.28)$$

$$y \rightarrow +\infty, C = 0 \quad (3.2.1.29)$$

rozwiązanie (3.2.1.22) przyjęłoby postać:

$$C = C^* \exp\left(-\sqrt{\frac{k_r}{D}} y\right) \quad (3.2.1.30)$$

(w tym wypadku współrzędna y oznacza odległość od granicy faz po stronie fazy stałej).

Odległości y , dla których iloraz $C/C^* \approx 0.01$, przy $D = 1.7E-9$ m²/s oraz $k_r = \{10^{-6}, 10^{-5}\}$ s⁻¹ wynoszą odpowiednio $y = \{0.19, 0.06\}$ m (przyjęto, że szybkość zużywania tlenu nie zależy od ilości utlenianych związków organicznych, których jest w nadmiarze w warstwie osadowej; dla związków organicznych wartość stałej k_r dla organizmów heterotroficznych może być większa od 10⁻⁵ s⁻¹ — zależy ona między innymi od podatności związków na przemianę biochemiczną oraz koncentracji mikroorganizmów). Ze wzrostem stałej szybkości procesu k_r odległość y maleje. Istotna grubość warstwy fazy stałej jest w tym wypadku znacznie większa od grubości warstwy w przypadku reakcji zerowego rzędu.

Zdefiniujmy teraz moduł dyfuzji wewnętrznej (nazywany modułem Thielego) [89] dla reakcji pierwszego rzędu w odniesieniu do fazy stałej:

$$\Phi = \sqrt{\frac{r(C^*)}{DC^*}} \cdot L_0 = \sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot L_0 \quad (3.2.1.31)$$

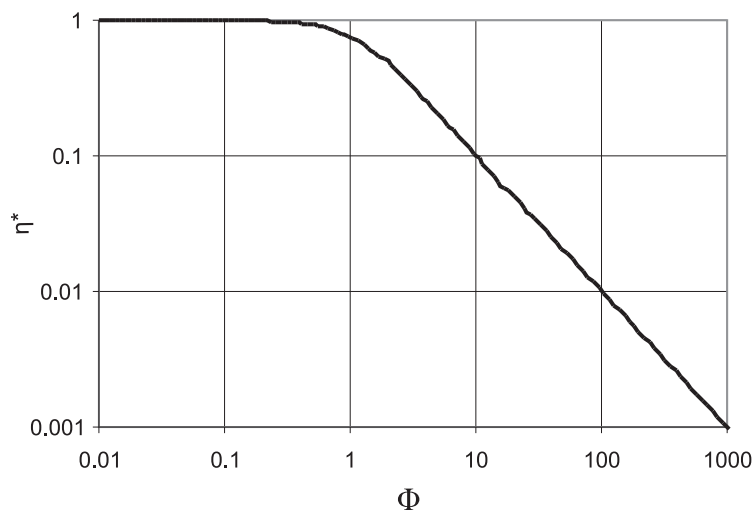
$r(C^*)$ — szybkość procesu przy granicy faz (w tym wypadku po stronie fazy stałej).

Niech współczynnik efektywności kontaktu faz η^* będzie ilorazem aktualnej ogólnej szybkości procesu w fazie stałej ($-D \cdot A^* \cdot (\partial C / \partial y)|_{y=L_0}$) oraz granicznej szybkości procesu $r(C^*) \cdot A^* \cdot L_0$ (jest to maksymalna szybkość, z jaką może przebiegać proces — w tym wypadku w fazie stałej). Wstawiając pochodną $\partial C / \partial y$ funkcji (3.2.1.23) w punkcie o współrzędnej $y = L_0$ do wyrażenia na ogólną szybkość procesu w fazie stałej i korzystając z definicji modułu Thielego Φ (3.2.1.31), współczynnik efektywności kontaktu faz η^* można wyrazić w następujący sposób:

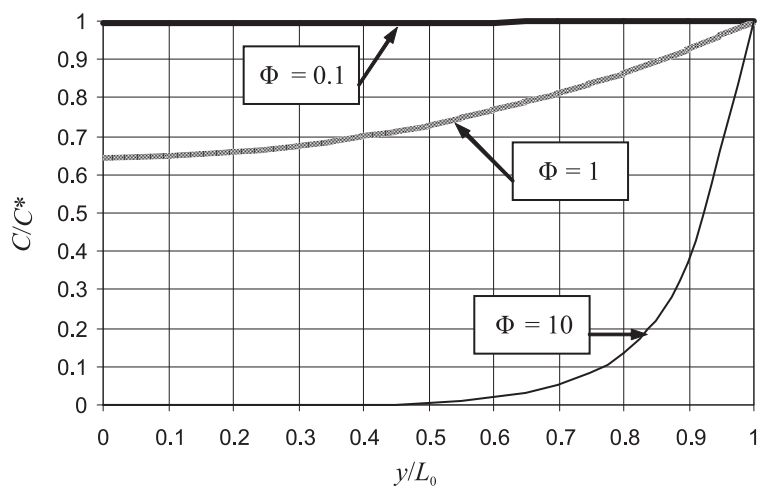
$$\eta^* = \frac{-DA^* \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=L_0}}{-k_r A^* L_0 C^*} = \frac{-DA^* C^* \sqrt{\frac{k_r}{D}} \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{k_r}{D}} L_0\right)}{-k_r A^* L_0 C^*} = \frac{\operatorname{tgh}(\Phi)}{\Phi} \quad (3.2.1.32)$$

W takim przypadku ogólna szybkość procesu w fazie stałej:

$$r = \eta^* k_r C^* \quad (3.2.1.33)$$



Rys. 3.2.1.2. Przebieg współczynnika efektywności kontaktu faz η^* (asymptota: $\eta^* = 1/\Phi$) (równanie (3.2.1.32))



Rys. 3.2.1.3. Rozkład względnego stężenia C/C^* wewnątrz fazy stałej w zależności od względnej odległości y/L_0 od nieprzepuszczalnej granicy fazy dla różnych modułów Thielego Φ (równanie (3.2.1.32))

Przy małych wartościach modułu Thielego Φ współczynnik efektywności kontaktu faz η^* jest bliski jedności (rys. 3.2.1.2). Oznacza to, że dla tej samej substancji i przy niezmiennych parametrach fazy stałej szybkość reakcji chemicznej (biochemicznej) decydować będzie o ogólnej szybkości procesów zachodzących w fazie stałej. Gdy wzrośnie szybkość procesów chemicznych (biochemicznych),

czynnikiem limitującym ogólną szybkość procesów zachodzących w fazie stałej będzie dyfuzja. W związku z tym można stwierdzić, że w skrajnych sytuacjach o szybkości procesu ogółem decyduje szybkość jednostkowego procesu przebiegającego najwolniej (proces przemiany substancji albo proces dyfuzji).

Przy dostatecznie wolno zachodzących procesach chemicznych (biochemicznych) stężenie substratu wewnątrz fazy stałej będzie niewiele różnić się od stężenia na granicy faz ($\Phi = 0.1$, rys. 3.2.1.3). W razie dużych wartości modułów Thielego tylko część warstwy fazy stałej uczestniczyć będzie w przemianie danej substancji wskutek szybkiego zmniejszania się stężenia wraz ze wzrostem odległości od granicy faz ($\Phi = 10$, rys. 3.2.1.3).

Stężenia zanieczyszczeń lub innych substancji (np. znacznikowych) w rzece nie są stałe w czasie. Dlatego też zmieniać się będą stężenia wewnątrz fazy stałej. Proces dyfuzji substancji w fazie stałej z reakcją chemiczną lub biochemiczną, jednocząsteczkową pierwszego rzędu, opisuje równanie:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - k_r C \quad (3.2.1.34)$$

(współrzędna y oznacza teraz odległość od granicy faz po stronie fazy stałej). Równanie (3.2.1.34) będzie przedmiotem rozważań w następnych rozdziałach.

3.2.1.2. Ogólna szybkość oddziaływań w stanach nieustalonych

W dotychczasowych rozważaniach przyjmowano, że stężenie na granicy faz oraz profil stężenia po stronie fazy stałej nie zmieniają się w czasie. Równania opisujące ogólną szybkość oddziaływań przy takich założeniach mają ograniczone zastosowanie, jak to wykazano powyżej. W celu dokładniejszego opisu wpływu procesów przebiegających w materiale dennym rzeki na stężenie określonej substancji w wodzie konieczna jest analiza szybkości oddziaływań fazy stałej na fazę ciekłą w stanach nieustalonych.

Przyjmijmy teraz, że stężenie C^* na granicy faz ma ustabilizowane zmiany w czasie opisane zależnością:

$$C^* = C_m^* + C_a^* \sin(\omega t), \quad (3.2.1.2.1)$$

w której:

C_m^* — średnia wartość stężenia na granicy faz,

C_a^* — amplituda stężenia na granicy faz,

$\omega = 2\pi/T$,

T — okres fali stężenia [s].

Rozwiązanie równania (3.2.1.34) metodą transformat Laplace'a [14] przy zmianach stężeń na granicy faz opisanych zależnością (3.2.1.2.1) umożliwia zapisanie transmitancji G dla fazy stałej w następujący sposób [12], [14]:

$$\frac{C^\wedge}{C^{*\wedge}} = G(s) = \exp\left(-\sqrt{\frac{s+k_r}{D}}y\right), \quad (3.2.1.2.2)$$

przy czym C^\wedge jest transformatą Laplace'a stężenia C , natomiast $C^{*\wedge}$ jest transformatą stężenia C^* przy $y = 0$ (współrzędna y oznacza teraz odległość od granicy faz po stronie fazy stałej).

Równanie (3.2.1.2.2) jest transmitancją $G(s)$ dla fazy stałej wiążącą transformatę stężenia na granicy faz $C^{*\wedge}$ z transformatą stężenia C^\wedge wewnątrz fazy. W celu przejścia z dziedziny zespolonej transformat Laplace'a do dziedziny częstotliwościowej należy dokonać podstawienia [58] $s = I \cdot \omega$ ($I = \sqrt{-1}$).

Moduł $M(y, \omega)$ i argument $\varphi(y, \omega)$ (kąąt przesunięcia fazowego) transmitancji G są następujące [12], [14]:

$$M(y, \omega) = |G(I\omega)| = \exp\left(-\sqrt{\alpha_M} \cos(\gamma_M)\right) \quad (3.2.1.2.3)$$

$$\begin{aligned} \varphi(y, \omega) = \arg(G(I\omega)) &= \operatorname{arctg} \left[\frac{\sin\left(-\sqrt{\alpha_M} \sin(\gamma_M)\right)}{\cos\left(-\sqrt{\alpha_M} \sin(\gamma_M)\right)} \right] = \operatorname{arctg} \left[\operatorname{tg}\left(-\sqrt{\alpha_M} \sin(\gamma_M)\right) \right] = \\ &= -\sqrt{\alpha_M} \sin(\gamma_M), \end{aligned} \quad (3.2.1.2.4)$$

przy czym:

$$\alpha_M = \frac{y^2}{D} \sqrt{k_r^2 + \omega^2} \quad (3.2.1.2.5)$$

$$\gamma_M = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{\omega}{k_r} \right) \quad (3.2.1.2.6)$$

Znając moduł i argument transmitancji, można sformułować równanie opisujące zmiany stężenia wewnątrz fazy stałej [12], [14], [58]:

$$C = C_m^* M(y, \omega = 0) + C_a^* M(y, \omega) \sin(\omega t + \varphi(y, \omega)) \quad (3.2.1.2.7)$$

oraz gradient stężenia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial y} &= C_m^* \frac{\partial M(y, \omega=0)}{\partial y} + \\ &+ C_a^* \frac{\partial M(y, \omega)}{\partial y} \sin(\omega t + \varphi(y, \omega)) + C_a^* M(y, \omega) \cos(\omega t + \varphi(y, \omega)) \frac{\partial \varphi(y, \omega)}{\partial y} \end{aligned} \quad (3.2.1.2.8)$$

W szczególności na granicy faz ($y = 0$) gradient ten może być wyznaczony z następującej zależności [12], [14]:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = -\sqrt{\frac{k_r}{D}} C_m^* - \sqrt{\frac{\sqrt{k_r^2 + \omega^2}}{D}} C_a^* \sin(\omega t + \gamma_M) \quad (3.2.1.2.9)$$

W przypadku sinusoidalnej zmiany stężenia (3.2.1.2.1) gradient stężenia opisany zależnością (3.2.1.2.9) może być przedstawiony w innej, równoważnej formie:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = a_1 C^*(t) + a_2 \frac{\partial C^*}{\partial t} \Big|_t + a_3 = a_1 (C_m^* + C_a^* \sin(\omega t)) + a_2 C_a^* \omega \cos(\omega t) + a_3, \quad (3.2.1.2.9a)$$

w której po porównaniu prawych stron wyrażeń (3.2.1.2.9) i (3.2.1.2.9a):

$$a_1 = -\sqrt{\frac{\sqrt{k_r^2 + \omega^2}}{D}} \cos(\gamma_M) \quad (3.2.1.2.9b)$$

$$a_2 = -\frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{\sqrt{k_r^2 + \omega^2}}{D}} \sin(\gamma_M) \quad (3.2.1.2.9c)$$

$$a_3 = C_m^* \left(\sqrt{\frac{\sqrt{k_r^2 + \omega^2}}{D}} \cos(\gamma_M) - \sqrt{\frac{k_r}{D}} \right) \quad (3.2.1.2.9d)$$

Postać równania (3.2.1.2.9a) opisującego gradient stężenia za pomocą kombinacji liniowej stężenia i pochodnej stężenia względem czasu na granicy faz będzie wykorzystana w ogólnej analizie procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych w następnych rozdziałach.

Na granicy faz gradient stężenia wykazuje pewne przyspieszenie, w sensie przesunięcia w czasie, względem stężenia C^* . Wielkość tego przyspieszenia może być oszacowana na podstawie przesunięć ekstremów funkcji sinus występujących

we wzorach (3.2.1.2.1), (3.2.1.2.9) [14]. Różnica czasów Δt odpowiadających maksimum stężenia (czas t_1) i minimum gradientu (czas t_2) (przy stężeniu większym od wartości średniej występuje absorpcja, a więc wartość gradientu jest ujemna) jest następująca:

$$\Delta t = t_1 - t_2 = \left(\frac{\frac{\pi}{2} + i\pi}{\omega} \right) - \left(\frac{-\gamma_M + \frac{\pi}{2} + i\pi}{\omega} \right), \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (3.2.1.2.10)$$

Zatem, na podstawie relacji (3.2.1.2.10), (3.2.1.2.6), względne przyspieszenie opisuje zależność:

$$\frac{\Delta t}{T} = \frac{1}{4\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{\omega}{k_r} \right) \quad (3.2.1.2.11)$$

Ponieważ ilorazy $(\omega/k_r) \in \langle 0; +\infty \rangle$ (zakładamy, że zachodzi proces zaniku substancji lub nie zachodzi żaden proces, więc $k_r \geq 0$), to wartości funkcji $[\operatorname{arctg}(\omega/k_r)] \in \langle 0; \pi/2 \rangle$. W związku z tym względne przyspieszenie $(\Delta t/T) \in \langle 0; 1/8 \rangle$. Maksymalnemu przyspieszeniu względnemu $(\Delta t/T = 1/8)$ odpowiada przesunięcie kątowe $(\gamma_M = \pi/4)$. Oznacza to, że ekstrema gradientów dC/dy , przy niezachodzeniu procesów chemicznych ($k_r = 0$), odpowiadają chwilom, w których występują najszybsze zmiany stężenia w czasie dC/dt [14].

Należy zauważyć, że ze wzrostem szybkości procesów wzrasta wartość stałej k_r i przyspieszenie maleje (dla nieskończonej szybkości procesów przyspieszenie jest zerowe). W przybliżeniu można przyjąć, że wartość przyspieszenia jest znacznie mniejsza niż wartość okresu fali.

Średnia, po czasie, wartość gradientu zależy od ω i na granicy faz:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0} \right)_{srd} = -\sqrt{\frac{k_r}{D}} C_m^* \quad (3.2.1.2.12)$$

Fale stężeń o okresach $T < 1 d$, w odległości $y = 0.01 m$ od granicy faz, przy $k_r = 1E-6 s^{-1}$, $D = 1.7E-9 m^2/s$, wykazują duże opóźnienia w stosunku do fal stężeń na granicy faz oraz są dość silnie tłumione $|G| < (\sim 0.2)$ [14]. Wzrost wartości stałej szybkości procesu k_r powoduje silniejsze tłumienie, a więc zmniejszanie wartości $|G|$.

Małe wartości współczynnika dyfuzji molekularnej ($D = 1.7E-9 m^2/s$) powodują, że stężenie w niewielkiej odległości od granicy faz ($y = 0.01 m$) wykazuje już

małe oscylacje. Oznacza to istnienie stanów praktycznie ustalonych dla stężenia w odległościach rzędu 0.01 m (i większych) od granicy faz [14].

Gdy wartość k_r^2 dostatecznie przewyższa ω^2 , wtedy gradient stężenia (3.2.1.2.9) może być obliczony z prostszego wyrażenia, które można uzależnić od stężenia na granicy faz C^* (3.2.1.2.1):

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = -\sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot \left\{ C_m^* + C_a^* \sin \left[\omega \left(t + \frac{\gamma_M}{\omega} \right) \right] \right\} = -\sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot \left[C^* \left(t + \frac{\gamma_M}{\omega} \right) \right] \quad (3.2.1.2.13)$$

Ponieważ dla $k_r^2 \gg \omega^2$ parametr γ_M jest bliski zera, więc:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} \approx -\sqrt{\frac{k_r}{D}} \cdot C^*(t) \quad (3.2.1.2.13a)$$

Przekształcając równanie (3.2.1.2.1), można napisać, że:

$$\frac{C^*(t) - C_m^*}{C_a^*} = \sin(\omega t) \quad (3.2.1.2.14)$$

Wprowadzenie zależności (3.2.1.2.14) do równania dla gradientu (3.2.1.2.9) skutkuje następującą relacją: [14]:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = (-1) \cdot \left\{ C_m^* \left(\sqrt{\frac{k_r}{D}} - \sqrt{\frac{k_r^2 + \omega^2}{D}} \right) + \sqrt{\frac{k_r^2 + \omega^2}{D}} \left[C^* \left(t + \frac{\gamma_M}{\omega} \right) \right] \right\} \quad (3.2.1.2.15)$$

Należy zauważyć, że równanie (3.2.1.2.13) jest szczególnym przypadkiem równania (3.2.1.2.15). Dysponując równaniem dla gradientu stężenia (3.2.1.2.15) można, korzystając z równania (3.2.1.9), obliczyć strumień wnikającej substancji do wnętrza fazy stałej:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = A^* \cdot \left\{ C_m^* \left(\sqrt{Dk_r} - \sqrt{D\sqrt{k_r^2 + \omega^2}} \right) + \sqrt{D\sqrt{k_r^2 + \omega^2}} C^* \left(t + \frac{\gamma_M}{\omega} \right) \right\} \quad (3.2.1.2.16)$$

W warstwie granicznej fazy ciekłej (w pobliżu fazy stałej) rozkład stężenia może być obliczany w podobny sposób, jak to przedstawiono powyżej. Z uwagi na efekty mieszania w tej warstwie, współczynniki dyfuzji molekularnej D powinny

być zastąpione współczynnikami dyfuzji turbulentnej E_z w kierunku prostopadłym do powierzchni fazy stałej.

Przyjmijmy, że wewnątrz rdzenia fazy ciekłej jest doskonale mieszane, a stężenie w rdzeniu zmienia się zgodnie z równaniem:

$$C^{\sim} = C_m^{\sim} + C_a^{\sim} \sin(\omega t), \quad (3.2.1.2.17)$$

w którym:

C_m^{\sim} — średnia wartość stężenia w rdzeniu fazy ciekłej,

C_a^{\sim} — amplituda stężenia w rdzeniu fazy ciekłej,

$\omega = 2\pi/T$,

T — okres fali stężenia [s].

Jeżeli stężenie w warstewce granicznej jest w przybliżeniu równe stężeniu w rdzeniu, to można przyjmować, że stężenie C^* na granicy fazy ciekłej i stałej jest w przybliżeniu równe C^{\sim} i wtedy strumień masy (3.2.1.2.16) można odnieść do stężenia w rdzeniu:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = A^* \cdot \left\{ C_m^{\sim} \left(\sqrt{Dk_r} - \sqrt{D\sqrt{k_r^2 + \omega^2}} \right) + \sqrt{D\sqrt{k_r^2 + \omega^2}} C^{\sim} \left(t + \frac{\gamma_M}{\omega} \right) \right\} \quad (3.2.1.2.18)$$

Wobec tego ogólna szybkość procesu odniesiona do objętości fazy ciekłej V^* może być, na podstawie z równania (3.2.1.2.18), opisana za pomocą zależności:

$$r_{og} = \frac{(-1) \frac{\partial m}{\partial t}}{V^*} = \frac{-1}{h} \cdot \left\{ C_m^{\sim} \left(\sqrt{Dk_r} - \sqrt{D\sqrt{k_r^2 + \omega^2}} \right) + \sqrt{D\sqrt{k_r^2 + \omega^2}} C^{\sim} \left(t + \frac{\gamma_M}{\omega} \right) \right\} \quad (3.2.1.2.19)$$

W powyższym wzorze wprowadzono znak minus ze względu na zmianę kierunku dyfuzji w stosunku do wcześniej przyjętego — uwaga do równania (3.2.1.34).

Równanie (3.2.1.2.19) nie uwzględnia oporów wnikania masy w fazie ciekłej.

Należy zwrócić uwagę, że modele absorpcji z reakcją chemiczną (3.2.1.18), (3.2.1.27) odnoszące się do stanów ustalonych mogą nie być zbyt poprawne (wystarczająco dokładne) w przypadku zbyt szybkich zmian stężenia w głębi fazy ciekłej. Dotyczy to zarówno procesów absorpcyjnych zachodzących między fazą ciekłą a stałą (np. woda — warstwa materiału dennego rzeki), jak również między fazą gazową a ciekłą (np. powietrze atmosferyczne — woda), czy fazą gazową a stałą (np. gazy spalinowe — katalizator).

Przyjmując, że przyspieszenie (w sensie przesunięcia w czasie) (γ_M/ω) jest dostatecznie małe w porównaniu z okresem T oraz wprowadzając maksymalny stopień uproszczenia wzoru (3.2.1.2.19), można napisać, że:

$$r_{\text{og}} = \frac{-1}{h} \cdot \{C_m^{\sim}(a_r - b_r) + b_r C^{\sim}(t)\} = \frac{-1}{h} \cdot \{A_r C_m^{\sim} + b_r C^{\sim}(t)\}, \quad (3.2.1.2.20)$$

(a_r, b_r, A_r — stałe szybkości procesu o wymiarach [m/s]; ($A_r < 0$)).

Równanie (3.2.1.2.20) może być użyte do opisu szybkości absorpcji substancji z reakcją chemiczną w przypadku bardziej ogólnym — dla fali stężenia o bardziej złożonym przebiegu w czasie niż przebieg, który rozważano. Wartość szybkości ogólnej obliczonej z równania (3.2.1.2.20) może zmieniać znak. Oznacza to, że faza stała może absorbować lub desorbować określoną substancję. Modele ogólnej szybkości procesu ((3.2.1.18), (3.2.1.27), (3.2.1.33)) odnoszące się do stanów ustalonych nie dają możliwości takiego opisu procesu wymiany masy między fazami.

Jeżeli amplituda fali stężenia C_a^* (C_a^{\sim}) jest dostatecznie mała w porównaniu ze stężeniem średnim C_m^* (C_m^{\sim}), to desorpcja może w ogóle nie wystąpić. W rozważanym powyżej przypadku fali sinusoidalnej z równania (3.2.1.2.9) wynika, że jeżeli:

$$\frac{C_a^*}{C_m^*} \left(1 + \frac{\omega^2}{k_r^2} \right)^{0.25} \leq 1, \quad (3.2.1.2.21)$$

to wystąpi tylko absorpcja substancji przez fazę stałą (gradient stężenia mniejszy od zera) [14]. Opisana sytuacja może wystąpić tylko wtedy, gdy wewnątrz fazy stałej zachodzi reakcja chemiczna (np. $k_r > 0$; zanik substancji). W takiej bowiem sytuacji stężenie wewnątrz fazy stałej ma szansę być zawsze mniejsze od stężenia w fazie ciekłej — stąd wynika brak zmiany znaku gradientu stężenia. Gdyby w kolejnych chwilach dochodziło do stanu równowagi absorpcyjnej i nie zachodziłaby żadna reakcja chemiczna, to wzrostowi stężenia w fazie ciekłej, ponad stężenie równowagowe, towarzyszyłaby absorpcja, natomiast zmniejszeniu stężenia, poniżej stężenia równowagowego, towarzyszyłaby desorpcja z fazy stałej. Jeżeli nierówność (3.2.1.2.21) jest spełniona, to zachodzi przypadek opisany w siódmej tezie niniejszej pracy (T7).

3.2.2. ODDZIAŁYWANIA ADSORPCYJNO-ABSORPCYJNE

Adsorpcja i absorpcja są procesami, którym towarzyszy dyfuzyjny transport określonej substancji między odrębnymi fazami. Procesy te przebiegają do chwili ustalenia równowagi termodynamicznej między fazami. W niniejszej pracy termin „absorpcja” odnosić się będzie do procesu pochłaniania pewnej substancji z fazy ciekłej, tj. z wody rzeki przez fazę stałą, tj. nieruchomą warstwę wody związaną z materiałem dennym rzeki. Z fizykochemicznego punktu widzenia adsorpcja jest

procesem różnym od absorpcji. Absorpcja polega na przenikaniu substancji z jednej fazy w głąb drugiej na skutek dyfuzji. Przy adsorpcji również występuje dyfuzyjny transport określonej substancji z jednej fazy do powierzchni granicznej drugiej fazy. Pojawia się jednak dodatkowo oddziaływanie sił powierzchniowych drugiej fazy — adsorbującej cząsteczki tej substancji. W związku z tym końcowy etap procesu adsorpcji związany jest z oddziaływaniami na granicy faz. W tej sytuacji proces adsorpcji można rozpatrywać w odniesieniu do różnych układów: ciecz — ciecz, ciecz — gaz, ciecz — ciało stałe, gaz — ciało stałe. W środowisku wodnym może zachodzić równocześnie proces adsorpcji i absorpcji i trudne może być określenie, który z tych procesów dominuje. Dlatego procesy te ogólnie nazywa się procesem sorpcji.

W rzekach proces absorpcji polegałby na przemieszczaniu się (dyfuzja turbulentna i molekularna) pewnej substancji z fazy ciekłej, tj. wody rzeki do fazy stałej (transport na skutek dyfuzji molekularnej), którą stanowiłaby woda unieruchomiona w warstwie materiału dna cieku. Proces adsorpcji natomiast polegałby na przemieszczaniu się (dyfuzja turbulentna i molekularna) pewnej substancji z fazy ciekłej, tj. wody rzeki do fazy stałej (złożony typ transportu związanego z dyfuzją molekularną we wnętrzu fazy stałej), którą stanowiłaby mniej lub bardziej rozdrobniona materia mineralna, ewentualnie materia organiczna. Końcowym etapem procesu adsorpcji byłoby wiązanie przemieszczającej się substancji na powierzchni materii mineralnej lub organicznej w wyniku działania sił powierzchniowych.

Własności wody zawartej w fazie stałej mimo rozpuszczonych lub zawieszonych w niej różnych substancji zasadniczo nie powinny się różnić od własności wody związanej z fazą ciekłą. Przy takim założeniu stała równowagi między stężeniem określonej substancji w wodzie fazy ciekłej i w wodzie fazy stałej w niewielkim stopniu różnić się będzie od jedności. W tej sytuacji na granicy faz woda fazy ciekłej — woda fazy stałej nie wystąpią istotne nieciągłości w wartościach stężeń określonej substancji odniesionych do jednostki objętości wody fazy ciekłej i wody fazy stałej. W takim wypadku do opisu szybkości zachodzenia procesów absorpcyjnych możliwe byłoby posługiwanie się wyrażeniami na szybkość przenoszenia masy przez granicę faz podanymi w rozdziale 3.2.1. Ponieważ *a priori* nie można zakładać, że stała równowagi istotnie niewiele różni się od jedności, celowe jest zatem posługiwanie się innymi zależnościami określającymi szybkość transportu masy przez granicę faz.

Z matematycznego punktu widzenia modele opisujące szybkości zachodzenia procesów adsorpcyjnych lub absorpcyjnych mogą być w przybliżeniu takie same (model warstewkowy Whitmana [24], [30], [49], [50], [62], [73], [75], [76], [98], [100], [101]). Dzieje się tak dlatego, że szybkość samego procesu wiązania się cząstki z powierzchnią aktywną sorbentu jest znacznie większa niż szybkość procesów dyfuzyjnych. Ponieważ o ogólnej szybkości procesu decyduje etap najwolniejszy, ogólną szybkość procesu adsorpcji można przybliżać modelami opisującymi szybkość przenoszenia masy przez granicę faz na drodze dyfuzji. Wówczas

nie jest istotne, jaki proces jest analizowany — adsorpcji czy też absorpcji. W dalszej części rozdziału analizowany będzie proces adsorpcji, ponieważ zdaniem autora ten właśnie proces ma istotniejsze znaczenie dla układu woda — materiał denny rzeki niż proces absorpcji. Należy jednak zaznaczyć, że oba procesy mogą zachodzić jednocześnie. Dla przypomnienia faktu podobieństwa modeli opisujących szybkości adsorpcji i absorpcji, w tym rozdziale i następnych stosować się będzie określenia, w których występują, w odpowiedniej formie, pojęcia: adsorpcja i absorpcja.

Substancje organiczne i niektóre mineralne znajdujące się w wodzie (w fazie ciekłej) mogą ulegać adsorpcji w materiale mineralnym lub organicznym zawartym w warstwie dennej cieku (w warstwie fazy stałej).

Adsorpcja przebiega wieloetapowo. Składa się na nią dyfuzja (również turbulentna) sorbowanego składnika do zewnętrznej powierzchni adsorbentu (fazy stałej zawierającej frakcję materii o własnościach adsorpcyjnych), przemieszczanie cząstek składnika w głąb adsorbentu i unieruchomienie ich na wewnętrznej powierzchni sorbentu w wyniku wytworzenia się oddziaływań uniwersalnych (sił kohezji — spójności) van der Waalsa (adsorpcja fizyczna) lub oddziaływań mających naturę wiązań chemicznych (chemisorpcja — występuje przejście elektronów pomiędzy adsorbentem a adsorbentem) [50], [67], [75].

Wielkość zewnętrznego strumienia substancji do powierzchni sorbentu opisuje się zwykle za pomocą modeli warstewkowych (rozdział 3.2.1). Mechanizm ruchu sorbowanych cząstek wewnątrz adsorbentu zależy od wewnętrznej struktury sorbentu. Cząstki mogą przemieszczać się na skutek dyfuzji molekularnej tylko wtedy, gdy promień porów sorbentu jest większy niż długość drogi swobodnej cząstek. Jeżeli promienie są mniejsze, dyfuzja molekularna ulega zaburzeniu i pojawia się inny typ dyfuzji — dyfuzja kapilarna (knudsenowska). Współczynniki dyfuzji Knudsenowa są w przybliżeniu o rząd mniejsze od współczynników dyfuzji molekularnej [89]. Możliwy jest również ruch cząstek po powierzchni porów w fazie substancji zaadsorbowanej (dyfuzja powierzchniowa Volmera). Współczynniki dyfuzji są w tym przypadku mniejsze o około cztery rzędy od współczynników dyfuzji molekularnej [89]. Należy jednak zauważyć, że stężenia i gradienty stężeń w fazie zaadsorbowanej mogą być znacznie większe niż w przestrzeni porów, dlatego też udział dyfuzji powierzchniowej w ogólnym transporcie dyfuzyjnym może być istotny. W adsorpcji z fazy gazowej może również wystąpić ruch cząstek skondensowanego adsorbentu pod wpływem sił kapilarnych.

Czas ustalania równowagi adsorpcyjnej wewnątrz kapilar jest niezmiernie krótki i wynosi 10^{-9} – 10^{-8} sekundy [75] przy adsorpcji z fazy gazowej (przy adsorpcji z fazy ciekłej będzie również krótki). Można więc przyjmować, że proces wiązania się cząstek adsorbentu z powierzchnią sorbentu przebiega w warunkach równowagowych.

Założmy, że wewnątrz sorbentu transport cząstek zachodzi na skutek dyfuzji w przestrzeni porów (współczynnik dyfuzji D_p) oraz w warstwie powierzchniowej

(współczynnik dyfuzji D_s). Bilans masy sorbowanej substancji dla transportu dyfuzyjnego w stanach nieustalonych byłby następujący [75]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} + D_p \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (3.2.2.1)$$

Powyższe równanie można uznać za wystarczająco dokładne, jeżeli przyjmie się, że udział objętościowy nośnika cząstek w przestrzeni porów jest taki sam, jak objętościowy udział fazy substancji zaadsorbowanej — warstwy powierzchniowej — lub jeżeli stężenie C i wielkość adsorpcji a odniesione są do tej samej jednostki objętości (np. sorbentu, porów).

Równowaga adsorpcyjna może być opisywana za pomocą różnych izoterm adsorpcji [2], [24], [34], [50], [55], [63], [67], [73], [75], [76]. W dalszych rozważaniach wykorzystano równanie izotermi liniowej ze względu na jej prosty zapis matematyczny. W pewnym zakresie stężeń adsorbowanej substancji, oszacowanym na podstawie wyników badań, posługiwanie się izotermą liniową może być wystarczająco dokładne. W szerokim zakresie stężeń może być konieczne posługiwanie się bardziej złożonymi równaniami izoterm, np. Langmuira, BET itp. [2], [24], [34], [50], [55], [63], [67], [73], [75], [76]. Należy zauważyć, że wszystkie izotermie przy dostatecznie niskich stężeniach (oszacowanie empiryczne) mają w przybliżeniu przebieg liniowy. W krzywoliniowych częściach izoterm można stosować aproksymację za pomocą izotermi liniowej w postaci $a = a_i + \Gamma_i \cdot C$ (a_i , Γ_i — parametry izotermi).

W warunkach adsorpcji równowagowej, w przypadku liniowej izotermi (izotermi Henry'ego):

$$a = \Gamma \cdot C, \quad (3.2.2.2)$$

w której:

Γ — współczynnik adsorpcji (Henry'ego),
równanie (3.2.2.1) przyjmie postać:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_p + \Gamma D_s}{1 + \Gamma} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (3.2.2.3)$$

lub prościej:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (3.2.2.3a)$$

Współczynnik D_e nazywany jest równoważnym współczynnikiem dyfuzji [75]. Jeżeli $(\Gamma \cdot D_s / D_p) \gg 1$, to decydującą rolę w transporcie cząstek wewnątrz sorbentu odgrywa dyfuzja powierzchniowa.

Dla stanów nieustalonych możliwe jest, dla procesu adsorpcji, przedstawienie podobnych rozważań, jak to przedstawiono w rozdziale 3.2.1. Różnica polegałaby na tym, że w procesie adsorpcji ogólna ilość substancji zawarta w fazie płynnej i stałej nie zmienia się (cząsteczki substancji przemieszczają się jedynie między fazami), a w związku z tym stała k_r występująca w równaniu (3.2.1.34) przyjąłaby wartość zero. W takim wypadku rozważania dotyczyłyby tylko transportu dyfuzyjnego. Dla procesów adsorpcyjnych i absorpcyjnych do opisu kinetyki procesów stosuje się inne modele niż te, o których mowa w rozdziale 3.2.1. Równaniem wyjściowym dla tych modeli jest prawo Ficka (3.2.1.9) oraz teoria warstewkowa Whitmana [49], [98], [101] wnikania masy.

Ponieważ ogólna ilość sorbowanej substancji nie zmienia się, więc po pewnym czasie (niekiedy dość krótkim, rzędu kilku sekund, nawet przy adsorpcji z cieczy — wniosek wynikający z doświadczeń autora) ustali się stan równowagi między fazą płynną a fazą stałą adsorbentu. Przyjmuje się, że stężenia na granicy faz po stronie płynu i po stronie ciała stałego są w stanie równowagi, a związek między nimi opisany jest za pomocą izotermy adsorpcji. Zmiana stężenia w jednej z faz powoduje wystąpienie tzw. siły napędowej procesu, której miarą jest różnica stężeń: wewnątrz danej fazy i na granicy faz po stronie danej fazy. Ponieważ wyznaczenie stężenia na granicy faz byłoby bardzo trudne (wspomniano już o tym w rozdziale 3.2.1), siłę napędową procesu wyraża się jako różnicę stężenia C w głębi jednej fazy i stężenia równowagowego C^* w fazie drugiej. Wobec tego szybkość zmian stężenia w fazie (np. ciekłej) na skutek zachodzenia procesu adsorpcji określa równanie:

$$\frac{dC}{dt} = K \cdot (C - C^*), \quad (3.2.2.4)$$

w którym:

K — współczynnik przenikania masy [s^{-1}].

Całkowity opór przenikania masy jest sumą oporów wnikania dla poszczególnych faz (np. ciekłej i stałej). Miarą oporów jest odwrotność współczynnika przenikania lub wnikania. W izotermie Henry'ego (3.2.2.2) współczynnik przenikania byłby związany ze współczynnikami wnikania w następujący sposób:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_{w1}} + \frac{1}{\Gamma \cdot k_{w2}}, \quad (3.2.2.5)$$

k_{w1} — współczynnik wnikania po stronie fazy ciekłej [s^{-1}],

k_{w2} — współczynnik wnikania po stronie fazy stałej [s^{-1}].

Wyprowadzenie wzorów (3.2.2.4), (3.2.2.5) można znaleźć w wielu podręcznikach z zakresu inżynierii chemicznej, np. [98], [101]. Równanie (3.2.2.4) jest powszechnie stosowane do opisu kinetyki sorpcji [50], [75]. Stężenie równowagowe C^* (patrz: (3.2.2.4)) określane jest na podstawie aktualnej wielkości adsorpcji a z równania izotermy adsorpcji — w przypadku izotermy Henry'ego:

$$C^* = \frac{a}{\Gamma} \quad (3.2.2.6)$$

Przy różnych postaciach izoterm adsorpcji zależność (3.2.2.5) zapisywana jest w ten sposób, że pomija się w niej dodatkowe współczynniki wynikające z równania izotermy adsorpcji, a zamiast współczynnika k_{w2} wprowadza się pewien ogólny współczynnik $k_{w2,og}$ [50], [75]:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_{w1}} + \frac{1}{k_{w2,og}} \quad (3.2.2.7)$$

Znane są również zależności dla współczynnika przenikania K (adsorpcja z fazy gazowej), w których uwzględnia się współczynnik dyspersji wzdłużnej E_x oraz prędkość płynu V [50], [75]:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_{w1}} + \frac{1}{k_{w2,og}} + \frac{E_x}{V^2} \quad (3.2.2.8)$$

Transmitancja dla równania (3.2.2.3) jest podobna do transmitancji (3.2.1.2.2) otrzymanej dla równania (3.2.1.34), z tym że stała k_r byłaby równa zero. Dalsza analiza takiej transmitancji byłaby taka sama jak transmitancji (3.2.1.2.2). Zatem względne przyspieszenie (w sensie przesunięcia w czasie) gradientu względem stężenia na granicy faz (3.2.1.2.11) $(\Delta t/T) = 1/8$ (jest największe z możliwych przy założeniu, że brana jest pod uwagę izoterma Henry'ego). W innych izotermach ich fragmenty, w zależności od zakresu stężeń sorbowanej substancji, można aproksymować izotermą Henry'ego o ogólnej postaci:

$$a = a_i + \Gamma_i \cdot C \quad (3.2.2.9)$$

(a_i, Γ_i — stałe izotermy).

Przyjmując, że $k_r = 0$, ogólną szybkość procesu adsorpcji na podstawie równania (3.2.1.2.19) dla cyklicznych zmian stężenia opisuje zależność:

$$r_{og} = \frac{(-1) \frac{\partial m}{\partial t}}{V^*} = \frac{-1}{h} \cdot \left\{ \sqrt{D_e \omega} \left[C^* \left(t + \frac{\gamma_M}{\omega} \right) - C_m^* \right] \right\} \quad (3.2.2.10)$$

Zaniedbując przyspieszenie (w sensie przyspieszenia w czasie) (γ_M/ω), równanie (3.2.2.10) można przekształcić do postaci podobnej do zależności (3.2.1.2.20), a więc:

$$r_{\text{og}} = \frac{-1}{h} \cdot \{b_r [C^{\sim}(t) - C_m^{\sim}]\} \quad (3.2.2.11)$$

lub dla stężenia c :

$$r_{\text{og}} = \frac{-1}{h} \cdot \{b_r [c(t) - c_m]\} \quad (3.2.2.12)$$

(b_r — stała szybkości procesu [m/s]).

Ogólna szybkość procesu podczas okresowych zmian stężenia zależy tylko od stężenia w fazie ciekłej. Nie jest konieczne prowadzenie obliczeń ze względu na wielkość adsorpcji a .

Zapiszmy dla pewnej objętości cieku ΔV^* (wraz z warstwą adsorpcyjną) układ równań opisujący kinetykę adsorpcji (lub absorpcji):

$$\frac{dc}{dt} \Delta V^* \frac{h}{h + L_0} = -KA^*(c - c^*) \quad (3.2.2.13)$$

$$\frac{da}{dt} \Delta V^* \frac{L_0}{h + L_0} = +KA^*(c - c^*) \quad (3.2.2.14)$$

$$a = \Gamma c^*, \quad (3.2.2.15)$$

w których:

K — stała szybkości przenoszenia masy — w tym wypadku o wymiarze [m/s].

Wyrażenia $[\Delta V^* h/(h + L_0)]$, $[\Delta V^* L_0/(h + L_0)]$ określają odpowiednio: objętość fazy ciekłej, objętość fazy stałej. Ponieważ iloraz $(\Delta V^*/A^*) = (h + L_0)$, więc układ równań można zapisać w prostszej postaci:

$$\frac{dc}{dt} h = -K(c - c^*) \quad (3.2.2.16)$$

$$\frac{da}{dt} L_0 = +K(c - c^*) \quad (3.2.2.17)$$

$$a = \Gamma c^* \quad (3.2.2.18)$$

Porównując równania (3.2.2.16) i (3.2.2.17), otrzymujemy w kolejnych przekształceniach następujące relacje:

$$-\frac{dc}{dt}h = \frac{da}{dt}L_0, \quad (3.2.2.19)$$

a więc:

$$-h \int_{c_m}^c dc = L_0 \int_{a_m}^a da \quad (3.2.2.20)$$

ostatecznie:

$$a = a_m - \frac{h}{L_0}(c - c_m) \quad (3.2.2.21)$$

Równanie (3.2.2.21) jest równaniem stanu dla układu faza ciekła — faza stała (adsorpcyjna). W warunkach dynamicznych wartości średniego stężenia c_m odpowiada średnia wartość adsorpcji a_m . Liczby te mogą, lecz nie muszą, być współrzednymi punktu na izoterme. Jeżeli są współrzednymi punktu na izoterme Henry'ego, to wtedy:

$$a_m = \Gamma c_m \quad (3.2.2.22)$$

Z równań (3.2.2.16) i (3.2.2.18) wynika, że:

$$\frac{dc}{dt}h = -K \left(c - \frac{a}{\Gamma} \right) \quad (3.2.2.23)$$

Podstawiając za stopień adsorpcji a wyrażenie (3.2.2.21), otrzymujemy relację:

$$\frac{dc}{dt}h = -K \left(c - \frac{a_m}{\Gamma} + \frac{h}{\Gamma L_0}c - \frac{h}{\Gamma L_0}c_m \right) \quad (3.2.2.24)$$

Jeżeli dodatkowo spełniony jest związek (3.2.2.22), to relacja (3.2.2.24) upraszcza się do postaci:

$$\frac{dc}{dt}h = -K \left(1 + \frac{h}{\Gamma L_0} \right) (c - c_m) \quad (3.2.2.25)$$

W tej sytuacji z równania (3.2.2.25) wynika zależność dla ogólnej szybkości procesu r_{og} (w tym wypadku szybkości adsorpcji):

$$\frac{dc}{dt} = r_{\text{og}} = \frac{-1}{h} \left[K \left(1 + \frac{h}{\Gamma L_0} \right) \right] (c - c_m) \quad (3.2.2.26)$$

Z matematycznego punktu widzenia równania (3.2.2.12) i (3.2.2.26) są tego samego typu. W związku z tym model warstewkowy szybkości adsorpcji może być wykorzystany do opisu procesów przebiegających w stanach nieustalonych przy zaniedbaniu przyspieszenia (w sensie przesunięcia w czasie) gradientu stężenia w fazie stałej w stosunku do stężenia w fazie ciekłej. Dla stężenia c mniejszego od wartości średniej c_m zachodzić będzie proces adsorpcji, a dla większych — desorpcji.

Równanie (3.2.2.26) opisuje również szybkość procesów absorpcyjnych.

Ogólne równania szybkości adsorpcji umożliwiają uwzględnienie tego procesu w bilansie masy dla elementarnej objętości ciekłu. Przyjmijmy, że w fazie ciekłej przebiega reakcja chemiczna lub biochemiczna z prędkością r . Substancja rozpuszczona w wodzie transportowana jest na drodze adwekcji i dyfuzji. Do objętości elementarnej dopływają zanieczyszczenia obszarowe o stężeniu c_d . Dla takiego przypadku równanie bilansu masy byłoby następujące [11], [16]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} \frac{L_0}{h} + \frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(AE_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + r + \frac{q_L}{A} (c_d - c) \quad (3.2.2.27)$$

Należy zwrócić uwagę, że składnik odpowiedzialny za szybkość akumulacji masy w fazie stałej zależy od rozmiarów fazy ciekłej (h) i stałej (L_0). W przypadku procesu adsorpcji przebiegającego poprzez stany równowagowe pochodna $\partial a / \partial t$ jest obliczana z pochodnej izotermy adsorpcji. Dla izotermy Henry'ego: $\partial a / \partial t = \Gamma \cdot \partial c / \partial t$ i wtedy równanie (3.2.2.27) przyjmie postać:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{V}{1 + \Gamma \frac{L_0}{h}} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{1 + \Gamma \frac{L_0}{h}} \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(AE_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{1}{1 + \Gamma \frac{L_0}{h}} \left[r + \frac{q_L}{A} (c_d - c) \right] \quad (3.2.2.28)$$

Równania (3.2.2.27), (3.2.2.28) dotyczą prostokątnego przekroju koryta rzeki.

Z równania (3.2.2.28) wynika, że proces adsorpcji pozornie spowalnia wszystkie inne procesy mające wpływ na ilość substancji w fazie ciekłej, a więc: adwekcję, dyspersję, szybkości reakcji chemicznych lub biochemicznych, absorpcję, szybkość rozcieńczania itp. Adsorpcja i absorpcja są jedynymi procesami, które mogą spowodować, że substancja transportowana przez rzekę pojawi się w określonym przekroju później, niż wynikałoby to z transportu adwekcyjnego. Są więc niejako procesami o własnościach odwrotnych, w odniesieniu do czasu pojawienia się substancji w określonym przekroju, w stosunku do dyspersji masy. Gdyby za-

chodził tylko proces adsorpcji równowagowej, a transport substancji odbywałby się tylko na skutek adwekcji, to zmiany stężenia w czasie w określonym przekroju x byłyby takie same, jak w przekroju początkowym $x = 0$, tylko opóźnione o czas:

$$\Delta t = \frac{x}{V} \left(1 + \Gamma \frac{L_0}{h} \right) \quad (3.2.2.29)$$

Czynnik w równaniu (3.2.2.29) $\left(1 + \Gamma \frac{L_0}{h} \right)$ pełni rolę współczynnika opóźnienia i jest odpowiednikiem współczynnika retardacji stosowanego przy opisie transportu zanieczyszczeń podlegających sorpcji w ośrodkach porowatych, np. gruncie [2], [73], [76].

W adsorpcji nierównowagowej składnik $[(\partial a / \partial t)(L_0 / h)]$ może być zastąpiony, na podstawie równania (3.2.2.19), wyrażeniem opisującym minus pochodną stężenia względem czasu, toteż modele transportu masy mogą być następujące:

1. Wykorzystując równania kinetyki adsorpcji: (3.2.2.16), (3.2.2.17) oraz równanie izotermy (3.2.2.18):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(A E_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + r + \frac{q_L}{A} (c_d - c) - \frac{K}{h} (c - c^*) \quad (3.2.2.30)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{K}{L_0} (c - c^*) \quad (3.2.2.31)$$

$$a = \Gamma c^*, \quad (3.2.2.32)$$

gdzie wielkość adsorpcji a jest funkcją zależną od czasu t i współrzędnej drogi x ($a \equiv a(t, x)$)

W przypadku innej izotermy:

$$a = f(c^*) \quad (3.2.2.33)$$

2. Wykorzystując równanie kinetyki adsorpcji (3.2.2.12) dla okresowych zmian stężenia (w przypadku izotermy Henry'ego (3.2.2.2) lub (3.2.2.9)):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(A E_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + r + \frac{q_L}{A} (c_d - c) - \frac{1}{h} \cdot b_r (c - c_m) \quad (3.2.2.34)$$

Gdyby zachodziły inne istotne procesy, średnie stężenie c_m można by uzależnić od współrzędnej x [14].

3. Wykorzystując równanie kinetyki adsorpcji (3.2.2.26) dla okresowych zmian stężenia (w przypadku izoterm Henry'ego opisanej zależnością (3.2.2.2)):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(AE_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + r + \frac{q_L}{A} (c_d - c) - \frac{1}{h} K \left[\left(1 + \frac{h}{\Gamma L_0} \right) (c - c_m) \right] \quad (3.2.2.35)$$

Średnie stężenie c_m może zależeć od x [14].

W przypadku izoterm Henry'ego opisanej zależnością (3.2.2.9):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(AE_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + r + \frac{q_L}{A} (c_d - c) - \frac{1}{h} K \left[\left(1 + \frac{h}{\Gamma_i L_0} \right) (c - c_m) + \frac{a_i}{\Gamma_i} \right] \quad (3.2.2.36)$$

Przy dostatecznie niskich stężeniach adsorbowanych substancji (zakres stężeń musi być oszacowany empirycznie) posługiwanie się izotermą Henry'ego jest wystarczająco dokładne. Taka sytuacja może zaistnieć między innymi w czasie badań wód powierzchniowych i podziemnych z zastosowaniem znaczników organicznych i mineralnych. Przy wysokich stężeniach powierzchnia adsorbentu często ulega wysyceniu i konieczne staje się użycie równań innych izoterm posiadających asymptotę. Przykładem takiej izotermi jest izoterma Langmuira [2], [24], [34], [63], [67]:

$$\Theta_a = \frac{a}{a_{\max}} = \frac{c}{\frac{k_d}{k_a} + c} \quad (3.2.2.37)$$

Postać powyższego równania wynika z kinetycznej teorii łączenia się cząstek adsorbentu z powierzchnią adsorbentu [2], [24], [68].

3.2.3. RÓWNANIE TRANSPORTU MASY Z UOGÓLNIONYM SKŁADNIKIEM SZYBKOŚCI PROCESÓW

3.2.3.1. Ustabilizowane zmiany stężenia w czasie

Przyjmijmy, że ogół procesów zachodzących w fazie ciekłej można opisać za pomocą modelu zerowego rzędu (szybkość $r_{0,c}$) lub jednocząsteczkowego pierwszego rzędu (stała szybkości k_c), lub ich kombinacji, natomiast w fazie stałej za pomocą modelu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu (stała szybkości k_z , (3.2.1.27)). Zakłada się ponadto, że występuje dopływ zanieczyszczeń obszarowych do ciekłu (stała szybkości rozcieńczania R_L , równania (3.2.4), (3.2.5)). Wtedy, dla stanów ustalonych (w odniesieniu do przepływów i stężeń), równanie adwekcyjno-dyfuzyjnego transportu masy przyjmie postać:

$$V \frac{\partial c}{\partial x} = E_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_{z,og} c + r_{0,og}, \quad (3.2.3.1.1)$$

w którym:

$$k_{z,og} = k_c + \frac{k_z}{h_{srd}} + R_L \quad (3.2.3.1.2)$$

$$r_{0,og} = r_{0,c} + R_L c_d \quad (3.2.3.1.3)$$

(h_{srd} — średnia głębokość ciekłu).

Całka szczególna równania (3.2.3.1.1) przy warunkach brzegowych:

$$c(x=0) = c_0 \quad (3.2.3.1.4)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x \rightarrow +\infty} = 0 \quad (3.2.3.1.5)$$

Uwzględnienie w obliczeniach warunku (3.2.3.1.5) oznacza, że dla ($r_{0,og} > 0$) przy $x \rightarrow +\infty$ stężenie c przyjmuje stałą nieujemną wartość — jest to warunek równowagi między szybkością procesu $r_{0,og}$ powodującego wzrost ilości substancji a procesem powodującym jej zanik ze stałą $k_{z,og}$.

jest następująca:

$$c = \left(c_0 - \frac{r_{0,og}}{k_{z,og}} \right) \exp \left(\frac{V - \sqrt{V^2 + 4k_{z,og} E_x}}{2E_x} x \right) + \frac{r_{0,og}}{k_{z,og}} \quad (3.2.3.1.6)$$

Równanie typu (3.2.3.1.6) wraz z relacjami: (3.2.3.1.2), (3.2.3.1.3) umożliwia wyrażenie zmiany średniego stężenia $c_{m,0}$ ($c_0 \leftarrow c_{m,0}$) dla okresowych zmian stężenia. Jeżeli przybliżona wartość dyspersji wzdłużnej E_x jest nieznana, to nie popelniając większego błędu [15], można przyjąć, że:

$$c_m = \left(c_{m,0} - \frac{r_{0,og}}{k_{z,og}} \right) \exp \left(-k_{z,og} \frac{x}{V_{srd}} \right) + \frac{r_{0,og}}{k_{z,og}} \quad (3.2.3.1.7)$$

(V_{srd} — średnia prędkość przepływu).

Biorąc pod uwagę ogół procesów zachodzących w ciekłu (stałe i szybkości zgodnie z równaniami: (3.2.3.1.2), (3.2.3.1.3), $R_L \leftarrow (q_L/A)$ ze względu na stany nieustalone dla przepływów i stężeń), ogólną szybkość procesów odniesioną do fazy ciekłej można zapisać w następującej formie (z pominięciem przesunięcia w czasie typu γ_M/ω dla stężenia c ; przykładowo równanie (3.2.1.2.20)):

$$r_{og} = -k_c \cdot c - \frac{1}{h} \cdot \left\{ A_r \left[\left(c_{m,0} - \frac{r_{0,og}}{k_{z,og}} \right) \exp \left(-k_{z,og} \frac{x}{V_{srd}} \right) + \frac{r_{0,og}}{k_{z,og}} \right] + b_r c \right\} + r_{0,c} + \frac{q_L}{A} (c_d - c), \quad (3.2.3.1.8)$$

w której:

$$k_{z,og} = k_c + \frac{k_z}{h_{srd}} + R_{L,srd} \quad (3.2.3.1.9)$$

$$r_{0,og} = r_{0,c} + R_{L,srd} c_{d,srd} \quad (3.2.3.1.10)$$

$$R_{L,srd} = \frac{r_{3.2.5}}{L_{odc}} \frac{V_{srd}}{Q_{0,srd}} \ln \frac{Q_{0,srd} + Q_{d,srd}}{Q_{0,srd}} \quad (3.2.3.1.11)$$

Indeks *srd* oznacza wartość średnią.

Uwzględnienie szybkości r_{og} ogółu procesów opisanych równaniem (3.2.3.1.8) oraz procesu adsorpcji równowagowej (dla przypadku izotermy Henry'ego) w równaniu transportu masy prowadzi do zależności typu (3.2.2.28):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{V}{1 + \Gamma \frac{L_0}{h}} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{1 + \Gamma \frac{L_0}{h}} \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(A E_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{1}{1 + \Gamma \frac{L_0}{h}} r_{og} \quad (3.2.3.1.12)$$

Jeżeli dopuszczalne jest przyjęcie założenia, że dla danego odcinka ciekłu $c_m \approx c_{m,srd}$ ($c_{m,srd}$ — średnia wartość średniego stężenia dla odcinka ciekłu), to wtedy, pomijając przesunięcie w czasie dla stężenia c (przesunięcie typu γ_M/ω ; przykładowo równanie (3.2.1.2.20):

$$r_{og} = -k_c \cdot c - \frac{1}{h} \cdot \left\{ A_r [c_{m,srd}] + b_r c \right\} + r_{0,c} + \frac{q_L}{A} (c_d - c) \quad (3.2.3.1.13)$$

W przypadku ustabilizowanych zmian stężenia, uwzględnienie w obliczeniach stężenia c w chwili późniejszej (przesunięcie typu γ_M/ω) jest możliwe na podstawie zmiany stężenia z poprzedniego okresu T .

Proces dyfuzyjnego transportu masy z fazy ciekłej do stałej bez reakcji chemicznej lub innej reakcji (w warunkach cieków naturalnych w fazie stałej występuje dyfuzja we frakcji o prawie 100-procentowym uwodnieniu — oznacza to, że współczynnik dyfuzji będzie zbliżony do współczynnika dyfuzji w fazie ciekłej) można traktować jak szczególny przypadek absorpcji, dla której współczynnik

Henry'ego $\Gamma \approx 1 \text{ m}^3$ fazy ciekłej/ m^3 fazy stałej. Współczynnik ten może być mniejszy od 1.0, gdy frakcja fazy stałej, uznana za absorbującą daną substancję, nie stanowi objętościowo 100% całej fazy stałej, a stężenie w tej fazie odnosi się do objętości całej fazy stałej. W takim wypadku:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{frakcji absorbującej}} \cdot \varepsilon_{\text{frakcji absorbującej}} \quad (3.2.3.1.14)$$

gdzie:

- Γ — współczynnik Henry'ego [m^3 fazy ciekłej/ m^3 fazy stałej],
 $\Gamma_{\text{frakcji absorbującej}}$ — współczynnik Henry'ego dla frakcji absorbującej fazy stałej [m^3 fazy ciekłej/ m^3 frakcji absorbującej fazy stałej],
 $\varepsilon_{\text{frakcji absorbującej}}$ — udział objętościowy frakcji absorbującej fazy stałej [m^3 frakcji absorbującej fazy stałej/ m^3 fazy stałej].

Jeżeli założymy, że absorpcja bez reakcji chemicznej lub innej reakcji oraz adsorpcja przebiegają równowagowo, to w równaniu (3.2.3.1.12) współczynnik Γ byłby reprezentatywnym współczynnikiem Henry'ego dla obu procesów, natomiast ogólna szybkość procesów uprościłaby się do zależności (modyfikacja (3.2.3.1.8) lub (3.2.3.1.13)):

$$r_{\text{og}} = -k_c \cdot c + r_{0,c} + \frac{q_L}{A} (c_d - c) \quad (3.2.3.1.15)$$

3.2.3.2. Nieustabilizowane zmiany stężenia w czasie

Gdy zmiany stężenia pewnej substancji nie zmieniają się w czasie okresowo, stosowanie równań opisujących szybkość ogólną (3.2.3.1.8), (3.2.3.1.13) (chodzi o składnik opisujący szybkość wnikania z fazy ciekłej do stałej) wymaga wprowadzenia do nich pewnych modyfikacji [12], [15]. Nieokresowe zmiany stężenia nastąpią w trakcie incydentalnego zrzutu zanieczyszczenia do cieku lub badań znacznikowych polegających na impulsowym wprowadzaniu do rzeki określonej substancji. W przypadku ustabilizowanych zmian stężenia określenie stężenia c w chwili późniejszej (przesunięcie typu γ_M/ω) jest możliwe na podstawie zmiany stężenia z poprzedniego okresu T . Przy wystąpieniu pojedynczego impulsu stężenia określenie wartości stężenia późniejszego jest niemożliwe.

Wyobrażenie o przebiegu procesu nieokresowego daje analiza procesu wnikania do fazy stałej podczas zmiany stężenia określonej substancji przebiegającej zgodnie z funkcją w postaci prostokątnych impulsów. Problem ten został szczegółowo przeanalizowany w pracach [12], [15].

Wykazano, że gradient stężenia przy granicy faz, również w przypadku zachodzenia reakcji chemicznej, może być przybliżony zależnością:

$$\frac{dC}{dy} = a_1' [C^*(t + \Delta t_1) - C_m^*] + a_3' [C^*(t - \Delta t_2) - C_m^*] + a_4', \quad (3.2.3.2.1)$$

w której:

a_1', a_3', a_4' — stałe,

$\Delta t_1, \Delta t_2$ — przesunięcia w czasie.

Ponieważ przy pojedynczym impulsie wartości stężeń późniejszych nie są znane, ich wartości można szacować, wykorzystując pochodną stężenia względem czasu, i wtedy:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dy} &= a_1' \left[C^*(t) + \frac{dC^*}{dt} \Big|_t \Delta t_1 - C_m^* \right] + a_3' \left[C^*(t - \Delta t_2) - C_m^* \right] + a_4' = \\ &= a_1' C^*(t) + a_1' \frac{dC^*}{dt} \Big|_t \Delta t_1 + a_3' C^*(t - \Delta t_2) + a_4' = \\ &= a_1' C^*(t) + a_2' \frac{dC^*}{dt} \Big|_t + a_3' C^*(t - \Delta t_2) + a_4' \end{aligned} \quad (3.2.3.2.2)$$

(a_1, a_2, a_3, a_4 — stałe).

Równanie (3.2.3.2.2) jest podobne do równania (3.2.1.2.9a) otrzymanego na drodze teoretycznej dla okresowych zmian stężeń.

3.2.3.3. Przenikanie masy przez granicę faz dla stężenia zmiennego w czasie

Dotychczasowe rozważania dotyczyły wymiany masy między fazami, w której nie występuje nieciągłość wartości stężeń na granicy faz. W przypadku absorpcji i adsorpcji stężenia związane z odrębnymi fazami będą na ogół mieć różne wartości w pobliżu granicy faz. Przyjmuje się, że równowaga między tymi stężeniami w sąsiedztwie granicy faz ustala się prawie natychmiastowo. Ogólnie zależności między tymi stężeniami są opisane funkcjami nieliniowymi. Dla stężeń o wartościach dostatecznie niskich możliwe jest posługiwanie się funkcją liniową (równanie Henry'ego dla równowagi absorpcyjnej lub dla izoterm adsorpcji).

Analizę transportu masy przez granicę faz w przypadku absorpcji lub adsorpcji można prowadzić w taki sam sposób, jak to przedstawiono w rozdziale 3.2.1. Wtedy jednak w celu określenia rozkładu stężeń w fazie ciekłej oraz w fazie adsorpcyjnej lub absorpcyjnej konieczne byłoby rozwiązanie równania transportu masy w stanach nieustalonych (równanie typu (3.2.1.34)) niezależnie dla każdej z faz. Taki sposób analizy transportu masy przez granicę faz prowadziłby do znacznych komplikacji obliczeniowych. Z tego względu korzysta się z modelu warstewkowego Whitmana [2], [24], [46], [49], [55], [63], [68], [73], [76], [89], [100] do opisu szybkości przenikania masy przez granicę faz.

Weźmy pod uwagę model absorpcji bez reakcji chemicznej, identyczny z modelem adsorpcji, oparty na modelu Whitmana, zapisany w następującej postaci [11], [16]:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{K}{h}(c - c^*) \quad (3.2.3.3.1)$$

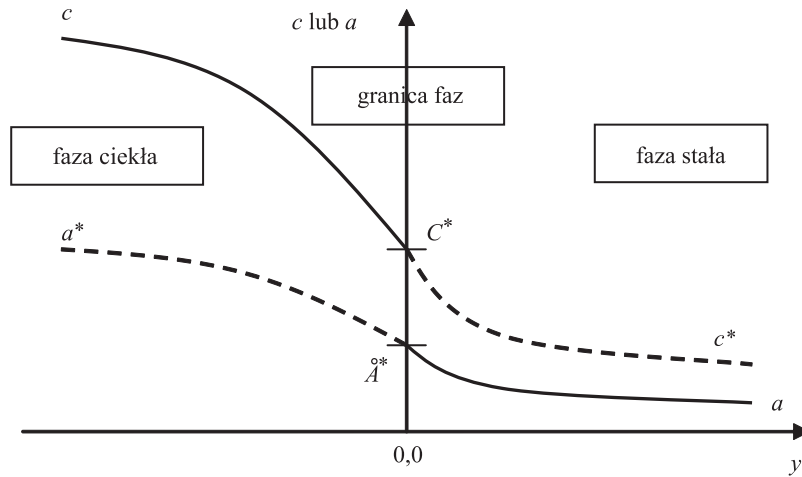
$$\frac{da}{dt} = \frac{K}{L_0}(c - c^*) \quad (3.2.3.3.2)$$

$$a = \Gamma c^* \quad (3.2.3.3.3)$$

Stosując prawo Ficka (3.2.1.9) oraz równania (3.2.3.3.1), (3.2.3.3.2), (3.2.3.3.3), można wykazać [11], [16], że gradient stężenia w bliskim otoczeniu granicy faz (rys. 3.2.3.3.1) może być wyrażony w następującej postaci:

$$\frac{dc}{dy} = -\frac{K}{D}c - \frac{K}{\Gamma L_0} \int_0^t \frac{dc}{dy} d\tau + \frac{K}{D\Gamma} a(t=0, x) \quad (3.2.3.3.4)$$

W równaniach: (3.2.3.3.1), (3.2.3.3.2), (3.2.3.3.3) i dalszych, małą literą z indeksem c^* oznaczono stężenie równowagowe, dużą literą z indeksem C^* oznaczono stężenie na granicy faz po stronie fazy ciekłej, małą literą c stężenie w rdzeniu fazy ciekłej (rys. 3.2.3.3.1). Równania (3.2.3.3.1), (3.2.3.3.2) dotyczą szybkości przenikania masy przez granicę faz. Jeżeli stężenie oznaczone małą literą c utożsamilibyśmy z oznaczeniem dużą literą C^* , to współczynnik K byłby współczynnikiem wnikania po stronie fazy stałej.



Rys. 3.2.3.3.1. Rozkład stężenia substancji wewnątrz fazy ciekłej i stałej.
Liniami przerywanymi zaznaczono rozkłady stężeń równowagowych

Pierwszy składnik równania (3.2.3.3.4) związany jest z absorpcją lub adsorpcją substancji, natomiast drugi z procesem desorpcji. Dokładność modelu (3.2.3.3.4) można zwiększyć, wprowadzając do niego, podobnie jak to zrobiono w modelu (3.2.3.2.1), pochodną stężenia względem czasu [11], [16], i wtedy w ogólnym zapisie:

$$\frac{dC}{dy} = a_1 C^*(t) + a_2 \left. \frac{dC^*}{dt} \right|_t + a_3 \int_0^t \frac{dC}{dy} d\tau + a_4 \quad (3.2.3.3.5)$$

W powyższym równaniu stała a_4 odnosi się do początkowej wielkości absorpcji lub adsorpcji — w szczególności dla znacznika organicznego wprowadzonego impulsowo wartość ta wynosi zero. Składnik zawierający całkę gradientu stężenia jest odpowiedzialny za desorpcję substancji z fazy stałej. Całka gradientu stężenia jest proporcjonalna do aktualnej wielkości absorpcji lub adsorpcji. Jeżeli substancja znajdująca się w fazie stałej ulegnie całkowitej desorpcji, to wartość całki będzie równa zero.

Model (3.2.3.3.5) po uogólnieniu może być również wykorzystany do opisu procesu absorpcji lub adsorpcji z równoczesną reakcją chemiczną w fazie ciekłej i stałej.

Założmy, że przenoszenie masy między dwiema fazami opisane jest modelem warstewkowym oraz że w obu fazach zachodzą reakcje chemiczne opisane modelem jednocząsteczkowym pierwszego rzędu. Wtedy szybkości procesów w obu fazach można opisać w następujący sposób:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{K}{h}(c - c^*) - k_c c \quad (3.2.3.3.6)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{K}{L_0}(c - c^*) - k_r a \quad (3.2.3.3.7)$$

$$a = \Gamma c^* \quad (3.2.3.3.8)$$

Można wykazać [11], [16], że wówczas gradient stężenia:

$$\frac{dc}{dy} = -\frac{K}{D}c - \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r \right) \int_0^t \frac{dc}{dy} d\tau + \frac{K}{D\Gamma} a(t=0, x) - \frac{Kk_r}{D} \int_0^t c d\tau \quad (3.2.3.3.9)$$

W tej sytuacji gradient stężenia wyrażony będzie za pomocą zależności podobnej do (3.2.3.3.5), lecz zawierającej dodatkowo całkę stężenia względem czasu (zakładamy chwilowo, że: $c \Leftrightarrow C^*$):

$$\frac{dC}{dy} = a_1 C^*(t) + a_2 \left. \frac{dC^*}{dt} \right|_t + a_3 \int_0^t \frac{dC}{dy} d\tau + a_4 + a_5 \int_0^t C^* d\tau \quad (3.2.3.3.10)$$

Pominięcie w powyższym równaniu składnika zawierającego pochodną stężenia względem czasu powoduje wystąpienie błędów w odniesieniu do wartości gradientu i bilansu masy.

Na podstawie prawa Ficka (3.2.1.9) oraz równania gradientu stężenia (3.2.3.3.9) można obliczyć szybkość r procesu absorpcji lub adsorpcji z reakcją chemiczną w odniesieniu do fazy ciekłej:

$$\begin{aligned} r &= -\frac{dm}{dt} \frac{1}{V^*} = -\left(-D \frac{A^*}{V^*} \frac{dc}{dy} \right) = \frac{D}{h} \frac{dc}{dy} = \\ &= -\frac{K}{h} c - \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r \right) \int_0^t \frac{D}{h} \frac{dc}{dy} d\tau + \frac{K}{h\Gamma} a(t=0, x) - \frac{Kk_r}{h} \int_0^t c d\tau = \\ &= -\frac{K}{h} c - \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r \right) \int_0^t r d\tau + \frac{K}{h\Gamma} a(t=0, x) - \frac{Kk_r}{h} \int_0^t c d\tau \end{aligned} \quad (3.2.3.3.11)$$

Ponieważ ogólna szybkość procesu odniesiona do fazy ciekłej (patrz: (3.2.3.3.6)):

$$r_{og} = r - k_c c, \quad (3.2.3.3.12)$$

więc na podstawie równania (3.2.3.3.11) można napisać, że:

$$\begin{aligned} r_{og} &= -\left(\frac{K}{h} + k_c \right) c - \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r \right) \int_0^t r_{og} d\tau + \frac{K}{h\Gamma} a(t=0, x) + \\ &\quad - \left[\frac{Kk_r}{h} + k_c \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r \right) \right] \int_0^t c d\tau \end{aligned} \quad (3.2.3.3.13)$$

Uwzględniając pochodną stężenia względem czasu w równaniu na ogólną szybkość procesów w odniesieniu do fazy ciekłej, zależność (3.2.3.3.13) przekształca się do postaci:

$$r_{og} = a_1' C^* + a_2' \left. \frac{dC^*}{dt} \right|_t + a_3 \int_0^t r_{og} d\tau + a_4' + a_5' \int_0^t C^* d\tau \quad (3.2.3.3.14)$$

przy założeniu, że $c \Leftrightarrow C^*$.

Współczynnik $a_2' = (D/h) \cdot a_2$, ponieważ wstawiając równanie dla gradientu, przykładowo (3.2.3.3.10) do równania (3.2.3.3.11), współczynnik a_2 będzie mnożony przez ułamek (D/h) .

Dla stężenia związanego z rdzeniem fazy ciekłej można napisać, że:

$$r_{og} = a_1' c + a_2' \left. \frac{dc}{dt} \right|_t + a_3 \int_0^t r_{og} d\tau + a_4' + a_5' \int_0^t c d\tau \quad (3.2.3.3.15)$$

Równanie (3.2.3.3.15) opisuje ogólną szybkość zmiany stężenia spowodowanej zachodzeniem procesów: absorpcji, adsorpcji przy liniowej równowadze międzyfazowej oraz reakcji chemicznych przebiegających w fazie ciekłej i stałej według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu w stanach nieustalonych w odniesieniu do fazy ciekłej. Współczynniki: a_1' , a_4' , a_5' i prawdopodobnie a_2' (przypuszczenie wynikające z analizy procesów równowagowych (3.2.2.28) oraz postaci równania (3.2.3.3.13)) zależą od napełnienia h .

Gdyby w fazie ciekłej nie zachodziła żadna reakcja chemiczna ($k_c = 0$), to równanie dla szybkości ogólnej mogłoby być zapisane w następującej formie:

$$r_{og} = \frac{a_1''}{h} c + \frac{a_2''}{h} \left. \frac{dc}{dt} \right|_t + a_3 \int_0^t r_{og} d\tau + \frac{a_4''}{h} + \frac{a_5''}{h} \int_0^t c d\tau \quad (3.2.3.3.16)$$

Jeżeli równocześnie nie zachodziłaby reakcja w fazie stałej ($k_r = 0$), to wtedy:

$$r_{og} = \frac{a_1''}{h} c + \frac{a_2''}{h} \left. \frac{dc}{dt} \right|_t + a_3 \int_0^t r_{og} d\tau + \frac{a_4''}{h} \quad (3.2.3.3.17)$$

Ponadto, gdyby początkowy stopień absorpcji lub adsorpcji był zerowy ($a(t=0, x) = 0$), to:

$$r_{og} = \frac{a_1''}{h} c + \frac{a_2''}{h} \left. \frac{dc}{dt} \right|_t + a_3 \int_0^t r_{og} d\tau \quad (3.2.3.3.18)$$

Zerowa wartość $a(t=0, x)$ oznacza, że w chwili początkowej, w stanie równowagi obu faz, stężenie w fazie ciekłej $c(t=0, x) = 0$. Istnienie równań: (3.2.3.3.15),

(3.2.3.3.16), (3.2.3.3.17), (3.2.3.3.18) uzasadnia słuszność dziewiątej tezy pracy (T9). Współczynniki $a'_1, a'_2, a_3, a'_4, a'_5$, są charakterystyczne dla danego typu fali. Zmieniając parametry fali, np. okres T , ilość harmonicznych, czas trwania impulsu itp., zmieniają się współczynniki równania (3.2.3.3.15). Z eksperymentów numerycznych wynika, że stała a'_2 jest ujemna [16]. Współczynniki a'_1, a'_2, a'_4, a'_5 (z wyjątkiem a_3) występujące w równaniu ogólnej szybkości procesu (3.2.3.3.14), (3.2.3.3.15) można otrzymać, mnożąc przez (D/h) współczynniki a_1, a_2, a_4, a_5 występujące w równaniu gradientu (3.2.3.3.10). Współczynnik a_3 jest taki sam w obu równaniach.

Uwzględnienie wyrażenia na ogólną szybkość procesów (3.2.3.3.15), przy założeniu, że $a'_4 = 0$, w równaniu transportu zanieczyszczeń (3.2.1) wymaga rozwiązania układów równań:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) + r_{\text{og}} \quad (3.2.3.3.19)$$

$$r_{\text{og}} = a'_1 c + a'_2 \left. \frac{dc}{dt} \right|_t + a_3 \int_0^t r_{\text{og}} d\tau + a'_5 \int_0^t c d\tau \quad (3.2.3.3.20)$$

lub

$$(1 - a'_2) \frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) + r'_{\text{og}} \quad (3.2.3.3.21)$$

$$r'_{\text{og}} = a'_1 c + a_3 \int_0^t r_{\text{og}} d\tau + a'_5 \int_0^t c d\tau \quad (3.2.3.3.22)$$

$$r_{\text{og}} = r'_{\text{og}} + a'_2 \left. \frac{dc}{dt} \right|_t \quad (3.2.3.3.23)$$

Powyższe równania różniczkowe umożliwiają wyznaczenie współczynnika dyspersji wzdłużnej E_x bez obciążenia jego wartości efektami procesów zachodzących w fazie ciekłej i stałej. Współczynnik a'_2 w powyższych równaniach jest poprawką do modelu Whitmana, zwiększającą dokładność równania transportu masy, której istnienie uzasadnia słuszność pierwszej tezy pracy (T1). Powyższe dwa układy równań zawierają stężenie odnoszące się tylko do jednej fazy — fazy wodnej. Możliwość takiego zapisu modelu transportu masy uzasadnia słuszność dziesiątej tezy pracy (T10).

W celu obliczenia całek konieczne jest przyjęcie odpowiednich warunków początkowych, np.:

$$r_{\text{og}}(t=0, x) = r_{\text{og},0}(x) = 0 \quad (3.2.3.3.24)$$

$$c(t=0, x) = c_0(x) = 0 \quad (3.2.3.3.25)$$

Warunek (3.2.3.3.25) powinien być zgodny z warunkiem (3.2.12).

Zerowa początkowa szybkość procesu (3.2.3.3.24) oznacza, że faza ciekła jest w równowadze z fazą stałą. Przyjęcie zerowego stężenia w chwili początkowej (3.2.3.3.25) oznacza, że w fazie stałej stężenie jest również zerowe. Wartości całki stężenia występujące we wzorach, np. (3.2.3.3.20), (3.2.3.3.22), mogą rosnąć nieograniczenie z czasem [16], dlatego ze względów praktycznych wskazane jest obliczanie sumy C_a całek:

$$C_a = \int_0^t (a_3 r_{\text{og}} + a_5' c) d\tau, \quad (3.2.3.3.26)$$

której wartości zmieniają się w czasie w ograniczonym zakresie.

Z postaci równania (3.2.3.3.21) wynika, że dla procesów przebiegających w warunkach nierównowagowych konieczne jest również wprowadzenie czynnika mnożącego pochodną stężenia względem czasu. W klasycznym ujęciu modelu transportu masy z uwzględnieniem wielu procesów przebiegających nierównowagowo, układ równań przedstawiałby się następująco (przypadek z liniową izotermą):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{K}{h} (c - c^*) - k_c c \quad (3.2.3.3.27)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{K}{L_0} (c - c^*) - k_r a \quad (3.2.3.3.28)$$

$$a = \Gamma c^* \quad (3.2.3.3.29)$$

Układ taki nie zawiera dodatkowego czynnika przy pochodnej stężenia względem czasu. Wyniki obliczeń uzyskane za pomocą równań (3.2.3.3.27), (3.2.3.3.28), (3.2.3.3.29) obciążone byłyby pewnym błędem.

Należy zwrócić uwagę, że układ równań: (3.2.3.3.19), (3.2.3.3.20) lub (3.2.3.3.21), (3.2.3.3.22), (3.2.3.3.23) wymaga (do przeprowadzenia obliczeń), podania wartości pięciu współczynników (zakładając, że ich wartości nie zależą od

innych zmiennych oraz $a_4' = 0$) a_1' , a_2' , a_3 , a_4' , a_5' , E_x , natomiast układ (3.2.3.3.27), (3.2.3.3.28), (3.2.3.3.29) wymaga podania wartości sześciu współczynników: K , L_0 , k_c , k_r , Γ , E_x lub siedmiu po wprowadzeniu czynnika mnożącego $\partial c/\partial t$. Mniejsza liczba współczynników ułatwia korzystanie z odpowiedniego modelu transportu masy. Upraszcza się również problem wyznaczenia wartości współczynników w czasie identyfikacji modelu, jeżeli ich liczba jest mniejsza.

Wprowadzenie czynnika przy pochodnej $\partial c/\partial t$ w równaniu (3.2.3.3.27) prowadzi do modelu składającego się z trzech zależności [11], [16]:

$$\left(1 - \frac{D}{h} a_2\right) \frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{K}{h} (c - c^*) - k_c c \quad (3.2.3.3.30)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{K}{L_0} (c - c^*) - \frac{D}{L_0} a_2 \frac{\partial c}{\partial t} - k_r a \quad (3.2.3.3.31)$$

$$a = \Gamma c^* \quad (3.2.3.3.32)$$

równoważnych modelom (3.2.3.3.19), (3.2.3.3.20) lub (3.2.3.3.21), (3.2.3.3.22), (3.2.3.3.23). Współczynnik a_2 w równaniach: (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31) jest poprawką do modelu Whitmana, zwiększającą dokładność równania transportu masy, której istnienie uzasadnia słuszność pierwszej tezy pracy (T1).

Scałkowanie względem czasu równania (3.2.3.3.31) prowadzi do zależności:

$$a(x, t) = \int_0^t \left[\frac{K}{L_0} (c(x, \tau) - c^*(x, \tau)) - k_r a(x, \tau) \right] d\tau - \frac{D}{L_0} a_2 c(x, t) + \frac{D}{L_0} a_2 c_0(x) + a_0(x), \quad (3.2.3.3.33)$$

która może być łatwiejsza do wykorzystania w aplikacjach numerycznych.

Rozwiązanie powyższego układu równań wymaga sformułowania warunków początkowych i brzegowych ((3.2.12), (3.2.13), (3.2.14)) oraz warunku początkowego dla wielkości adsorpcji lub absorpcji w postaci:

$$a(x, t = 0) = a_0(x), \quad (3.2.3.3.34)$$

przy czym jeżeli w chwili początkowej istnieje stan równowagi termodynamicznej między fazami, musi być spełniona relacja (3.2.3.3.32) lub podobna wynikająca z obowiązującej izotermi, w szczególności dla czystej fazy stałej:

$$a(x, t = 0) = 0 \quad (3.2.3.3.35)$$

W pracach [11], [16] wykazano, że dla procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych przebiegających poprzez stany równowagowe zachodzi równoważność:

$$-D \cdot a_2 \Leftrightarrow \Gamma \cdot L_0 \cdot \varepsilon \quad (3.2.3.3.36)$$

(ε — ułamek powierzchni fazy stałej, dzięki której proces wymiany masy jest nieskończenie szybki).

Powyższa równoważność uzasadnia słuszność trzeciej tezy pracy (T3).

Z równoważności (3.2.3.3.36) wynika ponadto [11], [16], że układ równań (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32) może być wykorzystany w symulacji transportu masy z uwzględnieniem procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych przebiegających ze skończoną prędkością, poprzez stany równowagowe lub z uwzględnieniem obu przypadków jednocześnie, w sytuacji gdy materiał dna cieku składa się z frakcji wykazujących różne powinowactwo fizykochemiczne do transportowanej substancji przez fazę wodną. Wniosek ten uzasadnia słuszność drugiej tezy pracy (T2).

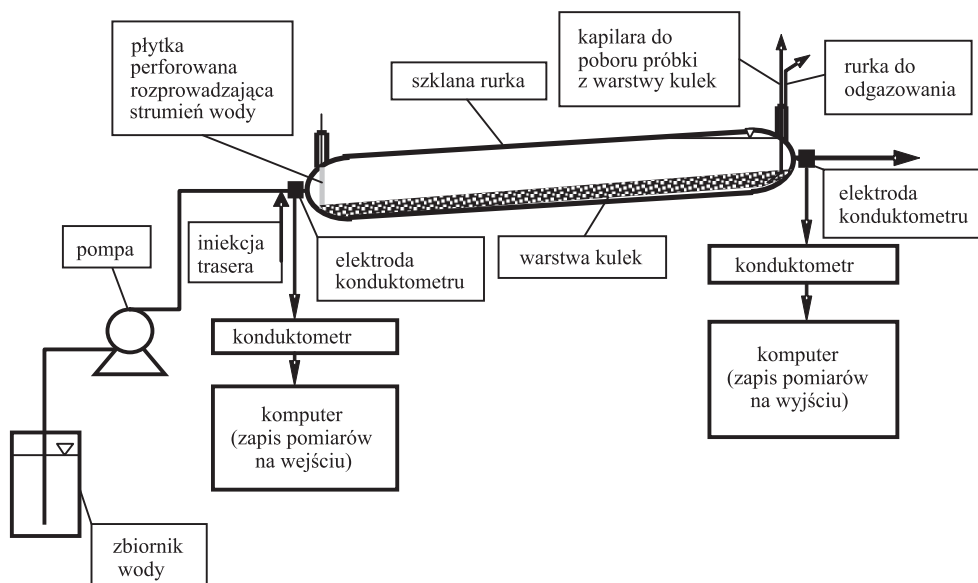
3.3. IDENTYFIKACJA I ESTYMACJA WSPÓŁCZYNNIKÓW MODELU TRANSPORTU MASY Z UWZGLĘDNIENIEM PROCESÓW ABSORPCYJNYCH W WARUNKACH LABORATORYJNYCH

W celu wykazania efektu wprowadzenia poprawki w postaci iloczynu $D \cdot a_2$ do modelu transportu masy przeprowadzono eksperyment laboratoryjny [11].

Układ równań (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32) zastosowano do opisu propagacji siarczanu miedzi w wodzie przepływającej przez szklaną rurkę, częściowo wypełnioną szklanymi kuleczkami (rys. 3.3.1). Warstwa kuleczek z wodą uwięzioną między nimi miała stanowić fazę absorpcyjną. Warstwa kuleczek miała symulować kamieniste dno rzeki, w którym również mogą zachodzić procesy absorpcyjne w wodzie uwięzionej między kamieniami. W celu uzyskania wysokiej jakości wyników pomiarów eksperyment przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Rurka była lekko odchylona od poziomu. Koniec rurki położony wyżej zaopatrzony był w zawór odgazowujący. Gwarantowało to zminimalizowanie objętości fazy gazowej (powietrze z parą wodną) nad powierzchnią zwierciadła wody. Przepływ wody odbywał się całym przekrojem rurki, a jedynie w części końcowej występowały: faza gazowa i swobodne zwierciadło wody. Na początku i na końcu rurki zamontowane były przepływowe czujniki konduktometryczne, które umożliwiały pomiar przewodności w czasie rzeczywistym. Badania kalibracyjne tych czujników umożliwiły przeliczenie zmierzonej przewodności na stężenie siarczanu miedzi. Rurka o długości około $L_{\text{odc}} = 0.70$ m miała średnicę około $d = 3$ cm. Wzdłuż dolnej części ścianki rurki rozłożone były szklane kuleczki o średnicy

około 3 mm w formie warstwy o grubości w osi rurki około 1.13 cm. W końcowej części rurki, w miejscu zaworu odgazowującego, wprowadzona była kapilara polietylenowa do wnętrza warstwy szklanych kuleczek. Kapilara umożliwiała pobór próbki z wnętrza warstwy kuleczek. Warstwa kuleczek wraz z unieruchomioną w pewnym stopniu wodą w przestrzeniach między kuleczkami stanowiła fazę stałą o własnościach głównie absorpcyjnych. Stopień adsorpcji jonów miedzi w szkło jest niewspółmiernie niski w stosunku do stopnia absorpcji w wodzie wypełniającej przestrzenie między kuleczkami. Zatem zasadniczym procesem związanym z warstwą kuleczek jest absorpcja.

Przyjęto, że ruch wody w przestrzeniach między kuleczkami jest znikomy w stosunku do ruchu strumienia głównego nad warstwą kuleczek i nie ma istotnego znaczenia w transporcie siarczanu miedzi.



Rys. 3.3.1. Schemat instalacji laboratoryjnej

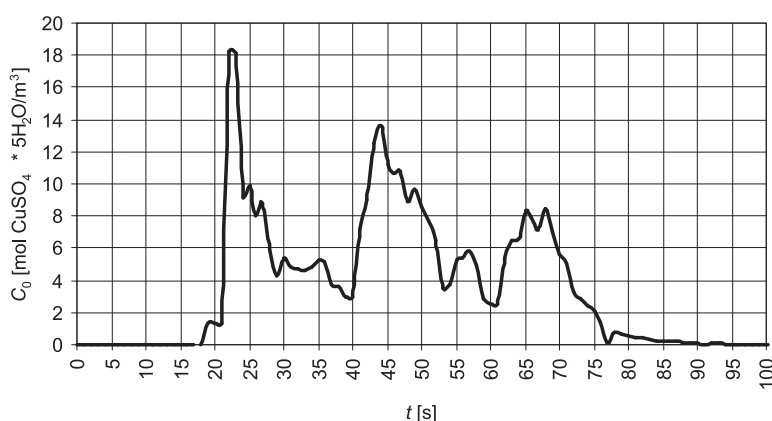
W eksperymencie fazę ciekłą stanowiła woda o wysokiej czystości i przewodności właściwej około $1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Przewodność czystej wody była wartością tła przy obliczaniu stężenia siarczanu miedzi. Pomiarów przewodności wykonano z uwzględnieniem kompensacji temperatury ze współczynnikiem 0.02°C^{-1} . Temperaturą odniesienia była wartość 25°C . Wszystkie wyniki pomiarów przewodności były automatycznie przeliczane na wartości w temperaturze odniesienia. Uzyskano następujący związek między przewodnością właściwą S [$\mu\text{S}/\text{cm}$] a stężeniem C [$\text{mol CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$]:

$$C = S^{1.0566} (3.7361 \cdot 10^{-3} + 5.4493 \cdot 10^{-6} \cdot S^{0.65704}) \quad (3.3.1)$$

Uwaga: We wzorze (3.3.1) wartości przewodnictwa właściwego S są wskazaniemmi zastosowanych konduktometrów. Dla konduktometrów tych ustalono stałe pomiarowe w taki sposób, aby ich wskazania były takie same. W związku z tym wzór (3.3.1) może dawać wyniki nieco różniące się od wartości rzeczywistych.

3.3.1. PRZEBIEG EKSPERYMENTU

Roztwór siarczanu miedzi o stężeniu 1 M był wprowadzany do układu pomiarowego za pomocą strzykawki do strumienia wody przepływającej przez rurkę łączącą się z elektrodą wejściową. Charakterystykę sygnału wejściowego przedstawiono na rysunku 3.3.1.1.



Rys. 3.3.1.1. Charakterystyka sygnału wejściowego

Wprowadzana porcja roztworu siarczanu miedzi praktycznie nie zmieniała przepływu $Q = 3.48$ ml/s. Objętość części rurki nad warstwą kuleczek oszacowano na około $V^* = 228$ ml. Objętość ta umożliwiła określenie średniego czasu $t_m = 228$ ml/3.48 ml/s = 65.6 s zatrzymania cieczy w układzie oraz średniej prędkości $V = 0.70$ m/65.6 s = 1.067E-2 m/s. Należy zaznaczyć, że tak wyznaczona prędkość różni się (jest mniejsza) od rzeczywistej prędkości adwekcji masy na skutek tworzenia się warstewki przyściennej w pobliżu szklanych kuleczek. Wobec tego objętość V^* dla rdzenia przepływającej cieczy jest mniejsza od 228 ml, a obliczona prędkość V jest tylko pewnym przybliżeniem rzeczywistej prędkości adwekcji.

Po wprowadzeniu roztworu siarczanu miedzi do strumienia wody pomiary przewodności wykonywane były w odstępach 1 s na wejściu i 2 s na wyjściu z układu. Rejestracja pomiarów odbywała się automatycznie z wykorzystaniem komputerów.

3.3.2. ESTYMACJA WSPÓŁCZYNNIKÓW MODELU

W obliczeniach symulacyjnych skorzystano z modelu składającego się z równań (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32), do którego wprowadzono zmienną pomocniczą S_{T6} oraz porowatość warstwy kuleczek ϵ_0 . Zatem ostateczna postać modelu była następująca:

$$\left(1 - \frac{D}{h/S_{T6}} a_2\right) \frac{\partial c}{\partial t} + V \cdot S_{T6} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{K}{h/S_{T6}} (c - c^*) - k_c c \quad (3.3.2.1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{K}{\epsilon_0 L_0} (c - c^*) - \frac{D}{\epsilon_0 L_0} a_2 \frac{\partial c}{\partial t} - k_r a \quad (3.3.2.2)$$

$$a = \Gamma c^* \quad (3.3.2.3)$$

Wprowadzenie stałej S_{T6} miało na celu skompensowanie błędu wynikającego z nieprecyzyjnego określenia prędkości adwekcji V . Ponieważ wzrostowi prędkości V odpowiada zmniejszenie napełnienia h , z tego względu we wzorze (3.3.2.1) występuje wyrażenie (h/S_{T6}) . Pojawienie się we wzorze (3.3.2.2) porowatości ϵ_0 warstwy kulek szklanych wynika z przyjętego założenia, że sole miedzi absorbowane są przede wszystkim przez wodę wypełniającą przestrzeń między kuleczkami. Zatem na podstawie bilansu masy grubość L_0 warstewki kuleczek musi być pomnożona przez ϵ_0 .

W obliczeniach przyjęto następujące wartości niektórych parametrów modelu: $h = 0.0109$ m, $V = 0.0107$ m/s, $A = 3.26E-4$ m², $k_c = 0$, $\epsilon_0 = 0.409$, $L_0 = 0.0113$ m, $k_r = 0$. Celem eksperymentu było wyznaczenie, na podstawie wyników pomiarów, wartości współczynników lub wyrażeń: E_x , $D \cdot a_2$, K , Γ , S_{T6} .

Współczynniki modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) poszukiwano, wykorzystując wyniki pomiarów stężenia siarczanu miedzi w wodzie przepływającej przez instalację opisaną wcześniej.

Dodatkowo uwzględniano pomiar stężenia siarczanu miedzi w warstwie szklanych kulek (w tabeli 3.3.2.1 stężenie to określono jako punkt absorpcji). Wartości współczynników modelu wyznaczano, minimalizując funkcję będącą sumą kwadratów odchyłeń między stężeniami obliczonymi i zmierzonymi. Do minimalizacji tej funkcji zastosowano metodę simpleksu Neldera-Meada [54], [81]. Z matematycznego punktu widzenia współczynniki modelu można wyznaczyć bez uwzględniania pomiaru stężenia w warstwie szklanych kulek (tab. 3.3.2.1, kolumny: 4, 5). W takim jednak przypadku określenie wartości współczynników modelu może być niejednoznaczne, z uwagi na wielominimowy charakter sumy kwadratów odchyłeń między stężeniami obliczonymi i zmierzonymi. Wyniki obliczeń zawarte w kolumnie 2, w tabeli 3.3.2.1 umożliwiły sporządzenie podstawowych wykresów, z którymi porównywano wykresy związane z kolumnami: 3, 4, 6.

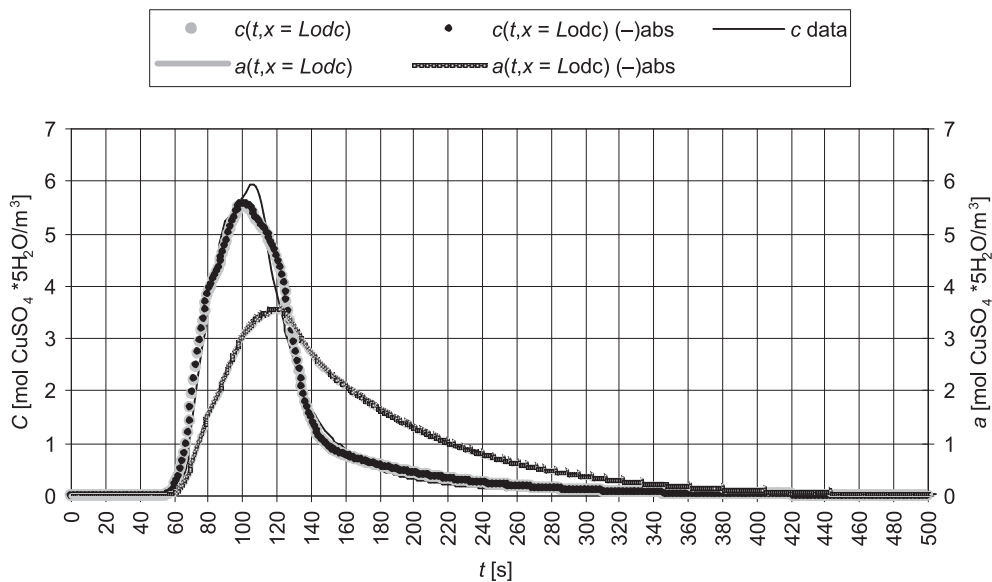
Tabela 3.3.2.1

Wyniki estymacji współczynników modelu (współrzędne doświadczalnego punktu absorpcji $t = 92$ s, $c = 2.430$ mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$, współrzędne teoretycznego punktu absorpcji $t = 180$ s, $c = 1.637$ mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$)

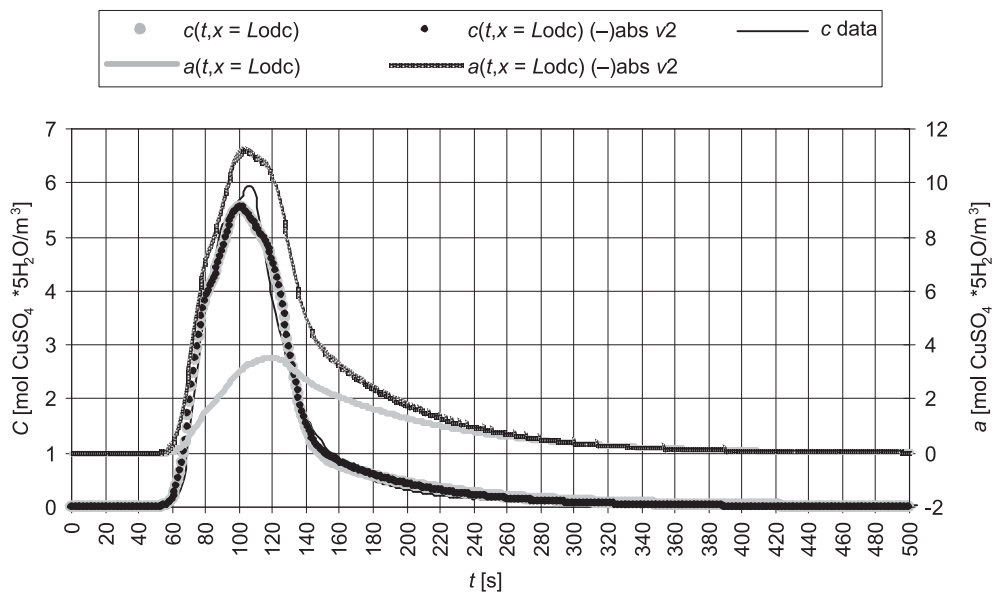
Współczynnik lub wyrażenie	1 punkt absorpcji	1 punkt absorpcji	Różne wartości startowe współczynników lub wyrażenia		Bez punktu absorpcji	2 punkty absorpcji
			Bez punktu absorpcji	Bez punktu absorpcji v2		
1	2	3	4	5	6	7
$E_x [10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}]$	1.0236	0.61180	1.0829	5.2839	0.69805	0.42996
$D \cdot a_2 [10^{-3} \text{ m}]$	-1.2966	—	-0.64980	-7.9260	—	—
$K [10^{-5} \text{ m/s}]$	8.6887	22.870	6.8685	23.236	10.849	22.873
Γ	1.0976	0.70157	1.0007	2.4553	0.68493	1.0156
S_{T6}	1.3146	1.3874	1.2030	6.9646	1.2136	1.3676
Średni bezwzględny błąd dopasowania modelu [mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$]	0.002098	0.005491	0.004133	0.004407	0.006549	0.009507
Względny wzrost średniego bezwzględnego błędu dopasowania modelu przy pominięciu $D \cdot a_2$, obliczony względem: kolumny 2 [%] kolumny 4 [%]		161.7 32.9			212.2 58.5	353.1 130.0
Względny błąd oszacowania Γ (wartość teoretyczna $\Gamma \approx 1.0$) [%]	9.76	29.8	0.07	145.5	31.5	1.56

Współczynniki modelu wyznaczone na podstawie danych uwzględniających i nieuwzględniających wartości stopnia absorpcji mogą przyjmować zbliżone lub znacznie różniące się wartości (tab. 3.3.2.1, kolumny: 2, 4, 5). Jeżeli wartości są zbliżone, to podobne są przebiegi stężenia c oraz stopnie absorpcji a (rys. 3.3.2.1). W zależności od startowych wartości współczynników modelu, w wyniku minimalizacji sumy kwadratów odchyleń można otrzymać mało prawdopodobne wartości współczynników modelu (tab. 3.3.2.1, kolumna 5). Niska wartość średniego bezwzględnego błędu dopasowania modelu w porównaniu z innymi błędami nie gwarantuje, że wyestymowane wartości współczynników będą poprawne (tab. 3.3.2.1, kolumna 5). Przebiegi stężenia c są w tym wypadku również zbliżone, natomiast stopnie absorpcji a przyjmują irracjonalne wartości (rys. 3.3.2.2, wartości stężeń w warstwie absorpcyjnej nie mogą w tym przypadku przekraczać wartości stężeń w fazie ciekłej). W tym eksperymencie wartość współczynnika absorpcji Γ dla układu woda w fazie ciekłej — woda w fazie stałej warstwy kulek szklanych jest zbliżona do 1.0. Pojawienie się wartości 2.4553 (tab. 3.3.2.1, kolumna 5) nie może odnosić się do tego układu fazowego, chociaż z matematycznego punktu widzenia taka liczba jest całkowicie poprawna. Nieprawdopodobna wartość współczynnika Γ powoduje, że wartości pozostałych współczynników należy również uznać za nieprawdopodobne.

Z przedstawionych rozważań wynika, że jeżeli model (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) ma być wykorzystany do analizy ilości substancji w warstwie absorpcyjnej, to konieczne jest posiadanie informacji o stężeniach w tej warstwie. Estymacja współczynników modelu na podstawie informacji o stężeniach w ruchomej fazie ciekłej może prowadzić do błędnego oszacowania wartości tych współczynników. Przy modelowaniu procesów transportu zanieczyszczeń w rzekach, jeziorach, morzach itp. korzysta się zwykle z danych pomiarowych dotyczących fazy ciekłej. Takie postępowanie może prowadzić do błędnego oszacowania współczynników modelu. Należy pamiętać, że procesy absorpcji i/lub adsorpcji towarzyszą transportowi dowolnej substancji, w dowolnym ośrodku (naturalnym lub sztucznie wytworzonym, np. rurociąg, kolektor ściekowy, reaktor chemiczny) zawsze — w mniejszym lub większym stopniu. Procesy absorpcji można również odnosić do stref martwych w obiektach, przez które odbywa się przepływ. Jeżeli więc model teoretyczny ma w sposób rzetelny opisywać procesy rzeczywiste, to wskazane jest posługiwanie się odpowiednimi danymi pomiarowymi, umożliwiającymi identyfikację współczynników tego modelu. Należy zaznaczyć, że w odniesieniu do obiektów naturalnych: rzeki, jeziora, morza itp. nie są znane wartości: $D \cdot a_2$, Γ . Określenie wartości tych współczynników innymi metodami byłoby mało wiarygodne. W związku z tym muszą być one wyznaczone równocześnie z wartościami pozostałych współczynników modelu, a to wymaga odpowiednich danych.



Rys. 3.3.2.1. Przebiegi stężenia c i stopnia absorpcji a otrzymane za pomocą modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) dla danych uwzględniających absorpcję (tab. 3.3.2.1, kolumna 2) i nieuwzględniających absorpcji ((-)abs) (tab. 3.3.2.1, kolumna 4)



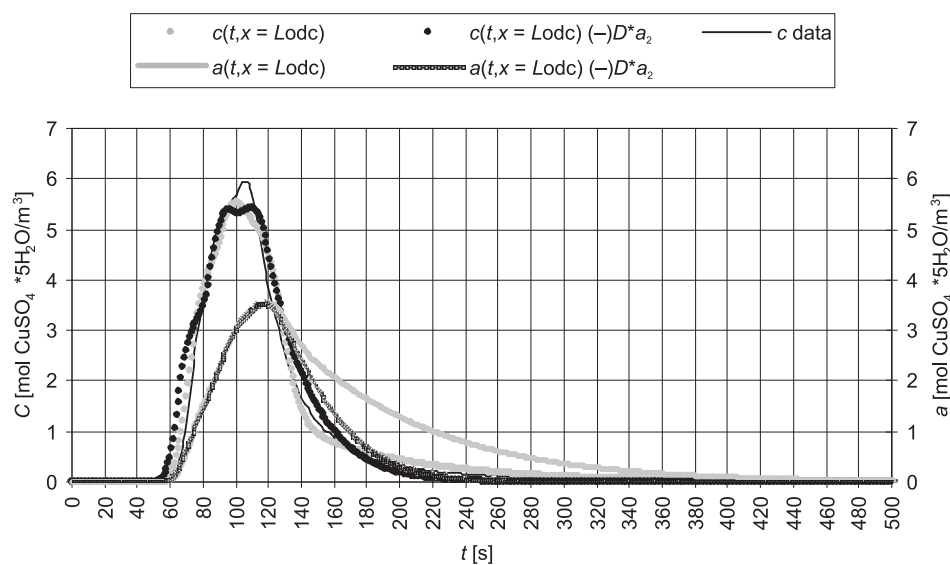
Rys. 3.3.2.2. Przebiegi stężenia c i stopnia absorpcji a otrzymane za pomocą modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) dla danych uwzględniających absorpcję (tab. 3.3.2.1, kolumna 2) i nieuwzględniających absorpcji ((-)abs v2) (tab. 3.3.2.1, kolumna 5)

Wyznaczanie stężeń w warstwie absorpcyjnej jest trudne. Pomiary w tej warstwie wprowadzają zaburzenia, które wpływają na przebieg procesu absorpcji. W opisanym eksperymencie, w celu określenia stężenia a , pobierano próbkę o objętości około 0.1 cm^3 z rdzenia warstwy.

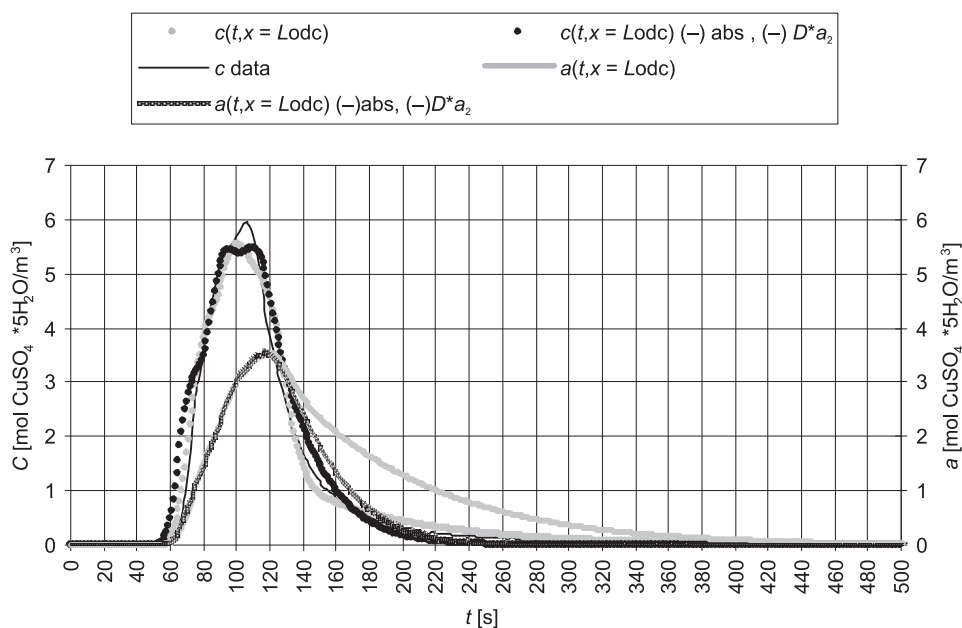
Zakładając, że iloczyn $D \cdot a_2$ (a_2 — poprawka do modelu Whitmana) odnosi się do procesu absorpcji przebiegającego tylko ze skończoną prędkością w stanach nieustalonych, to na podstawie oszacowanej wartości tego iloczynu równej $-1.2966\text{E}-3 \text{ m}$ (tab. 3.3.2.1, kolumna 2) można wyznaczyć, wykorzystując równania (3.2.1.2.6), (3.2.1.2.9c) oraz przyjmując, że stała szybkości procesu chemicznego $k_r = 0$, średni okres fali $T \approx 200 \text{ s}$, wartość efektywnego współczynnika dyfuzji turbulentnej z fazy ciekłej do stałej. W tym wypadku $D = E_z = 1.06\text{E}-7 \text{ m}^2/\text{s}$. Wartość ta jest około 106 razy większa niż współczynnik dyfuzji molekularnej dla siarczanu miedzi. Tak określona wartość E_z znajduje się pomiędzy wartością współczynnika pionowej swobodnej dyfuzji turbulentnej a wartością współczynnika dyfuzji w warstwie absorpcyjnej (warstwa szklanych kulek).

Pominięcie w modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ powoduje pogorszenie dokładności modelu (rośnie średni bezwzględny błąd dopasowania modelu, tab. 3.3.2.1, kolumny: 3, 6, rys. 3.3.2.3, 3.3.2.4). Współczynniki absorpcji Γ są niższe od teoretycznego bliskiego 1.0. Pozostałe wartości współczynników modelu różnią się między sobą, zwłaszcza współczynnik przenikania masy K . Duże różnice występują również między wartościami współczynników modelu podanymi w tab. 3.3.2.1 (kolumny: 3, 6) a wartościami współczynników modelu pełnego z uwzględnieniem efektów absorpcyjnych (tab. 3.3.2.1, kolumna 2). Pominięcie w modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ może powodować mniejszą dokładność modelu zarówno w odniesieniu do stężenia c , jak również stopnia absorpcji a (rys. 3.3.2.3, 3.3.2.4).

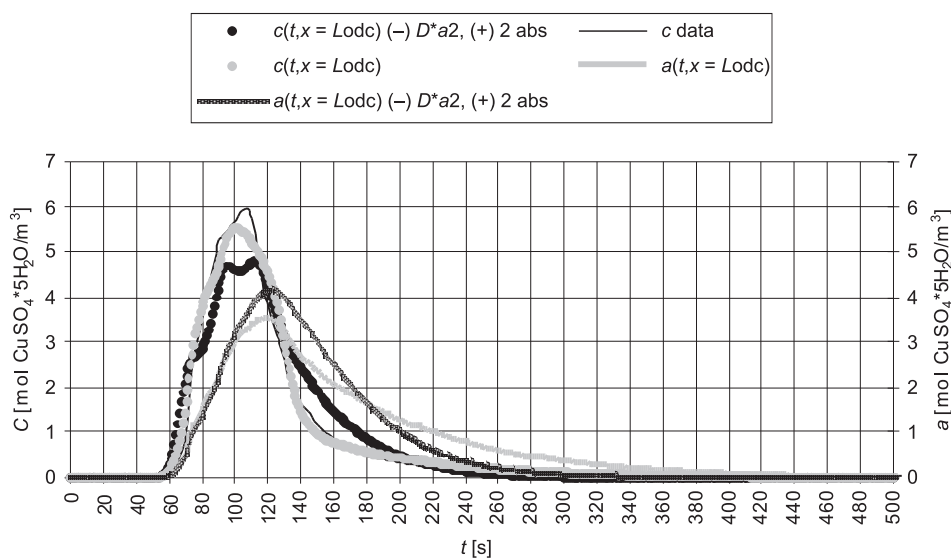
Gdyby przy estymacji współczynników modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3), pozbawionego wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$, uwzględnić dwa punkty absorpcji: jeden wynikający z pomiarów, drugi wynikający z obliczeń teoretycznych przeprowadzonych za pomocą pełnego modelu (tab. 3.3.2.1, kolumna 2), to uległby poprawie przebieg stopnia absorpcji a (rys. 3.3.2.5), ale średni bezwzględny błąd dopasowania modelu będzie największy (tab. 3.3.2.1, kolumna 7). Pominięcie w modelu wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ powodowało w tym eksperymencie względny wzrost średniego bezwzględnego błędu dopasowania modelu o ponad 100% (tab. 3.3.2.1) w stosunku do dwóch najmniejszych średnich błędów bezwzględnych (kolumny 2, 4, tab. 3.3.2.1), jakie wykazał model posiadający wyrażenie z iloczynem $D \cdot a_2$ oraz wystąpienie dużego względnego błędu, wynoszącego około 30%, oszacowania współczynnika absorpcji Γ .



Rys. 3.3.2.3. Przebiegi stężenia c i stopnia absorpcji a otrzymane za pomocą modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) (tab. 3.3.2.1, kolumna 2) i modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) pozbawionego wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ ($(-)D^*a_2$), (tab. 3.3.2.1, kolumna 3)



Rys. 3.3.2.4. Przebiegi stężenia c i stopnia absorpcji a otrzymane za pomocą modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) dla danych uwzględniających absorpcję (tab. 3.3.2.1, kolumna 2) i modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) pozbawionego wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ ($(-)D^*a_2$) dla danych nieuwzględniających absorpcji ($(-)abs$), (tab. 3.3.2.1, kolumna 6)



Rys. 3.3.2.5. Przebiegi stężenia c i stopnia absorpcji a otrzymane za pomocą modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) dla danych uwzględniających absorpcję (tab. 3.3.2.1, kolumna 2) i modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) pozbawionego wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ ((-) $D \cdot a_2$) dla danych uwzględniających dwa punkty absorpcji ((+) 2 abs): jeden z pomiarów, drugi z obliczeń teoretycznych, (tab. 3.3.2.1, kolumna 7)

Błędy wartości stężeń obliczonych za pomocą modelu pozbawionego wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ były największe w stosunku do danych pomiarowych w obszarze piku stężeń w fazie wodnej (rys. 3.3.2.3, 3.3.2.4, 3.3.2.5). Krzywe stopnia absorpcji $a(t)$, uzyskane za pomocą takiego modelu, różniły się najbardziej w części opadającej (proces desorpcji) od krzywych uzyskanych za pomocą modelu zawierającego wyrażenie z iloczynem $D \cdot a_2$ (rys. 3.3.2.3, 3.3.2.4, 3.3.2.5). Podobne różnice wystąpiły w przypadku krzywych $c(t)$ (rys. 3.3.2.3, 3.3.2.4, 3.3.2.5).

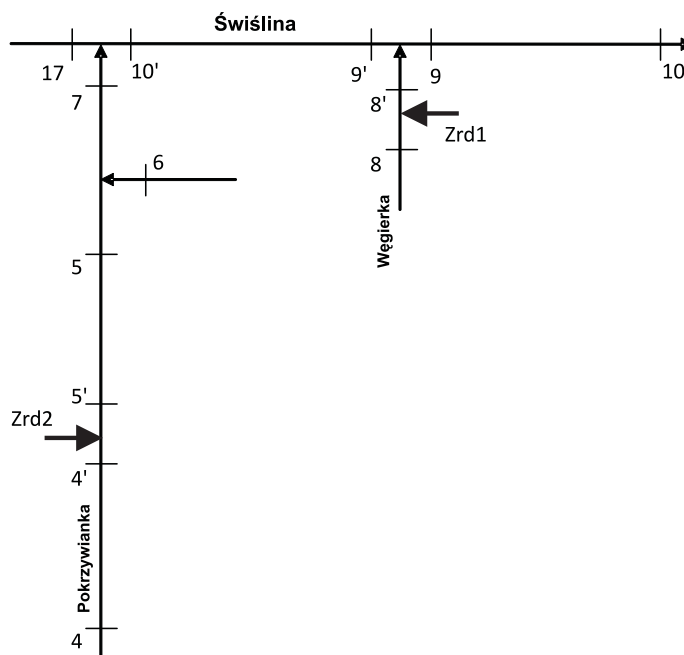
Nieuwzględnienie w modelu wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ powoduje, że model (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) gorzej dopasowuje się do danych. Będzie więc mniej dokładnie odzwierciedlać przebieg procesów rzeczywistych. Ten sam wniosek dotyczy modelu (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32). Opisany model wykorzystano również do modelowania transportu substancji znacznikowej w rzece Colorado w USA w warunkach nieustalonych przepływów (rozdział 6).

3.4. IDENTYFIKACJA I ESTYMACJA WSPÓŁCZYNNIKÓW MODELU TRANSPORTU MASY Z UWZGLĘDNIENIEM PROCESÓW ADSORPCYJNO-ABSORPCYJNYCH NA PODSTAWIE BADAŃ TERENOWYCH

3.4.1. BADANIA W ZLEWNI RZEKI ŚWIŚLINY

Pomiary stężeń zanieczyszczeń prowadzone były przez okres dwóch lat, raz w miesiącu, w wielu przekrojach kontrolno-pomiarowych cieków zlewni rzeki Świśliny [10].

Możliwości aplikacyjne modelu opisanego równaniem (3.2.3.3.19) oraz (3.2.3.3.20) lub (3.2.3.3.15) sprawdzono, wykorzystując część wyników badań przeprowadzonych na rzece Świślinie i jej dopływie Pokrzywianka (rys. 3.4.1.1). Identyfikację i estymację współczynników modelu przeprowadzono dla odcinków 10'–10 oraz 4–5 w odniesieniu do wskaźników jakości wód, takich jak: azot amonowy (N-NH_4^+), azot azotanowy (N-NO_3^-), fosforany (PO_4^{3-}).



Rys. 3.4.1.1. Schemat sieci hydrograficznej. Zrd1 — źródło zanieczyszczeń pochodzących z Zakładu Produkcji Tektury w Dołach Biskupich odprowadzanych do rzeki Świśliny (ze względów obliczeniowych przeniesione w pobliże ujścia rzeki Węgierki). Zrd2 — skumulowane w jedno źródło kilka źródeł zanieczyszczeń pochodzących z obiektów znajdujących się w Rudkach: masarni, piekarni, osiedla mieszkaniowego, Zakładów Urządzeń Chemicznych „Metalchem”

3.4.1.1. Pomocnicze założenia do modelu

W obliczeniach symulacyjnych posłużono się modelem składającym się z równań (3.2.3.3.19) oraz (3.2.3.3.15), w którym uwzględniono współczynnik pomocniczy w_T charakteryzujący wpływ temperatury wody na szybkość procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych, jakim podlegają zanieczyszczenia. Współczynnik ten był uwzględniany w modelu dla badań prowadzonych w okresie cieplejszych miesięcy, tj. od kwietnia do września. Ze względu na znaczne odstępów czasowe między pomiarami przyjęto, że model będzie odnosić się do chwili $t = 0$ dla każdego pomiaru. Dlatego pominięto składniki całkowite modelu opisujące odległą historię przebiegu procesów. Przyjęto jednak, że zmiany stężeń w czasie pomiędzy dwoma kolejnymi wynikami badań będą mieć wpływ na szybkość przebiegu procesów fizycznych, chemicznych lub biologicznych. Założono, że zmiany stężeń w czasie, w początkowych przekrojach odcinków rzeki dla dwóch kolejnych pomiarów zmieniać się będą liniowo. Z uwagi na charakter zlewni w modelu uwzględniono dopływ zanieczyszczeń obszarowych. Przyjęte założenia umożliwiły przekształcenie modelu do następującej postaci:

$$(1 - w_T a_2') \frac{dc}{dt} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) (w_T a_1' + R_L) c + R_L c_d + w_T a_4' \quad (3.4.1.1.1)$$

W powyższej formie zapisu równania modelowego $a_1' > 0$. Stała szybkości procesu a_4' jest w tym przypadku sumą szybkości procesów desorpcyjnych i szybkości procesu zerowego rzędu, jakiemu podlega zanieczyszczenie w fazie ciekłej. W związku z tym stała a_4' może być dodatnia, ujemna lub równa zero.

W warunkach quasi-ustalonych, przy czasie obliczeniowym znacznie przewyższającym czas przepływu, możliwe jest niekiedy pominięcie efektów dyspersji wzdłużnej [14].

Pomijając składnik dotyczący dyspersji masy w równaniu (3.4.1.1.1), otrzymujemy model adwekcyjny w postaci:

$$(1 - w_T a_2') \frac{dc}{dt} + V \frac{\partial c}{\partial x} = -(w_T a_1' + R_L) c + R_L c_d + w_T a_4' \quad (3.4.1.1.2)$$

Przy założeniu, że w przekroju początkowym stężenie c_0 zmienia się liniowo między dwoma kolejnymi pomiarami, czyli że:

$$c_0 = c_{0,-1} + \frac{c_{0,0} - c_{0,-1}}{\Delta t} t, \quad t \in \langle 0; \Delta t \rangle, \quad (3.4.1.1.3)$$

Δt — odstęp czasu między dwoma kolejnymi pomiarami,
 $c_{0,0}$ — stężenie w przekroju początkowym ($x = 0$) w chwili $t = \Delta t$ (pomiar aktualny),
 $c_{0,-1}$ — stężenie w przekroju początkowym ($x = 0$) w chwili $t = 0$ (pomiar poprzedni),

oraz że w chwili początkowej ($t = 0$, dotyczy poprzedniego pomiaru) średnie stężenie w rzece:

$$\overline{c(t=0)} = \overline{c_{-1}} \quad (3.4.1.1.4)$$

rozwiązanie równania (3.4.1.1.2) jest następujące:

$$\begin{aligned} c = & \overline{c_{-1}} \exp\left(-\frac{k}{(1-w_T a_2') t}\right) + \frac{w}{k} - \frac{w}{k} \exp\left(-\frac{k}{(1-w_T a_2') t}\right) + \\ & + c_{0,-1} \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-w_T a_2') \frac{x}{v}\right) + \\ & + \frac{c_{0,0} - c_{0,-1}}{\Delta t} \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) \cdot \left(t - (1-w_T a_2') \frac{x}{v}\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-w_T a_2') \frac{x}{v}\right) + \\ & - \overline{c_{-1}} \exp\left(-\frac{k}{(1-w_T a_2') t}\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-w_T a_2') \frac{x}{v}\right) + \\ & - \frac{w}{k} \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-w_T a_2') \frac{x}{v}\right) + \\ & + \frac{w}{k} \exp\left(-\frac{k}{(1-w_T a_2') t}\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-w_T a_2') \frac{x}{v}\right), \end{aligned} \quad (3.4.1.1.5)$$

w którym:

$$k = w_T a_1' + R_L \quad (3.4.1.1.6)$$

$$w = +R_L c_d + w_T a_4' \quad (3.4.1.1.7)$$

$$\mathbf{1}\left(t - (1-w_T a_2') \frac{x}{v}\right) = \begin{cases} 0 & \text{dla } t < (1-w_T a_2') \frac{x}{v} \\ 1 & \text{dla } t \geq (1-w_T a_2') \frac{x}{v} \end{cases} \quad (3.4.1.1.8)$$

Ponieważ czasy t , w przypadku analizowanych odcinków, spełniają warunek:

$$t \geq (1-w_T a_2') \frac{x}{v}, \quad (3.4.1.1.9)$$

więc rozwiązanie (3.4.1.1.5) przyjmuje postać:

$$c = \left(c_{0,-1} + \frac{c_{0,0} - c_{0,-1}}{\Delta t} \left(t - (1 - w_T a_2') \frac{x}{v} \right) \right) \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) + \frac{w}{k} \left(1 - \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) \right) \quad (3.4.1.1.10)$$

Współczynnik a_2' występujący we wzorze (3.4.1.1.1) i dalszych, na podstawie równań: (3.2.3.3.30), ($a_2' = D \cdot a_2 / h$, co wynika z (3.2.3.3.30)), (3.2.1.2.9c), (3.2.1.2.6), przy założeniu, że w fazie stałej nie zachodzą istotne procesy biochemiczne ($k_r \rightarrow 0$), może być wyrażony za pomocą następującej zależności:

$$a_2' = -\frac{1}{\sqrt{2h}} \sqrt{\frac{D}{\omega}} = -\frac{1}{2h} \sqrt{\frac{DT}{\pi}} \quad (3.4.1.1.11)$$

Z równania tego, w przypadku impulsów stężeń o okresie T (czas trwania wymuszenia impulsowego), można obliczyć efektywny współczynnik dyfuzji:

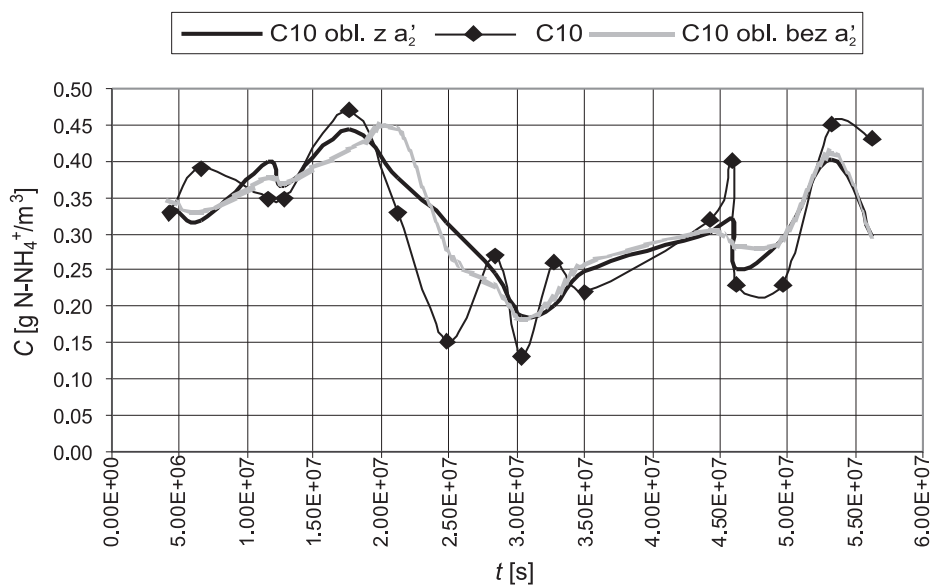
$$D = \frac{\pi(2h a_2')^2}{T} \quad (3.4.1.1.12)$$

charakteryzujący transport masy przez granicę faz woda — warstwa materiału dna rzeki. Wzór (3.4.1.1.12) uzasadnia słuszność czwartej tezy pracy (T4).

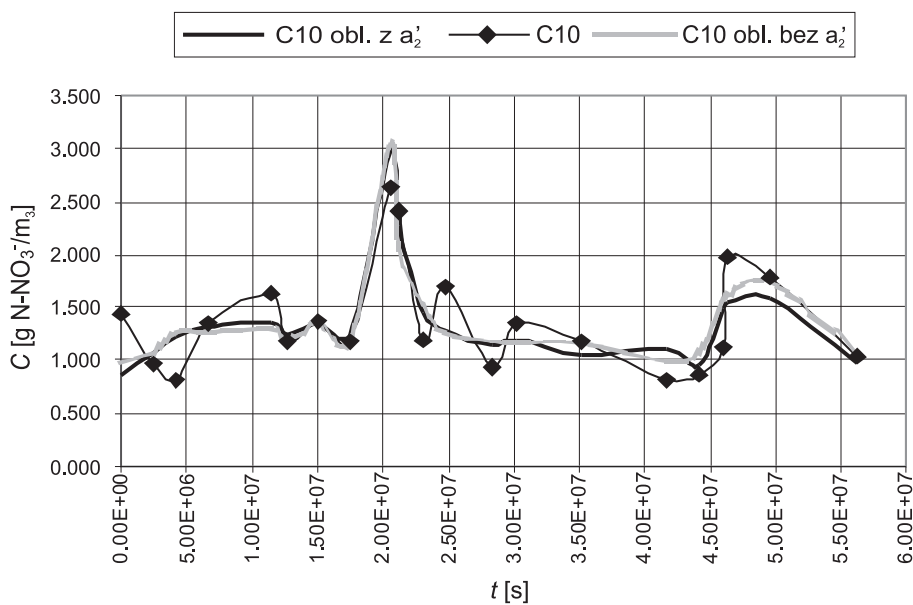
3.4.1.2. Estymacja współczynników modelu dla odcinka 10'–10

Estymację współczynników modelu (3.4.1.1.10) przeprowadzono metodą najmniejszych kwadratów dla wskaźników zanieczyszczeń, takich jak: azot amonowy, azot azotanowy, fosforany. Poszukiwano wartości następujących współczynników: a_1' , a_2' , a_4' , c_d , w_T . Ze względu na punktowy dopływ zanieczyszczeń w znacznej odległości od przekroju początkowego odcinka 10'–10 konieczne było wprowadzenie dwóch mniejszych: 10'–9', 9–10 (rys. 3.4.1.1). Dopływające zanieczyszczenia powodują, że procesy chemiczne lub biologiczne mogą zachodzić inaczej w odcinku górnym, a inaczej w odcinku dolnym. W związku z tym wartości współczynników: a_1' , a_2' , a_4' , c_d były różne dla obu odcinków, natomiast wartość współczynnika w_T była taka sama.

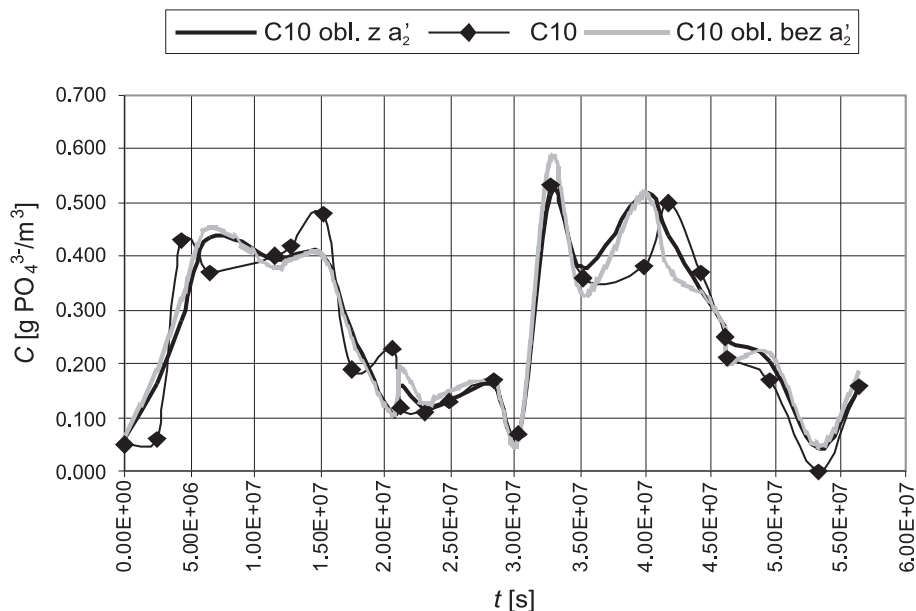
Na wykresach 3.4.1.2.1, 3.4.1.2.2, 3.4.1.2.3 przedstawiono efekt dopasowania modelu do danych pomiarowych dla różnych wskaźników zanieczyszczeń, z uwzględnieniem i bez uwzględnienia współczynnika a_2' w modelu. Znaczne odstępstwa w czasach pomiarów umożliwiają przyjęcie założenia, że procesy fizykochemiczne i biologiczne można traktować jak procesy przebiegające w warunkach wolnozmiennych.



Rys. 3.4.1.2.1. Przebiegi stężeń w czasie obliczonych za pomocą modelu uwzględniającego a_2' (C10 obl. z a_2'), nieuwzględniającego a_2' (C10 obl. bez a_2') oraz stężeń zmierzonych w przekroju 10 (C10)



Rys. 3.4.1.2.2. Przebiegi stężeń w czasie obliczonych za pomocą modelu uwzględniającego a_2' (C10 obl. z a_2'), nieuwzględniającego a_2' (C10 obl. bez a_2') oraz stężeń zmierzonych w przekroju 10 (C10)



Rys. 3.4.1.2.3. Przebiegi stężeń w czasie obliczonych za pomocą modelu uwzględniającego a_2' (C10 obl. z a_2'), nieuwzględniającego a_2' (C10 obl. bez a_2') oraz stężeń zmierzonych w przekroju 10 (C10)

Tabela 3.4.1.2.1

Zestawienie współczynników modelu dla różnych wskaźników zanieczyszczeń

Współczynniki modelu	Azot amonowy	Azot azotanowy	Fosforany
$a_1' * 1E5$ [1/s] dla 10'–9'	6.8905E+00	1.0128E+00	5.7232E–02
$a_1' * 1E5$ [1/s] dla 9–10	2.3226E+00	6.4816E–01	5.7232E–02
a_2' dla 10'–9'	0.0000E+00	–1.7344E+01	–4.3828E+00
a_2' dla 9–10	–2.5088E+01	0.0000E+00	–9.4435E+00
C_d [g/m ³] dla 10'–9'	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
$a_4' * 1E5$ [g/(m ³ s)] dla 10'–9'	4.0036E–01	–7.0781E–01	–3.2030E–01
$a_4' * 1E5$ [g/(m ³ s)] dla 9–10	–6.1418E–02	8.2759E–01	–3.2379E–02
C_d [g/m ³] dla 9–10	0.0000E+00	3.4205E+00	0.0000E+00
w_T	1.3935E+00	1.3887E+00	1.6267E+00
Współczynnik korelacji R	7.1883E–01	8.4043E–01	9.1591E–01
Średni bezwzględny błąd dopasowania [g/m ³]	6.7680E–02	2.6747E–01	6.2657E–02
Wzrost średniego błędu przy braku a_2' [%]	4.61	4.03	8.84

Dla takich warunków wyznaczanie wartości współczynników dyspersji masy E_x jest trudne. Konieczne byłoby posiadanie bardzo dokładnych wyników badań terenowych, hydraulicznych i analiz chemicznych. Nie udało się za pomocą innych modeli wyznaczyć wartości współczynników E_x . W trakcie estymacji modelu osiągały one niekiedy wartości znacznie przekraczające $1000 \text{ m}^2/\text{s}$. W ciekach naturalnych wartości takie nie są spotykane. Zauważono przy tym, że nawet znaczne zmiany wartości E_x nie powodowały istotnych zmian w wartościach stężeń w warunkach quasi-ustalonych. Problem ten analizowano w pracy [14]. Zrezygnowano w związku z tym z wyznaczania wartości współczynnika E_x zarówno w przypadku odcinka 10'-10, jak również odcinka 4-5 (rozdział 3.4.1.3) i odcinka rzeki Rudawy (rozdział 3.4.2).

Wartości współczynników a_1' (tab. 3.4.1.2.1) wskazują, że najszybszym procesom fizykochemicznym i biologicznym podlega azot amonowy, wolniejszym azot azotanowy i najwolniejszym fosforany. Jak się później okaże, kolejność szybkości może być inna. Współczynnik a_1' reprezentuje jednocześnie stałą szybkości przenikania masy przez granicę faz oraz uogólnioną stałą szybkości procesów chemicznych i biologicznych. Stała szybkości przenikania masy, w przypadku rzek, zależy głównie od hydrauliki przepływu, geometrii koryta, geometrii warstwy dennej. Uogólniona stała szybkości procesów chemicznych i biologicznych zależy od wielu czynników: składników zawartych w wodzie wchodzących w reakcje z analizowaną substancją, ilości mikroorganizmów oddziałujących na analizowaną substancję. Zrzut ścieków do rzeki może w istotny sposób wpływać na zawartość składników reagujących z analizowaną substancją oraz koncentrację mikroorganizmów. Wskutek tego stała a_1' może dla tego samego zanieczyszczenia przyjmować znacznie różniące się wartości.

Ujemne wartości współczynnika a_2' wskazują na wpływ niezbyt odległej historii procesu na stężenia zanieczyszczeń. Mimo znacznych odstępów czasowych w badaniach wpływ ten jest widoczny. Pominięcie tego współczynnika pogarsza jakość dopasowania modelu do danych pomiarowych. Charakteryzuje ten efekt procentowy wzrost średniego bezwzględnego błędu dopasowania od około 4% do 9% (tab. 3.4.1.2.1). Należy zwrócić uwagę, że wartości modułów niektórych współczynników a_2' znacznie różnią się od 1.0 (standardowego mnożnika pochodnej dc/dt w równaniu transportu masy). Współczynniki a_2' charakteryzują dynamiczne efekty procesu transportu masy przez granicę faz woda — warstwa materiału dna rzeki.

Wartości współczynników temperaturowych w_T są prawdopodobne. W ciekach naturalnych stałe szybkości procesów przemian zanieczyszczeń mogą wzrastać nawet kilkukrotnie przy wzroście temperatury o $10\text{-}15^\circ\text{C}$.

W odcinkach 10'-9', 9-10 obszarowy dopływ zanieczyszczeń, z wyjątkiem azotu azotanowego dopływającego z obszaru zlewniowego związanego z odcinkiem 9-10,

nie miał istotnego wpływu na stężenia zanieczyszczeń w rzece. Zerowe wartości stężeń c_d zanieczyszczeń obszarowych (tab. 3.4.1.2.1) nie oznaczają, że wody gruntowe lub wody spływu powierzchniowego nie zawierają w ogóle azotu amonowego, azotanowego lub fosforanów. Efekt taki może być spowodowany niewielkim udziałem strumienia zanieczyszczeń obszarowych w ładunku zanieczyszczeń rzeki oraz obecnością błędów pomiarowych. Zatem, z numerycznego punktu widzenia, dopływ zanieczyszczeń obszarowych może być „niewidoczny”.

Przyjmując, że występuje sekwencja impulsów stężeń o podstawowym okresie T około 30 dni (odstęp czasu między kolejnymi pomiarami), średnia głębokość rzeki wynosi 0,5 m, nie zachodzą procesy chemiczne lub biologiczne w warstwie dennej $k_r = 0$, szacunkowa wartość efektywnego współczynnika pionowej dyfuzji turbulentnej $D = E_z$ jest na poziomie $2.4E-4 \text{ m}^2/\text{s}$ ((3.4.1.1.12); średnia wartość $a'_2 = -14.065$ na podstawie wyników z tab. 3.4.1.2.1). Współczynnik ten ma pośrednią wartość znajdującą się między wartością współczynnika pionowej swobodnej dyfuzji turbulentnej a wartością współczynnika dyfuzji w warstwie osadowej. Charakteryzuje on transport masy przez granicę faz woda — warstwa materiału dna rzeki. Możliwe jest, przy znanym pionowym gradiencie stężeń w otoczeniu granicy faz, określenie strumienia zanieczyszczeń przemieszczających się przez granicę faz. Biorąc pod uwagę fluktuację stężeń rzędu $\Delta c = 0.1 \text{ g/m}^3$, przy $\Delta z = h = 0.5 \text{ m}$, można oczekiwać pionowego gradientu stężenia na poziomie $\Delta c / \Delta z = 0.2 \text{ g/m}^4$. W takim wypadku na 5-kilometrowym odcinku rzeki o szerokości 20 m między wodą a osadami przepływać będzie strumień zanieczyszczeń na poziomie 4.8 g/s. W ciągu każdej doby byłaby więc wymieniona między wodą a osadami masa 414 720 g zanieczyszczeń. Jest to znaczna, z punktu widzenia ochrony środowiska, ilość substancji. Może być unieruchomiona na stałe w warstwie materiału dna ciekłu lub ulec przemianie i desorpcji do wody.

Model (3.4.1.1.10) wykazał dużą zgodność z danymi mimo znacznych odstępów czasowych w badaniach terenowych. Świadczą o tym wysokie współczynniki korelacji (tab. 3.4.1.2.1). Korelacja między stężeniami zmierzonymi i obliczonymi z modelu zachodzi na poziomie prawdopodobieństwa 95% w przypadku azotu amonowego oraz na poziomie większym od 99.9% w przypadku azotu azotanowego i fosforanów [86].

3.4.1.3. Estymacja współczynników modelu dla odcinka 4–5

Estymację współczynników modelu (3.4.1.1.10) przeprowadzono metodą najmniejszych kwadratów dla wskaźników zanieczyszczeń, takich jak: azot amonowy, azot azotanowy, fosforany. Poszukiwano wartości następujących współczynników: $a'_1, a'_2, a'_4, c_d, w_T$. Ze względu na punktowy dopływ zanieczyszczeń w znacznej odległości od przekroju początkowego odcinka 4–5 konieczne było wprowadzenie dwóch mniejszych: 4–4', 5'–5 (rys. 3.4.1.1). Dopływające zanieczyszczenia powodują, że procesy chemiczne lub biologiczne mogą zachodzić inaczej w odcinku

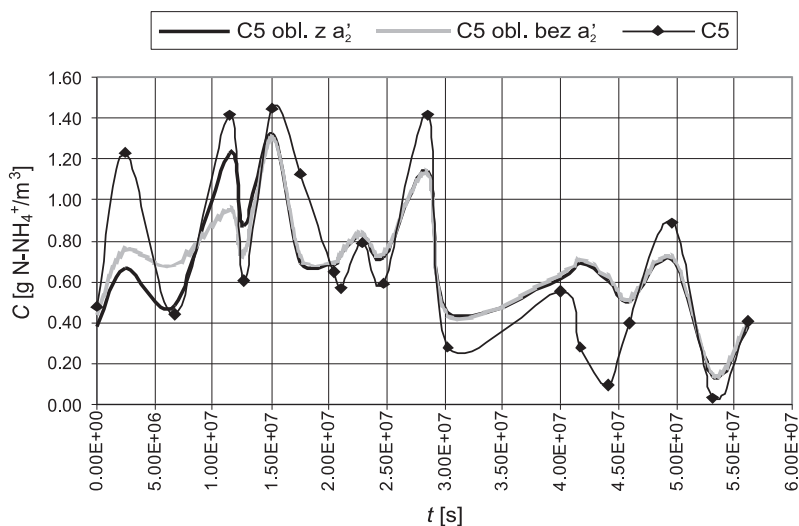
górnym, a inaczej w odcinku dolnym. W związku z tym wartości współczynników: a_1' , a_2' , a_4' , c_d były różne dla obu odcinków, natomiast wartość współczynnika w_T była taka sama.

W tabelach tego podrozdziału zawarto dane do estymacji współczynników modelu i wyniki obliczeń stężeń zanieczyszczeń z uwzględnieniem współczynnika a_2' . Na wykresach przedstawiono wyniki obliczeń z uwzględnieniem i bez uwzględnienia współczynnika a_2' w modelu.

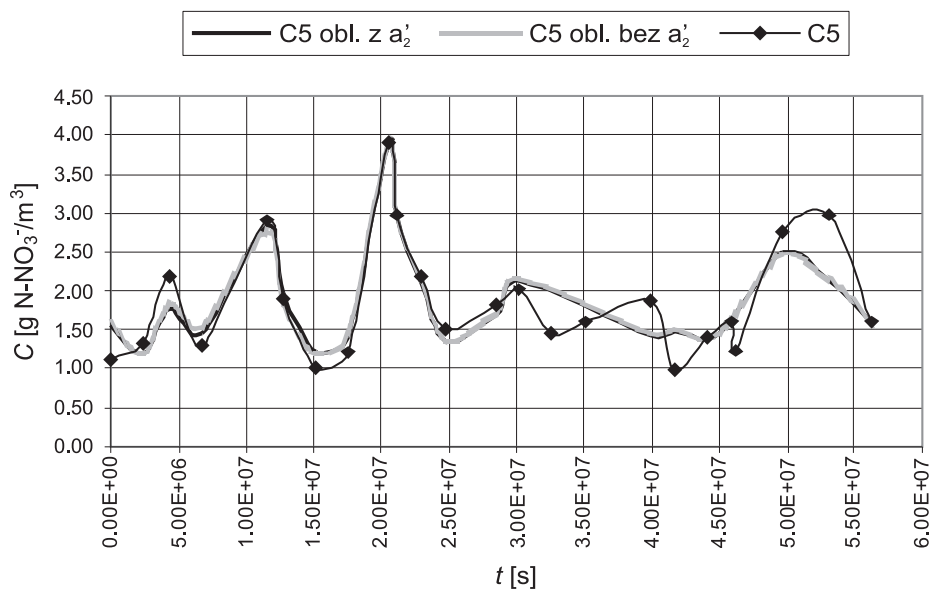
Na rysunkach 3.4.1.3.1, 3.4.1.3.2, 3.4.1.3.3 przedstawiono efekt dopasowania modelu do danych pomiarowych dla różnych wskaźników zanieczyszczeń, z uwzględnieniem i bez uwzględnienia współczynnika a_2' w modelu.

Wartości współczynników a_1' (tab. 3.4.1.3.1) wskazują, że najszybszym procesom fizykochemicznym i biologicznym podlegają fosforany, wolniejszym azot azotanowy i najwolniejszym azot amonowy. Procesy, jakim podlegają zanieczyszczenia w rzece Pokrzywiance (odcinek 5'-5, rys. 3.4.1.1), przebiegają inaczej niż w rzece Świślinie (odcinek 10'-10, rys. 3.4.1.1).

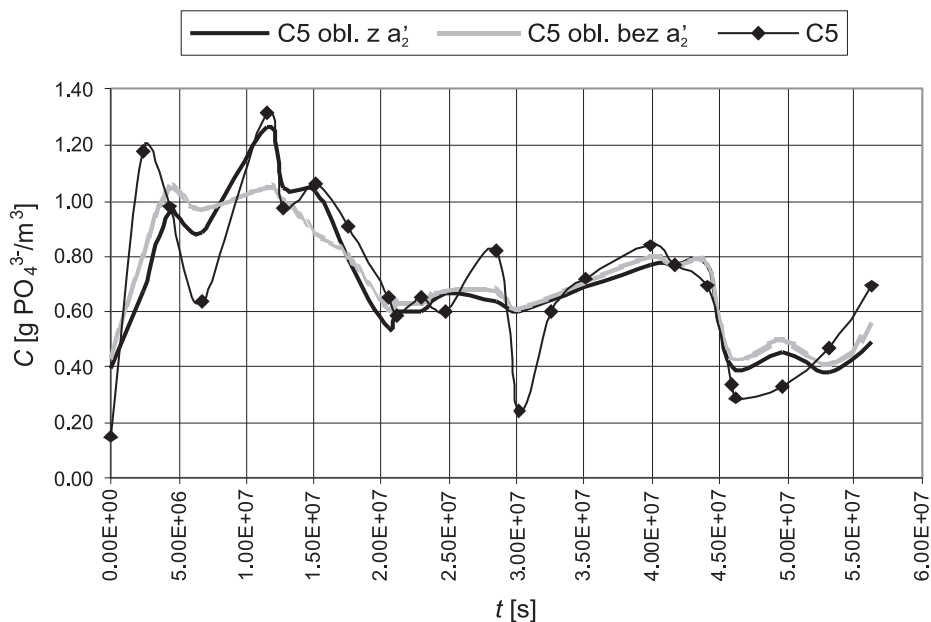
Ujemne wartości współczynnika a_2' wskazują na wpływ niezbyt odległej historii procesu na stężenia zanieczyszczeń. Mimo znacznych odstępów czasowych w badaniach wpływ ten jest widoczny. Należy jednak zauważyć, że efekty takie związane są nie z całym odcinkiem 4-5, a jedynie z jego fragmentem 5'-5, do którego bezpośrednio powyżej przekroju 5' odprowadzany jest punktowy ładunek zanieczyszczeń Zrd2 (rys. 3.4.1.1).



Rys. 3.4.1.3.1. Przebiegi stężeń w czasie obliczonych za pomocą modelu uwzględniającego a_2' (C5 obl. z a_2'), nieuwzględniającego a_2' (C5 obl. bez a_2') oraz stężeń zmierzonych w przekroju 5 (C5)



Rys. 3.4.1.3.2. Przebiegi stężeń w czasie obliczonych za pomocą modelu uwzględniającego a_2' (C5 obl. z a_2'), nieuwzględniającego a_2' (C5 obl. bez a_2') oraz stężeń zmierzonych w przekroju 5 (C5)



Rys. 3.4.1.3.3. Przebiegi stężeń w czasie obliczonych za pomocą modelu uwzględniającego a_2' (C5 obl. z a_2'), nieuwzględniającego a_2' (C5 obl. bez a_2') oraz stężeń zmierzonych w przekroju 5 (C5)

Tabela 3.4.1.3.1

Zestawienie współczynników modelu dla różnych wskaźników zanieczyszczeń

Współczynniki modelu	Azot amonowy	Azot azotanowy	Fosforany
$a_1' * 1E5$ [1/s] dla 4–4'	1.0000E–10	1.0000E–10	3.8869E–10
$a_1' * 1E5$ [1/s] dla 5'–5	2.0563E–02	2.9747E–01	2.5360E+00
a_2' dla 4–4'	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
a_2' dla 5'–5	–3.7854E+00	–1.3515E+00	–5.5729E+01
C_d [g/m ³] dla 4–4'	0.0000E+00	0.0000E+00	1.6186E–03
$a_4' * 1E5$ [g/(m ³ s)] dla 4–4'	–2.1495E–02	9.6386E–01	–5.7078E+02
$a_4' * 1E5$ [g/(m ³ s)] dla 5'–5	–1.7737E–01	2.3629E–01	2.6160E+00
C_d [g/m ³] dla 5'–5	1.3029E+00	2.7380E+00	1.4637E+00
w_T	5.8979E+00	5.8498E+00	1.0000E+00
Współczynnik korelacji R	8.1972E–01	9.2909E–01	8.0102E–01
Średni bezwzględny błąd dopasowania [g/m ³]	2.5250E–01	2.8992E–01	1.7759E–01
Wzrost średniego błędu przy braku a_2' [%]	4.52	1.51	2.73

Pominięcie współczynnika a_2' pogarsza jakość dopasowania modelu do danych pomiarowych. Ten efekt charakteryzowany jest przez procentowy wzrost średniego bezwzględnego błędu dopasowania od około 1.5% do 4.5% (tab. 3.4.1.3.1).

Należy zwrócić uwagę, że wartości modułów niektórych współczynników a_2' znacznie różnią się od 1.0 (standardowego mnożnika pochodnej dc/dt w równaniu transportu masy). Współczynniki a_2' charakteryzują dynamiczne efekty procesu transportu masy przez granicę faz woda – warstwa materiału dna rzeki

Wartości współczynników temperaturowych w_T są prawdopodobne. W ciekach naturalnych stałe szybkości procesów przemian zanieczyszczeń mogą wzrastać nawet kilkukrotnie przy wzroście temperatury o 10–15°C.

Istotny z obliczeniowego punktu widzenia był dopływ zanieczyszczeń obszarowych do odcinka 5'–5. Wszystkie wartości stężeń c_d przewyższają średnie stężenia zanieczyszczeń w wodzie rzeki Pokrzywianki.

Przyjmując, że: występuje sekwencja impulsów stężeń o podstawowym okresie T około 30 dni (odstęp czasu między kolejnymi pomiarami), średnia głębokość rzeki wynosi 0.5 m, nie zachodzą procesy chemiczne lub biologiczne w warstwie dennej $k_r = 0$, szacunkowa wartość efektywnego współczynnika pionowej dyfuzji turbulentnej $D = E_z$ jest na poziomie $5E-4$ m²/s ((3.4.1.1.12); średnia wartość $a_2' = -20.289$ na podstawie wyników z tab. 3.4.1.3.1). Współczynnik ten ma pośrednią wartość znajdującą się między wartością współczynnika pionowej swo-

bodnej dyfuzji turbulentnej a wartością współczynnika dyfuzji w warstwie osadowej. Charakteryzuje on transport masy przez granicę faz woda — warstwa materiału dna rzeki.

Model (3.4.1.1.10) wykazał dużą zgodność z danymi mimo dużych odstępów czasowych w badaniach terenowych. Świadczą o tym wysokie współczynniki korelacji (tab. 3.4.1.3.1). Korelacja między stężeniami zmierzonymi i obliczonymi z modelu zachodzi na poziomie prawdopodobieństwa 99.7% w przypadku azotu amonowego, na poziomie większym od 99.9% w przypadku azotu azotanowego oraz na poziomie 99.8% w przypadku fosforanów [86].

3.4.2. BADANIA RZEKI RUDAWY

3.4.2.1. Pomocnicze założenia do modelu

W obliczeniach symulacyjnych posłużono się modelem składającym się z równań (3.2.3.3.21), (3.2.3.3.22), (3.2.3.3.23), z wykorzystaniem rozbudowanej definicji ogólnej szybkości procesu r_{og} uzyskanej w wyniku modyfikacji zależności (3.2.3.3.13). Wprowadzenie pomocniczego współczynnika w_T charakteryzującego wpływ temperatury wody na szybkość procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych, jakim podlegają zanieczyszczenia, nie była konieczna, ponieważ temperatura wody zmieniała się nieznacznie. Ze względu na małe odstępów czasowe między kolejnymi badaniami uwzględniono różniczkowe i całkowite składniki modelu opisujące historię przebiegu procesów.

Z uwagi na charakter zlewni w modelu uwzględniono dopływ zanieczyszczeń obszarowych.

Ponieważ zanieczyszczenia znajdujące się w wodzie lub warstwie materiału dna cieku mogą podlegać różnym procesom dodatkowym, takim jak: wymiana jonowa, strącanie w postaci słabo nierozpuszczalnych soli, rozpuszczanie w wodzie w wyniku roztwarzania osadów pod wpływem czynników chemicznych lub biologicznych, oddziaływanie z innymi związkami występującymi w wodzie, procesy biologiczne, przemiana form innych pokrewnych zanieczyszczeń itp., rozbudowano równania (3.2.3.3.6), (3.2.3.3.7) do następującej postaci:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{K}{h}(c - c^*) - k_c c + R_L(c_d - c) + r_c \quad (3.4.2.1.1)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{K}{L_0}(c - c^*) - k_r a + r_a \quad (3.4.2.1.2)$$

Dokonując podobnych przekształceń jak w rozdziale 3.2.3.3, można otrzymać równanie analogiczne do równania (3.2.3.3.11), w następującej postaci:

$$\begin{aligned}
r &= -\frac{dm}{dt} \frac{1}{V^*} = -\left(-D \frac{A^*}{V^*} \frac{dc}{dy}\right) = \frac{D}{h} \frac{dc}{dy} = \\
&= -\frac{K}{h} c - \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r\right) \int_0^t \frac{D}{h} \frac{dc}{dy} d\tau + \frac{K}{h\Gamma} a(t=0, x) - \frac{Kk_r}{h} \int_0^t c d\tau + \frac{K}{h\Gamma} \int_0^t r_a d\tau = \\
&= -\frac{K}{h} c - \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r\right) \int_0^t r d\tau + \frac{K}{h\Gamma} a(t=0, x) - \frac{Kk_r}{h} \int_0^t c d\tau + \frac{K}{h\Gamma} \int_0^t r_a d\tau \quad (3.4.2.1.3)
\end{aligned}$$

Ponieważ ogólna szybkość procesu r_{og} odniesiona do fazy ciekłej (3.4.2.1.1) może być zapisana w formie:

$$r_{og} = r - k_c c + R_L (c_d - c) + r_c, \quad (3.4.2.1.4)$$

więc na podstawie równań (3.4.2.1.3) i (3.4.2.1.4) można napisać, że:

$$\begin{aligned}
r_{og} &= -\left(\frac{K}{h} + k_c + R_L\right) c - \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r\right) \int_0^t r d\tau + \frac{K}{h\Gamma} a(t=0, x) - \frac{Kk_r}{h} \int_0^t c d\tau \\
&\quad + R_L c_d + r_c + \frac{K}{h\Gamma} \int_0^t r_a d\tau \quad (3.4.2.1.5)
\end{aligned}$$

Ponieważ na podstawie równania (3.4.2.1.4):

$$r = r_{og} + k_c c - R_L (c_d - c) - r_c, \quad (3.4.2.1.6)$$

więc równanie (3.4.2.1.5), po uwzględnieniu pochodnej stężenia względem czasu, przekształca się do postaci:

$$\begin{aligned}
r_{og} &= -\left(\frac{K}{h} + k_c + R_L\right) c - \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r\right) \int_0^t r_{og} d\tau - \left[\frac{Kk_r}{h} + k_c \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r\right)\right] \int_0^t c d\tau + \\
&\quad + R_L \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r\right) \int_0^t (c_d - c) d\tau + \frac{K}{h\Gamma} a(t=0, x) + R_L c_d + a_2' \frac{dc}{dt} + \\
&\quad + \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r\right) \int_0^t r_c d\tau + r_c + \frac{K}{h\Gamma} \int_0^t r_a d\tau \quad (3.4.2.1.7)
\end{aligned}$$

Wprowadźmy następujące oznaczenia:

$$a_1' = \frac{K}{h} + k_c \quad (3.4.2.1.8)$$

$$a_3 = \frac{K}{\Gamma L_0} + k_r \quad (3.4.2.1.9)$$

$$a_4' = \frac{K}{h\Gamma} a(t=0, x) \quad (3.4.2.1.10)$$

$$a_5' = \frac{Kk_r}{h} + k_c \left(\frac{K}{\Gamma L_0} + k_r \right) \quad (3.4.2.1.11)$$

$$r_a' = \frac{K}{h\Gamma} r_a, \quad (3.4.2.1.12)$$

wtedy równanie (3.4.2.1.7) przyjmie postać:

$$\begin{aligned} r_{og} = & -(a_1' + R_L)c - a_3 \int_0^t r_{og} d\tau - a_5' \int_0^t c d\tau + R_L a_3 \int_0^t (c_d - c) d\tau + a_4' + R_L c_d + \\ & + a_2' \frac{dc}{dt} + a_3 \int_0^t r_c d\tau + r_c + \int_0^t r_a' d\tau \end{aligned} \quad (3.4.2.1.13)$$

W powyższej formie zapisu równania (3.4.2.1.13) stała $a_1' > 0$. Stała szybkości procesu a_4' reprezentuje szybkość procesów desorpcyjnych ($a_4' > 0$).

Wprowadzając równanie szybkości ogólnej (3.4.2.1.13) do równania (3.2.3.3.19), otrzymujemy następującą zależność:

$$\begin{aligned} (1 - a_2') \frac{dc}{dt} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) - (a_1' + R_L)c - a_3 \int_0^t r_{og} d\tau - a_5' \int_0^t c d\tau + \\ + R_L a_3 \int_0^t (c_d - c) d\tau + a_4' + R_L c_d + a_3 \int_0^t r_c d\tau + r_c + \int_0^t r_a' d\tau \end{aligned} \quad (3.4.2.1.14)$$

Niech teraz pomocnicza szybkość:

$$r_{og}' = -(a_1' + R_L)c - a_3 \int_0^t r_{og} d\tau - a_5' \int_0^t c d\tau + R_L a_3 \int_0^t (c_d - c) d\tau + a_4' + R_L c_d +$$

$$+ a_3 \int_0^t r_c d\tau + r_c + \int_0^t r_a' d\tau, \quad (3.4.2.1.15)$$

wtedy szybkość ogólna:

$$r_{og} = r_{og}' + a_2' \frac{dc}{dt} \quad (3.4.2.1.16)$$

Na podstawie równań (3.4.2.1.15), (3.4.2.1.16) można napisać, że:

$$r_{og}' = -(a_1' + R_L)c - a_3 \int_0^t \left(r_{og}' + a_2' \frac{dc}{d\tau} \right) d\tau - a_5' \int_0^t c d\tau + R_L a_3 \int_0^t (c_d - c) d\tau +$$

$$+ a_4' + R_L c_d + a_3 \int_0^t r_c d\tau + r_c + \int_0^t r_a' d\tau =$$

$$= -(a_1' + R_L)c - a_3 \int_0^t r_{og}' d\tau - a_3 a_2' (c - c(x, t=0)) - a_5' \int_0^t c d\tau + R_L a_3 \int_0^t (c_d - c) d\tau +$$

$$+ a_4' + R_L c_d + a_3 \int_0^t r_c d\tau + r_c + \int_0^t r_a' d\tau \quad (3.4.2.1.17)$$

Przyjmijmy oznaczenia:

$$k = a_1' + R_L + a_3 a_2' \quad (3.4.2.1.18)$$

$$w = \int_0^t \left[-a_3 r_{og}' - a_5' c + R_L a_3 (c_d - c) + r_c a_3 + r_a' \right] d\tau +$$

$$+ a_4' + R_L c_d + r_c + a_3 a_2' c(x, t=0), \quad (3.4.2.1.19)$$

wtedy:

$$r_{og}' = -kc + w, \quad (3.4.2.1.20)$$

a równanie (3.4.2.1.14) przyjmie postać:

$$(1 - a_2') \frac{dc}{dt} + V \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x A \frac{\partial c}{\partial x} \right) - kc + w \quad (3.4.2.1.21)$$

W obliczeniach symulacyjnych przyjmowano, że współczynnik w jest stały w czasie między kolejnymi pomiarami. Za wartość stężenia $c(x, t = 0)$ przyjmowano średnią wartość ze stężeń w przekroju początkowym i końcowym z chwili $t = 0$, to znaczy, że:

$$c(x, t = 0) = 0.5(c(x = 0, t = 0) + c(x = L, t = 0)) \quad (3.4.2.1.22)$$

W całce występującej we współczynniku w za oszacowanie stężenia c przyjmowano wartość średnią ze stężenia w przekroju początkowym i końcowym cieku dla chwili początkowej danego przedziału czasu związanego z dwoma kolejnymi pomiarami. Podobne założenia dotyczą szybkości r_{og}' oraz stałej rozcieńczania R_L . Przedstawione założenia można zapisać następująco:

$$c = 0.5(c(x = 0, t = t_{-1}) + c(x = L, t = t_{-1})) \quad (3.4.2.1.23)$$

$$r_{og}' = r_{og}' \Big|_{t=t_{-1}} \quad (3.4.2.1.24)$$

$$R_L = R_L \Big|_{t=t_{-1}} \quad (3.4.2.1.25)$$

W celu rozpoczęcia całkowania przyjęto, że w chwili:

$$t = 0; \quad r_{og}' = 0 \quad (3.4.2.1.26)$$

W warunkach quasi-ustalonych, przy czasie obliczeniowym znacznie przewyższającym czas przepływu, możliwe jest niekiedy pominięcie efektów dyspersji wzdłużnej [14].

Pomijając w równaniu (3.4.2.1.21) składnik dotyczący dyspersji masy, otrzymujemy model adwekcyjny w postaci:

$$(1 - a_2') \frac{dc}{dt} + V \frac{\partial c}{\partial x} = -kc + w \quad (3.4.2.1.27)$$

Przy założeniu, że w przekroju początkowym stężenie c_0 zmienia się liniowo między dwoma kolejnymi pomiarami, czyli że:

$$c_0 = c_{0,-1} + \frac{c_{0,0} - c_{0,-1}}{\Delta t} t, \quad t \in \langle 0; \Delta t \rangle \quad (3.4.2.1.28)$$

Δt — odstęp czasu między dwoma kolejnymi pomiarami,

$c_{0,0}$ — stężenie w przekroju początkowym ($x=0$) w chwili $t = \Delta t$ (pomiar aktualny),

$c_{0,-1}$ — stężenie w przekroju początkowym ($x=0$) w chwili $t = 0$ (pomiar poprzedni).

oraz że w chwili początkowej ($t = 0$, dotyczy poprzedniego pomiaru) średnie stężenie w rzece:

$$\overline{c(t=0)} = \overline{c_{-1}}, \quad (3.4.2.1.29)$$

rozwiązanie równania (3.4.2.1.27) jest następujące:

$$\begin{aligned} c = & \overline{c_{-1}} \exp\left(-\frac{k}{(1-a_2')} t\right) + \frac{w}{k} - \frac{w}{k} \exp\left(-\frac{k}{(1-a_2')} t\right) + \\ & + c_{0,-1} \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-a_2') \frac{x}{v}\right) + \\ & + \frac{c_{0,0} - c_{0,-1}}{\Delta t} \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) \cdot \left(t - (1-a_2') \frac{x}{v}\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-a_2') \frac{x}{v}\right) + \\ & - \overline{c_{-1}} \exp\left(-\frac{k}{(1-a_2')} t\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-a_2') \frac{x}{v}\right) + \\ & - \frac{w}{k} \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-a_2') \frac{x}{v}\right) + \\ & + \frac{w}{k} \exp\left(-\frac{k}{(1-a_2')} t\right) \cdot \mathbf{1}\left(t - (1-a_2') \frac{x}{v}\right), \end{aligned} \quad (3.4.2.1.30)$$

w którym współczynnik k dany jest wzorem (3.4.2.1.18), współczynnik w dany jest wzorem (3.4.2.1.19), natomiast:

$$\mathbf{1}\left(t - (1 - a_2') \frac{x}{v}\right) = \begin{cases} 0 & \text{dla } t < (1 - a_2') \frac{x}{v} \\ 1 & \text{dla } t \geq (1 - a_2') \frac{x}{v} \end{cases} \quad (3.4.2.1.31)$$

Ponieważ czasy t w przypadku analizowanego odcinka spełniają warunek:

$$t \geq (1 - a_2') \frac{x}{v}, \quad (3.4.2.1.32)$$

rozwiązanie (3.4.2.1.30) przyjmuje postać:

$$c = \left(c_{0,-1} + \frac{c_{0,0} - c_{0,-1}}{\Delta t} \left(t - (1 - a_2') \frac{x}{v} \right) \right) \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) + \frac{w}{k} \left(1 - \exp\left(-k \frac{x}{v}\right) \right) \quad (3.4.2.1.33)$$

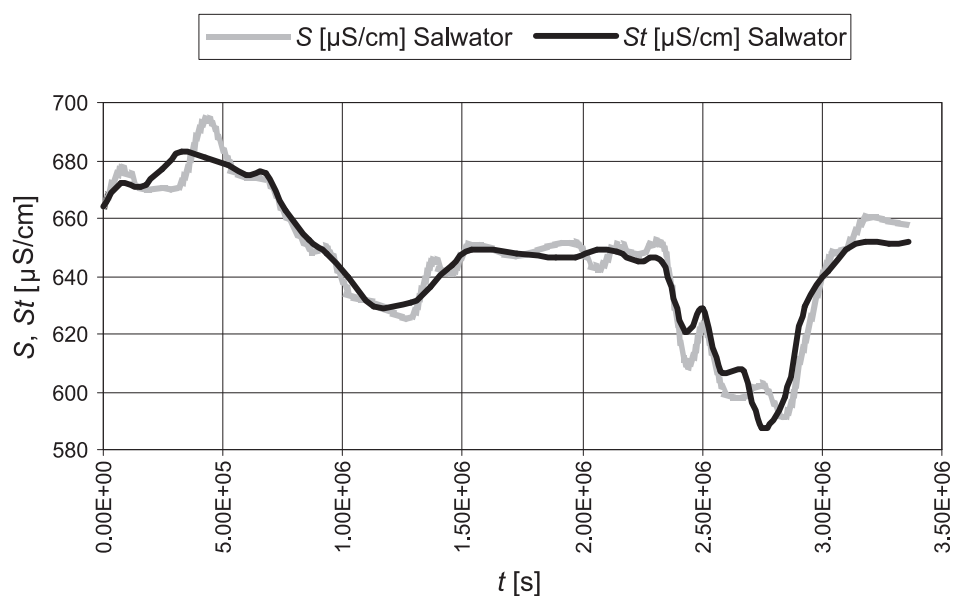
Równanie (3.4.2.1.33) zastosowano przy modelowaniu zmian przewodności właściwej stężeń: azotu amonowego, azotu azotanowego, fosforanów w rzece Rudawie.

3.4.2.2. Estymacja współczynników modelu dla odcinka rzeki Rudawy

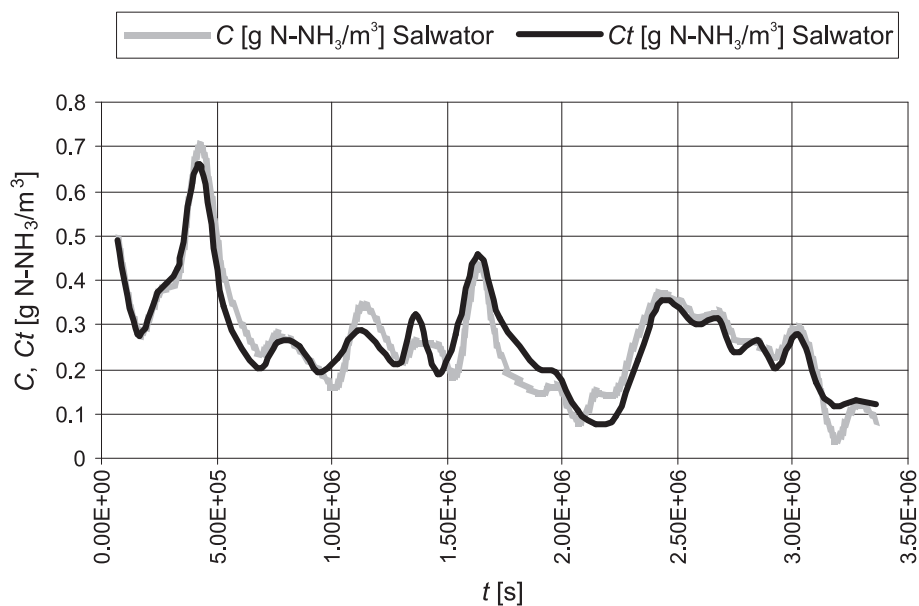
Próbki wody z rzeki Rudawy przeznaczone do badań fizykochemicznych pobierano w dwóch przekrojach kontrolno-pomiarowych: górnym — znajdującym się w pobliżu mostu na rzece łączącego odcinki ulicy Zakliki z Mydlnik i przechodzącym przez punkt o współrzędnych geograficznych: 50°04'40.27" N, 019°50'57.32" E, dolnym — znajdującym się w pobliżu mostu na Salwatorze i przechodzącym przez punkt o współrzędnych geograficznych: 50°03'10.39" N, 019°54'56.85" E. Długość odcinka rzeki wynosiła 5729.62 m. W próbkach pobieranych w odstępach około jednodobowych oznaczano przewodność właściwą oraz stężenia: azotu amonowego, azotu azotanowego, fosforanów.

W odniesieniu do wszystkich wskaźników jakości wody stosowano model (3.4.2.1.33), z tym że w przypadku przewodności właściwej S przyjęto, że stężenie elektrolitów c jest proporcjonalne do S (w modelu za c podstawiono S).

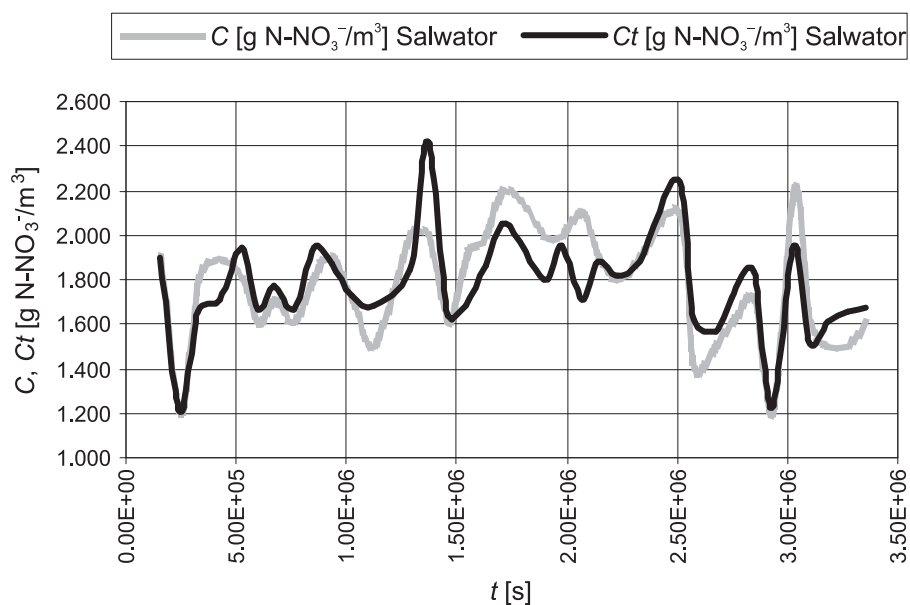
Na wykresach 3.4.2.2.1, 3.4.2.2.2, 3.4.2.2.3, 3.4.2.2.4 przedstawiono efekt dopasowania modelu (3.4.2.1.33) do danych pomiarowych dla różnych wskaźników jakości wody.



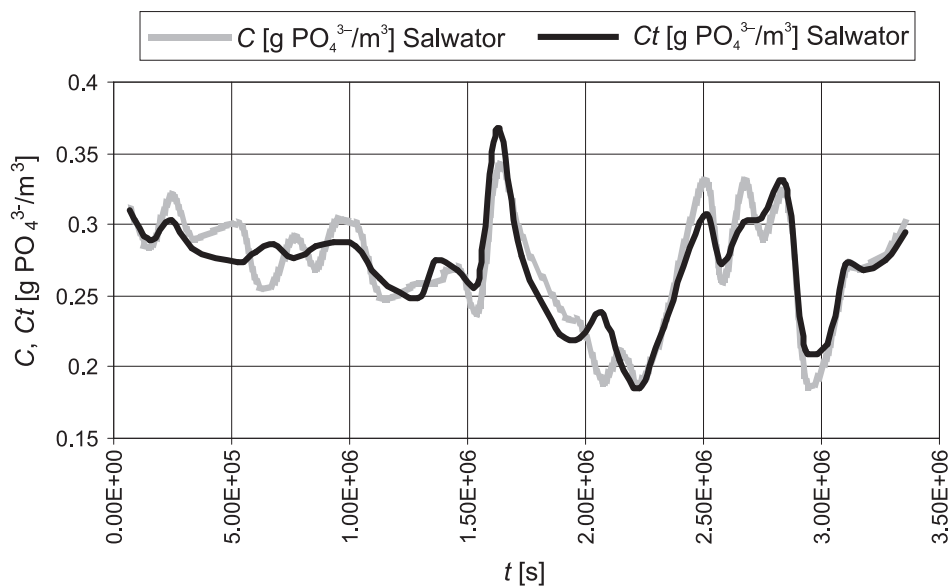
Rys. 3.4.2.2.1. Przebiegi przewodności w czasie obliczonych za pomocą modelu (St) oraz przewodności zmierzonych w przekroju „Salwator” (S)



Rys. 3.4.2.2.2. Przebiegi stężeń azotu amonowego w czasie obliczonych za pomocą modelu (Ct) oraz stężeń zmierzonych w przekroju „Salwator” (C)



Rys. 3.4.2.2.3. Przebiegi stężeń azotu azotanowego w czasie obliczonych za pomocą modelu (Ct) oraz stężeń zmierzonych w przekroju „Salwator” (C)



Rys. 3.4.2.2.4. Przebiegi stężeń fosforanów w czasie obliczonych za pomocą modelu (Ct) oraz stężeń zmierzonych w przekroju „Salwator” (C)

Model (3.4.2.1.33) wykazał szczególnie dużą zgodność z pomiarami w odniesieniu do: przewodności właściwej, azotu amonowego, fosforanów. Świadczą o tym wysokie współczynniki korelacji $R = \{0.964, 0.941, 0.908\}$ (tab. 3.4.2.2.1). Przebiegi wartości wskaźników jakości wody w czasie przedstawiono na rysunkach: 3.4.2.2.1, 3.4.2.2.2, 3.4.2.2.3, 3.4.2.2.4. Uzyskano małe wartości średnich bezwzględnych błędów dopasowania modelu do danych. Dlatego krzywe teoretyczne przebiegu wartości wskaźników jakości wody bardzo dobrze odzwierciedlają przebiegi rzeczywiste. Słabsze dopasowanie modelu do danych pomiarowych zaobserwowano na przykładzie azotu azotanowego ($R = 0.794$) (tab. 3.4.2.2.1). W tym wypadku wystąpiło kilka par wartości stężeń, w przekroju górnym i dolnym, niekorelujących ze sobą. Przyczyną takiego stanu rzeczy mógł być okresowy, lecz gwałtowny zrzut ładunku zanieczyszczeń ze zbiorników wodnych znajdujących się powyżej górnego przekroju. W takiej sytuacji pomiar w przekroju dolnym nie korespondował z pomiarem w przekroju górnym lub odwrotnie. Długie czasy zatrzymań w zbiornikach wodnych przyczyniły się do znacznej akumulacji azotanów powstałych w wyniku biologicznego utlenienia amoniaku przy słabych procesach denitryfikacyjnych, związanych z warstwą osadową, z uwagi na warunki tlenowe panujące w fazie wodnej.

Tabela 3.4.2.2.1

Zestawienie współczynników modelu dla różnych wskaźników zanieczyszczeń (c_d' — poprawka dla c_d z uwagi na opady atmosferyczne), (S_d' — poprawka dla S_d z uwagi na opady atmosferyczne)

Współczynniki modelu	Przewodnictwo	Azot amonowy	Azot azotanowy	Fosforany
$a_1' * 1E5$ [1/s]	5.0601E-05	3.7974E+00	8.8611E-01	4.3872E-01
a_2'	-4.6197E-01	-1.5870E+00	-7.6285E-01	-1.2844E+00
E_x [m ² /s]	0.000E-00	0.000E-00	0.000E-00	0.000E-00
c_d [g/m ³], S_d [μS/cm]	6.4303E-02	8.1374E-02	1.5971E-00	2.6160E-01
$a_4' * 1E5$ [g/(m ³ s)]	2.4070E-02	2.9121E+00	4.2847E-01	7.5749E-02
$a_3' * 1E5$ [1/s]	5.4028E-01	1.5325E+00	1.7371E-00	-1.5888E-01
$a_5' * 1E10$ [1/s ²]	-2.3321E+00	9.9935E-01	1.8144E-01	6.6499E-01
$r_c' * 1E10$ [g/(m ³ s)]	1.0110E-01	2.1787E+00	0.0000E+00	-3.4310E-02
$r_d' * 1E10$ [g/(m ³ s ²)]	-1.3939E-03	-2.7763E+00	0.0000E+00	1.8708E-01
c_d' [g/m ³], S_d' [μS/cm]	-6.6043E+01	5.1994E-02	1.9670E-01	1.4261E-01
Współczynnik korelacji R	9.6373E-01	9.4149E-01	7.9420E-1	9.0756E-01
Średni bezwzględny błąd dopasowania [g/m ³]	6.5277E+00	4.3474E-02	1.5780E-01	1.7146E-02
Wzrost średniego bezwzględnego błędu dopasowania przy $a_2' = 0$ [%]	1.51	1.26	0.9	3.96

Efekty zmian stężenia amoniaku w zbiorniku wodnym są raczej małe, ponieważ proces nityfikacji kompensowany jest procesem amonifikacji zachodzącym zarówno w warunkach tlenowych, jak również beztlenowych. Podobnie niewielkim zmianom, w zbiorniku wodnym, podlegać będą fosforany. Dzieje się tak dlatego, że w przypadku homeostazy w zbiorniku wodnym wprowadzenie lub odprowadzenie pewnej masy fosforu nie powoduje istotnych zmian w ilości fosforu mineralnego. Istotne zmiany zachodzą natomiast w ilości fosforu związanego z żywą i martwą materią organiczną. W związku z powyższym gwałtowny zrzut wody ze stawów przyczynił się jedynie do pogorszenia jakości dopasowania modelu do zmian stężeń azotanów, ponieważ zastosowany w obliczeniach symulacyjnych model odnosił się do procesów wolnozmiennych (wolno zmieniających się przepływów i stężeń).

Ponieważ nie udało się ustalić, na podstawie tych wyników badań, prawdopodobnych wartości współczynników dyspersji wzdłużnej E_x , przyjęto, że dominującym wzdłużnym procesem transportowym jest adwekcja.

Ujemna wartość współczynnika a'_5 dla przewodnictwa właściwego (tab. 3.4.2.2.1) sugeruje, że mogą być ujemne współczynniki k_c i/lub k_r ¹. Oznaczałoby to, że między fazą wodną a fazą adsorpcyjną zachodzi wymiana jonów, przy czym do fazy wodnej przechodziłyby jony o większej granicznej przewodności jonowej niż ta, jaką posiadały jony w wodzie. Wówczas pojęcie „faza adsorpcyjna” odnosiłoby się do zawiesiny mineralnej i materiału dna warstwy osadowej. Zachodzenie procesu wymiany jonowej potwierdza również dodatnia szybkość r_c i ujemna r_a . Dodatnia wartość r_c oznacza przechodzenie do fazy wodnej jonów o większej od dotychczasowej granicznej przewodności jonowej, natomiast ujemna wartość r_a oznacza przechodzenie do fazy adsorpcyjnej jonów o mniejszej od dotychczasowej granicznej przewodności jonowej. Należy zauważyć, że wzrost przewodności właściwej wody może być wynikiem zachodzenia innych procesów. Przykładowo: rozpuszczanie wytrąconego fosforanu wapniowego pod wpływem dwutlenku węgla sprzyjać będzie wzrostowi przewodnictwa właściwego wody.

W przypadku azotu amonowego (tab. 3.4.2.2.1) szybkość r_c jest dodatnia, a szybkość r_a ujemna. Takie znaki wartości szybkości oznaczają mogą zachodzenie procesu amonifikacji w fazie wodnej oraz nityfikacji w warstwie osadowej. Nie jest wykluczone, że w obu fazach zachodzą oba procesy. Dominacja szybkości jednego procesu nad drugim implikuje znak wartości szybkości wypadkowej r_c oraz r_a .

¹ Tutaj stała k_r odnosi się do innego procesu, o ile taki zachodzi, powodującego wzrost przewodności o szybkości proporcjonalnej do ilości wnikających z fazy ciekłej elektrolitów. Stała k_r nie jest stałą szybkości procesu autokatalitycznego. Ogólnie współczynnik a'_2 dotyczy otoczenia granicy faz. Przy różnych znakach k_c oraz k_r wypadkowy efekt pseudoprocessu związanego ze zmniejszeniem się lub wzrostem przewodności właściwej nie musi powodować zmiany znaku a'_2 z ujemnego na dodatni – wynika to z analizy równań (3.2.1.2.9c), (3.2.1.2.6).

Odmienne od pozostałych wygląda przebieg procesów związanych z azotem azotanowym. Zerowe wartości szybkości r_c oraz r_a (tab. 3.4.2.2.1) wskazują, że nie zachodzą lub zachodzą w stopniu nieistotnym z obliczeniowego punktu widzenia procesy mające wpływ na stężenie azotanów. Dlatego też procesy nityfikacji lub denityfikacji, jeżeli nawet zachodzą, to w stopniu niemającym istotnego wpływu na ilość azotanów. Przy dodatnich wartościach r_c oraz r_a otrzymywano wartości współczynników modelu niedające się logicznie uzasadnić.

Dla fosforanów wystąpiła ujemna wartość współczynnika a_3 (tab. 3.4.2.2.1). Oznacza to, że stała szybkości k_r również jest ujemna. Stała k_c natomiast może być dodatnia (wytrącanie fosforanu wapniowego). Z analizy równania (3.4.2.1.2) wynika, że przy ujemnej wartości k_r^2 wzrośtowi ilości fosforanów w warstwie osadowej towarzyszy proporcjonalny do stężenia wzrost szybkości tworzenia się fosforanów. Oznaczałoby to zachodzenie autokatalitycznego procesu, co w przypadku fosforanów, w warunkach środowiska naturalnego, jest niemożliwe. Można zatem domniemywać wystąpienie innego, bardziej prawdopodobnego procesu. Otóż wzrostowi stężenia fosforanów w fazie wodnej może towarzyszyć wzrost stężenia związków fosforu (naturalnych minerałów), niereaktywnych z analitycznego punktu widzenia (np. ortofosforan wapniowy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosforyt), hydroksyapatyt $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, fluoroapatyt $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$). Związki te są absorbowane przez osady dennie. Fluoroapatyt pod wpływem wody może przechodzić w hydroksyapatyt z wydzieleniem fluorowodoru. W obecności dwutlenku węgla hydroksyapatyt rozpada się na ortofosforan wapniowy i wodorowęglan wapniowy $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Ortofosforan wapniowy w obecności wody i dwutlenku węgla przechodzi w wodorofosforan wapniowy CaHPO_4 oraz $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Wodorofosforan wapniowy w obecności wody i dwutlenku węgla przechodzi w dwuwodorofosforan wapniowy $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ oraz $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Poniżej przedstawiono opisaną sekwencję reakcji chemicznych:



² Tutaj stała k_r odnosi się do innego procesu powodującego wzrost stężenia fosforanów o szybkości proporcjonalnej do ilości wnikających z fazy ciekłej fosforanów. Stała k_r nie jest stałą szybkości procesu autokatalitycznego. Ogólnie współczynnik a_3 dotyczy otoczenia granicy faz. Przy różnych znakach k_c oraz k_r , wypadkowy efekt pseudoprocessu związanego ze zmniejszaniem się lub wzrostem stężenia fosforanów nie musi powodować zmiany znaku a_3 z ujemnego na dodatni – wynika to z analizy równań (3.2.1.2.9c), (3.2.1.2.6).

Dwuwodorofosforan wapniowy jest rozpuszczalny w wodzie, dając fosforany analitycznie wykrywalne. Nie jest wykluczony również udział mikroorganizmów w procesie uwalniania fosforu z wnętrza swoich komórek, gdy wystąpią warunki anaerobowe w warstwie osadowej, w której uległy zatrzymaniu. Mikroorganizmy te mogły wcześniej w aerobowej fazie wodnej zakumulować znaczne ilości fosforanów proporcjonalnie do jego stężenia. Z powyższych rozważań wynika, że stężenie fosforanów może być proporcjonalne do stężenia innych form fosforu analitycznie niewykrywalnych. Wzrostowi stężenia fosforanów w fazie wodnej towarzyszy wzrost stężenia fosforanów w fazie osadowej, a to w pośredni sposób wpływa na wzrost wartości funkcji opisującej tworzenie się fosforanów z innych substratów. W ten sposób wyjaśniony zostaje efekt autokatalitycznego wzrostu stężenia fosforanów w warstwie osadowej. Potwierdzeniem słuszności takiego rozumowania jest dodatnia wartość szybkości r_a akumulacji fosforanów w osadach (tab. 3.4.2.2.1).

Fosforany występujące w wodzie mogą również łączyć się ze wszechobecnym kationem wapniowym, dając nierozpuszczalne fosforany. Zmniejsza się wtedy ich ilość w fazie wodnej. Świadczyć o tym może ujemna wartość szybkości r_c (tab. 3.4.2.2.1).

Dla wszystkich rozpatrywanych wskaźników jakości wody istotny był, z punktu widzenia bilansu masy, dopływ obszarowy. Wartości S_d oraz c_d , z wyjątkiem c_d dla azotu amonowego, są porównywalne z wartościami S oraz c dla fazy wodnej (tab. 3.4.2.2.1). Niska wartość c_d dla azotu amonowego oznacza, że zanieczyszczenie to nie ma pochodzenia naturalnego, lecz antropogeniczne. Zauważono, że lokalne maksima stężeń pojawiały się z końcem tygodnia, kiedy rośnie liczba mieszkańców obecnych w domach (rzeka Rudawa przepływa przez obszar z willową zabudową).

Podczas opadów atmosferycznych zmianie ulegały wartości S_d oraz c_d związane z dopływem obszarowym. Wprowadzono w związku z tym poprawkę S'_d oraz c'_d . Jedynie dla przewodnictwa właściwego S_d poprawka jest ujemna (tab. 3.4.2.2.1). Oznacza to efekt rozcieńczania wód dopływających ze zlewni do rzeki przez wody opadowe. Inne efekty obserwuje się dla azotu amonowego, azotu azotanowego i fosforanów. Opady atmosferyczne w tym wypadku powodują wypłukiwanie zanieczyszczeń z powierzchni ziemi, powodując wzrost stężeń c_d (dodatnie poprawki c'_d , tab. 3.4.2.2.1).

Ujemne wartości współczynnika a_2' wskazują na wpływ niezbyt odległej historii procesu na stężenia zanieczyszczeń. Współczynniki a_2' charakteryzują dynamiczne efekty procesu transportu masy przez granicę faz woda — warstwa materiału dna rzeki. Przyjmując, że występuje sekwencja impulsów stężeń o podstawowym okresie T około 1 doby (odstęp czasu między kolejnymi pomiarami), średnia głębokość rzeki wynosi 1.0 m, nie zachodzą procesy chemiczne lub biologiczne w warstwie dennej $k_r = 0$, szacunkowa wartość efektywnego współczynnika dyfuzji

pionowej $D = E_z$ jest na poziomie $1.5E-4$ m²/s (równanie (3.4.1.1.11)); średnia wartość $a_2' = -1.0241$ na podstawie wyników z tab. 3.4.2.2.1). Współczynnik ten ma pośrednią wartość znajdującą się między wartością współczynnika pionowej swobodnej dyfuzji turbulentnej a wartością współczynnika dyfuzji w warstwie osadowej. Charakteryzuje on transport masy przez granicę faz woda — warstwa materiału dna rzeki.

Współczynniki E_z , obliczone przy odpowiednich założeniach, dla: Świśliny, Pokrzywiaki i Rudawy są do siebie zbliżone (tab. 3.4.2.2.2). Oznacza to, że procesy transportu masy przez granicę faz w tych rzekach przebiegają podobnie. Wynika to z podobnego charakteru przepływu i podobnych warstw osadowych w tych rzekach.

Tabela 3.4.2.2.2

Zestawienia efektywnych współczynników dyfuzji pionowej dla badanych cieków

Rzeka	Współczynnik	Przewodnictwo	Azot amonowy	Azot azotanowy	Fosforany
Świślina odcinek 10'–9'	E_z [m ² /s], $T = 30 \cdot 86400$ s, $h = 0.5$ m, $k_r = 0$			3.6460E–04	2.3282E–05
Świślina odcinek 9–10	E_z [m ² /s], $T = 30 \cdot 86400$ s, $h = 0.5$ m, $k_r = 0$		7.6286E–04		1.0809E–04
Pokrzywianka odcinek 5'–5	E_z [m ² /s], $T = 30 \cdot 86400$ s, $h = 0.5$ m, $k_r = 0$		1.7368E–05	2.2138E–06	3.7642E–03
Rudawa	E_z [m ² /s], $T = 86400$ s, $h = 1.0$ m, $k_r = 0$	3.1041E–05	3.6633E–04	8.4641E–05	2.3995E–04

Przyjęcie zerowej wartości współczynnika a_2' powoduje pogorszenie jakości dopasowania modelu do danych pomiarowych. Procentowy wzrost bezwzględnego błędu dopasowania osiągnął wartość kilku procent (tab. 3.4.2.2.1).

3.5. WNIOSKI DOTYCZĄCE NOWYCH MODELI

Model składający się z równań (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32), w którym występuje poprawka zawierająca pochodną stężenia względem czasu, może być wykorzystany do symulacji transportu zanieczyszczeń podlegających procesom adsorpcji lub absorpcji, w warstwie materiału dna rzeki przebiegającym ze skończoną prędkością i nieskończenie wielką poprzez stany równowagowe. W związku

z tym współczynnik a_2 jest jednocześnie poprawką do modelu Whitmana oraz współczynnikiem charakteryzującym procesy adsorpcyjno-absorpcyjne przebiegające poprzez stany równowagowe.

Modelem (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32) posłużono się do opisu transportu substancji w aparaturze pomiarowej w warunkach laboratoryjnych oraz w warunkach rzeczywistych — w rzece. Obecność niezerowego składnika a_2' ($a_2' = D \cdot a_2 / h$) przyczynia się do wzrostu dokładności modelu. Pominięcie w modelu współczynnika a_2' może powodować wzrost bezwzględnego błędu dopasowania o kilka procent. Znajomość wartości a_2' umożliwia oszacowanie efektywnego współczynnika dyfuzji turbulentnej w kierunku granicy faz, przez którą zachodzi proces wymiany masy. Należy zaznaczyć, że wartość efektywnego współczynnika dyfuzji turbulentnej znajduje się między wartością współczynnika pionowej swobodnej dyfuzji turbulentnej a wartością współczynnika dyfuzji w warstwie osadowej. Charakteryzuje on transport masy przez granicę faz woda — warstwa materiału dna rzeki. Dla wymuszeń impulsowych, takich jakie zostały opisane w rozdziale 3.2.3.2 do oszacowania prędkości kątowej ω , za okres T można przyjmować czas trwania impulsu.

4. SCHEMATY NUMERYCZNE

Analiza zmian w czasie, tj. stężenia określonej substancji w wodzie rzeki i przepływu w rzece, umożliwia wyznaczenie współczynników modelu transportu masy i modelu przepływu w stanach nieustalonych. Poszukiwana liczba współczynników teoretycznie może być dowolna. Należy jednak pamiętać, że wyznaczenie wartości znacznej liczby współczynników nie tylko wydłuża czas poszukiwań, ale może prowadzić do niejednoznaczności wyników. Dlatego wskazane jest, o ile to możliwe, wstępne ustalenie wartości lub zakresu wartości niektórych współczynników modeli za pomocą specjalnie do tego celu opracowanych metod badawczych lub przybliżonych zależności.

Jednym z celów autora było przygotowanie odpowiedniego programu komputerowego umożliwiającego wyznaczenie współczynników modelu transportu zanieczyszczeń z uwzględnieniem szybkości procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych, na podstawie analizy zmian w czasie stężenia i przepływu w rzece. Zasadniczo modele przepływu i transportu masy rozwiązywane są wyłącznie za pomocą metod numerycznych. Wartości współczynników modeli mogą być zniekształcone nie tylko z powodu nieuwzględnienia w modelach składników odnoszących się do przebiegu procesów mających wpływ na stężenie czy przepływ, ale również na skutek generowania błędów przez schematy numeryczne. Właściwy dobór kroków całkowania i współczynników występujących w schematach numerycznych umożliwia zminimalizowanie błędów generowanych przez te schematy.

W niniejszym rozdziale opisane zostaną schematy numeryczne i pomocnicze procedury obliczeniowe zastosowane w programie komputerowym. Rozdział następny dotyczyć będzie między innymi błędów generowanych przez te schematy.

4.1. MODEL PRZEPIYU

Rozwiązanie układu równań (3.1.1), (3.1.2) umożliwia wiele schematów numerycznych. Szeroki opis tych schematów można znaleźć w wielu pozycjach literaturowych [6], [22], [26], [37], [90], [94].

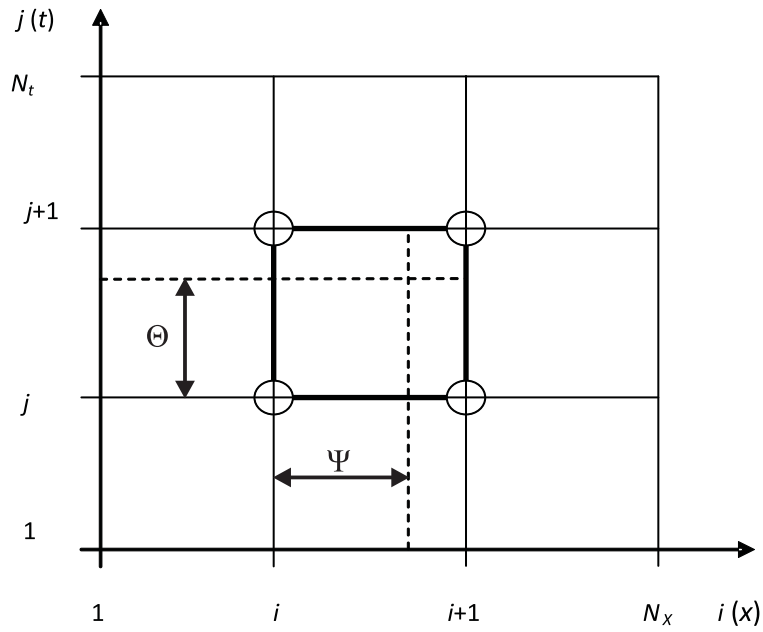
W programie komputerowym napisanym przez autora zastosowano schemat czteropunktowy dwuwagowy [22], [26], [90]. Zgodnie z nim aproksymacje pochodnych i wartości funkcji f są następujące (rys. 4.1.1):

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} &\approx \frac{f_{i,j+1} - f_{i,j}}{\Delta t} + \Psi \left(\frac{f_{i+1,j+1} - f_{i+1,j}}{\Delta t} - \frac{f_{i,j+1} - f_{i,j}}{\Delta t} \right) = \\ &= (1 - \Psi) + \frac{f_{i,j+1} - f_{i,j}}{\Delta t} + \Psi \frac{f_{i+1,j+1} - f_{i+1,j}}{\Delta t}\end{aligned}\quad (4.1.1)$$

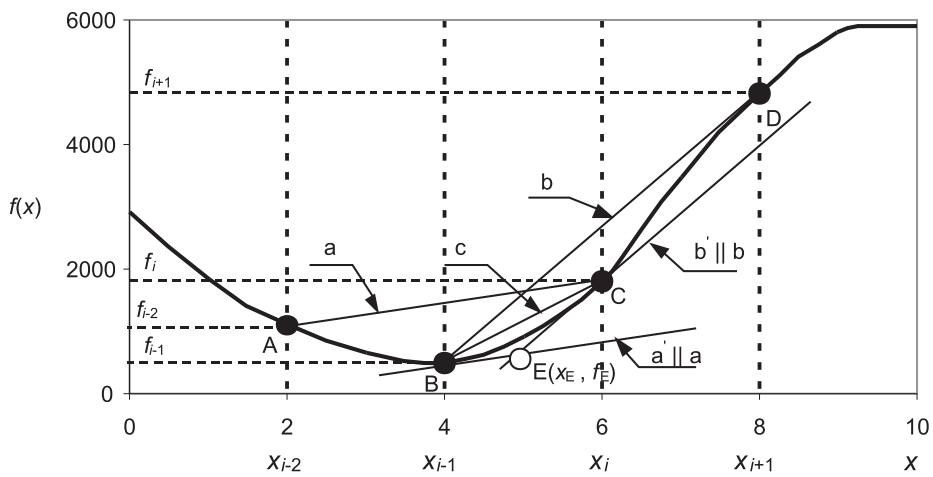
$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial x} &\approx \frac{f_{i+1,j} - f_{i,j}}{\Delta x} + \Theta \left(\frac{f_{i+1,j+1} - f_{i,j+1}}{\Delta x} - \frac{f_{i+1,j} - f_{i,j}}{\Delta x} \right) = \\ &= (1 - \Theta) + \frac{f_{i+1,j} - f_{i,j}}{\Delta x} + \Theta \frac{f_{i+1,j+1} - f_{i,j+1}}{\Delta x}\end{aligned}\quad (4.1.2)$$

$$\begin{aligned}f &\approx \left(f_{i,j} + \Theta (f_{i,j+1} - f_{i,j}) \right) + \\ &+ \Psi \left[\left(f_{i+1,j} + \Theta (f_{i+1,j+1} - f_{i+1,j}) \right) - \left(f_{i,j} + \Theta (f_{i,j+1} - f_{i,j}) \right) \right]\end{aligned}\quad (4.1.3)$$

W zależności od potrzeb funkcja f może reprezentować A , Q , H , V , q_L , x_n , R_h . Podstawienie do układu równań (3.1.1), (3.1.2) aproksymacji odpowiednich pochodnych oraz wartości funkcji w punkcie siatki Δx , Δt , określonym przez parametry wagowe Ψ , Θ , prowadzi do nieliniowego układu równań ze względu na $A_{i,j}$ oraz $V_{i,j}$. Nieliniowy układ równań rozwiązywany jest w programie metodą Newtona [33], [64]. Dla celów obliczeniowych wszystkie równania różnicowe przekształcono tak, aby po tej samej stronie wystąpiła wartość zero. Gradienty wyrażeń funkcyjnych w przekształconych równaniach różnicowych w odniesieniu do $A_{i,j}$ oraz $V_{i,j}$ obliczane są numerycznie z zadaniem współczynnikiem zmian względnych za pomocą przedniego ilorazu różnicowego. Warunkiem stopu obliczeń metodą Newtona jest nieprzekroczenie dopuszczalnych zmian względnych lub bezwzględnych (przypadek wartości $A_{i,j}$ oraz $V_{i,j}$ mniejszych od umownego zera) poszukiwanych wartości $A_{i,j}$ oraz $V_{i,j}$ w kolejnych iteracjach. W programie istnieje możliwość rozwiązywania układu równań bez zmiany wartości gradientów przez zadaną ilość iteracji. Przy dużej ilości iteracji takie postępowanie skraca niekiedy czas obliczeń. Z doświadczeń numerycznych autora wynika, że przy dopuszczalnym błędzie względnym obliczeń rzędu 10^{-4} wskazane jest, aby nowa wartość gradientu była obliczana dla każdej iteracji. Przy błędzie względnym rzędu 10^{-4} wymagana liczba iteracji nie przekraczała 3, natomiast przy błędzie rzędu $10^{-6} - 10^{-5}$ nie przekraczała 4 dla problemów rozwiązywanych przez autora.



Rys. 4.1.1. Graficzna reprezentacja schematu czteropunktowego dla układu równań (3.1.1), (3.1.2)



Rys. 4.1.2. Graficzna reprezentacja idei interpolacji funkcji $f(x)$

W czasie obliczeń konieczne jest niekiedy określanie wartości funkcji zadanej w sposób dyskretny lub funkcji siatkowej w punktach pośrednich w odniesieniu do współrzędnej drogi x lub czasu t . Dotyczyć to może warunków początkowych i brzegowych zadanych za pomocą dyskretnych funkcji: H , Q , C , funkcji opisujących: rzędną dna cieku H_{dno} , wartości współczynników kinetycznych procesów lub funkcji siatkowych H , Q , C dla danego poziomu czasu. Wartości funkcji siatkowych H , Q w punktach pośrednich wykorzystywane są podczas całkowania równania transportu zanieczyszczeń. Zwykle układ równań opisujący propagację fali przepływu jest całkowany z innymi krokami Δt , Δx niż równanie transportu zanieczyszczeń. W przypadku dekompozycji równania transportu zanieczyszczeń równanie opisujące transport adwekcyjny całkowane jest często z innymi krokami niż równanie transportu dyfuzyjnego. Z tego względu konieczne jest obliczanie wartości funkcji siatkowej C w punktach pośrednich. Obliczanie wartości funkcji siatkowych w punktach pośrednich jest niekiedy konieczne w celu podniesienia dokładności schematu numerycznego. Taka sytuacja występuje przy całkowaniu równania transportu zanieczyszczeń. Pokazane to będzie w podrozdziale dotyczącym modelu transportu masy. Dlatego do programu komputerowego wprowadzono procedurę funkcyjną Y_a umożliwiającą interpolację wartości wybranej funkcji w punktach pośrednich. W dalszej części pracy w opisie równań używane będzie określenie: funkcja interpolacyjna Y_a .

Procedura funkcyjna Y_a umożliwia obliczenie wartości funkcji dyskretnych i siatkowych w punktach pośrednich $x \in \langle x_{i-1}, x_i \rangle$ przy $3 \leq i \leq N_x - 1$ na podstawie równania prostej c przechodzącej przez punkty B, C (rys. 4.1.2). Wartości te mogą być również obliczone na podstawie równania prostej a' przechodzącej przez punkty B, E, gdy $x \in \langle x_{i-1}, x_E \rangle$ albo prostej b' przechodzącej przez punkty E, C, gdy $x \in \langle x_E, x_i \rangle$.

Sposób obliczania wartości pośrednich uwarunkowany jest wartością współrzędnych x_E , f_E punktu E powstałego z przecięcia prostych a' oraz b' . Jeżeli $x_E \in \langle x_{i-1}, x_i \rangle$ i $f_E \in \langle f_{i-1}, f_i \rangle$, to wartości pośrednie obliczane są z równania prostej a' lub b' , w przeciwnym wypadku z równania prostej c . Pochodne kierunkowe prostych a' , b' , są odpowiednio równe pochodnym kierunkowym prostych a , b , przechodzących przez punkty A, C oraz B, D.

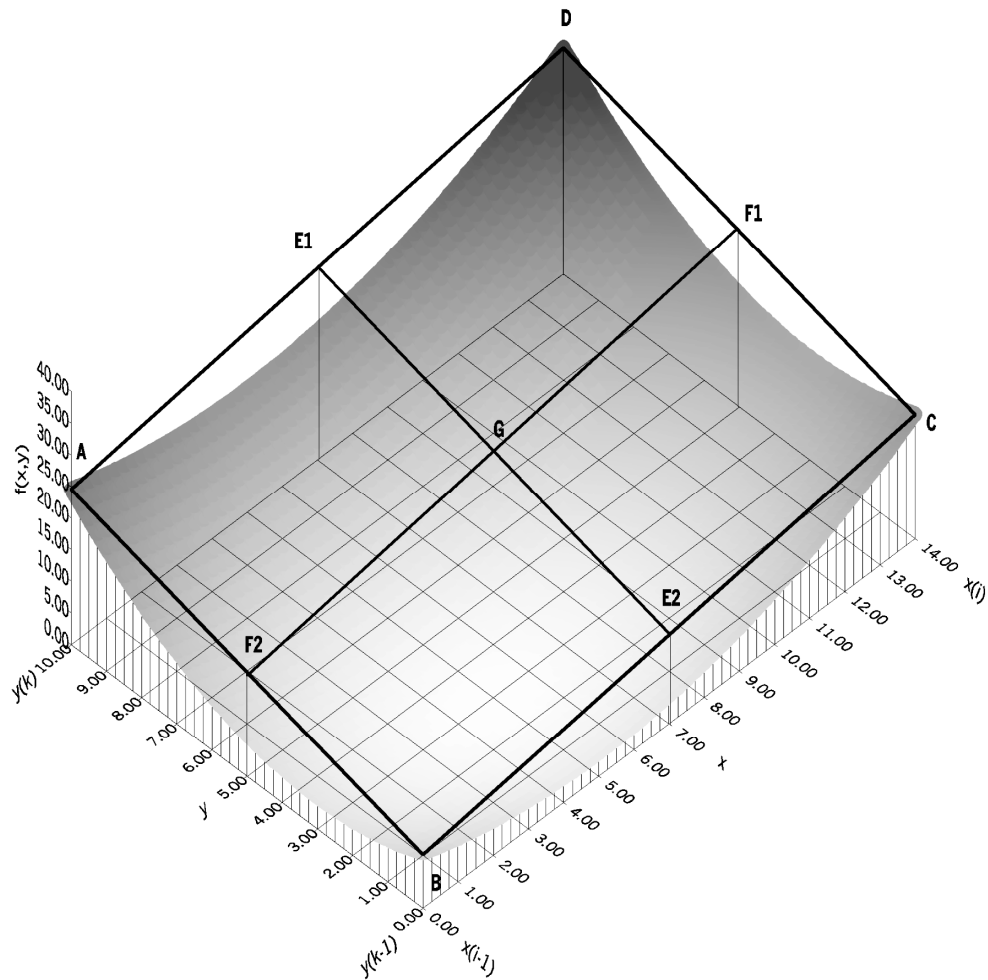
Wartości pośrednie dla $x \in \langle x_{i-1}, x_i \rangle$ przy $i = 2, N_x$ obliczane są z równania prostej c .

Niektóre funkcje występujące w algorytmach obliczeniowych programu zależą od dwóch zmiennych, np. $A(x, h)$, $q_L(x, t)$, $C_d(x, t)$, $R_h(x, h)$, $x_n(x, h)$, $E_x(x, h)$. Również funkcje: H , Q , C zależą od x oraz t . Do interpolacji wartości tych funkcji w punkcie pośrednim, leżącym przykładowo między dwiema współrzędnymi x i dwoma poziomami czasu t lub dwiema wartościami napełnienia h , wykorzystywana jest procedura funkcyjna Y_b .

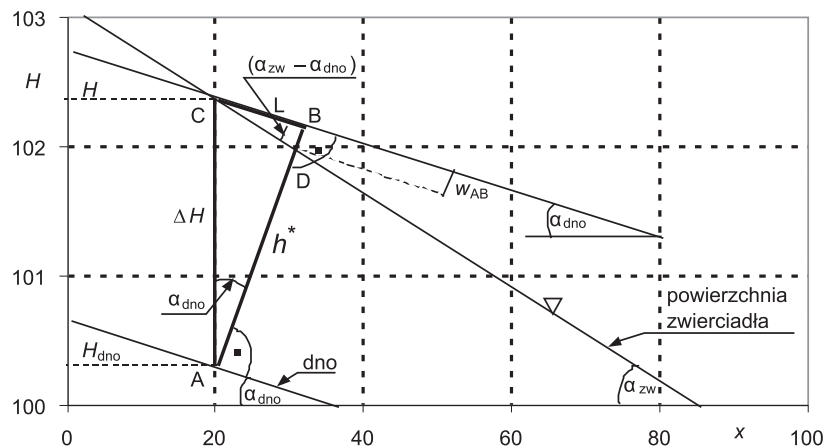
Procedura funkcyjna Y_b umożliwia obliczanie wartości różnych funkcji dyskretnych lub siatkowych w punktach pośrednich $x \in \langle x_{i-1}, x_i \rangle$, $y \in \langle y_{k-1}, y_k \rangle$ dla $2 \leq i \leq N_x$, $2 \leq k \leq N_y$ (rys. 4.1.3).

Procedura interpolacji obejmuje trzy etapy:

1. Obliczenie wartości $f(x, y_k)$ w punkcie E_1 z równania prostej przechodzącej przez punkty A, D.
2. Obliczenie wartości $f(x, y_{k-1})$ w punkcie E_2 z równania prostej przechodzącej przez punkty B, C.
3. Obliczenie wartości $f(x, y)$ w punkcie G z równania prostej przechodzącej przez punkty E_1, E_2 , (procedura równoważna dotyczy punktów F_1, F_2, G).



Rys. 4.1.3. Graficzna reprezentacja idei interpolacji funkcji $f(x,y)$



Rys. 4.1.4. Szkic do metody obliczania głębokości h^* na podstawie rzędnej H zwierciadła wody i rzędnej H_{dno} dna cieku

W programie komputerowym głębokość h w punkcie x określana jest na podstawie różnic rzędnych zwierciadła i dna ΔH oraz pochodnych rzędnych zwierciadła H i dna H_{dno} względem drogi x . Ponieważ (rys. 4.1.4):

a) w trójkącie ABC:

$$h^* = \Delta H \cos \alpha_{\text{dno}} \quad (4.1.4)$$

$$L = \Delta H \sin \alpha_{\text{dno}} \quad (4.1.5)$$

b) w trójkącie BCD:

$$w_{\text{AB}} = L \cdot \text{tg}(\alpha_{\text{zw}} - \alpha_{\text{dno}}) \stackrel{\text{r.}(4.1.5)}{=} \Delta H \sin \alpha_{\text{dno}} \text{tg}(\alpha_{\text{zw}} - \alpha_{\text{dno}}), \quad (4.1.6)$$

więc głębokość:

$$\begin{aligned} h &= h^* - w_{\text{AB}} = \Delta H \cos \alpha_{\text{dno}} - \Delta H \sin \alpha_{\text{dno}} \text{tg}(\alpha_{\text{zw}} - \alpha_{\text{dno}}) = \\ &= \Delta H \cos \alpha_{\text{dno}} (1 - \text{tg} \alpha_{\text{dno}} \text{tg}(\alpha_{\text{zw}} - \alpha_{\text{dno}})) = \\ &= \Delta H \cos \alpha_{\text{dno}} \left(1 - \text{tg} \alpha_{\text{dno}} \frac{\text{tg} \alpha_{\text{zw}} - \text{tg} \alpha_{\text{dno}}}{1 + \text{tg} \alpha_{\text{zw}} \text{tg} \alpha_{\text{dno}}} \right) = \\ &= \Delta H \cos \alpha_{\text{dno}} \frac{1 + \text{tg}^2 \alpha_{\text{dno}}}{1 + \text{tg} \alpha_{\text{zw}} \text{tg} \alpha_{\text{dno}}} = \Delta H \frac{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \alpha_{\text{dno}}}}{1 + \text{tg} \alpha_{\text{zw}} \text{tg} \alpha_{\text{dno}}} \quad (4.1.7) \end{aligned}$$

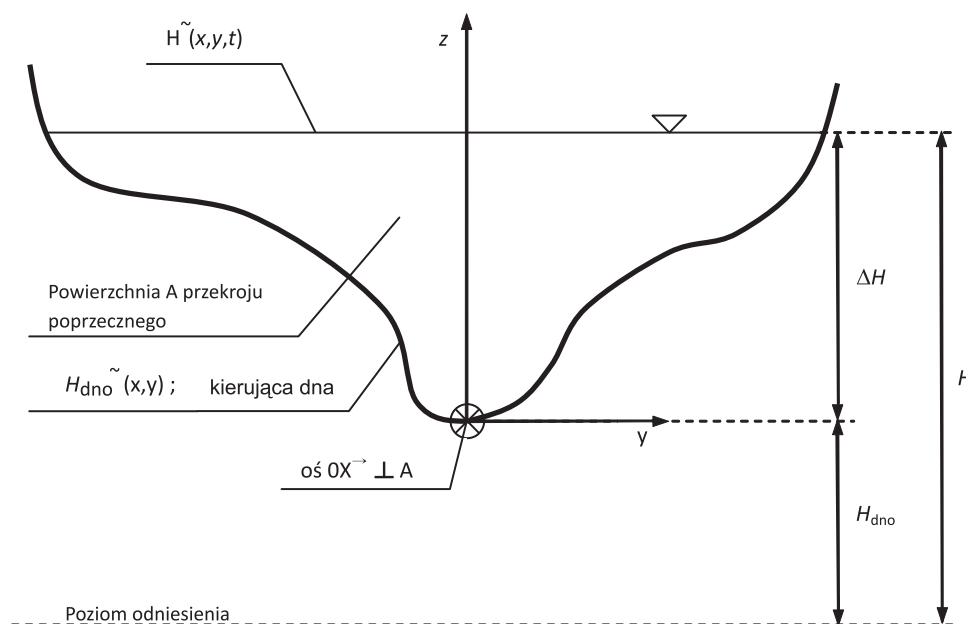
oraz:

$$\Delta H = H - H_{\text{dno}} \quad (4.1.8)$$

$$\text{tg } \alpha_{\text{dno}} = -\frac{\partial H_{\text{dno}}}{\partial x} \quad (4.1.9)$$

$$\text{tg } \alpha_{\text{zw}} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad (4.1.10)$$

Posługując się równaniem (4.1.7), można również obliczyć różnice rzędnych ΔH na podstawie głębokości h w tym samym punkcie. Równanie (4.1.7) jest poprawne w sytuacji, gdy $\alpha_{\text{dno}} \leq \alpha_{\text{zw}}$ lub $\alpha_{\text{dno}} \geq \alpha_{\text{zw}}$. Sposób określania rzędnych dna H_{dno} i zwierciadła wody H przedstawiono na rys. 4.1.5. Zakłada się, że gradienty dla powierzchni dna $\partial H_{\text{dno}}(x,y)/\partial x$ oraz powierzchni zwierciadła wody $\partial H(x,y,t)/\partial x$ zmieniają się w sposób nieistotny w płaszczyźnie Oyz przekroju poprzecznego cieku. W związku z tym są odpowiednio równe: $\partial H_{\text{dno}}/\partial x$ oraz $\partial H/\partial x$. Rzędną H należy traktować jak średnią wartość funkcji $H(x,y,t)$ w kierunku y dla ustalonego przekroju x w danej chwili t .



Rys. 4.1.5. Przekrój poprzeczny rzeki

4.2. MODEL TRANSPORTU MASY

Równanie transportu masy (3.2.2) rozwiązywane jest numerycznie w programie komputerowym w dwóch etapach. W wyniku dekompozycji problemu adwekcyjno-dyspersyjnego transportu masy [42], [90] obliczenia dla każdego poziomu czasowego prowadzone są najpierw dla transportu adwekcyjnego, a następnie dla dyspersyjnego.

W obliczeniach, łącznie z procesem adwekcji masy, rozpatruje się szybkość R_c reprezentującą szybkości wszelkiego rodzaju procesów wpływających na zmiany stężenia analizowanej substancji. Dyspersja masy natomiast nie jest zakłócona żadnymi innymi procesami fizycznymi lub chemicznymi.

Ponieważ do rozwiązania równania transportu masy konieczna jest znajomość pola prędkości i napełnień lub napełnień średnich w przekroju, niezbędne jest przeprowadzenie całkowania modelu przepływu w pierwszej kolejności.

W wyniku dekompozycji problemu transportu masy całkowanie równania (3.2.2) sprowadza się do całkowania równania adwekcji, a następnie równania dyfuzji lub dyspersji. Obliczenie stężenia C w węźle siatki $(i_{C1} + 1, j + 1)$ wymaga rozwiązania dwóch równań różnicowych:

$$\tilde{C}_{i_{C1}+1, j+1} = \hat{C}_1 + r_c \left(0.5 \cdot (\hat{C} + \hat{C}_1), \hat{C}_d, \hat{h}, \hat{A}, \hat{q}_L, \hat{T}, \hat{k}_{20}, \hat{\theta}_k, \hat{r}_b, \hat{\theta}_{rb}, \hat{r}, \hat{\theta}_r \right) \Delta t_C \quad (4.2.1)$$

$$C_{i_{C2}+1, j+1} = C^{**} + \left(\left(\frac{\partial \hat{E}_x}{\partial x} + \frac{\hat{E}_x}{\hat{A}} \cdot \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \right) \frac{\partial \hat{C}}{\partial x} + \hat{E}_x \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial x^2} \right) \Delta t_C, \quad (4.2.2)$$

w których:

1. W przypadku równania (4.2.1) w punkcie siatki $(i_{C1} + 1)$, (kroki: Δx_{C1} , Δt_C):

$$\hat{C} = Y_a \left(x_{i_{C1}+1, j+1}, C \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) \quad (4.2.3)$$

$$\hat{C}_d = 0.5 \cdot \left(Y_b \left(x_{i_{C1}+1, j+1}, t_{j+1}, q_L(x, t) \right) + Y_b \left(x_{i_{C1}+1, j+1}, t_{j+1} - \Delta t_C, q_L(x, t) \right) \right) \quad (4.2.4)$$

$$\begin{aligned} \hat{h} = & 0.5 \cdot \left(Y_a \left(x_{i_{C1}+1, j+1}, H \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + Y_a \left(x_{i_{C1}+1, j+1}, H \left(x, t_{j+1} \right) \right) \right) + \\ & - Y_a \left(x_{i_{C1}+1, j+1}, H_{\text{dno}}(x) \right) \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

$$\hat{A} = 0.5 \cdot \left(Y_a \left(x_{i_{C1}+1, j+1}, A \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + Y_a \left(x_{i_{C1}+1, j+1}, A \left(x, t_{j+1} \right) \right) \right) \quad (4.2.6)$$

$$\hat{q}_L = 0.5 \left(Y_b \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, t_{j+1} - \Delta t_C, q_L(x, t) \right) + Y_b \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, t_{j+1}, q_L(x, t) \right) \right) \quad (4.2.7)$$

$$\hat{T} = 0.5 \left(Y_a \left(t_{j+1} - \Delta t_C, \overset{\circ}{T}(t) \right) + Y_a \left(t_{j+1}, \overset{\circ}{T}(t) \right) \right) \quad (4.2.8)$$

$$\hat{V} = 0.5 \left(Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, V \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, V \left(x, t_{j+1} \right) \right) \right) \quad (4.2.9)$$

$$\hat{C}_1 = Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1} - \hat{V} \Delta t_C, C \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) \quad (4.2.10)$$

$$\hat{k}_{20} = Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, k_{20}(x) \right) \quad (4.2.11)$$

$$\hat{\theta}_k = Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, \theta_k(x) \right) \quad (4.2.12)$$

$$\hat{r}_b = Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, r_b(x) \right) \quad (4.2.13)$$

$$\hat{\theta}_{rb} = Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, \theta_{rb}(x) \right) \quad (4.2.14)$$

$$\hat{r} = Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, r(x) \right) \quad (4.2.15)$$

$$\hat{\theta}_r = Y_a \left(x_{i_{C_1}+1, j+1}, \theta_r(x) \right) \quad (4.2.16)$$

W równaniach (4.2.3), (4.2.4), (4.2.5), (4.2.6), (4.2.7), (4.2.8), (4.2.9), (4.2.10), (4.2.11), (4.2.12), (4.2.13), (4.2.14), (4.2.15), (4.2.16) można zamiast wartości interpolowanych zapamiętać wartości odpowiednich wektorów w ustalonych punktach drogi z krokiem Δx_{C_1} .

W równaniach (4.2.5), (4.2.6), (4.2.7), (4.2.9) użycie funkcji interpolacyjnych Y_a, Y_b jest prawie zawsze konieczne, ponieważ kroki całkowania $\Delta x_{C_1}, \Delta t_C$ dla modelu adwekcji mogą być inne niż kroki $\Delta x, \Delta t$ dla modelu przepływu. Równanie adwekcji masy rozwiązywane jest metodą charakterystyk z użyciem funkcji interpolacyjnej Y_a w odniesieniu do stężeń.

Również inny krok całkowania Δx_{C_2} stosowany jest przy rozwiązywaniu równania dyspersji masy. Krok czasowy Δt_C jest wspólny dla adwekcji i dyspersji masy. Różnice w krokach czasu i krokach drogi wynikają z odmiennych własności numerycznych (stabilności, zgodności) modeli: przepływu, adwekcji masy i dyspersji masy.

2. W równaniu (4.2.2) w punkcie siatki $(i_{C2} + 1)$ (kroki: Δx_{C2} , Δt_C):

$$C^{**} = Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1}, \tilde{C}(x)) \quad (4.2.17)$$

$$\hat{E}_x = 0.5 \left(Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1}, E_x(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1}, E_x(x, t_{j+1})) \right) \quad (4.2.18)$$

(wektory: $E_x(x, t_{j+1} - \Delta t_C)$, $E_x(x, t_{j+1})$) obliczane są i zapamiętywane na poziomie całkowania modelu przepływu),

$$\hat{A} = 0.5 \left(Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1}, A(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1}, A(x, t_{j+1})) \right) \quad (4.2.19)$$

(wektory: $A(x, t_{j+1} - \Delta t_C)$, $A(x, t_{j+1})$) obliczane są i zapamiętywane na poziomie całkowania modelu przepływu),

– wewnątrz odcinka cieku:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{E}_x}{\partial x} = & \frac{0.5}{2\Delta x_{C2}} \left[Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} + \Delta x_{C2}, E_x(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + \right. \\ & - Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, E_x(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} + \Delta x_{C2}, E_x(x, t_{j+1})) + \\ & \left. - Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, E_x(x, t_{j+1})) \right] \quad (4.2.20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} = & \frac{0.5}{2\Delta x_{C2}} \left[Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} + \Delta x_{C2}, A(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + \right. \\ & - Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, A(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} + \Delta x_{C2}, A(x, t_{j+1})) + \\ & \left. - Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, A(x, t_{j+1})) \right] \quad (4.2.21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{C}}{\partial x} = & \frac{1}{2\Delta x_{C2}} \left[Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} + \Delta x_{C2}, C(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + \right. \\ & \left. - Y_a(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, C(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) \right] \quad (4.2.22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial x^2} = & \frac{1}{(\Delta x_{C2})^2} \left[Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} + \Delta x_{C2}, C \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + \right. \\
& - 2Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1}, C \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + \\
& \left. + Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, C \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) \right] \quad (4.2.23)
\end{aligned}$$

— na prawym brzegu odcinka ciek w punkcie $(i_{C2} + 1)$, ($i_{C2} = N_{xcc} - 1$; N_{xcc} — liczba podziałów odcinka drogi w przypadku transportu dyspersyjnego):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \hat{E}_x}{\partial x} = & \frac{0.5}{2\Delta x_{C2}} \left[Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - 2\Delta x_{C2}, E_x \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + \right. \\
& - 4Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, E_x \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + \\
& + 3Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1}, E_x \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - 2\Delta x_{C2}, E_x \left(x, t_{j+1} \right) \right) + \\
& \left. - 4Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, E_x \left(x, t_{j+1} \right) \right) + 3Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1}, E_x \left(x, t_{j+1} \right) \right) \right] \quad (4.2.24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \hat{A}}{\partial x} = & \frac{0.5}{2\Delta x_{C2}} \left[Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - 2\Delta x_{C2}, A \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + \right. \\
& - 4Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, A \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + \\
& + 3Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1}, A \left(x, t_{j+1} - \Delta t_C \right) \right) + Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - 2\Delta x_{C2}, A \left(x, t_{j+1} \right) \right) + \\
& \left. - 4Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1} - \Delta x_{C2}, A \left(x, t_{j+1} \right) \right) + 3Y_a \left(x_{i_{C2}+1, j+1}, A \left(x, t_{j+1} \right) \right) \right] \quad (4.2.25)
\end{aligned}$$

Z warunku brzegowego (3.2.14) wynika, że:

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial x} = 0 \quad (4.2.26)$$

Jeżeli aproksymować pierwszą pochodną stężenia za pomocą centralnego ilorazu różnicowego, to:

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial x} = \frac{C_{i_{C2}+2, j+1} - C_{i_{C2}, j+1}}{2\Delta x_{C2}} = 0, \quad (4.2.27)$$

a więc:

$$C_{i_{c_2+2},j+1} = C_{i_{c_2},j+1} \quad (4.2.28)$$

Zerowanie się pochodnej stężenia powoduje jednocześnie, na podstawie (4.2.22), że:

$$Y_a(x_{i_{c_2+1},j+1} + \Delta x_{C_2}, C(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) = Y_a(x_{i_{c_2+1},j+1} - \Delta x_{C_2}, C(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) \quad (4.2.29)$$

W tej sytuacji druga pochodna stężenia względem x po wprowadzeniu relacji (4.2.29) do równania (4.2.23) może być aproksymowana wyrażeniem:

$$\frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial x^2} = \frac{1}{(\Delta x_{C_2})^2} \left[2Y_a(x_{i_{c_2+1},j+1} - \Delta x_{C_2}, C(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + \right. \\ \left. - 2Y_a(x_{i_{c_2+1},j+1}, C(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) \right] \quad (4.2.30)$$

W równaniach od (4.2.3) do (4.2.25) i od (4.2.29) do (4.2.30) obliczane są wielkości za pomocą funkcji interpolacyjnych Y_a lub Y_b w punktach pośrednich siatki Oxt . Współrzędne tych punktów wynikają z przesunięć współrzędnych x lub t o:

$$\hat{V} \cdot \Delta t_C, \Delta x_{C_1}, \Delta x_{C_2}, \Delta t_C$$

Uwzględnienie w modelu transportu masy oddziaływań adsorpcyjnych lub absorpcyjnych wymaga rozwiązania układu równań: (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32), dla którego, oprócz wielkości obliczanych dla modelu (3.2.2), należy dodatkowo określić wartości: stopnia adsorpcji lub absorpcji a , stężenia równowagowego c^* , napełnienia h (lub średniego napełnienia lub promienia hydraulicznego). Jedną z wersji programu komputerowego umożliwia prowadzenie obliczeń transportu masy z uwzględnieniem tych oddziaływań.

Szybkość procesu adsorpcji lub absorpcji może być uwzględniona na poziomie modelu adwekcyjnego transportu zanieczyszczeń i wtedy zamiast schematu (4.2.1) należy posługiwać się schematem:

$$\tilde{C}_{i_{c_1+1},j+1} = \hat{C}_1 + \left[r_c \left(0.5 \cdot (\hat{C} + \hat{C}_1), \hat{C}_d, \hat{h}, \hat{A}, \hat{q}_L, \hat{T}, \hat{k}_{20}, \hat{\theta}_k, \hat{r}_b, \hat{\theta}_{rb}, \hat{r}, \hat{\theta}_r \right) + \right. \\ \left. - \frac{K}{\hat{h}} \left(\hat{C} - \frac{a_{i_{c_1+1},j}}{\Gamma} \right) \right] \cdot \Delta t_C \frac{1}{\left(1 - \frac{D}{\hat{h}} a_2 \right)}, \quad (4.2.31)$$

przy czym:

$$\hat{C}_1 = Y_a \left(x_{i_{c_1+1}, j+1} - \hat{V} \Delta t_C \frac{1}{\left(1 - \frac{D}{\hat{h}} a_2\right)}, C(x, t_{j+1} - \Delta t_C) \right) \quad (4.2.32)$$

Stoień absorpcji lub adsorpcji może być obliczony za pomocą schematu aproksymującego równanie (3.2.3.3.33):

$$\begin{aligned} a_{i_{c_1+1}, j+1} = & \sum_{k=1}^{k=j} \left[\frac{K}{L_0} \left(C_{i_{c_1+1}, k} - \frac{a_{i_{c_1+1}, k}}{\Gamma} \right) - k_r a_{i_{c_1+1}, k} \right] \Delta t_C \\ & - \frac{D}{L_0} a_2 \tilde{C}_{i_{c_1+1}, j+1} + \frac{D}{L_0} a_2 c_0(x) \Big|_{i_{c_1+1}} + a_0(x) \Big|_{i_{c_1+1}} \end{aligned} \quad (4.2.33)$$

W przypadku modelu dyspersyjnego transportu masy schemat (4.2.2) ulega modyfikacji do postaci:

$$C_{i_{c_2+1}, j+1} = C^{**} + \left(\left(\frac{\partial \hat{E}_x}{\partial x} + \frac{\hat{E}_x}{\hat{A}} \cdot \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \right) \frac{\partial \hat{C}}{\partial x} + \hat{E}_x \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial x^2} \right) \Delta t_C \frac{1}{\left(1 - \frac{D}{\hat{h}^*} a_2\right)}, \quad (4.2.34)$$

w której:

$$\begin{aligned} \hat{h}^* = & 0.5 \cdot \left(Y_a(x_{i_{c_2+1}, j+1}, H(x, t_{j+1} - \Delta t_C)) + Y_a(x_{i_{c_2+1}, j+1}, H(x, t_{j+1})) \right) + \\ & - Y_a(x_{i_{c_2+1}, j+1}, H_{\text{dno}}(x)) \end{aligned} \quad (4.2.35)$$

Należy zwrócić uwagę, że napełnienie \hat{h}^* (4.2.35) oraz \hat{h} (4.2.5) obliczane są z zależności tego samego typu. Różnica w konstrukcji tych zależności dotyczy miejsca, w którym napełnienia są obliczane. W przypadku równania (4.2.35) jest to miejsce o współrzędnej $x_{i_{c_2+1}, j+1}$, natomiast w równaniu (4.2.5) napełnienie obliczane jest w miejscu o współrzędnej $x_{i_{c_1+1}, j+1}$.

5. WŁASNOŚCI SCHEMATÓW NUMERYCZNYCH

Schematy numeryczne opracowywane dla danej klasy problemów matematycznych mogą różnić się własnościami. Podczas rozwiązywania równań różniczkowych własności te dotyczą zgodności i stabilności. Poprawne schematy numeryczne muszą oczywiście spełnić warunek zgodności i stabilności. Z warunkiem zgodności związana jest dokładność wyników obliczeń uzyskanych za pomocą danego schematu numerycznego. Przy tych samych parametrach poprawnych schematów numerycznych można uzyskać wyniki różniące się między sobą. Spowodowane jest to różnymi błędami generowanymi przez schematy. Generowanie dużych błędów, przy rozsądnych wartościach parametrów (np. Δx , Δt), dyskwalifikuje użyteczność danego schematu. Zwykle nie jest znane dokładne (analityczne) rozwiązanie układu równań różniczkowych. W takim wypadku nie ma możliwości określenia wielkości błędów numerycznych, którymi obciążone są wyniki obliczeń. Wielkości błędów numerycznych można jednak oszacować za pomocą odpowiednich dla danego schematu metod. Sposób szacowania błędów omówiony będzie w rozdziale 5.2. Tylko dostatecznie dokładne wyniki obliczeń numerycznych cechuje wartość użytkowa i przykładowo mogą one być wykorzystane do identyfikacji modeli — w tym wypadku przepływu i transportu masy. Wartości parametrów schematów numerycznych ustalane są nie tylko ze względu na dokładność wyników obliczeń. Parametry te powinny również spełniać warunki stabilności schematów, a więc nie mogą być dowolną kombinacją liczb gwarantującą jedynie generowanie dostatecznie małych błędów. Problematyka stabilności omówiona zostanie w rozdziale 5.3.

5.1. ZBIEŻNOŚĆ

Zbieżność rozwiązania uzyskanego za pomocą schematu numerycznego do rozwiązania dokładnego równania różniczkowego wymaga spełnienia warunków zgodności i stabilności. Należy podkreślić, że spełnienie tych warunków przez schemat różnicowy implikuje zwykle zbieżność. Implikacja ta jednak dotyczy głównie klasy równań różniczkowych cząstkowych liniowych ze stałymi współczynnikami [6].

5.2. ZGODNOŚĆ

W klasie funkcji różniczkowalnych i ciągłych wraz z pochodnymi dostatecznie wysokiego rzędu miarę zgodności schematu różnicowego z równaniem różniczkowym stanowi wartość pewnej funkcji zależnej od rzędu aproksymacji [6]. Funkcją tą jest różnica R między reprezentacją różnicową równania różniczkowego rozpisaną wokół wybranego węzła siatki, przy formalnym wstawieniu do tej reprezentacji ścisłych rozwiązań (rozwiniecie w szereg Taylora ścisłego rozwiązania, aż do pochodnej np. trzeciego rzędu), a postacią wyjściowego równania różniczkowego dotyczącego tego samego węzła siatki (x, t) . Jeżeli wielkość różnicy R zmierza do zera przy zmniejszaniu kroków siatki do zera, to jest spełniony warunek zgodności aproksymacji różnicowej z odpowiednim równaniem różniczkowym.

Jeżeli zastosujemy schemat czteropunktowy dwuwagowy do zlinearyzowanych równań: ciągłości (3.1.1) i bilansu pędu (3.1.2), to zgodność aproksymacji różnicowej ze zlinearyzowanym układem równań zachodzi i jest drugiego rzędu względem czasu t i drugiego rzędu względem współrzędnej x . Dla nieliniowej postaci równań: ciągłości (3.1.1) i bilansu pędu (3.1.2), zgodność może być niższego rzędu. Konsekwencją braku idealnej zgodności jest wystąpienie w czasie obliczeń numerycznych efektów dyfuzji i dyspersji numerycznej [90].

Warunki braku dyfuzji i dyspersji numerycznej sformułowane dla szczególnego przypadku układu typu hiperbolicznego:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + h \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad (5.2.1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + g \frac{\partial h}{\partial x} = 0 \quad (5.2.2)$$

w postaci [90]: $\Psi = \Theta = 1/2$, $Cr = 1$ ($Cr = \sqrt{gh}\Delta t / \Delta x$) mogą być nieoptymalne z punktu widzenia minimalizacji generowania błędów przez schemat różnicowy aproksymujący nieliniowy układ, składający się z równania ciągłości i równania bilansu pędu.

Nieoptymalne wartości parametrów: Ψ , Θ , Δx , Δt schematu numerycznego, przyczyniają się do intensyfikacji dyfuzji numerycznej przejawiającej się w postaci tłumienia fali i dyspersji numerycznej — w postaci nienaturalnych oscylacji. Nawet przy zachowaniu warunków: $\Psi = 0.5$, $\Theta = 0.5$, $Cr = 1$, ale zbyt dużych wartościach Δx , Δt mogą wystąpić błędy związane z pochodnymi wyższego rzędu występującymi w różnicach R (odpowiednio R_C dla równania ciągłości i R_{SV} dla równania bilansu pędu).

Miarą wy tłumienia fali może być wartość jej maksimum lokalnego lub różnica między wartością w maksimum lokalnym a poziomem odniesienia. Dlatego przy ustalaniu wartości parametrów: Ψ , Θ , Δx , Δt należy dążyć do tego, aby maksima lokalne lub różnica między wartością w maksimum lokalnym a poziomem odniesienia (z uwzględnieniem znaku różnicy) były możliwie największe. Takie postępowanie sprzyjać będzie równocześnie minimalizacji błędów reprezentacji różnicowej dla równania ciągłości i bilansu pędu. Wskazane jest najpierw ustalenie takich wartości Δx , Δt , w otoczeniu których zmiany wartości poszukiwanych funkcji (Q , h , V) są dostatecznie małe oraz nie występują нефизyczne oscylacje świadczące o zbyt silnej dyspersji numerycznej. Następnie należy ustalić wartości Ψ , Θ , dla których maksima lokalne lub różnica między wartością w maksimum lokalnym a poziomem odniesienia (z uwzględnieniem znaku różnicy) dla Q (lub: h , V) były możliwie największe.

Teoretyczny opis problematyki dotyczącej numerycznej dyfuzji i dyspersji generowanej przez schemat numeryczny oraz tłumienia amplitudy fali są szeroko dyskutowane w pracach [37], [90]. W przypadku fali transformowanej przez równanie adwekcji — dyfuzji człon dyfuzyjny tłumia amplitudę fali (współczynnik tłumienia wykładniczego $\nu\omega_x^2$ jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu długości fali, ν — współczynnik dyfuzji numerycznej [m^2/s]), natomiast prędkość fazowa fali pozostaje bez zmian. W przypadku fali transformowanej przez równanie Kortewega-de Vriesa³, w postaci liniowej, amplituda fali nie jest tłumiona, natomiast następuje zmiana prędkości fazowej fali (poprawka prędkości $\epsilon\omega_x^2$ jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu długości fali, ϵ — współczynnik dyspersji numerycznej o zmiennym znaku [m^3/s]). Jeżeli schemat numeryczny wygeneruje fale o różnych długościach, to w wyniku dyspersji numerycznej fale składowe przemieszczają się będą z różnymi prędkościami. Rezultatem tego będą нефизyczne oscylacje w wynikach rozwiązań. Można zatem domniemywać, że przy braku takich oscylacji dyspersja jest na tyle mała, że ewentualne jej skutki tłumione są przez dyfuzję numeryczną. Przez analogię do analizy równania adwekcji — dyfuzji i równania Kortewega-de Vriesa można przypuszczać, że pochodne występujące w różnicach R_C dla równania ciągłości i R_{SV} dla bilansu pędu (pochodne te są formalnie składnikami modyfikującymi wyjściowe równanie różniczkowe) będą odpowiedzialne albo za efekty dyfuzyjne, albo za efekty dyspersyjne. W związku z tym, jeżeli przy określonych wartościach Δx , Δt chcemy zmniejszyć efekty dyfuzji numerycznej, to wskazane byłoby znalezienie takiej pary liczb Ψ , Θ , dla której maksima lokalne

³ Formalnie postać równania Kortewega-de Vriesa sformułowana w 1895 r. jest inna: $\partial f/\partial t + \alpha \cdot f \cdot \partial f/\partial x + \beta \cdot \partial^3 f/\partial x^3 = 0$. Wykorzystywane jest do opisu propagacji solitonów, np. fal płytkowodnych, fal akustycznych rozchodzących się w plaźmie, fal uderzeniowych i innych. Zagadnienie propagacji takich fal dotyczy sytuacji, w których przestają obowiązywać liniowe prawa mechaniki. W tym wypadku, dla potrzeb analizy dyspersji numerycznej, równanie zostało zapisane w postaci liniowej.

poszukiwanych funkcji (Q, h, V) lub różnica między wartością w maksimum lokalnym a poziomem odniesienia (z uwzględnieniem znaku różnicy) byłyby możliwie największe. Jeżeli w wyniku takiego postępowania nie ujawnią się oscylacje, to można przyjąć, że przy założonych wartościach $\Delta x, \Delta t$ para liczb Ψ, Θ zapewnia możliwie najniższą dyfuzję i dyspersję numeryczną związaną z pochodnymi wyższego rzędu występującymi w różnicach R_C i R_{SV} .

Z układu (5.2.1), (5.2.2) wynikają dwa równania falowe:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial t^2} - g \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 0 \quad (5.2.3)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} - g \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 0 \quad (5.2.4)$$

W celu oszacowania stopnia tłumienia funkcji falowych przez schemat numeryczny wystarczy przeanalizować tłumienie składowych harmonicznym tych funkcji reprezentowanych przez szereg Fouriera.

Z własności równań liniowych wynika, że jeżeli pewna liczba funkcji jest rozwiązaniem danego równania liniowego, to suma (ogólniej: kombinacja liniowa) tych funkcji również jest rozwiązaniem danego równania liniowego. Dlatego zamiast badać tłumienie w odniesieniu do całego szeregu Fouriera, wystarczy przeprowadzić analizę tylko dla jednej harmonicznej. W dalszych rozwiązaniach pominięty będzie więc indeks określający numer harmonicznej.

Niech funkcje siatkowe: $h_{i,j}, V_{i,j}$ równają się pojedynczym harmonicznym wyrażonym następującymi wzorami ($I = \sqrt{-1}$):

$$h_{i,j} = h_m \exp(Ii\varphi) \exp(Ij\eta) \quad (5.2.5)$$

$$V_{i,j} = V_m \exp(Ii\varphi) \exp(Ij\eta), \quad (5.2.6)$$

w których:

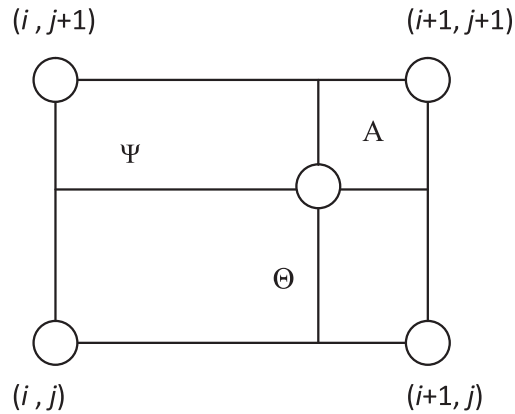
$$\varphi = \omega_x \Delta x \quad (5.2.7)$$

$$\omega_x = 2\pi / L_d \quad (5.2.8)$$

$$\eta = \omega_t \Delta t \quad (5.2.9)$$

$$\omega_t = 2\pi / T_d, \quad (5.2.10)$$

- h_m — amplituda harmonicznej dla funkcji falowej h [m],
 V_m — amplituda harmonicznej dla funkcji falowej V [m/s],
 L_d — długość fali [m],
 T_d — okres fali [s],
 i — indeks dotyczący współrzędnej $x = i \cdot \Delta x$ (rys. 5.2.1),
 j — indeks dotyczący współrzędnej $t = j \cdot \Delta t$ (rys. 5.2.1).

Rys. 5.2.1. Układ punktów siatki (x, t)

Podstawiając wyrażenia (5.2.5), (5.2.6) do różnicowych przybliżeń pochodnych (zgodnie ze schematem (4.1.1), (4.1.2)), a następnie tak otrzymane zależności do liniowego układu równań (5.2.1), (5.2.2), można wyliczyć transmitancję G układu równań różnicowych w odniesieniu do funkcji falowych h, V .

Jeżeli przyjmiemy, że transmitancja:

$$G = \frac{h_{i+1, j+1}}{h_{i+1, j}} = \frac{V_{i+1, j+1}}{V_{i+1, j}} = \exp(I\eta), \quad (5.2.11)$$

wtedy otrzymamy układ równań:

$$(aG + b)h_m + \frac{\bar{h}}{\Delta x}(cG + d)V_m = 0 \quad (5.2.12)$$

$$\frac{g}{\Delta x}(cG + d)h_m + (aG + b)V_m = 0, \quad (5.2.13)$$

w którym:

$$a = \frac{1}{\Delta t}(\Psi' + \Psi e^{I\varphi}) \quad (5.2.14)$$

$$b = -a \quad (5.2.15)$$

$$c = \Theta(e^{I\varphi} - 1) \quad (5.2.16)$$

$$d = \Theta'(e^{I\varphi} - 1) \quad (5.2.17)$$

$$\Psi' = 1 - \Psi \quad (5.2.18)$$

$$\Theta' = 1 - \Theta \quad (5.2.19)$$

Rozwiązanie układu równań (5.2.12), (5.2.13) prowadzi do dwóch transmitancji G danych wzorem ogólnym:

$$G = \frac{\pm Cr \cdot \Theta'(e^{I\varphi} - 1) + (\Psi' + \Psi e^{I\varphi})}{\mp Cr \cdot \Theta(e^{I\varphi} - 1) + (\Psi' + \Psi e^{I\varphi})}, \quad (5.2.20)$$

w którym:

$$Cr = \sqrt{gh} \Delta t / \Delta x \quad (5.2.21)$$

Moduł transmitancji jest współczynnikiem wzmocnienia, natomiast argument jest przesunięciem fazowym [58], w tym wypadku, dla harmonicznym $h_{i,j+1}$, $V_{i,j+1}$ względem harmonicznym $h_{i,j}$, $V_{i,j}$.

Niech teraz funkcje falowe h , V dane będą wzorami:

$$h(x,t) = h_m \exp(I\omega_x x) \exp(I\omega_t t) \quad (5.2.22)$$

$$V(x,t) = V_m \exp(I\omega_x x) \exp(I\omega_t t) \quad (5.2.23)$$

Obliczając odpowiednie pochodne funkcji h , V (równania (5.2.22), (5.2.23)), a następnie podstawiając do równań (5.2.1), (5.2.2), otrzymuje się następujący układ zależności:

$$\omega_t h_m + \bar{h} \omega_x V_m = 0 \quad (5.2.24)$$

$$\omega_t V_m + g \omega_x h_m = 0 \quad (5.2.25)$$

Rozwiązanie układu (5.2.24), (5.2.25) ze względu na h_m , V_m (zakłada się, że są to wielkości niezerowe) prowadzi do relacji (liczba falowa ω_x dana jest wzorem (5.2.8)):

$$\omega_t = \pm \sqrt{gh} \omega_x = \pm \sqrt{gh} \frac{2\pi}{L_d} \quad (5.2.26)$$

W tej sytuacji funkcje falowe można zapisać w następujący sposób:

$$h(x,t) = h_m \exp\left(I \frac{2\pi}{L_d} x\right) \exp\left(\pm I \sqrt{gh} \frac{2\pi}{L_d} t\right) \quad (5.2.27)$$

$$V(x,t) = V_m \exp\left(I \frac{2\pi}{L_d} x\right) \exp\left(\pm I \sqrt{gh} \frac{2\pi}{L_d} t\right) \quad (5.2.28)$$

Na podstawie równań (5.2.27), (5.2.28) można wyliczyć transmitancję G^* dla dokładnego rozwiązania układu równań falowych przy odstępie czasowym Δt (w przekształceniach wykorzystano wzory (5.2.21), (5.2.7)):

$$\begin{aligned} G^* &= \frac{h(x,t+\Delta t)}{h(x,t)} = \frac{V(x,t+\Delta t)}{V(x,t)} = \exp\left(\pm I \sqrt{gh} \frac{2\pi}{L_d} \Delta t\right) = \\ &= \exp\left(\pm I \cdot Cr \cdot \Delta x \cdot \frac{2\pi}{L_d}\right) = \exp(\pm I \cdot Cr \cdot \varphi) \end{aligned} \quad (5.2.29)$$

Moduł transmitancji G^* (5.2.29) jest równy 1, natomiast argument $\pm Cr \cdot \varphi$. W tej sytuacji układ równań (5.2.1), (5.2.2) opisuje propagację fal nietłumionych.

Wielkość błędu R (R_C , R_{SV}) generowanego przez schemat różnicowy może być scharakteryzowana przez udział R_G współczynnika tłumienia dla schematu numerycznego we współczynniku tłumienia dla rozwiązania dokładnego:

$$R_G = \frac{|G|}{|G^*|} = \frac{|G|}{1} = |G| \quad (5.2.30)$$

Ponieważ współczynnik $R_G = |G|$, więc jego wartość określa efekt tłumienia fali przez schemat numeryczny dla jednego kroku całkowania Δt .

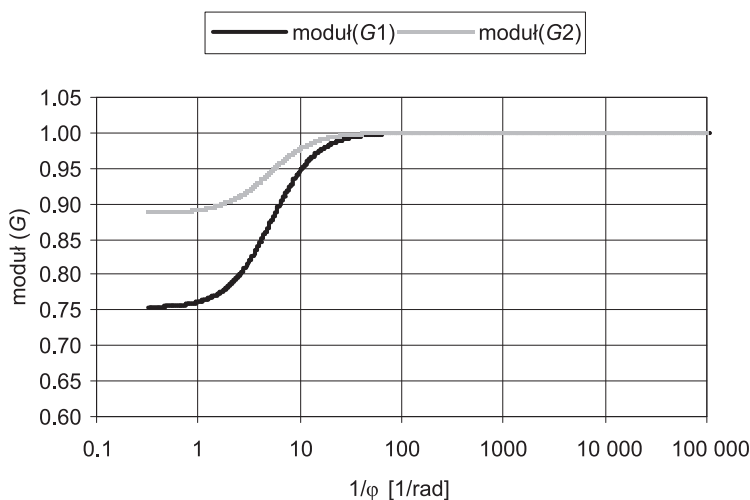
Rozwiązanie układu równań otrzymane za pomocą schematu numerycznego również nie powinno wykazywać istotnych efektów tłumienia. Spełnienie tego warunku jest możliwe wtedy, gdy moduł transmitancji G (5.2.30) będzie osiągać wartości zbliżone do jedności. Istotnie moduł ten dąży do jedności przy dostatecznie małych φ (dostatecznie dużych $1/\varphi$). Oznacza to, że przy malejących krokach Δx wyniki obliczeń uzyskane za pomocą schematu różnicowego będą coraz lepiej odzwierciedlać współrzędne funkcji falowych będących dokładnym rozwiązaniem

układu (5.2.1), (5.2.2) (rys. 5.2.2). W przypadku niestabilnego schematu numerycznego jedna z krzywych przedstawionych na rys. 5.2.2 będzie zmierzać do jedności od strony wartości większych od 1.

W literaturze [26], [90] podano wiele zależności dla współczynników wzmocnienia w odniesieniu do różnych schematów numerycznych opracowanych dla układu równań (5.2.1), (5.2.2).

Błąd rozwiązania generowany przez schemat numeryczny może być również scharakteryzowany za pomocą analizy przesunięć fazowych (argumentów transmitancji) [26], [90].

W modelu nieliniowym (3.1.1), (3.1.2) nie sposób na podstawie jednego rozwiązania, otrzymanego przez użycie wybranego schematu numerycznego, ustalić stopnia tłumienia fali spowodowanego oporami ruchu oraz stopnia tłumienia wywołanego dyfuzją numeryczną. Z tego względu, znając przybliżoną długość fali rzeczywistej, można przy ustalonych wielkościach Ψ , Θ wstępnie oszacować wartość kroku Δx , dla którego wartość potęgi $R_G^{N_t}$ byłaby wystarczająco bliska jedności (N_t — liczba kroków Δt całkowania modelu przy czasie propagacji fali t ; $N_t = t/\Delta t$).



Rys. 5.2.2. Przebiegi modułów transmitancji G przy $\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.55$, $Cr = 10$ (moduł ($G1$) dotyczy znaku „+”, moduł ($G2$) dotyczy znaku „-” w liczniku (5.2.20))

W podobny sposób można scharakteryzować błąd generowany przez schematy numeryczne w odniesieniu do innych równań różniczkowych.

Adwekcja zanieczyszczeń transportowanych przez ciek w stanach nieustalonych opisana jest równaniem różniczkowym:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (5.2.31)$$

Schemat numeryczny umożliwiające całkowanie tego równania może być przykładowo zapisany w następującej formie:

$$\frac{C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}}{\Delta t} + V \frac{C_{i+1,j} - C_{i,j}}{\Delta x} = 0 \quad (5.2.32)$$

Wykorzystując Fourierski zapis harmonicznych dla funkcji $C(x, t)$ oraz funkcji siatkowej $C_{i,j}$ w postaci:

$$C(x, t) = C_m \exp(I\omega_x x) \exp(I\omega_t t) \quad (5.2.33)$$

$$C_{i,j} = C_m \exp(Ii\varphi) \exp(Ij\eta) \quad (5.2.34)$$

oraz postępując jak przy analizie równań falowych, otrzymuje się transmitancje dla:

a) równania różnicowego (5.2.32):

$$G = \frac{C_{i+1,j+1}}{C_{i+1,j}} = \exp(I\eta) = 1 - Cr_a (1 - \exp(-I\varphi)) \quad (5.2.35)$$

$$Cr_a = V \Delta t / \Delta x \quad (5.2.36)$$

(Cr_a — adwekcyjna liczba Couranta),

b) równania adwekcji (5.2.31):

$$G^* = \frac{C(x, t + \Delta t)}{C(x, t)} = \exp(-I \cdot Cr_a \cdot \varphi) \quad (5.2.37)$$

(po podstawieniu (5.2.33) do równania adwekcji (5.2.31) otrzymuje się zależność:

$$\omega_t = -V\omega_x,$$

w których:

C_m — amplituda harmonicznej dla funkcji C [g/m^3],

L_d — długość fali [m],

T_d — okres fali [s],

i — indeks dotyczący współrzędnej $x = i \cdot \Delta x$ (rys. 5.2.1),

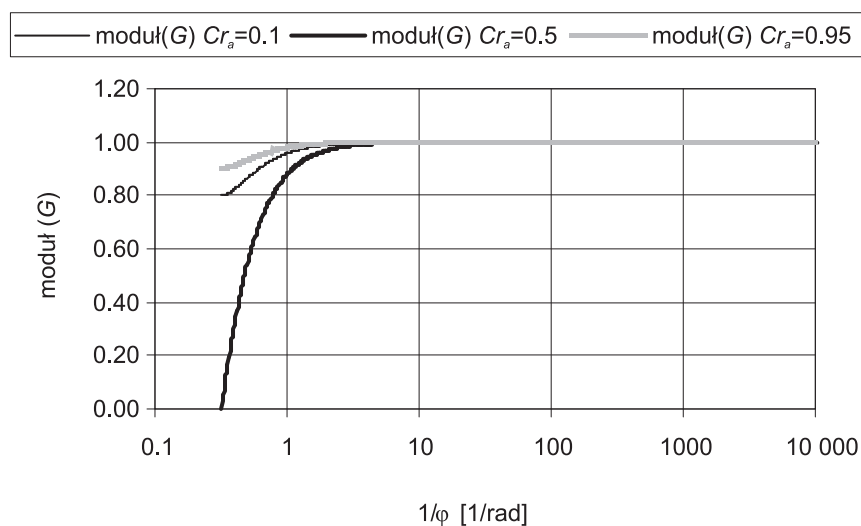
j — indeks dotyczący współrzędnej $t = j \cdot \Delta t$ (rys. 5.2.1).

W związku z tym błąd reprezentacji R_a generowany przez schemat (5.2.32) można charakteryzować za pomocą współczynnika $R_{G,a}$, który, wykorzystując wzory (5.2.35), (5.2.37) oraz definicję R_G (5.2.30), można zapisać w następujący sposób:

$$R_{G,a} = \frac{|G|}{|G^*|} = \frac{|G|}{1} = |G| = \left\{ [1 - Cr_a (1 - \cos \varphi)]^2 + (Cr_a \sin \varphi)^2 \right\}^{0.5} \quad (5.2.38)$$

Wartość współczynnika $R_{G,a}$ określa udział współczynnika tłumienia fali przez schemat numeryczny we współczynniku tłumienia dla rozwiązania dokładnego dla jednego kroku całkowania Δt . Ponieważ transport adwekcyjny nie tłumi fali stężenia, więc $R_{G,a} = |G|$.

Szczegółową analizę błędów związanych z rozwiązaniem równania adwekcji podano w pozycji [90]. Przykładowe wykresy błędu $R_{G,a}$ (w tym przypadku jest to równoznaczne z $|G|$) przedstawiono na rysunku 5.2.3. Dla różnych wartości Cr_a (z przedziału 0-1) wykresy asymptotycznie zbiegają do 1. Dla wartości $(1/\varphi) \geq 10$ moduł transmitancji jest bliski jedności.



Rys. 5.2.3. Przebieg modułu transmitancji G (5.2.38) dla różnych wartości adwekcyjnej liczby Couranta Cr_a

W sytuacji gdy w równaniu transportu adwekcyjnego uwzględnia się szybkość procesu (np. zanik substancji z prędkością $r = -kC$), wtedy:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = -kC \quad (5.2.39)$$

$$\frac{C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}}{\Delta t} + V \frac{C_{i+1,j} - C_{i,j}}{\Delta x} = -kC_{i+1,j} \quad (5.2.40)$$

$$G = \frac{C_{i+1,j+1}}{C_{i+1,j}} = \exp(I\eta) = 1 - Cr_a (1 - \exp(-I\varphi)) - k\Delta t \quad (5.2.41)$$

$$G^* = \frac{C(x,t+\Delta t)}{C(x,t)} = \exp(-k\Delta t) \exp(-I \cdot Cr_a \cdot \varphi) \quad (5.2.42)$$

W związku z powyższym, na podstawie definicji R_G (5.2.30) oraz wzorów: (5.2.41), (5.2.42) współczynnik:

$$R_{G,a} = \frac{|G|}{|G^*|} = \exp(k\Delta t) \left\{ [1 - k\Delta t - Cr_a (1 - \cos \varphi)]^2 + (Cr_a \sin \varphi)^2 \right\}^{0.5} \quad (5.2.43)$$

W programie komputerowym stężenia z poprzedniej chwili (dla funkcji siatkowej indeks j) są obliczane za pomocą funkcji interpolacyjnej Y_a , w takim punkcie pośrednim, aby spełniony był warunek: $V \cdot \Delta t = \Delta x$. W tej sytuacji liczba $Cr_a = 1$, i wtedy schemat numeryczny nie generuje żadnych błędów. Dlatego na podstawie równania (5.2.43) współczynnik:

$$R_{G,a} = \frac{|G|}{|G^*|} = \exp(k\Delta t) \left\{ [-k\Delta t + \cos \varphi]^2 + (\sin \varphi)^2 \right\}^{0.5} \quad (5.2.44)$$

Gdyby nie przebiegał żaden proces powodujący zanik transportowanej substancji, wtedy $k = 0$, a współczynnik $R_{G,a} = 1$ — nie zachodziłoby żadne numeryczne tłumienie fali stężenia.

W równaniu różnicowym (5.2.40) stężenie w składniku opisującym szybkość procesu można aproksymować stężeniem średnim, np. $C_{i+1,j} \leftarrow 0.5 \cdot (C_{i+1,j} + C_{i,j})$ i wtedy przy $Cr_a = 1$ współczynnik:

$$R_{G,a} = \frac{|G|}{|G^*|} = \exp(k\Delta t) \left\{ [-0.5 \cdot k\Delta t + (1 - 0.5 \cdot k\Delta t) \cos \varphi]^2 + [(1 - 0.5 \cdot k\Delta t) \sin \varphi]^2 \right\}^{0.5} \quad (5.2.45)$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że przy relatywnie dużej stałej szybkości procesu, np. $k = 0.01 \text{ s}^{-1}$, prowadzenie obliczeń numerycznych będzie wymagało stosowania bardzo małych kroków Δt , Δx . Jeżeli dla fali stężenia o długości $L_d = 10^5 \text{ m}$, prędkości propagacji $V = 1 \text{ m/s}$ i przy czasie symulacji 10^5 s (czas przejścia fali na

danym odcinku ciekłu) globalny iloraz współczynników tłumienia amplitudy ma być nie mniejszy od 0.95, to przyjmując: $\Delta t = 0.01$ s, $\Delta x = 1$ m ($Cr_a = V \cdot \Delta t / \Delta x = 1$ m/s $\cdot 0.01$ s / 1 m = 0.01, $\varphi = 2\pi \cdot \Delta x / L_d = 2\pi \cdot 1$ m / 10^5 m = $6.283E-5$ rad, $k \cdot \Delta t = 0.01$ s⁻¹ $\cdot 0.01$ s = $1E-4$), otrzymuje się na podstawie wzoru (5.2.43) wartość:

$$R_{G,a} = \exp(1E-4) \cdot \left\{ \left[1 - (1E-4) - 0.01 \cdot (1 - \cos(6.283E-5)) \right]^2 + (0.01 \cdot \sin(6.283E-5))^2 \right\}^{0.5} = 0.999999994980116, \quad (5.2.46)$$

natomiast globalny iloraz współczynników tłumienia amplitudy:

$$(R_{G,a})^{(1E5s/0.01s)} = (0.999999994980116)^{(1E5s/0.01s)} = 0.9510 > 0.95 \quad (5.2.47)$$

Dla odcinka ciekłu o długości 10^5 m, przy czasie symulacji 10^5 s obliczenia numeryczne z użyciem schematu (5.2.40) mogą wymagać dość długiego czasu pracy komputera (odcinki o podobnych długościach przy podobnych czasach symulacji będzie się analizować w dalszej części pracy). W procesach absorpcyjno-adsorpcyjnych przebiegających poprzez stany zbliżone do równowagowych można się spodziewać, że iloczyn stałej szybkości wnikania masy i powierzchni właściwej $K \cdot (1/h)$ będzie wynosił właśnie 0.01 s. W takim wypadku wskazane jest prowadzenie obliczeń propagacji fali stężenia z użyciem modeli odpowiednich dla procesów przebiegających poprzez stany równowagowe (utożsamienie iloczynu $(-D \cdot a_2)$ z iloczynem $(L_0 \cdot \Gamma)$ i przyjęcie wartości $K = 0$; (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31)).

Dyfuzyjny transport zanieczyszczeń opisany jest równaniem:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (5.2.48)$$

w którym:

D — współczynnik dyfuzji molekularnej lub dyfuzji turbulentnej lub dyspersji ($D = E_x$) [m²/s].

Schemat numeryczny umożliwiający całkowanie tego równania może być przykładowo zapisany w następującej formie:

$$\frac{C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (5.2.49)$$

Obliczając odpowiednie pochodne funkcji (5.2.33), a następnie wstawiając do równania (5.2.48), otrzymuje się związek między prędkością kątową ω_t a liczbą falową ω_x w postaci:

$$\omega_t = I \cdot \omega_x^2 \cdot D \quad (5.2.50)$$

Wstawiając zależność (5.2.50) do funkcji (5.2.33) oraz korzystając ze wzorów: (5.2.7), (5.2.8), otrzymujemy:

$$\begin{aligned} C(x,t) &= C_m \exp(I\omega_x x) \exp(-\omega_x^2 D t) = C_m \exp(I\omega_x x) \exp\left(-\varphi^2 \frac{D t}{\Delta x^2}\right) = \\ &= C_m \exp(I\omega_x x) \exp\left(-\left(\frac{2\pi}{L_d}\right)^2 D t\right) \end{aligned} \quad (5.2.51)$$

W związku z tym współczynnik tłumienia fali dla rozwiązania dokładnego przy odstępach czasowych Δt wynosi:

$$G^* = \frac{C(x,t+\Delta t)}{C(x,t)} = \frac{C_m \exp(I\omega_x x) \exp\left(-\varphi^2 \frac{D(t+\Delta t)}{\Delta x^2}\right)}{C_m \exp(I\omega_x x) \exp\left(-\varphi^2 \frac{D t}{\Delta x^2}\right)} = \exp\left(-\varphi^2 \frac{D \Delta t}{\Delta x^2}\right) \quad (5.2.52)$$

Podstawienie równania funkcji siatkowej (5.2.34) do równania różnicowego (5.2.49) prowadzi do modułu transmitancji G przy odstępach Δt w postaci:

$$|G| = \left| 1 + \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} (\exp(I\varphi) - 2 + \exp(-I\varphi)) \right| = \left| 1 + 2 \cdot \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} (\cos(\varphi) - 1) \right| \quad (5.2.53)$$

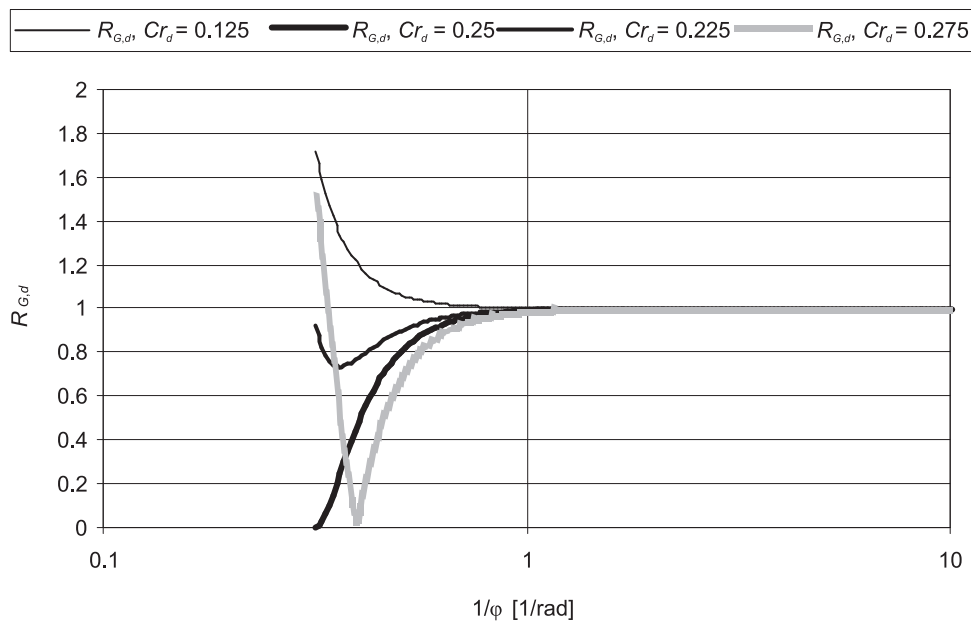
W tej sytuacji błąd reprezentacji R_d generowany przez schemat numeryczny (5.2.49) można scharakteryzować, posługując się współczynnikiem $R_{G,d}$ danym wzorem:

$$R_{G,d} = \frac{|G|}{|G^*|} = \frac{\left| 1 + 2 \cdot \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} (\cos(\varphi) - 1) \right|}{\exp\left(-\varphi^2 \frac{D \Delta t}{\Delta x^2}\right)} \quad (5.2.54)$$

(wyrażenie: $D \cdot \Delta t / \Delta x^2 = Cr_d$ — dyfuzyjna liczba Couranta).

Wartość współczynnika $R_{G,d}$ określa udział współczynnika tłumienia dla schematu numerycznego we współczynniku tłumienia dla rozwiązania dokładnego dla jednego kroku całkowania Δt .

Przykładowe przebiegi współczynnika $R_{G,d}$ przedstawiono na rys. 5.2.4. Z wykresów tych wynika, że przy różnych wartościach Cr_d (z przedziału 0-0.5), dla $1/\varphi$ niewiele większych od 1 (np. 2) wartość $R_{G,d}$ jest już bliska jedności.



Rys. 5.2.4. Przebieg wartości $R_{G,d}$ (5.2.54) dla różnych dyfuzyjnych liczb Couranta Cr_d ($Cr_d = D \cdot \Delta t / \Delta x^2$)

Przedstawione powyżej aproksymacje różnicowe dotyczące adwekcji (5.2.32), (5.2.40) i dyfuzji (5.2.49) są zgodne z równaniami różniczkowymi (odpowiednio z: (5.2.31), (5.2.39), (5.2.48)) [6], [33], [37]. W przypadku adwekcji błąd reprezentacji jest pierwszego rzędu względem czasu t i pierwszego rzędu względem współrzędnej x ($R_a(\Delta t, \Delta x)$), jeżeli natomiast jest spełniony warunek $V \cdot \Delta t / \Delta x = 1$, to w przypadku schematu (5.2.32) otrzymuje się rozwiązanie dokładne [37], [90].

W przypadku dyfuzji błąd reprezentacji jest pierwszego rzędu względem czasu t i drugiego rzędu względem współrzędnej x ($R_d(\Delta t, \Delta x^2)$), jeżeli natomiast jest spełniony warunek $D \cdot \Delta t / \Delta x^2 = 1/6$, to błąd reprezentacji jest drugiego rzędu względem czasu t i czwartego rzędu względem współrzędnej x ($R_d(\Delta t^2, \Delta x^4)$) [33], [37].

5.3. STABILNOŚĆ

Model propagacji fali opisany jest równaniami (3.1.1), (3.1.2) o charakterze nieliniowym. W literaturze [6], [31], [44], [74], [88], [90], [94], [96] można spotkać szereg algorytmów numerycznych umożliwiających całkowanie modelu (3.1.1), (3.1.2). Szczegółowa analiza stabilności schematów, takich jak: niejawny Eulera, Leapfrog, Hansena, Sieleckiego, zmodyfikowany niejawny Eulera, Leendertse, została przedstawiona przez P. Wesselinga [94]. Niejawny schemat czteropunktowy dwuwagowy, zastosowany do całkowania liniowych równań różniczkowych tworzących układ typu hiperbolicznego (5.2.1), (5.2.2), opisany został szczegółowo przez R. Szymkiewicza [90]. Informacje na temat schematu Laxa oraz Laxa-Wendroffa można znaleźć w [6]. Wiele schematów, takich jak: czteropunktowy dwuwagowy, czteropunktowy Preissmanna, Laxa, Leapfrog, Laboratorium Hydraulicznego w Delft, Abbotta-Ionescu, Vasilieva, Gunaratnam-Perkinsa przedstawiono w pracy [26].

Opisane w literaturze algorytmy odnoszą się do liniowych lub nieliniowych wersji modelu propagacji fali.

Należy zaznaczyć, że stabilne schematy numeryczne opracowane dla równań liniowych mogą stać się niestabilne w obecności składników nieliniowych (np. $V\partial V/\partial x$) lub po uwzględnieniu w równaniu dodatkowych elementów opisujących zjawiska mające wpływ na propagację fali (np. opory ruchu).

Jednym z częściej stosowanych schematów umożliwiających całkowanie nieliniowego modelu propagacji fali (3.1.1), (3.1.2) jest niejawny schemat czteropunktowy dwuwagowy. Własności numeryczne tego schematu zostały szczegółowo zbadane w odniesieniu do liniowego układu równań (5.2.1), (5.2.2) [90]. Ustalono, że jego stabilność wymaga spełnienia warunku:

$$\Psi' - 0.5 \leq Cr(\Theta - 0.5), \quad (5.3.1)$$

w którym: $\Psi' = 1 - \Psi$ (rys. 5.2.1).

Analiza stabilności różnych schematów numerycznych umożliwiających całkowanie równań adwekcyjnego i dyfuzyjnego transportu masy została szeroko opisana w wielu podręcznikach poświęconych metodom numerycznym lub modelowaniu matematycznemu [6], [33], [58], [74], [90], [94].

W przypadku adwekcji, w jednym z możliwych schematów numerycznych, wykorzystuje się równanie różnicowe (5.2.32). Warunek stabilności dla tego schematu jest następujący:

$$Cr_a = \frac{V \cdot \Delta t}{\Delta x} \leq 1 \quad (5.3.2)$$

Jeżeli w równaniu adwekcji uwzględnia się szybkość jakiegoś procesu przebiegającego przykładowo według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu, to wtedy przy zaniku substancji:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = -kC \quad (5.3.3)$$

Schemat numeryczny umożliwiający całkowanie tego równania może przykładowo być zapisany w następującej formie:

$$\frac{C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}}{\Delta t} + V \frac{C_{i+1,j} - C_{i,j}}{\Delta x} = -kC_{i+1,j} \quad (5.3.4)$$

W celu wyznaczenia współczynnika tłumienia dla tego schematu metodą analizy Fourierowskiej [6], [74], [90], [94] przyjmijmy, że dla pewnej harmonicznej C_h stężenia C , będącej składową szeregu Fouriera przybliżającego rozwiązanie dokładne równania (5.3.3), jej wartości w punktach: (i, j) , $(i+1, j)$, $(i+1, j+1)$ wynoszą odpowiednio:

$$C_{h,i,j} = C_{m,j} \exp(I\omega_x(i)\Delta x) = C_{m,j} \exp(I(i)\varphi) \quad (5.3.5)$$

$$C_{h,i+1,j} = C_{m,j} \exp(I\omega_x(1+i)\Delta x) = C_{m,j} \exp(I(1+i)\varphi) \quad (5.3.6)$$

$$C_{h,i+1,j+1} = C_{m,j+1} \exp(I\omega_x(i+1)\Delta x) = C_{m,j+1} \exp(I(i+1)\varphi) \quad (5.3.7)$$

$C_{m,j}$, $C_{m,j+1}$ — amplitudy harmonicznych na poziomach czasowych: $j, j+1$,

C_h — składowa harmoniczna stężenia C .

Podstawiając do równania (5.3.4) zależności: (5.3.5), (5.3.6), (5.3.7), otrzymuje się współczynnik tłumienia:

$$G_a = \frac{C_{m,j+1}}{C_{m,j}} = 1 - k\Delta t - \frac{V\Delta t}{\Delta x} + \frac{V\Delta t}{\Delta x} \exp(-I\varphi) \quad (5.3.8)$$

Kwadrat modułu współczynnika G_a dany jest więc wzorem:

$$|G_a|^2 = \left(1 - k\Delta t - \frac{V\Delta t}{\Delta x}\right)^2 + 2\left(1 - k\Delta t - \frac{V\Delta t}{\Delta x}\right) \frac{V\Delta t}{\Delta x} \cos(\varphi) + \left(\frac{V\Delta t}{\Delta x}\right)^2 \quad (5.3.9)$$

Niech:

$$x = 1 - k\Delta t \quad (5.3.10)$$

$$y = \frac{V\Delta t}{\Delta x}, \quad (5.3.11)$$

wtedy równanie (5.3.9) można zapisać w sposób następujący:

$$\begin{aligned} |G_a|^2 &= (x - y)^2 + 2(x - y)y \cos(\varphi) + y^2 = \\ &= 2y^2(1 - \cos(\varphi)) - 2xy(1 - \cos(\varphi)) + x^2 \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

Zgodnie z kryterium stabilności von Neumanna [6], [74], [90], [94] wartość modułu współczynnika wzmocnienia $|G_a|$ powinna znajdować się w przedziale $\langle -1; 1 \rangle$ lub wartość kwadratu modułu powinna leżeć w przedziale $\langle 0; 1 \rangle$. W tej sytuacji:

$$(x - y)^2 + 2(x - y)y \cos(\varphi) + y^2 \leq 1 \quad (5.3.13)$$

Jeżeli $(x - y) > 0$, to:

$$\cos(\varphi) \leq \frac{1 - y^2 - (x - y)^2}{2(x - y)y} \quad (5.3.14)$$

Ponieważ powyższa nierówność musi być spełniona dla każdego $\varphi \in \langle 0; \pi \rangle$, więc:

$$\frac{1 - y^2 - (x - y)^2}{2(x - y)y} \geq 1 \quad (5.3.15)$$

Przekształcenie nierówności (5.3.15) prowadzi do relacji:

$$x^2 \leq 1, \quad (5.3.16)$$

z której wynika, że:

$$x \in \langle -1; 1 \rangle \quad (5.3.17)$$

Uzyskany zakres zmian x dotyczy przypadku, dla którego $(x - y) > 0$, co oznacza, że $y < x$. Wartości $y > 0$, w związku z tym $x \in \langle 0; 1 \rangle$, czyli:

$$k\Delta t \in \langle 0; 1 \rangle \quad (5.3.18)$$

Z warunku $(x - y) > 0$ wynika, że:

$$1 - k\Delta t - \frac{V\Delta t}{\Delta x} > 0, \quad (5.3.19)$$

a więc:

$$k\Delta t + \frac{V\Delta t}{\Delta x} < 1 \quad (5.3.20)$$

Dopuszczalny obszar wartości dla x oraz y przy ograniczeniach: $x > -1$, $x < 1$, $y < 0$, $y < x$ pokazano na wykresie 5.3.1.

Jeżeli $(x - y) < 0$, to z przekształcenia nierówności (5.3.13) wynika, że:

$$\cos(\varphi) \geq \frac{1 - y^2 - (x - y)^2}{2(x - y)y} \quad (5.3.21)$$

(zmiana zwrotu relacji nierówności, bo $(x - y) < 0$).

Ponieważ powyższa nierówność musi być spełniona dla każdego $\varphi \in \langle 0; \pi \rangle$, więc:

$$\frac{1 - y^2 - (x - y)^2}{2(x - y)y} \leq -1 \quad (5.3.22)$$

↓

$$1 - y^2 - (x - y)^2 \geq -2(x - y)y \quad (5.3.23)$$

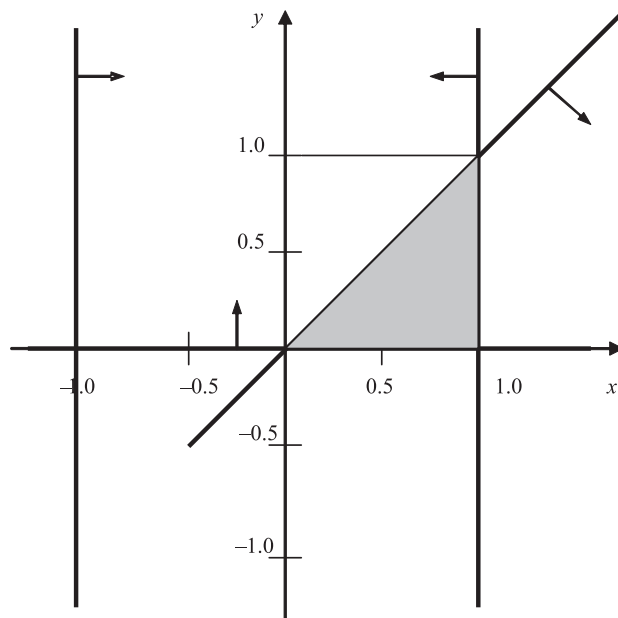
(zmiana zwrotu relacji nierówności, bo $(x - y) < 0$).

Po dalszych przekształceniach (5.3.23) otrzymujemy:

$$4y^2 - 4xy + x^2 - 1 \leq 0 \quad (5.3.24)$$

↓

$$y_{1,2} = \frac{1}{2}x \pm \frac{1}{2} \quad (5.3.25)$$



Rys. 5.3.1. Wyznaczenie dopuszczalnego obszaru wartości dla x oraz y ; przypadek $(x - y) > 0$ (dopuszczalny obszar zaznaczono kolorem szarym)

Przy dodatnim współczynniku przy y^2 w nierówności (5.3.24) wartości y muszą być zawarte w przedziale:

$$y \in \left\langle \frac{1}{2}x - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}x + \frac{1}{2} \right\rangle \quad (5.3.26)$$

Wartości iloczynu $k\Delta t \in \langle 0; +\infty \rangle$, a więc $x \in \langle -\infty; 1 \rangle$. Ponieważ $y > 0$, więc zakres zmian x musi być ograniczony. Konieczne jest wyznaczenie obszaru wspólnego dla następujących funkcji ograniczających:

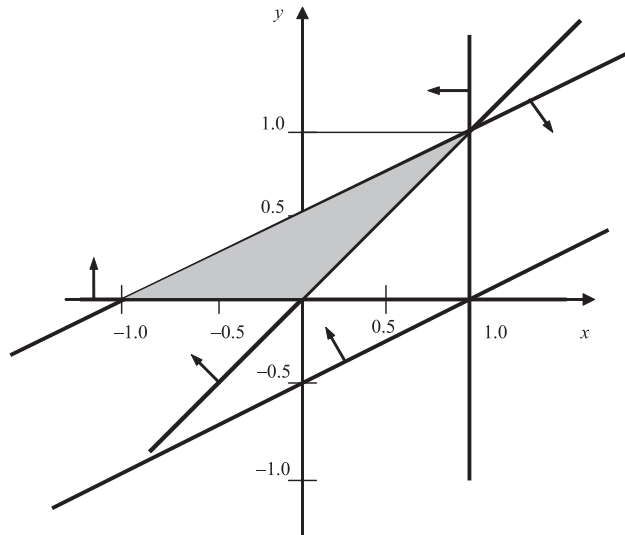
$$x < 1 \quad (5.3.27)$$

$$y > 0 \quad (5.3.28)$$

$$y > \frac{1}{2}x - \frac{1}{2} \quad (5.3.29)$$

$$y < \frac{1}{2}x + \frac{1}{2} \quad (5.3.30)$$

Obszar wspólny dla nierówności (5.3.27), (5.3.28), (5.3.29), (5.3.30) wraz z warunkiem $(x - y) < 0$ przedstawiono na rys. 5.3.2.



Rys. 5.3.2. Wyznaczenie dopuszczalnego obszaru wartości dla x oraz y ; przypadek $(x - y) < 0$ (dopuszczalny obszar zaznaczono kolorem szarym)

W tej sytuacji przy $x \in \langle -1; 1 \rangle$ iloczyn:

$$k\Delta t \in \langle 0; 2 \rangle \quad (5.3.31)$$

oraz na podstawie (5.3.30):

$$\frac{1}{2}k\Delta t + \frac{V\Delta t}{\Delta x} < 1, \quad (5.3.32)$$

przy czym na podstawie (5.3.28):

$$\frac{V\Delta t}{\Delta x} > 0 \quad (5.3.33)$$

Z analizy dwóch obszarów wartości dopuszczalnych dla x oraz y , przedstawionych na rysunkach: 5.3.1, 5.3.2, wynika, że obszary te mają wspólną krawędź wzdłuż prostej $x = y$. W związku z tym warunek stabilności dla równania adwekcji z uwzględnieniem szybkości procesu zaniku substancji przebiegającej według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu zależy od znaku różnicy $(x - y)$. Jeżeli różnica jest dodatnia, to suma adwekcyjnej liczby Couranta i iloczynu stałej

szybkości procesu i kroku czasu powinna być mniejsza od 1, przy czym iloczyn musi być mniejszy od 1; w przeciwnym wypadku: suma adwekcyjnej liczby Couranta i połowy iloczynu stałej szybkości procesu i kroku czasu powinna być mniejsza od 1, przy czym iloczyn musi być mniejszy od 2. Należy jeszcze dla kontroli poprawności przekształceń sprawdzić, czy kwadrat modułu (5.3.9) dla dowolnych wartości x , y , φ jest większy lub równy zero. Kwadrat modułu (5.3.9) można zapisać w formie (5.3.12). Przyjmijmy, że równanie (5.3.12) jest trójmianem kwadratowym ze względu na zmienną y , wtedy:

$$\begin{aligned}\Delta &= 4x^2(1 - \cos(\varphi))^2 - 8x^2(1 - \cos(\varphi)) = 4x^2(1 - \cos(\varphi))(1 - \cos(\varphi) - 2) = \\ &= -4x^2(1 - \cos(\varphi))(1 + \cos(\varphi)) = -4x^2(1 - \cos^2(\varphi)) = -4x^2 \sin^2(\varphi)\end{aligned}\quad (5.3.34)$$

Ponieważ dla dowolnych wartości x , y , φ wyróżnik $\Delta \leq 0$ oraz czynnik w trójmianie (5.3.12) przy y^2 jest nieujemny ($2(1 - \cos(\varphi)) \geq 0$), kwadrat modułu ma co najwyżej jeden pierwiastek rzeczywisty przy dowolnym y oraz przy $x = 0$ i $\varphi = 0$ lub przy dowolnym φ oraz $x = 0$ i $y = 0$, w pozostałych przypadkach kwadrat modułu jest dodatni (ogólnie jest nieujemny). Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla trójmianu kwadratowego ze względu na zmienną x .

Wykazano zatem, że wartość kwadratu modułu należy do przedziału $\langle 0; 1 \rangle$.

Wprowadzenie do równania adwekcji składnika związanego z kinetyką jakiegoś procesu może wymagać zmniejszenia kroku całkowania Δt w celu zachowania stabilności schematu numerycznego (5.3.4). Zwiększanie kroku Δx w celu spełnienia warunku (5.3.14) (o ile takie działanie w ogóle prowadzi do spełnienia tego warunku) nie jest korzystne ze względów numerycznych (wzrost dyfuzji numerycznej, zmniejszenie dokładności obliczeń). Dla szybkich procesów chemicznych uzyskanie wartości iloczynu $k\Delta t$ mniejszej od 1 lub 2, w zależności od typu warunku stabilności, może wymagać znacznego zmniejszenia kroku całkowania Δt . Tym samym czas obliczeń może znacznie wzrosnąć.

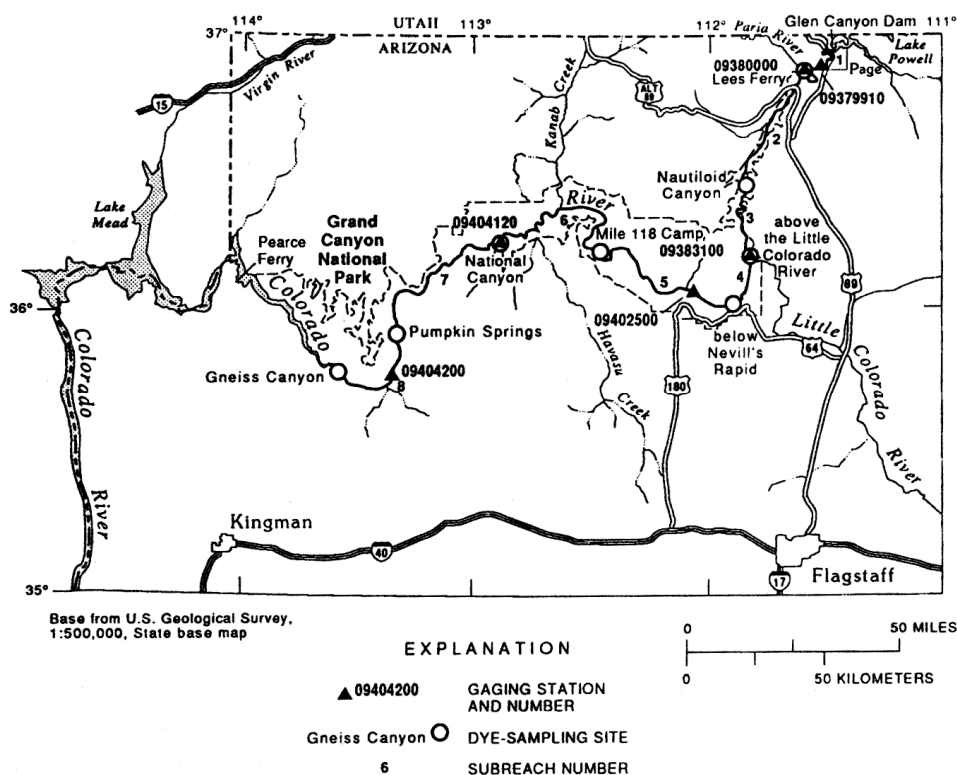
Całkowanie równania dyfuzji może być wykonane między innymi za pomocą schematu różnicowego (5.2.49), dla którego warunek stabilności przyjmuje postać:

$$Cr_d = \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} \leq 0.5 \quad (5.3.35)$$

6. IDENTYFIKACJA I WYZNACZENIE WSPÓŁCZYNNIKÓW MODELU

W stanach nieustalonych symulacja transportu zanieczyszczeń podlegających przemianom chemicznym lub biochemicznym z uwzględnieniem procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych wymaga rozwiązania układu równań składającego się z równań dotyczących przepływu: (3.1.1), (3.1.2), (3.1.3), równań dotyczących transportu masy: (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32) oraz równania pomocniczego (3.2.6).

W ramach identyfikacji modelu konieczne jest przyjęcie założeń dotyczących postaci zależności pomocniczych i/lub zachodzenia pewnych procesów fizykochemicznych. Założenia te warunkują ostateczną postać równań modelowych, dla których wyznaczane będą wartości nieznanymi współczynników na podstawie danych pomiarowych. Wartości współczynników określono za pomocą programu komputerowego opracowanego przez autora.



Rys. 6.1. Mapa terenu, przez który przepływa rzeka Colorado, z zaznaczonymi przekrojami kontrolno-pomiarowymi

W obliczeniach wykorzystano dane pomiarowe zawarte w pracy [39]. Uzyskano je w wyniku badań przeprowadzonych na rzece Colorado. Eksperyment z użyciem znacznika — rodaminy WT, w warunkach przepływów nieustalonych [39], objął swym zasięgiem 380.5 km cieką (rys. 6.1). Przepływy nieustalone wywołane zostały przez zmianę ustawienia przepustów w zaporze na rzece Colorado (Glen Canyon Dam).

6.1. ZAŁOŻENIA I ZALEŻNOŚCI POMOCNICZE DOTYCZĄCE RÓWNAŃ PRZEPŁYWU

Wyniki badań terenowych przeprowadzonych na rzece Colorado pozwoliły na utworzenie bazy danych o przepływach i stężeniach w funkcji czasu w różnych przekrojach kontrolno-pomiarowych.

Przyjęto, że rzeczywisty przekrój koryta rzeki Colorado będzie aproksymowany przekrojem prostokątnym. Niezbędne do sformułowania warunków początkowych i brzegowych, dla potrzeb całkowania równań w modelu przepływu, wartości napełnień w korycie oszacowano, stosując równanie Manninga. Ponieważ we wzorze Manninga wartość napełnienia powinna być wartością średnią dla danego przekroju, więc do jej wyznaczenia wykorzystano dane o powierzchni przekroju i szerokości zwierciadła wody przy danym przepływie. Przyjęcie prostokątnego przekroju koryta rzeki umożliwia utożsamienie napełnienia średniego z napełnieniem wynikającym z różnicy rzędnej zwierciadła wody i rzędnej dna. Na podstawie informacji o: przepływach, średnich napełnieniach, średnich powierzchniach przekroju oraz nachyleniach zwierciadła wody w kierunku podłużnym wyznaczono z równania Manninga wartości współczynników oporów ruchu x_n . Umożliwiło to ustalenie przybliżonej zależności współczynnika x_n od napełnienia h . Podstawienie tej zależności do równania Manninga pozwoliło określić przybliżony związek między napełnieniem h a przepływem Q .

W przypadku odcinka rzeki (nr 1) od przekroju „Nautiloid Canyon” do przekroju „Above the Little Colorado River” uzyskano dla napełnienia następującą zależność:

$$h = \left(\frac{Q}{5.7596} \right)^{1/2.6385} \quad (6.1)$$

Dla tego odcinka wstępna przybliżona zależność dla współczynnika oporów ruchu może być zapisana w następujący sposób:

$$x_n = 0.6659 \cdot h^{-1.0263} \quad (6.2)$$

Dla odcinka nr 2 od przekroju „Above the Little Colorado River” do przekroju „Nevill’s Rapid” równanie dla napełnienia w funkcji przepływu ma postać:

$$h = \left(\frac{Q}{82.59} \right)^{1/1.2831} \quad (6.3)$$

Dla odcinka nr 2 wstępna przybliżona zależność dla współczynnika oporów ruchu jest następująca:

$$x_n = 0.07583 \cdot h^{0.3428}, \quad (6.4)$$

w której:

h — napełnienie w korycie [m] (koryto o przekroju prostokątnym),

Q — przepływ [m^3/s],

x_n — współczynnik oporów ruchu do równania Manninga [$\text{s} \cdot \text{m}^{-1/3}$].

Ponieważ w publikacji [39] nie zamieszczono danych zawierających wartości napełnień, zależności $h(Q)$: (6.1), (6.3) wykorzystano do sformułowania warunków początkowych i brzegowych dla równań różniczkowych. Formalnie, dla potrzeb estymacji wartości współczynników występujących w modelu przepływu, rzędne zwierciadła lub napełnienia w określonym punkcie przekroju i przepływy powinny być zmierzone.

Z uwagi na mało szczegółowe dane o geometrii koryta przybliżone zależności dla powierzchni przekroju A , promienia hydraulicznego R_h oraz średnie wartości nachylenia dna S_{dno} w kierunku przepływu przyjęły postać:

— odcinek nr 1:

$$A = 105.246 \cdot h \quad (6.5)$$

$$R_h = \frac{105.246 \cdot h}{2h + 105.246} \approx 1.0402 \cdot h^{0.9183} \text{ dla } h \in \langle 3 \text{ m}; 6.5 \text{ m} \rangle \quad (6.6)$$

$$S_{\text{dno}} = 0.00126 \quad (6.7)$$

— odcinek nr 2:

$$A = 118.54 \cdot h \quad (6.8)$$

$$R_h = \frac{118.54 \cdot h}{2h + 118.54} \approx 1.014 \cdot h^{0.9389} \text{ dla } h \in \langle 1.5 \text{ m}; 5.5 \text{ m} \rangle \quad (6.9)$$

$$S_{\text{dno}} = 0.00274, \quad (6.10)$$

w których:

A — powierzchnia [m^2],

h — napełnienie [m].

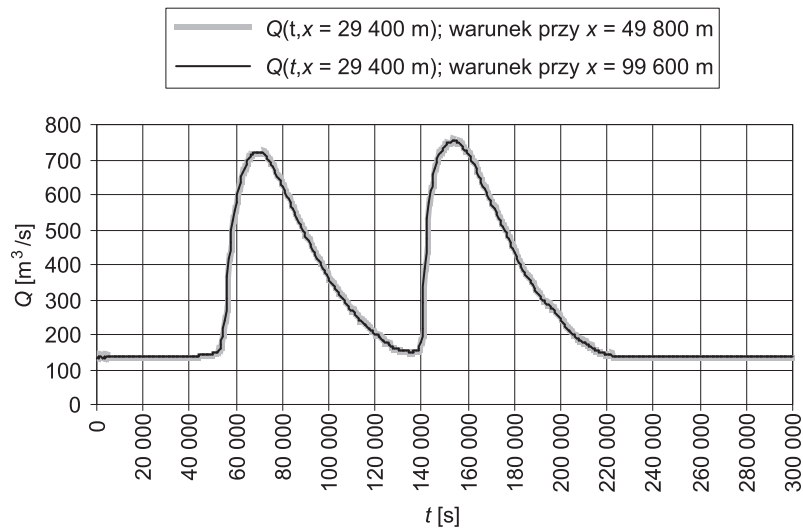
Przed przystąpieniem do wyznaczenia wartości współczynników modelu przepływu i transportu masy konieczne jest ustalenie optymalnych wartości parametrów dla schematów numerycznych, np. Δx , Δt , Ψ , Θ . W przypadku modelu przepływu posłużono się danymi o przepływach związanych z przekrojem końcowym odcinka nr 2. Warunki początkowe dla modelu przepływu przyjęto na podstawie parametrów ruchu jednostajnego ustalonego, dla którego:

$$Q(t=0,x) = 129.915 \text{ m}^3/\text{s}, \quad (6.11)$$

natomiast wielkość napełnienia wynika ze wzoru (6.3) i wtedy:

$$h(t=0,x) = 1.423 \text{ m} \quad (6.12)$$

Warunek brzegowy $Q(t, x=0)$ stanowiły dane pomiarowe $Q_{zm}(t)$. Drugi warunek brzegowy sformułowano dla przekroju $x = L_{odc} = 49\,800 \text{ m}$, w którym $h(t, x = L_{odc}) = 1.423 \text{ m}$. W rzeczywistości odcinek nr 2 ma długość $24\,900 \text{ m}$ i na jego końcu napełnienia h zmieniają się w czasie. Przyjęcie nieodpowiednich wartości parametrów: Δx , Δt , Ψ , Θ może prowadzić do wystąpienia niestabilności w postaci nienaturalnych oscylacji wartości h , Q . W eksperymentach numerycznych występowały one głównie w pobliżu przekroju końcowego. W miarę wzrostu odległości od przekroju końcowego oscylacje zanikały.



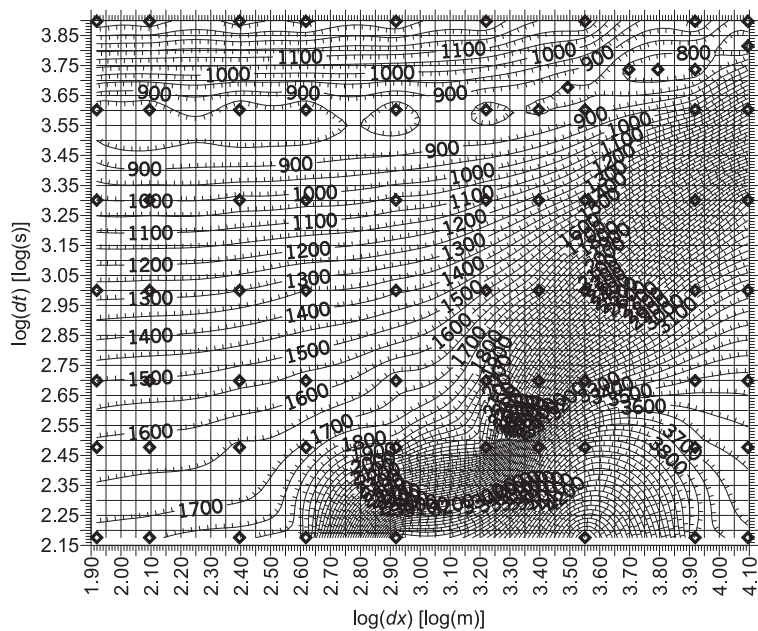
Rys. 6.2. Zmiany przepływów Q w czasie w przekroju $x = 24\,900 \text{ m}$ przy prawych warunkach brzegowych związanych z przekrojami $x = \{49\,800 \text{ m}, 99\,600 \text{ m}\}$. Obliczenia przeprowadzono przy: $\Delta x = 319.231 \text{ m}$, $\Delta t = 612.245 \text{ s}$, $\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.55$, $x_n = 0.083605 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1/3}$, (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)

W celu znacznego wyeliminowania wpływu tych oscylacji na wyniki obliczeń prawy warunek brzegowy sformułowano dla odległego przekroju $x = L_{\text{odc}} = 49\,800$ m. Napełnienie w tym odległym przekroju nie jest oczywiście wielkością stałą w czasie, jednak wartość tego napełnienia ma niewielki wpływ na wyniki obliczeń związane z przekrojem $x = 24\,900$ m. Gdyby prawy warunek został przesunięty do przekroju $x = 99\,600$ m, to wyniki obliczeń byłyby praktycznie identyczne (rys. 6.2). Tak sformułowane warunki początkowe i brzegowe umożliwiły wykonanie obliczeń z wartościami współczynników: Δx , Δt , Ψ , Θ , zmieniającymi się w dość szerokim zakresie.

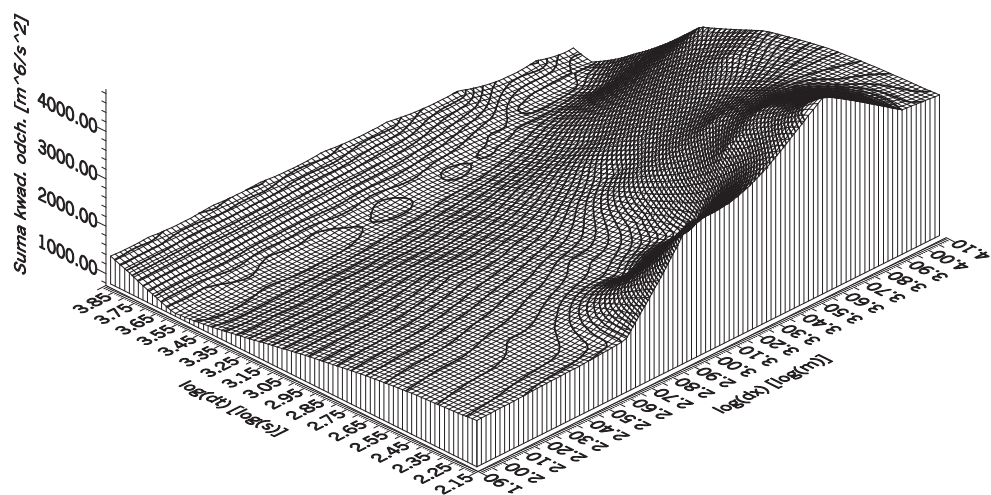
6.2. WPŁYW WARTOŚCI PARAMETRÓW SCHEMATU NUMERYCZNEGO NA JAKOŚĆ DOPASOWANIA MODELU PRZEPIYU DO DANYCH POMIAROWYCH

Wyniki numerycznego rozwiązania równań różniczkowych mogą w mniejszym lub większym stopniu różnić się od rozwiązania dokładnego. Wyznaczenie wartości współczynników modelu opisanego równaniami różniczkowymi powinno być przeprowadzone w taki sposób, aby wartości te były w możliwie najmniejszym stopniu obciążone wszelkiego rodzaju błędami obliczeniowymi, a więc również numerycznymi. W przypadku modelu przepływu poszukiwana była wartość współczynnika oporów ruchu. W celu zminimalizowania błędów numerycznych, które mogłyby znacząco wpłynąć na oszacowanie wartości tego współczynnika, postanowiono zbadać wpływ wartości parametrów: Δx , Δt , Ψ , Θ na minimum funkcji Φ będącej sumą kwadratów odchyłań między obliczonymi Q_{obl} i zmierzonymi Q_{zm} wartościami przepływów, zmieniającymi się w czasie, w przekroju $x = 24\,900$ m odcinka numer 2. Funkcja Φ w tym wypadku była minimalizowana z uwagi na współczynnik oporów ruchu x_n . Do minimalizacji funkcji Φ wykorzystano metodę simpleksów Nelder-Meada [36], [54], [80], [81], [82], [95]. Metoda ta dawała lepsze rezultaty i była szybciej zbieżna do rozwiązania w porównaniu z metodami gradientowymi.

Wpływ parametrów Δx , Δt na wartość Φ_{min} analizowano przy ustalonych wartościach $\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.75$. Wielkości kroków całkowania Δx , Δt silnie wpływały w tym wypadku na wartość Φ_{min} , jeżeli $\Delta x \geq 400$ m, $\Delta t \geq 630$ s ($\log(\Delta x) \geq 2.60 \log(m)$, $\log(\Delta t) \geq 2.80 \log(s)$), (rys. 6.3, 6.4).



Rys. 6.3. Plan warstwiczny minimumów średniego kwadratowego odchylenia Φ_{\min} dla jednego pomiaru przepływu, ($\Phi_{\min} = [\text{m}^6/\text{s}^2]$). Romby oznaczają punkty, dla których przeprowadzono obliczenia (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L), ($dx = \Delta x$, $dt = \Delta t$)



Rys. 6.4. Trójwymiarowy obraz wartości minimumów sumy kwadratów odchyżeń Φ_{\min} dla przepływów, której plan warstwiczny przedstawiono na rys. 6.3, ($dx = \Delta x$, $dt = \Delta t$)

Dolina wartości Φ_{\min} , jaka tworzy się w pobliżu $\Delta t \approx 3548$ s ($\log(\Delta t) \approx 3.55 \log(s)$), nie świadczy o dobrym dopasowaniu modelu przepływu do danych pomiarowych, lecz o wpływie dyfuzji numerycznej na jakość dopasowania. Zmniejszeniu kroków Δx , Δt towarzyszy co prawda wzrost wartości Φ_{\min} , ale jednocześnie maleją dyfuzja numeryczna i błąd reprezentacji różnicowej równań różniczkowych.

Istotny wpływ wielkości kroków Δx , Δt obserwuje się również w odniesieniu do współczynnika oporów ruchu x_n (rys. 6.5, 6.6). Kształt znacznej części powierzchni $x_n(\log(\Delta x), \log(\Delta t))$ jest zwierciadlanym odbiciem powierzchni $\Phi_{\min}(\log(\Delta x), \log(\Delta t))$. Dolinie wartości Φ_{\min} odpowiada pasmo maksimum x_n pojawiających się w przekrojach powstałych w wyniku cięcia powierzchni $x_n(\log(\Delta x), \log(\Delta t))$ płaszczyzną prostopadłą do osi $\log(\Delta x)$ (rys. 6.6). Należy zauważyć, że położeniu doliny wartości Φ_{\min} odpowiadają wartości x_n około $0.0856 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1/3}$. Są one zbliżone do wartości x_n , obliczonej na podstawie równania (6.4), jaką przyjęto przy określaniu parametrów ruchu jednostajnego ustalonego ($h = 1.423$ m, równanie (6.12)):

$$x_n = 0.07583 \cdot h^{0.3428} = 0.07583 \cdot (1.423 \text{ m})^{0.3428} = 0.0856 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1/3} \quad (6.13)$$

Może się to przyczyniać, wraz z efektami dyfuzji numerycznej, do lokalnego zmniejszenia wartości Φ_{\min} do około 800.

Minimalizacja funkcji Φ wymaga zmiany wartości współczynnika x_n . Zmienione wartości x_n nie są zgodne z parametrami ruchu jednostajnego ustalonego, który został przyjęty w warunkach początkowych. W takim wypadku generować się będzie fala przepływu, która może zaburzać fale późniejsze. W celu zminimalizowania tego zaburzenia moment pojawienia się fali rzeczywistej został odsunięty w czasie w stosunku do warunków początkowych panujących w cieku o 33 800 s. To odsunięcie w czasie umożliwia wytworzenie się ruchu zbliżonego do jednostajnego ustalonego przy innej wartości x_n — oczywiście w odniesieniu do wyników symulacji komputerowej.

Podstawmy do równania Manninga zależności: (6.8), (6.9), (6.10), wtedy przepływ:

$$Q = \frac{1}{x_n} AR_h^{2/3} \sqrt{S_{\text{dno}}} = \frac{1}{x_n} \cdot 118.54 \cdot h \cdot (1.014 \cdot h^{0.9389})^{2/3} \sqrt{0.00274} = \frac{6.263}{x_n} \cdot h^{1.626} \quad (6.14)$$

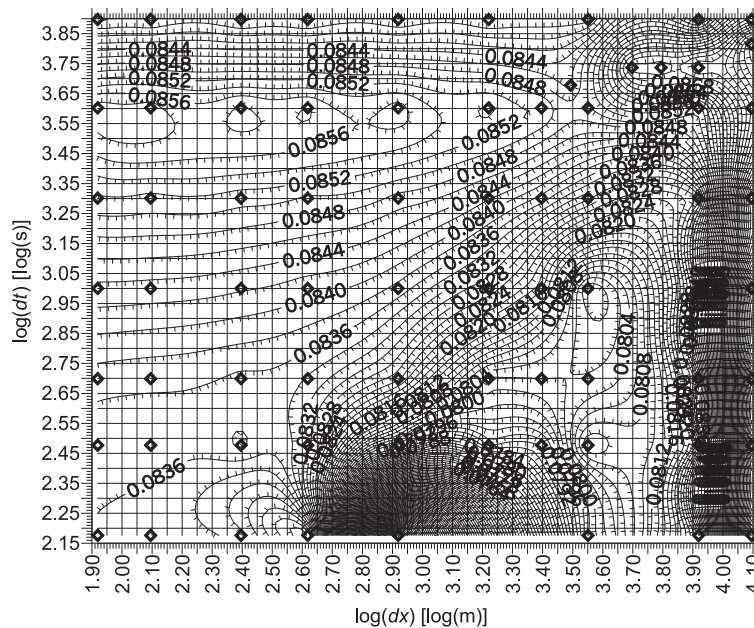
lub napełnienie:

$$h = \left(\frac{Q \cdot x_n}{6.263} \right)^{\frac{1}{1.626}} \quad (6.15)$$

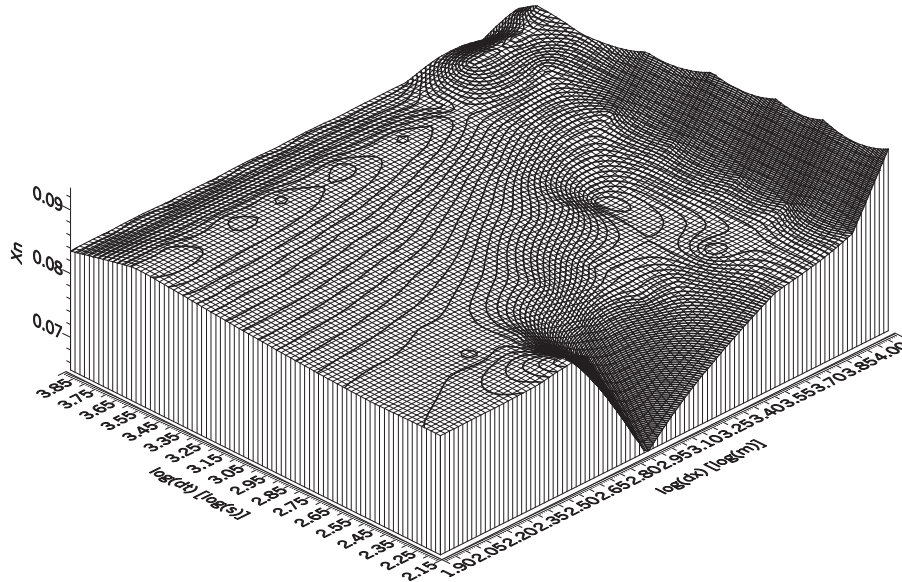
Dla innej wartości x_n , w tym wypadku równej $0.0836 \text{ s}\cdot\text{m}^{-1/3}$, i przy tej samej wielkości przepływu początkowego co poprzednio $Q = 129.915 \text{ m}^3/\text{s}$ (6.11), wyznaczona ze wzoru (6.15) wartość napełnienia:

$$h(t=0, x) = 1.403 \text{ m} \quad (6.16)$$

Gdyby przy wartościach: $x_n = 0.0836 \text{ s}\cdot\text{m}^{-1/3}$, $Q(t=0, x) = 129.915 \text{ m}^3/\text{s}$, $h(t=0, x) = 1.403 \text{ m}$ przeprowadzić obliczenia propagacji fali przepływu, to średnia wartość odchylenia kwadratowego Φ nie uległaby zmianie (w zakresie 6 cyfr znaczących). Oznacza to, że zmiana wartości x_n nie jest istotną przyczyną wzrostu Φ_{\min} przy malejących krokach Δx , Δt , lecz zanikająca dyfuzja numeryczna i zmniejszający się błąd reprezentacji różnicowej. Istnienie dyfuzji numerycznej może w niektórych sytuacjach sprzyjać poprawie dopasowania modelu do danych pomiarowych. Na wartość funkcji Φ w minimum i tym samym na x_n ma również istotny wpływ dobór wielkości parametrów Ψ , Θ (rys. 6.7, 6.8, 6.9).



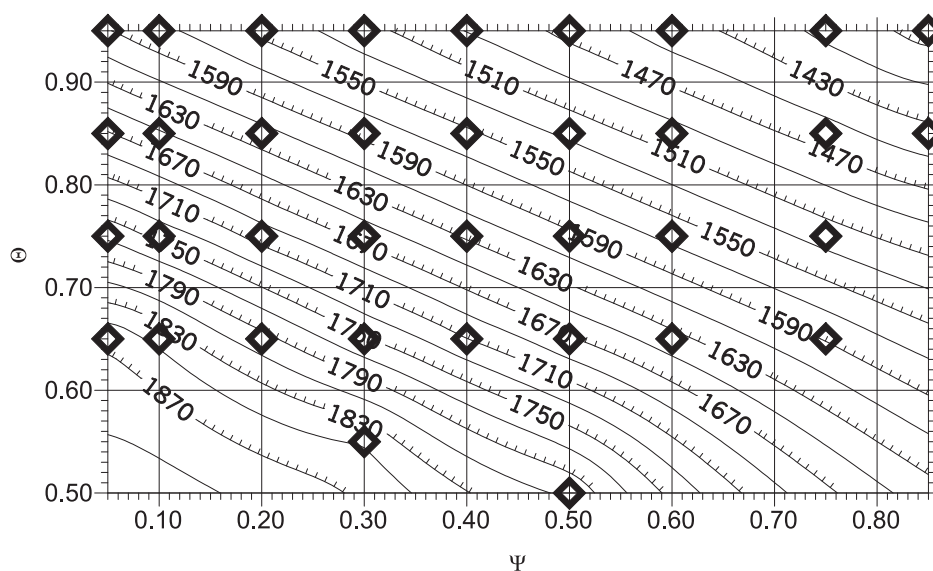
Rys. 6.5. Plan warstwiczny dla współczynników oporów ruchu x_n odpowiadających minimum średniego kwadratowego odchylenia Φ . Romby oznaczają punkty, dla których przeprowadzono obliczenia (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L), ($x_n = [\text{s}\cdot\text{m}^{-1/3}]$, $dx = \Delta x$, $dt = \Delta t$)



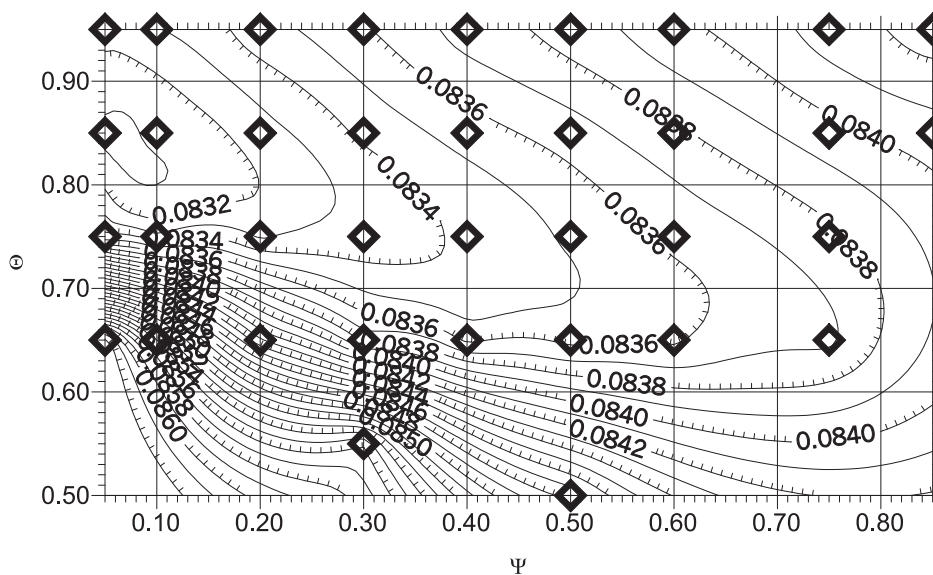
Rys. 6.6. Trójwymiarowy obraz wartości współczynników oporów ruchu x_n odpowiadających minimum średniego kwadratowego odchylenia Φ , dla których plan warstwiczny przedstawiono na rys. 6.5 ($x_n = [s \cdot m^{-1/3}]$), $dx = \Delta x$, $dt = \Delta t$)

Wartości funkcji $\Phi_{\min}(\Psi, \Theta)$ maleją prawie jednostajnie ze wzrostem wartości Ψ oraz Θ (rys. 6.7). Powierzchnia $x_n(\Psi, \Theta)$ tworzy rozległą dolinę (rys. 6.8, 6.9). Zmiany wartości x_n na stoku doliny są duże (rys. 6.9), przy czym gradient $\partial x_n / \partial \Theta$ jest znacznie większy niż gradient $\partial x_n / \partial \Psi$. Podobna relacja między gradientami występuje w przypadku średniego kwadratowego odchylenia Φ_{\min} (rys. 6.7), z tym że różnica w wartościach gradientów jest mniejsza. Na wartość współczynnika x_n szczególnie duży wpływ ma parametr Θ , natomiast znacznie mniejszy ma parametr Ψ . W punkcie o współrzędnych ($\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.6$) względna zmiana x_n wynosi około 2% na 0.1 Θ , natomiast tylko 0.6% na 0.1 Ψ (rys. 6.8).

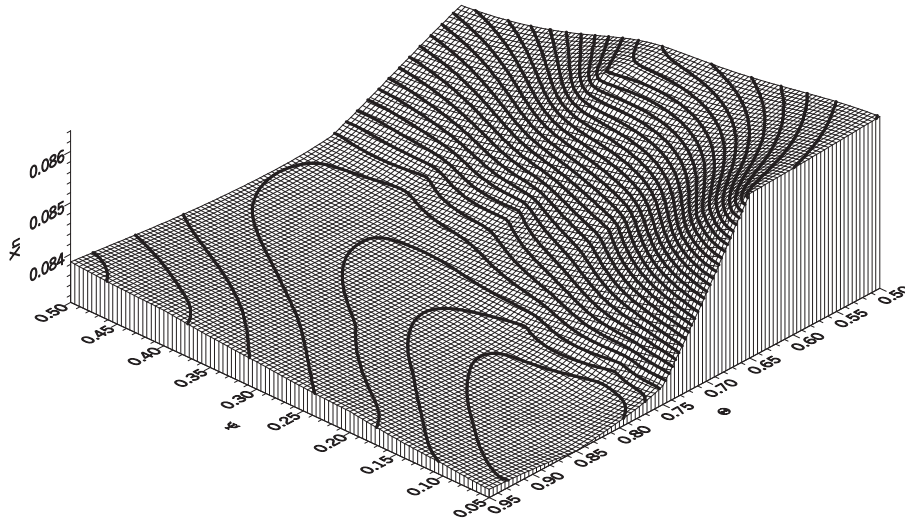
Z kształtu powierzchni $\Phi_{\min}(\Psi, \Theta)$ lub $x_n(\Psi, \Theta)$ nie wynika, jakie wartości powinny przyjąć współczynniki Ψ , Θ , aby poszukiwana wartość x_n była najbliższa rzeczywistości. Wiadomo jednak, że współczynniki Ψ , Θ mają wpływ na wielkość dyfuzji i dyspersji numerycznej. Dyfuzja numeryczna powoduje tłumienie fali. Analizowano ten problem w rozdziale 5.2. Dlatego przy ustalaniu wartości parametrów Ψ , Θ , przy zadanych Δx , Δt , należy dążyć do tego, aby maksima lokalne fali (Q lub H) lub różnica między wartością w maksimum lokalnym fali (Q lub H) a poziomem odniesienia (z uwzględnieniem znaku różnicy) były możliwie największe. Poziomym odniesienia może być wartość zero lub zmierzone wielkości Q lub H fali rzeczywistej.



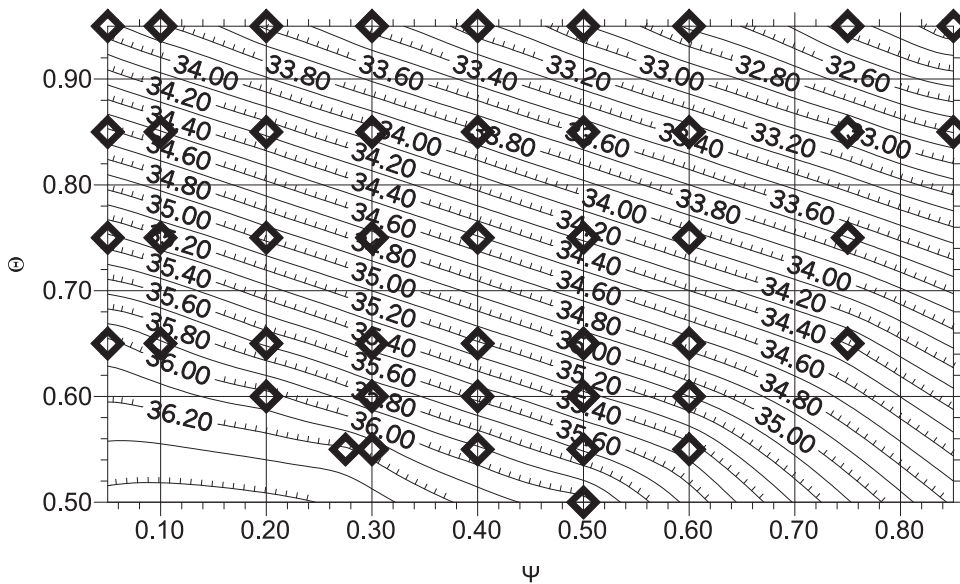
Rys. 6.7. Plan warstwowy minimum średniego kwadratowego odchylenia Φ_{\min} dla jednego pomiaru przepływu, ($\Phi_{\min} = [\text{m}^6/\text{s}^2]$). Romby oznaczają punkty, dla których przeprowadzono obliczenia, (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L , $\Delta x = 249 \text{ m}$, $\Delta t = 300 \text{ s}$). Zewnętrzna obwiednia rombów wyznacza obszar, dla którego możliwe jest prowadzenie obliczeń



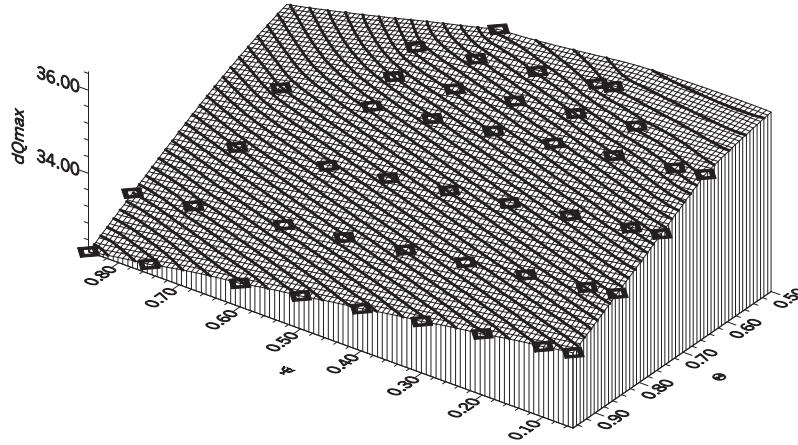
Rys. 6.8. Plan warstwowy dla współczynników oporów ruchu x_n odpowiadających minimum średniego kwadratowego odchylenia Φ . Romby oznaczają punkty, dla których przeprowadzono obliczenia (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L , $\Delta x = 249 \text{ m}$, $\Delta t = 300 \text{ s}$), ($x_n = [\text{s} \cdot \text{m}^{-1/3}]$)



Rys. 6.9. Trójwymiarowy obraz wartości współczynników oporów ruchu x_n odpowiadających minimum średniego kwadratowego odchylenia Φ , dla których plan warstwowy przedstawiono na rys. 6.8 ($x_n = [s \cdot m^{-1/3}]$)



Rys. 6.10. Plan warstwowy różnic ΔQ_{\max} . Romby oznaczają punkty, dla których przeprowadzono obliczenia (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L), ($\Delta Q_{\max} = [m^3/s]$). Zewnętrzna obwódka rombów wyznacza obszar, dla którego możliwe jest prowadzenie obliczeń



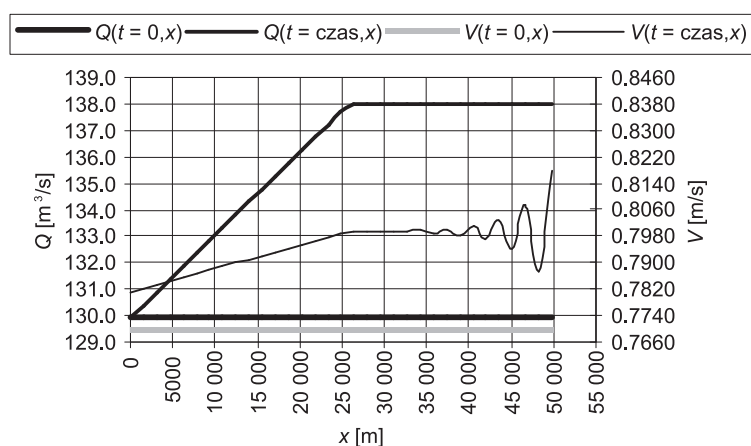
Rys. 6.11. Trójwymiarowy obraz różnic ΔQ_{\max} , dla których plan warstwiczny przedstawiono na rys. 6.10 ($\Delta Q_{\max} = [\text{m}^3/\text{s}]$)

Z wykresów przedstawionych na rysunkach 6.3-6.6 wynika, że obszar stabilizacji wartości Φ_{\min} oraz x_n spełnia przybliżone warunki: $\Delta x < 400$ m, $\Delta t < 630$ s. Przyjmijmy, że $\Delta x = 249$ m, $\Delta t = 300$ s. Przybliżona wartość x_n w obszarze stabilizacji wynosi około $0.0834 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1/3}$ (rys. 6.5). Dla takich wartości Δx , Δt , x_n wyznaczano różnice ΔQ_{\max} między obliczoną i zmierzoną wielkością przepływu Q w maksimum dla różnych wartości Ψ , Θ (rys. 6.10, 6.11).

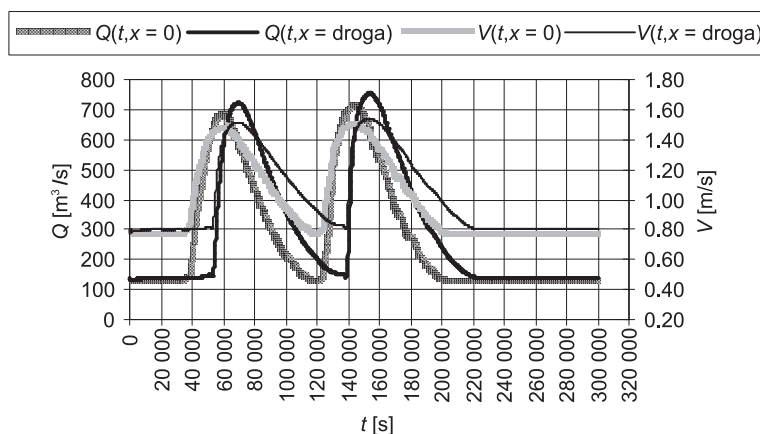
W punkcie o współrzędnych $\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.55$ różnica ΔQ_{\max} jest prawie największa i wynosi $36.1566 \text{ m}^3/\text{s}$. W punkcie o współrzędnych $\Psi = 0.275$, $\Theta = 0.55$ różnica ΔQ_{\max} jest największa i wynosi $36.2155 \text{ m}^3/\text{s}$, ale zaczynają pojawiać się oscylacje w wynikach rozwiązań — schemat numeryczny przestaje być stabilny. Współrzędnym $\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.55$ odpowiada największe średnie kwadratowe odchylenie $\Phi_{\min} = 1847.817 \text{ m}^6/\text{s}^2$ oraz największy współczynnik oporów ruch $x_n = 0.0856 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1/3}$. Współrzędne $\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.55$ przy $\Delta x = 249$ m, $\Delta t = 300$ s dają punkt na wykresach: $\Delta Q_{\max}(\Psi, \Theta)$, $x_n(\Psi, \Theta)$ lub $\Phi_{\min}(\Psi, \Theta)$, znajdujący się w pobliżu granicy stabilności schematu numerycznego. Z powyższych rozważań wynika, że wartości parametrów Ψ , Θ powinno się określać na podstawie współrzędnych punktów leżących w pobliżu granicy obszaru stabilności (Ψ, Θ) schematu numerycznego, którym odpowiada najmniejsze tłumienie maksymalnego przepływu fali, w celu minimalizacji dyfuzji numerycznej. Stwierdzenie to uzasadnia piątą tezę pracy (T5).

Gdyby zostały przeprowadzone obliczenia minimalizujące sumę kwadratów odchyleń Φ dla przepływów przy założeniu, że parametry $\Psi = \Theta = 1/2$, średnia liczba Couranta $Cr = 1$ (średnie napełnienie $h_{srd} = 2.74$ m, $\Delta t = 300$ s, $\Delta x = 1556.25$ m), to różnica ΔQ_{\max} byłaby nieco większa od otrzymanych i równa $36.2260 \text{ m}^3/\text{s}$ (przy $x_n = 0.0834 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1/3}$). W wynikach obliczeń, dla przekrojów $x > 24\,900$ m,

pojawiałyby się jednak oscylacje wartości świadczące o niestabilności schematu numerycznego (rys. 6.12, 6.13). W tym wypadku oscylacje nie miały istotnego wpływu na wyniki obliczeń w przekroju $x = 24\,900$ m. Oscylacje te można wytłumić, zmniejszając proporcjonalnie Δt , Δx do wartości: $\Delta t = 75$ s, $\Delta x = 389.06$ m. Tutaj jednak rośnie dyfuzja i dyspersja numeryczna, ponieważ różnica ΔQ_{\max} zmniejsza się do wartości 36.0065 m³/s oraz wzrasta czas obliczeń. W związku z tym parametry $\Psi = \Theta = 1/2$, średnia liczba Couranta $Cr = 1$ odpowiednie dla liniowego układu równań hiperbolicznych (5.2.1), (5.2.2) nie są zbyt dobre dla układu nieliniowego (3.1.1), (3.1.2). Z powyższego stwierdzenia wynika słuszność szóstej tezy pracy (T6).

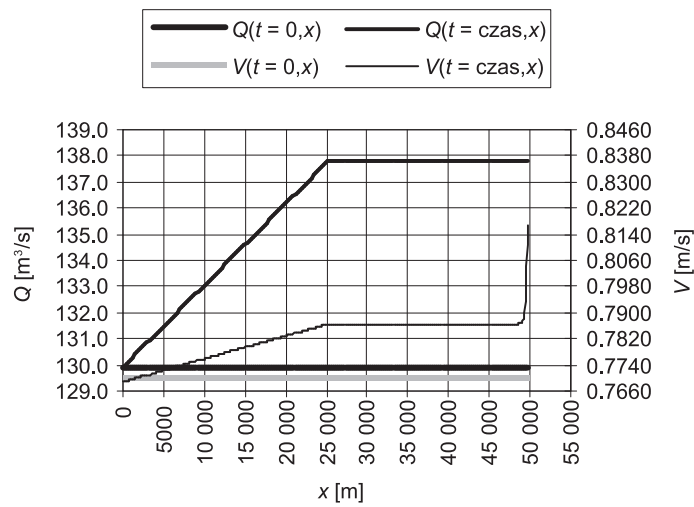


Rys. 6.12. Przebieg zmian przepływu Q i prędkości V wzdłuż odcinka ciekłu po czasie $t = \text{czas} = 300\,000$ s (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)

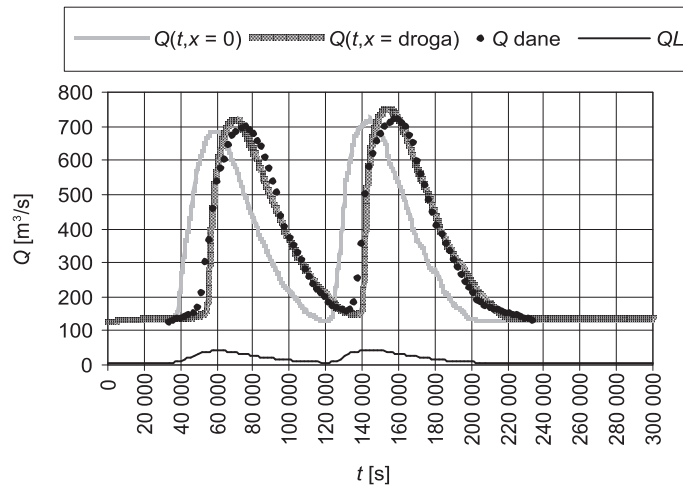


Rys. 6.13. Przebieg zmian przepływu Q i prędkości V w czasie w przekroju $x = 24\,900$ m (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)

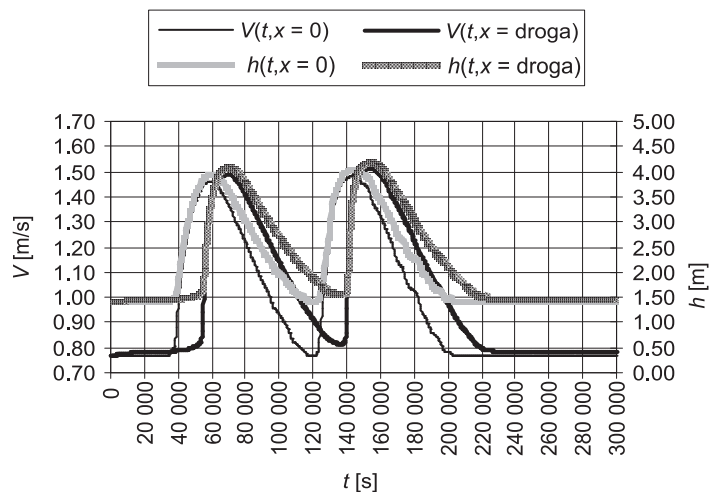
Ostatecznie średni bezwzględny błąd dopasowania modelu przepływu dla odcinka nr 2, z uwzględnieniem dopływu obszarowego q_L wyznaczonego na podstawie bilansu objętości wody między przekrojem początkowym i końcowym, dla parametrów: $\Delta x = 249$ m, $\Delta t = 300$ s, $\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.55$, $x_n = 0.0856$ s \cdot m^{-1/3} wynosi około 42.99 m³/s (rys. 6.14, 6.15, 6.16). Podane wartości parametrów: Δx , Δt , Ψ , Θ nie są jedynymi, dla których można wykonać obliczenia przy dostatecznie niskiej dyfuzji czy dyspersji numerycznej. Teoretycznie kombinacji wartości jest nieskończenie wiele.



Rys. 6.14. Zmiany przepływu Q i prędkości V wzdłuż cieku (czas = 300 000 s), (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)



Rys. 6.15. Zmiany przepływu Q w czasie ($x = 24 900$ m), (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L , Q_L — całkowity dopływ Q_L na odcinku)

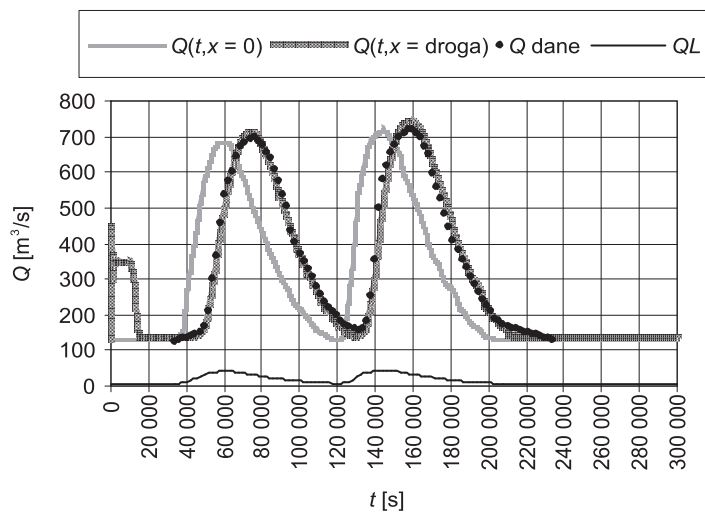


Rys. 6.16. Zmiany prędkości V i napełnienia h w czasie ($x = 24\,900$ m) (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)

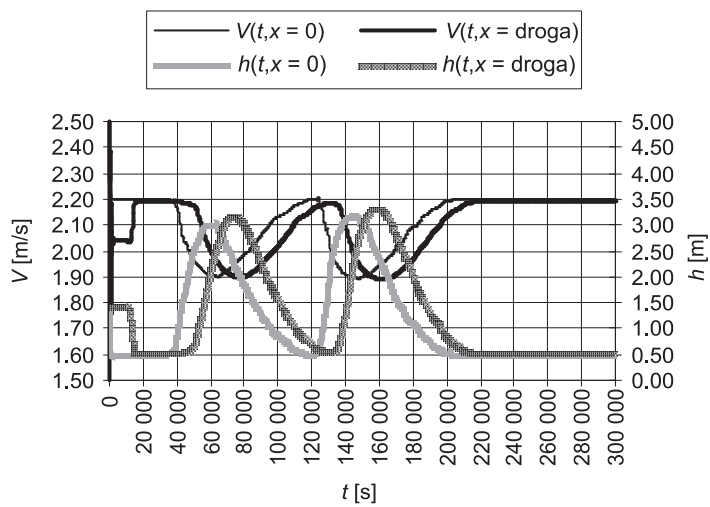
Gdyby współczynnik oporów ruchu x_n uzależnić od napełnienia h , to minimalizacja sumy kwadratów odchyłeń dla przepływów doprowadziłaby do relacji:

$$x_n = 0.02492 \cdot h^{0.71931} \quad (6.17)$$

o podobnych własnościach jak relacja (6.4) wstępnie wyznaczona. Bez dodatkowych informacji o budowie koryta rzeki trudno zdecydować o słuszności relacji (6.17), z której wynika, że opory ruchu wody rosną ze wzrostem napełnienia (fizycznie model takiego koryta można skonstruować). Przyjęcie relacji (6.17) jako poprawnej daje możliwość dopasowania modelu przepływu do danych pomiarowych ze średnią dokładnością $20.42 \text{ m}^3/\text{s}$. Zastosowanie relacji (6.17) w modelu powoduje, że maksimum przepływów odpowiadają minimalne prędkości i odwrotnie (rys. 6.17, 6.18).



Rys. 6.17. Zmiany przepływu Q w czasie ($x = 24\,900$ m) w przypadku x_n zależnego od h (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L , QL — całkowity dopływ Q_L na odcinku)



Rys. 6.18. Zmiany prędkości V i napętnienia h w czasie ($x = 24\,900$ m) w przypadku x_n zależnego od h (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)

6.3. WYZNACZENIE WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKÓW MODELU TRANSPORTU MASY W PRZYPADKU ODCINKA NUMER 2

Dysponując wartościami parametrów i współczynników dla modelu przepływu, można wyznaczyć wartości współczynników modelu transportu masy dla odcinka nr 2. Przyjęto następujące warunki umożliwiające całkowanie układu równań (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32):

a) początkowe:

$$C(x, t = 0) = 0 \quad (6.18)$$

$$a(x, t = 0) = 0 \quad (6.19)$$

b) brzegowe:

$$C(x = 0, t) = C_p(t) \quad (6.20)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L_{odc}, t} = 0, \quad (6.21)$$

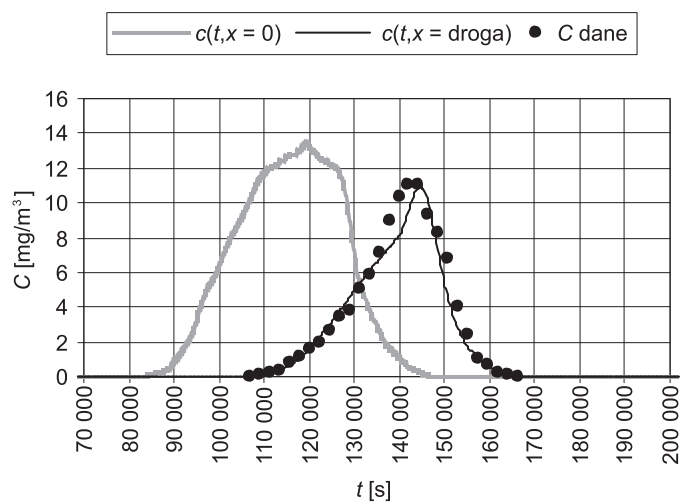
w których:

C_p — dane pomiarowe,

$L_{odc} = 49\,800$ m.

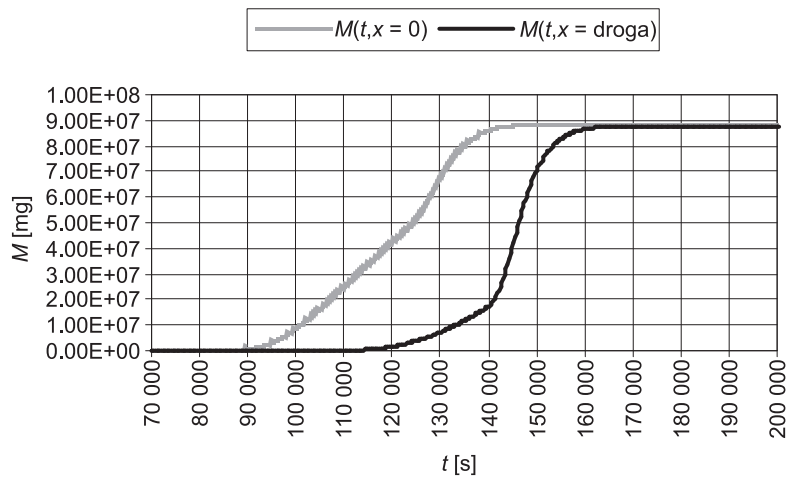
Drugi warunek brzegowy związany z końcem odcinka znajdującym się w znacznej odległości od analizowanego przekroju $x = 24\,900$ m. Dlatego też błąd wnoszony do wyników obliczeń stężeń przez nierzeczywisty warunek (6.21) będzie niewielki.

Minimalizacja sumy kwadratów odchyleń Φ_c między wartościami zmierzonymi i obliczonymi dla przekroju $x = 24\,900$ m umożliwiła określenie wielkości współczynników modelu transportu masy: $E_x = 314.62$ m²/s, $D \cdot a_2 = -246.53E-3$ m, $K = 0.28286E-9$ m/s. Dla modelu opisanego równaniami (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32), który dodatkowo uwzględniał dopływ q_L przy $c_d = 0$ (składnik szybkościowy według (3.2.3)), przyjęto: $\Gamma = 1$ m³/m³ fazy stałej, $L_0 = 1$ m, $k_c = 0$, $k_r = 0$. Efekt dopasowania modelu do danych pomiarowych przedstawiono na rys. 6.19. Uzyskano bardzo dobrą zgodność modelu z rzeczywistym przebiegiem procesu propagacji substancji. Średni bezwzględny błąd dopasowania wyniósł 0.86 mg/m³. Obliczenia przeprowadzono przy wartościach: $\Delta x_{C1} = 249$ m, $\Delta x_{C2} = 300$ m, $\Delta t = 100$ s.



Rys. 6.19. Zmiany stężenia znacznika w czasie w przekroju początkowym i w przekroju $x = 24\,900$ m (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)

Błędy obliczeń numerycznych transportu masy były bardzo małe, ponieważ globalny błąd względny bilansu masy znacznika przemieszczającego się przez przekrój początkowy i końcowy osiągnął wartość $4.46E-3$ (rys. 6.19a).



Rys. 6.19a. Zmiany ilości znacznika przemieszczającego się od początku symulacji przez przekrój początkowy $M(t, x = 0)$ i końcowy $M(t, x = L_{\text{odc}})$ w przypadku stałej wartości współczynnika dyspersji masy E_x

Bardzo mała wartość stałej szybkości przenoszenia masy K (nieistotna z obliczeniowego punktu widzenia) przy niezerowej wartości iloczynu $D \cdot a_2$ oznacza, że procesy absorpcyjno-adsorpcyjne przebiegają praktycznie poprzez stany równowagowe. Prowadzenie obliczeń przy dostatecznie dużej wartości K (co jest równoznaczne z wyzerowaniem iloczynu $D \cdot a_2$) wymagałoby przyjęcia bardzo małych wartości Δx , Δt , co mogłoby prowadzić do znacznego wydłużenia czasu obliczeń i komplikacji arytmetycznych ze względu na skończony rozmiar reprezentacji liczb rzeczywistych w użytym języku programowania.

Analiza wymiarowa umożliwia uzależnić wartość współczynnika dyspersji E_x od liczby Reynoldsa i modułu podobieństwa geometrycznego (3.2.6). W wyniku minimalizacji sumy kwadratów odchyłeń Φ_c dla odcinka nr 2 uzyskuje się bardziej precyzyjną informację o współczynniku dyspersji, z której wynika, że:

$$E_x = 19.476 \cdot (V \cdot R_h)^{1.4888} \left(\frac{A}{h \cdot R_h} \right)^{0.40256} \quad (6.22)$$

(jednostki: [m, s])

lub jeżeli przejmujemy, że gęstość wody $\rho = 10^6 \text{ g/m}^3$, lepkość $\mu = 1 \text{ g/(m} \cdot \text{s)}$, to wtedy w zapisie bezwymiarowym:

$$\frac{E_x \cdot \rho}{\mu} = 0.022988 \cdot \left(\frac{V \cdot R_h \cdot \rho}{\mu} \right)^{1.4888} \left(\frac{A}{h \cdot R_h} \right)^{0.40256} \quad (6.23)$$

lub inaczej:

$$\frac{1}{Sc} = 0.022988 \cdot Re^{1.4888} \left(\frac{A}{h \cdot R_h} \right)^{0.40256} \quad (6.24)$$

(Sc — liczba Schmidta, Re — liczba Reynoldsa, $A/(h \cdot R_h)$ — moduł podobieństwa geometrycznego).

Równanie (6.24) można również przekształcić do postaci zawierającej inne liczby bezwymiarowe. Dzieląc obustronnie równanie (6.24) przez liczbę Reynoldsa, otrzymujemy zależność:

$$\frac{1}{Sc \cdot Re} = \frac{1}{Pe} = 0.022988 \cdot Re^{0.4888} \left(\frac{A}{h \cdot R_h} \right)^{0.40256} \quad (6.24a)$$

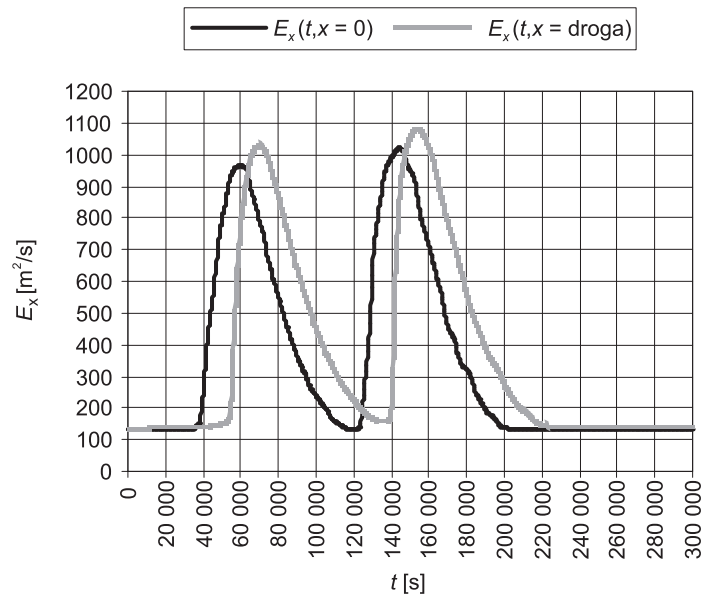
w której liczba Pecleta $Pe = V \cdot R_h / E_x$. W literaturze spotykane są relacje oparte na liczbach: Pecleta, Reynoldsa i Schmidta [43].

W przypadku zmieniającej się wartości współczynnika dyspersji masy średni bezwzględny błąd dopasowania modelu transportu masy jest nieco mniejszy i wynosi 0.80 mg/m^3 (rys. 6.21). Wykres zmian stężenia w czasie (rys. 6.21) jest zbliżony do wykresu przedstawionego na rys. 6.19 sporządzonego na podstawie wyników obliczeń przeprowadzonych przy stałej wartości współczynnika dyspersji E_x .

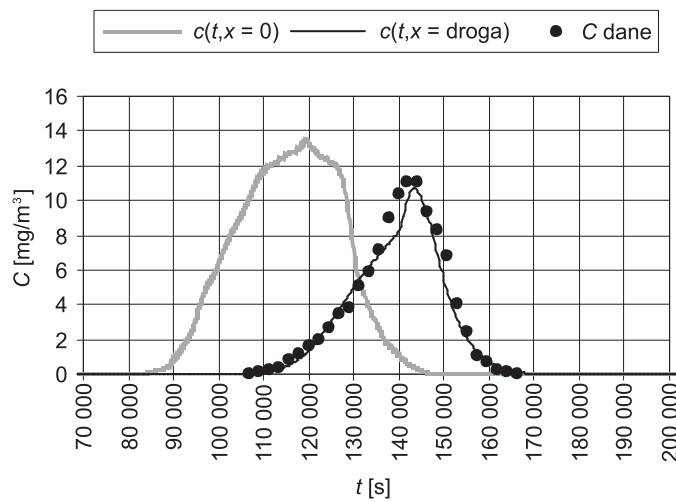
Błędy obliczeń numerycznych transportu masy były w tym przypadku bardzo małe, ponieważ globalny błąd względny bilansu masy znacznika przemieszczającego się przez przekrój początkowy i końcowy osiągnął wartość $2.86\text{E}-3$ (rys. 6.21a). Należałoby domniemywać, że skoro czasy trwania niezerowych wartości stężeń w przekroju początkowym i końcowym są prawie takie same (rys. 6.19, 6.21), to stężenia w obu przekrojach będą podobne. Jednak w wyniku dopływu obszarowego ($q_L > 0$, rys. 6.17) niezawierającego znacznika nastąpiło rozcieńczenie wody rzeki i w konsekwencji zmniejszenie stężeń, a zwiększenie przepływów. W wyniku takich zmian globalny błąd względny bilansu masy znacznika jest bardzo mały, a jego niezerowa wartość jest skutkiem błędów obliczeń numerycznych.

Dla procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych otrzymano $D \cdot a_2 = -225.13\text{E}-3 \text{ m}$, $K = 0.27011\text{E}-9 \text{ m/s}$. Podobnie jak przy stałej wartości E_x wartość stałej K jest bardzo mała, co oznacza, że procesy absorpcyjno-adsorpcyjne przebiegać będą poprzez stany równowagowe. Wartość iloczynu $D \cdot a_2$ jest prawie taka sama, jak dla stałej wartości współczynnika dyspersji E_x .

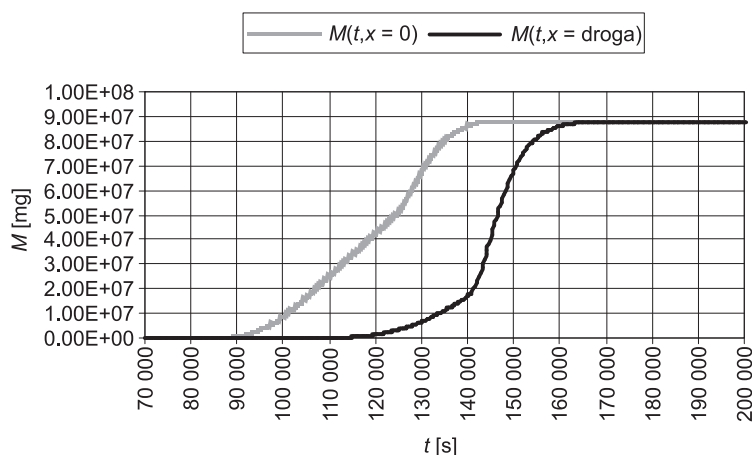
Z równania (6.22) wynika, że chwilowe wartości współczynnika dyspersji masy mogą zmieniać się w dość szerokim zakresie (rys. 6.20), od około $130 \text{ m}^2/\text{s}$ do około $1100 \text{ m}^2/\text{s}$. Wzrost prędkości przepływu oraz wzrost promienia hydraulicznego R_h (w tym przypadku $h \approx R_h$) powoduje zwiększenie wartości współczynnika dyspersji dla odcinka nr 2 (6.22). Gdyby liczba Reynoldsa była taka sama przy różnych napełnieniach h lub promieniach hydraulicznych R_h , to ze wzrostem modułu podobieństwa geometrycznego wzrastałby współczynnik dyspersji (6.23). Oznacza to, że w korycie o przekroju prostokątnym można spodziewać się zmniejszania wartości współczynnika dyspersji ze wzrostem napełnienia przy stałej liczbie Re.



Rys. 6.20. Zmiany wartości współczynnika dyspersji masy E_x w początkowym i końcowym przekroju odcinka cieku (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)



Rys. 6.21. Zmiany stężenia znacznika w czasie w przekroju początkowym i w przekroju $x = 24\,900$ m przy zmiennym współczynniku dyspersji E_x (odcinek nr 2, występuje dopływ obszarowy q_L)



Rys. 6.21a. Zmiany ilości znacznika przemieszczającego się od początku symulacji przez przekrój początkowy $M(t, x = 0)$ i końcowy $M(t, x = L_{\text{odc}})$ w przypadku zmiennej wartości współczynnika dyspersji masy E_x

6.4. WYZNACZENIE WARTOŚCI WSPÓLCZYNNIKÓW MODELU PRZEPIYWU I TRANSPORTU MASY W PRZYPADKU ODCINKA NUMER 1

W celu przeprowadzenia obliczeń hydraulicznych dla odcinka nr 1 przyjęto następujące warunki:

a) początkowe:

$$Q(t = 0, x) = 129.915 \text{ m}^3/\text{s} \quad (6.25)$$

$$h(t = 0, x) = 2.355 \text{ m} \quad (6.26)$$

b) brzegowe:

$$Q(t, x = 0) = Q_{zm}(t) \quad (6.27)$$

$$h(t, x = 90\,400 \text{ m}) = 2.355 \text{ m} \quad (6.28)$$

Drugi warunek brzegowy (6.28) odsunięto od przekroju końcowego odcinka numer 1 ($x = L_{\text{odc}} = 40\,600 \text{ m}$ — długość odcinka nr 1) do przekroju $x = 90\,400 \text{ m}$ (podobnie jak to zrobiono dla odcinka nr 2). Przedłużeniem odcinka nr 1 był odcinek nr 2 o znanych współczynnikach modelu przepływu i transportu masy. Całkowanie modelu przepływu wykonano przy następujących wartościach parametrów: $\Delta x = 249 \text{ m}$, $\Delta t = 300 \text{ s}$, $\Psi = 0.3$, $\Theta = 0.55$. Minimalizacja sumy kwadratów odchyleń Φ dla przepływów w przekroju $x = 40\,600 \text{ m}$ umożliwiła dopasowanie mo-

delu do danych pomiarowych Q_{zm} oraz na ustalenie zależności współczynnika oporów ruchu x_n od napętnienia h w postaci:

$$x_n = 0.14364 \cdot h^{-0.34755} \quad (6.29)$$

Średni bezwzględny błąd dopasowania modelu przepływu do danych pomiarowych był mały i wyniósł $27.72 \text{ m}^3/\text{s}$. Efekt dopasowania zobrazowano na wykresie (rys. 6.22). Zmiany prędkości i napętnień w czasie w przekroju $x = 40\,600 \text{ m}$ przedstawiono w formie wykresów na rys. 6.23. Uzyskano bardzo dobrą zgodność modelu z rzeczywistym przebiegiem fali przepływu.

Po wyznaczeniu wartości współczynników modelu przepływu określono wartości współczynników modelu transportu masy. Przyjęto następujące warunki:

a) początkowe:

$$C(x, t = 0) = 0 \quad (6.30)$$

$$a(x, t = 0) = 0 \quad (6.31)$$

b) brzegowe

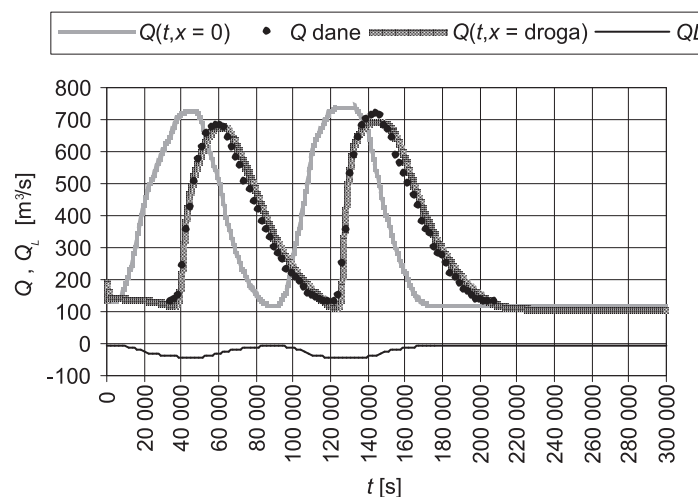
$$C(x = 0, t) = C_p(t) \quad (6.32)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L_{\text{odc}}, t} = 0, \quad (6.33)$$

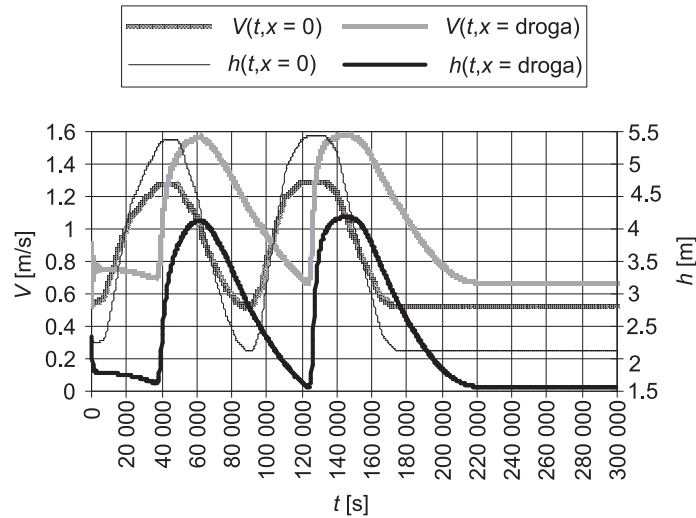
w których:

C_p — dane pomiarowe,

$L_{\text{odc}} = 90\,400 \text{ m}$.



Rys. 6.22. Zmiany przepływu Q w czasie ($x = 40\,600 \text{ m}$), (odcinek nr 1, występuje dopływ obszarowy q_L , Q_L — całkowity dopływ Q_L na odcinku)



Rys. 6.23. Zmiany prędkości V i napęnienia h w czasie ($x = 40\ 600$ m), (odcinek nr 1, występuje dopływ obszarowy q_L)

Drugi warunek brzegowy związane z końcem odcinka znajdującym się w znacznej odległości od analizowanego przekroju $x = 40\ 600$ m. W związku z tym błąd wnoszony do wyników obliczeń stężeń przez nierzeczywisty warunek (6.33) będzie niewielki.

Minimalizacja sumy kwadratów odchyłek Φ_c między wartościami zmierzonymi i obliczonymi dla przekroju $x = 24\ 900$ m umożliwiła określenie wielkości współczynników modelu transportu masy: $E_x = 277.31$ m²/s, $D \cdot a_2 = -955.00E-3$ m (eksperymenty numeryczne wykazały, że procesy absorpcyjno-adsorpcyjne można dla odcinka numer 1 przybliżać modelem opisującym procesy przebiegające poprzez stany równowagowe). Dla modelu opisanego równaniami: (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32), uwzględniającymi dopływ q_L przy $c_d = 0$ (składnik szybkościowy według (3.2.3)), przyjęto: $\Gamma = 1$ m³/m³ fazy stałej, $L_0 = 1$ m, $k_c = 0$, $k_r = 0$. Efekt dopasowania modelu do danych pomiarowych przedstawiono na rys. 6.24. Uzyskano bardzo dobrą zgodność modelu z rzeczywistym przebiegiem procesu propagacji substancji. Średni bezwzględny błąd dopasowania wyniósł 0.79 mg/m³. Obliczenia przeprowadzono przy wartościach: $\Delta x_{C1} = 249$ m, $\Delta x_{C2} = 500$ m, $\Delta t = 300$ s.

Dla odcinka numer 1 wykonano dodatkowe obliczenia dla następujących kroków całkowania: $\Delta x_{C1} = 249$ m, $\Delta x_{C2} = 500$ m, $\Delta t = 50$ s. Zmniejszenie kroku Δt umożliwiło całkowanie modelu transportu masy przy względnie dużym współczynniku przenoszenia masy K . W zależności od zastawu parametrów modelu uzyskano inne efekty dopasowania modelu do danych pomiarowych (tab. 6.1a).

Tabela 6.1a

Wyniki estymacji parametrów modelu transportu masy dla odcinka numer 1

Nr zestawu	E_x [m ² /s]	$D \cdot a_2$ [m]	K [m/s]	Średni błąd bezwzględny [mg/m ³]	Wzrost średniego błędu bezwzględnego względem zestawu nr 3 [%]
1	374.61	-0.97027	0	0.75	7.14
2	345.61	0	9.7318E-3	0.78	8.00
3	300.60	-0.89093	10.877E-5	0.70	—

Model transportu masy, w którym zastosowano zestaw parametrów 1 lub 2, ma większy średni bezwzględny błąd dopasowania odpowiednio o: 7.14%, 8.00% w stosunku do modelu zawierającego poprawkę $D \cdot a_2$ do modelu Whitmana (zestaw numer 3, tab. 6.1a). W związku z tym poprawka zwiększyła w sposób istotny dokładność modelu.

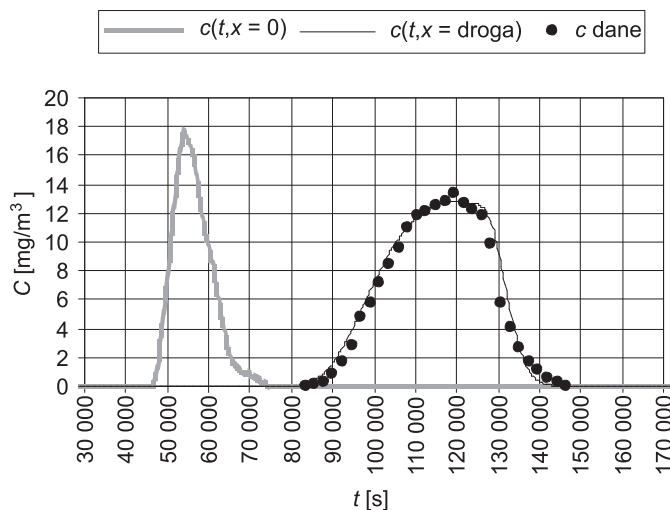
Zmiana wartości parametrów: Δt , Δx_{C1} , Δx_{C2} wpływa na zmianę wartości estymowanych parametrów modelu transportu masy (tab. 6.1b). Wystąpiły najsilniejsze zmiany względne, do około 28.5% wartości dyspersji wzdłużnej E_x i stałej szybkości przenoszenia masy K w stosunku do ich wartości średnich. Poprawka $D \cdot a_2$ zmieniała się w niewielkim stopniu i największa jej zmiana względna, w stosunku do wartości średniej, wyniosła 2.6%. Mimo znacznych zmian wartości E_x oraz K średni błąd bezwzględny modelu był prawie taki sam, a jego największa zmiana względna w stosunku do jego wartości średniej wyniosła 1.5%. W związku z tym, przy niezbyt trafnie dobranych wartościach parametrów: Δt , Δx_{C1} , Δx_{C2} , wartości jednocześnie estymowanych parametrów modelu: E_x , $D \cdot a_2$, K mogą być obciążone znacznym błędem, lecz błędy obliczonych wartości stężeń będą małe. Z powyższego stwierdzenia wynika, że dla rzek podobnych do rozpatrywanej rzeki pod względem: charakteru przepływu, wymiany masy między fazami woda — osady, model transportu masy będzie mało czuły na zmiany wartości jego parametrów. Oczywiście chodzi o odpowiednie zmiany wartości wszystkich parametrów jednocześnie, a nie poszczególnych parametrów z osobna. Jednoczesne zmiany wartości wszystkich parametrów podczas ich estymacji są takie, że efekt niekorzystnej zmiany wartości jednego parametru jest kompensowany odpowiednią zmianą wartości innego parametru.

Tabela 6.1b

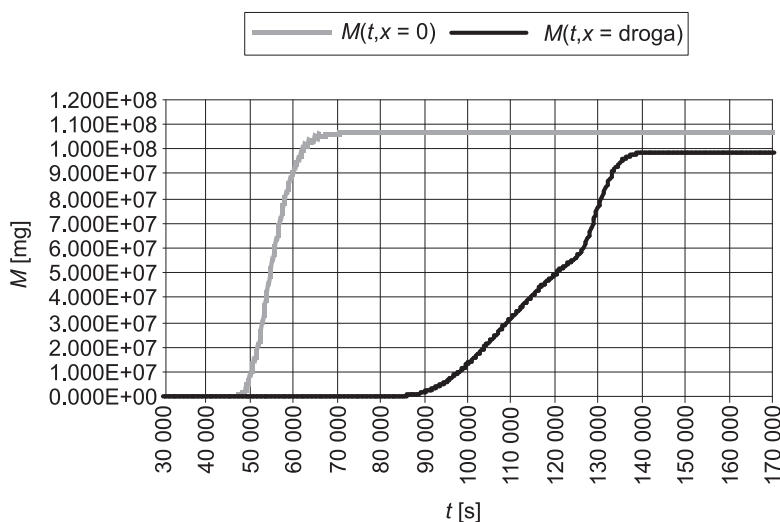
Wyniki estymacji parametrów modelu transportu masy dla odcinka numer 1 dla różnych wartości kroków całkowania: Δt , Δx_{C1} , Δx_{C2}

Lp.	Δt [s]	Δx_{C1} [m]	Δx_{C2} [m]	E_x [m ² /s]	$D \cdot a_2$ [m]	K [m/s]	Średni błąd bezwzględny [mg/m ³]
1	300	249	500	239.53	-0.91452	8.0116E-5	0.7257
2	50	249	500	300.60	-0.89093	10.877E-5	0.7047
3	10	249	500	345.34	-0.91517	7.9332E-5	0.7178
4	50	124.5	250	206.12	-0.88640	10.889E-5	0.7255
5	10	124.5	250	253.92	-0.87318	13.075E-5	0.7049

Różnica w ilości znacznika przemieszczającego przez przekrój początkowy i końcowy jest wyraźna i wynosi $7.79\text{E}+6$ mg (rys. 6.24a). Stanowi to 7.30% masy znacznika wprowadzonego do rzeki. Utrata masy spowodowana jest odpływem wody z rzeki ($q_L < 0$, rys. 6.22), a wraz z nim części znacznika.



Rys. 6.24. Zmiany stężenia znacznika w czasie w przekroju $x = 40\,600$ m (odcinek nr 1, występuje dopływ obszarowy q_L)



Rys. 6.24a. Zmiany ilości znacznika przemieszczającego się od początku symulacji przez przekrój początkowy $M(t, x = 0)$ i końcowy $M(t, x = L_{\text{ode}})$ w przypadku stałej wartości współczynnika dyspersji masy E_x

Gdy skorzystamy ze wzoru (3.4.1.1.12), pamiętając, że: ($a_2' = D \cdot a_2/h$), i przyjmujemy okresy fal stężeń podanych w tabeli 6.3, wtedy obliczone efektywne współczynniki pionowej dyfuzji turbulentnej ($D = E_z$) dla odcinków {1, 2} będą wynosić odpowiednio: {2.53E-4, 1.26E-5} m²/s. W przypadku dużych rzek współczynnik pionowej dyfuzji turbulentnej może być oszacowany ze wzoru [19]:

$$\log\left(\frac{E_z}{\nu}\right) = -8.1 + 1.558 \cdot \log\left(\frac{V \cdot h}{\nu}\right) \quad (6.34)$$

Dla obu odcinków średnia wartość: prędkości $V \approx 1$ m/s, napęlenia $h \approx 3$ m, natomiast kinematyczna lepkość wody $\nu \approx 1E-6$ m²/s. Dla takich wartości oszacowany ze wzoru (6.34) współczynnik pionowej dyfuzji turbulentnej $E_z = 9.80E-5$ m²/s. Wartość tego współczynnika obliczona ze wzoru (6.34) jest zbliżona do wartości współczynników obliczonych ze wzoru (3.4.1.1.12). Należy pamiętać, że oszacowania wynikające ze wzoru (3.4.1.1.12) obciążone są dodatkowo efektem dyfuzji wewnątrz fazy osadowej, natomiast współczynnik E_z obliczony ze wzoru (6.34) dotyczy tylko fazy wodnej.

Tabela 6.2

Numeryczne efekty tłumienia amplitudy fali przepływu

Parametr	Fala przepływu	
	Odcinek nr 1	Odcinek nr 2
Czas przejścia fali $t \approx$	24 400 s	11 400 s
Długość odcinka $L_{odc} =$	40 600 m	24 900 m
Prędkość propagacji $V_p = L_{odc}/t \approx$	1.66 m/s	2.18 m/s
Okres fali $T \approx$	86 300 s	83 600 s
Długość fali $L_d = V_p \cdot T =$	143 424 m	182 248 m
Średnie napęlenie $h_{srd} \approx$	3 m	2.25 m
Krok czasu $\Delta t =$	300 s	300 s
Krok drogi $\Delta x =$	249 m	249 m
$\varphi = 2\pi \cdot \Delta x / L_d =$	0.0109	0.00858
$Cr = (gh_{srd})^{0.5} \Delta t / \Delta x =$	6.54	5.66
$R_{G1} =$	0.999591517	0.999798866
$R_{G2} =$	0.999901658	0.999965426
Wykładnik potęgi $t/\Delta t =$	81.33	38
Globalny iloraz współczynników tłumienia $(R_{G1})^{t/\Delta t} =$	0.967	0.992
Globalny iloraz współczynników tłumienia $(R_{G2})^{t/\Delta t} =$	0.992	0.999

Numeryczne efekty tłumienia amplitudy fali stężenia

Parametr	Fala stężenia	
	Odcinek nr 1	Odcinek nr 2
Czas przejścia fali $t \approx$	64 857 s	26 000 s
Długość odcinka $L_{odc} =$	40 600 m	24 900 m
Prędkość propagacji $V_p = L_{odc}/t \approx$	0.626 m/s	0.958 m/s
Okres fali $T \approx$	45 355 s	60 733 s
Długość fali $L_d = V_p \cdot T =$	28 392 m	58 182 m
Krok czasu $\Delta t =$	300 s	100 s
Adwekcja:		
Krok drogi $\Delta x =$	249 m	249 m
$\varphi = 2\pi \cdot \Delta x / L_d =$	0.0551	0.0269
Średnie dla fali $Cr_a = V_p \cdot \Delta t / \Delta x =$	0.754	0.385
Obliczeniowe Cr_a ($\Delta x' = V \cdot \Delta t$); $Cr_a = V \cdot \Delta t / \Delta x' =$	1.0	1.0
(5.2.44); $R_{G,a} =$	1.00000000000	1.00000000000
Dyspersja:		
Krok drogi $\Delta x =$	500 m	300 m
$\varphi = 2\pi \cdot \Delta x / L_d =$	0.11065	0.032409
Współczynnik dyspersji $D = E_x =$	277.31 m ² /s	314.62 m ² /s
$Cr_d = D \cdot \Delta t / \Delta x^2 =$	0.33277	0.34958
(5.2.54); $R_{G,d} =$	0.99999584962	0.9999996473
Wykładnik potęgi $t/\Delta t =$	216.19	260
Globalny iloczyn ilorazów współczynników tłumień $(R_{G,a} \cdot R_{G,d})^{t/\Delta t} =$	0.99910312936	0.99999082938

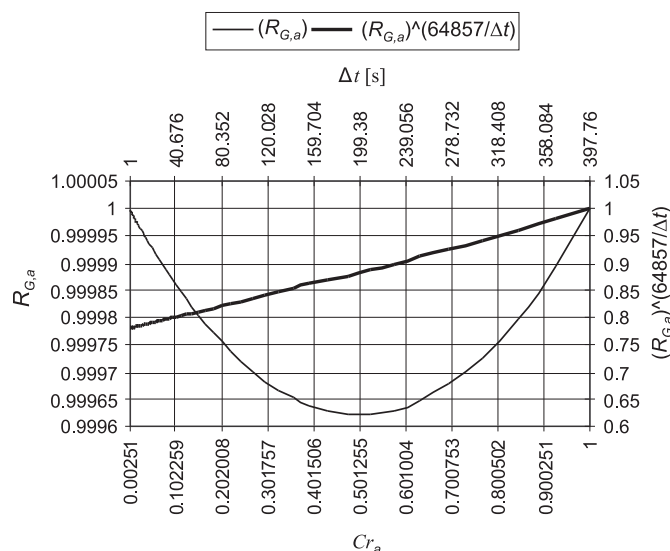
6.5. NUMERYCZNE EFEKTY TŁUMIENIA FAL

Obliczenie przybliżonych wartości współczynników określających numeryczne efekty tłumienia amplitud fal przedstawiono w tabelach 6.2, 6.3. Poziom globalnego ilorazu współczynników tłumienia fali przepływu zmienia się w zakresie od 0.967 do 0.999, natomiast globalny iloczyn ilorazów współczynników tłumień fali stężenia w zakresie od 0.99910312936 do 0.99999082938. Numeryczne efekty tłumień fal przepływu nie są duże (kilkuprocentowe). Efekt tłumienia fal stężeń przez algorytm różnicowy jest bardzo niski, rzędu setnych części procenta. Ozna-

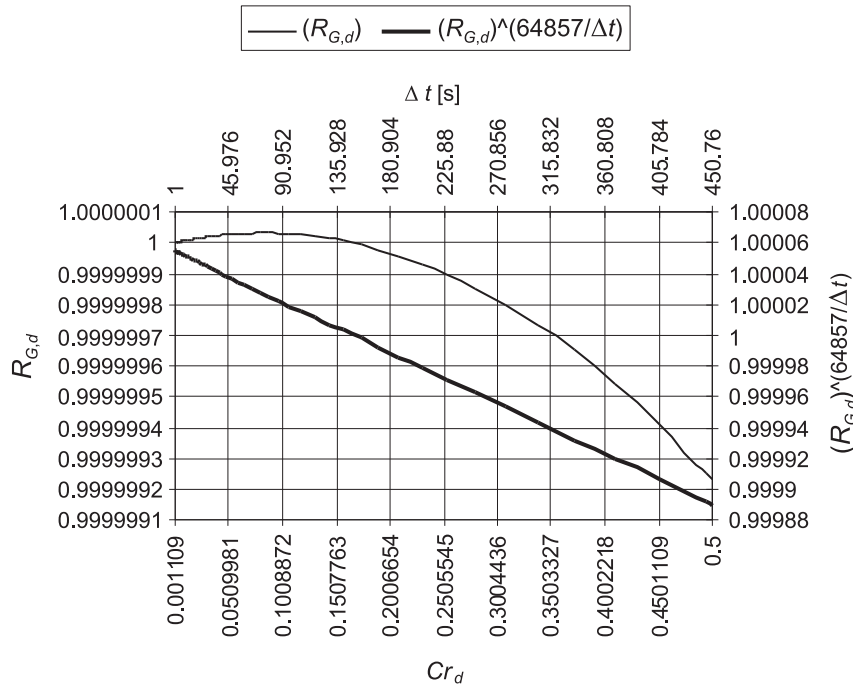
cza to dużą zgodność wyników obliczeń numerycznych z wynikami, które uzyskano by z rozwiązania dokładnego. W obliczeniach stężeń wystąpiły jednak inne błędy, co będzie analizowane w dalszej części niniejszego rozdziału.

W przypadku adwekcyjnego transportu masy wzrostowi kroku całkowania Δt odpowiada wzrost globalnego ilorazu współczynników tłumień, natomiast dla jednego kroku całkowania iloraz współczynników tłumień osiąga wartość minimalną odpowiadającą adwekcyjnej liczbie Couranta $Cr_a = 0.5$ oraz równą 1.0, gdy $Cr_a = 0$ lub 1 (rys. 6.25). Przy ustalaniu wartości kroku Δt dla potrzeb całkowania równania adwekcji za pomocą jawnego schematu wynikającego z równania różnicowego (5.2.32) należy dążyć do tego, aby liczba Couranta była możliwie wysoka (oczywiście mniejsza lub równa 1.0), bowiem wtedy wartość globalnego ilorazu współczynników tłumień jest wystarczająco duża.

W przypadku dyspersyjnego transportu masy wzrostowi kroku całkowania Δt odpowiada spadek wartości globalnego iloczynu ilorazów współczynników tłumień, natomiast dla jednego kroku całkowania iloraz współczynników tłumień osiąga wartość maksymalną (większą od 1.0), odpowiadającą dyfuzyjnej liczbie Couranta $Cr_d \approx 0.080853$ oraz równą 1.0, gdy $Cr_d = 0$ lub ~ 0.1733 (rys. 6.26). Przy ustalaniu wartości kroku Δt dla potrzeb całkowania równania dyspersji za pomocą jawnego schematu wynikającego z równania różnicowego (5.2.49), należy dążyć do tego, aby liczba Couranta była zbliżona do współrzędnej Cr_d punktu przecięcia krzywej $R_{G,d}$ z poziomem 1.0 (w tym wypadku $Cr_d \approx 0.1733$, rys. 6.26).



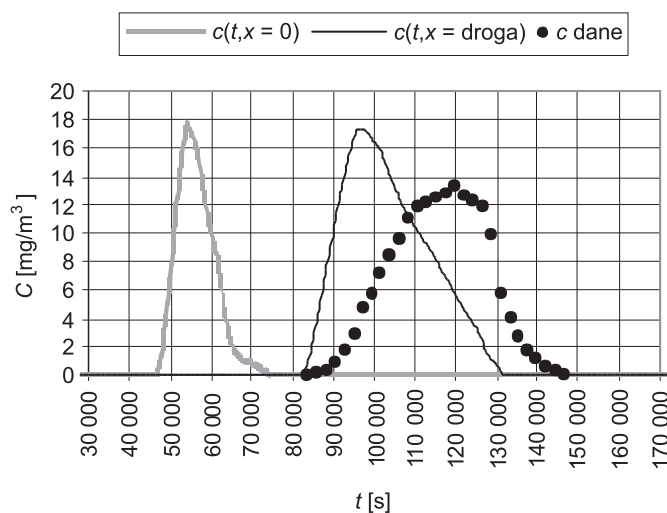
Rys. 6.25. Zmiany ilorazu współczynników tłumień amplitudy stężenia $R_{G,a}$ i globalnego ilorazu współczynników tłumień $(R_{G,a})^{64857/\Delta t}$ na przykładzie odcinka nr 1 podczas adwekcyjnego transportu masy



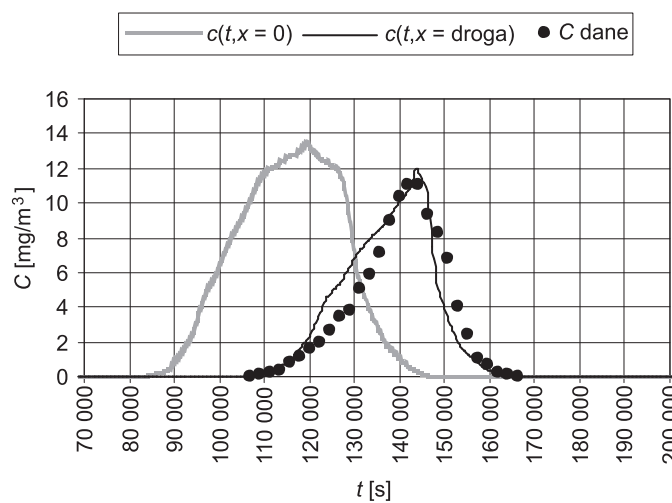
Rys. 6.26. Zmiany ilorazu współczynników tłumień amplitudy stężenia $R_{G,d}$ i globalnego ilorazu współczynników tłumień $(R_{G,d})^{(64857/\Delta t)}$ na przykładzie odcinka nr 1 podczas dyspersyjnego transportu masy

Schemat numeryczny wynikający z równania różnicowego (5.2.49), w zależności od wartości dyfuzyjnej liczby Couranta Cr_d , może słabiej lub silniej tłumić amplitudę stężenia w stosunku do rozwiązania dokładnego. Efekty te są jednak bardzo małe (rys. 6.26). Bliskie 1.0 wartości współczynnika $R_{G,d}$ i jego potęgi wskazują, że wyniki obliczeń otrzymane z użyciem jawnego schematu numerycznego będą niewiele różnić się od rozwiązania dokładnego.

Pominięcie w modelu transportu masy szybkości procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych może niekiedy uniemożliwić poprawny opis procesów rzeczywistych. Przy zerowej dyspersji masy ($E_x = 0$), w wyniku adwekcyjnego transportu masy można otrzymać rozkład stężenia w czasie znacznie odbiegający od rozkładu rzeczywistego (rys. 6.27). Zwiększenie współczynnika dyspersji E_x może co prawda zmniejszyć wysokość fali stężenia, ale za to pojawi się ona w przekroju końcowym jeszcze wcześniej. Dla odcinka nr 2 efekt pominięcia szybkości procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych, przy zerowej dyspersji masy ($E_x = 0$), jest o wiele słabszy w porównaniu z odcinkiem nr 1 (rys. 6.28).



Rys. 6.27. Zmiany stężenia w czasie z pominięciem procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych przy zerowej dyspersji masy (odcinek nr 1)



Rys. 6.28. Zmiany stężenia w czasie z pominięciem procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych przy zerowej dyspersji masy (odcinek nr 2)

Gdyby w przypadku odcinka nr 2 pominięto efekt szybkości procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych i przyjęto zerowy dopływ obszarowy oraz zerową dyspersję masy, różnica w maksimach stężeń wyniosłaby 0.55 mg/m^3 między maksymalnym stężeniem (13.39 mg/m^3) fali wejściowej a maksymalnym stężeniem fali w przekroju końcowym odcinka (przy czystej adwekcji różnica ta powinna być zerowa). Przy wartościach parametrów Δt , Δx podanych w tabeli 6.3 maksymalny błąd względny

dla stężeń, wygenerowany przez program komputerowy, byłby równy 4.11%. Jest to błąd wywołany głównie działaniem algorytmów funkcji interpolacyjnych. Sprawdzono, że zmniejszenie wartości parametrów Δt , Δx zmniejsza wartość błędu.

Gdyby natomiast, w przypadku odcinka nr 1, pominięto efekt szybkości procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych i przyjęto zerową dyspersję masy (nie zerowano odpływu, ponieważ nie ma to wpływu na wartość stężeń), różnica w maksimach stężeń wyniosłaby 0.46 mg/m^3 między maksymalnym stężeniem (17.58 mg/m^3) fali wejściowej a maksymalnym stężeniem fali w przekroju końcowym odcinka. Przy wartościach parametrów Δt , Δx podanych w tabeli 6.3 maksymalny błąd względny dla stężeń, wygenerowany przez program komputerowy, byłby równy 2.62%. Jest to także błąd wywołany głównie działaniem algorytmów funkcji interpolacyjnych. Sprawdzono, że zmniejszenie wartości parametrów Δt , Δx zmniejsza wartość błędu.

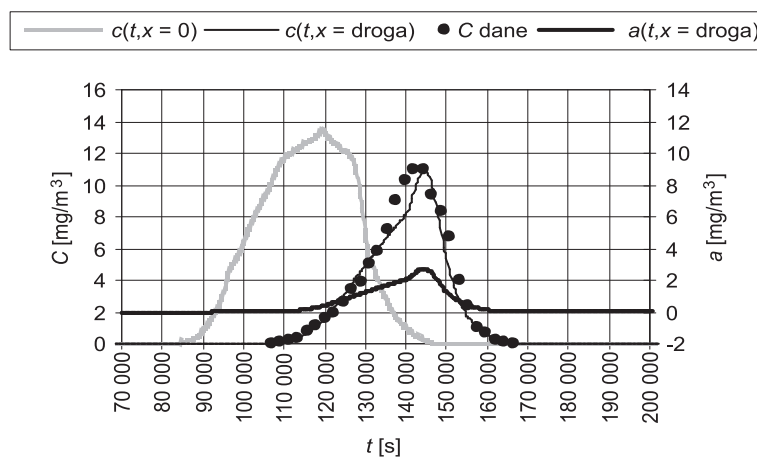
Co prawda, całkowanie równania adwekcyjnego transportu masy metodą charakterystyk nie wnosi błędu obliczeniowego, ale przy zmiennych przepływach konieczne jest użycie funkcji interpolujących wartości stężeń w pośrednich węzłach siatki obliczeniowej. Przy względnie dużych krokach całkowania: Δt , Δx (tab. 6.3) generowane błędy nie są duże. Gdyby dwukrotnie zmniejszyć wartości parametrów Δt , Δx (średnie Cr_a dla fal bez zmian), to błąd względny dla odcinka nr 1 wyniósłby 1.25%, natomiast dla odcinka nr 2 wyniósłby 1.87% (byłyby w przybliżeniu dwukrotnie mniejsze). Zastosowanie innych metod interpolacyjnych, np. wielomianu interpolacyjnego trzeciego stopnia (metoda Holly-Preissmanna [90]), funkcji sklejaney trzeciego stopnia — daje również dobre rezultaty, z tym że są to bardziej skomplikowane metody. Z eksperymentu numerycznego [90], w którym wykorzystano funkcję sklejaną, wynika, że przy $Cr_a = 0.5$ wygenerowany błąd wynosi 1.6%. Powyższe rozważania wskazują na to, że jakość zastosowanej metody interpolacji jest dobra i porównywalna z jakością metody wykorzystującej funkcję sklejaną trzeciego stopnia.

6.6. EFEKTY PROCESÓW ABSORPCYJNO- -ADSORPCYJNYCH

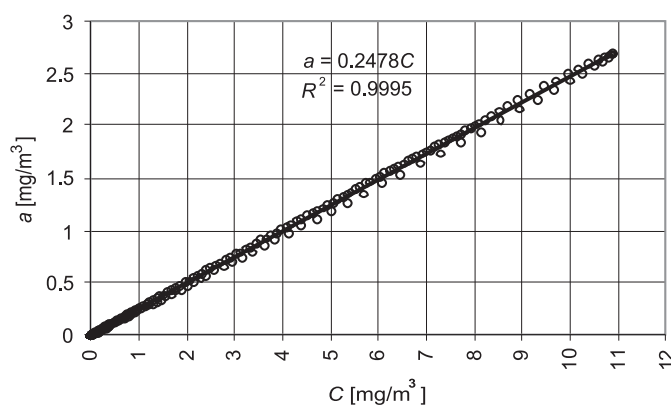
Wyznaczenie wartości współczynników modelu transportu masy wymagało przyjęcia założenia o zachodzeniu procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych. Pominięcie tych procesów uniemożliwiłoby w zadowalający sposób dopasować wyniki obliczeń uzyskane z modelu do danych pomiarowych.

Zmiany stopni adsorpcji (i/lub absorpcji) $a(t)$ przedstawiono na wykresach 6.29, 6.31. Dla odcinka nr 2 wartości $a(t)$ są około cztery razy mniejsze od stężeń $c(t)$ w fazie ciekłej. Dla odcinka nr 1 wartości $a(t)$ są prawie równe $c(t)$. Oznacza to, że na odcinku nr 1 efekty absorpcyjno-adsorpcyjne są silniejsze niż na odcinku nr 2.

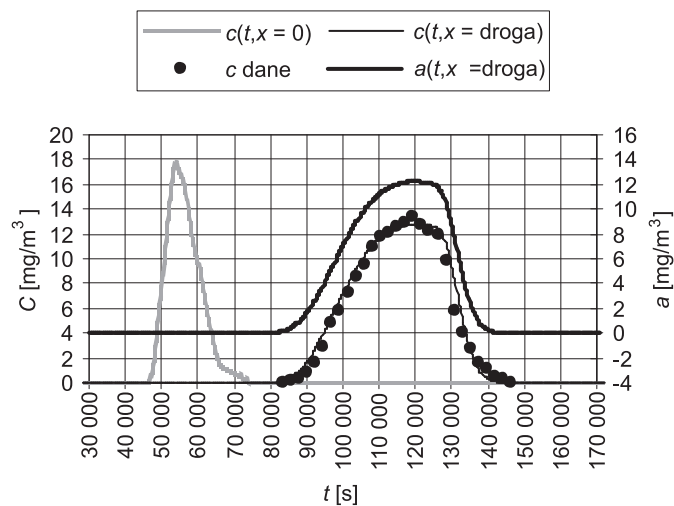
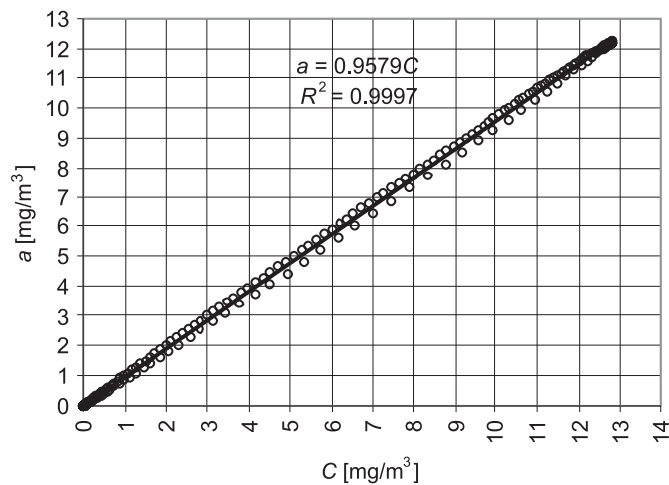
Na podstawie $a(t)$ oraz $c(t)$ można, w tym wypadku, wykreślić izotermy równowagi absorpcyjnej lub adsorpcyjnej (rys. 6.30, 6.32). Ponieważ okazało się, o czym wspomniano wcześniej, że procesy absorpcyjno-adsorpcyjne przebiegają praktycznie poprzez stany zbliżone do równowagowych, więc współczynniki Henry'ego Γ (współczynniki kierunkowe linii trendu na wykresach 6.30, 6.32) w iloczynie, z przyjętą wartością grubości warstwy adsorpcyjnej L_0 ($\Gamma \cdot L_0$, przyjęto w obliczeniach $L_0 = 1$ m) są w przybliżeniu równe (teoretycznie są dokładnie równe) wartościom iloczynów $(-D \cdot a_2)$, (odcinek nr 2: $246.53E-3$ m $\approx 0.2478 \cdot 1$ m, odcinek nr 1: $955.00E-3$ m $\approx 0.9579 \cdot 1$ m). Gdyby procesy absorpcyjno-adsorpcyjne nie przebiegały poprzez stany zbliżone do równowagowych, to wykreślenie izoterm na podstawie $a(t)$ oraz $c(t)$ byłoby niemożliwe.



Rys. 6.29. Zmiany wielkości adsorpcji (absorpcji) a w czasie w przekroju końcowym odcinka nr 2



Rys. 6.30. Przebieg izotermy Henry'ego dla odcinka nr 2 (oznaczenia: o — punkty otrzymane w wyniku obliczeń, — linia trendu reprezentująca izotermę)

Rys. 6.31. Zmiany wielkości adsorpcji (absorpcji) a w czasie w przekroju końcowym odcinka nr 1

Rys. 6.32. Przebieg izotermy Henry'ego dla odcinka nr 1 (oznaczenia: o — punkty otrzymane w wyniku obliczeń, — linia trendu reprezentująca izotermę)

Mnożąc równanie izotermy Henry'ego przez grubość czynnej warstwy absorpcyjno-adsorpcyjnej, otrzymujemy:

$$aL_0 = \Gamma L_0 \cdot C \quad (6.34)$$

Dla prezentowanych obliczeń wyznaczenie czynnej grubości warstwy L_0 jest niemożliwe. Należy jednak zauważyć, że iloczyn $a \cdot L_0$, bez względu na wielkość L_0

musi zawsze być taki sam. Gdyby do obliczeń przyjęto L_0 dziesięć razy mniejsze, to wyliczone stopnie absorpcji (adsorpcji) a byłyby dziesięć razy większe. Taka sytuacja jest możliwa w przypadku liniowej izotermy adsorpcji dla procesów przebiegających z nieskończenie wielką szybkością. Nieskończenie wielka szybkość dotyczy całej warstwy absorpcyjno-adsorpcyjnej, a więc od jej czynnej grubości L_0 zależec nie może. Ponadto izoterma liniowa nie uwzględnia faktu wysycenia warstwy absorpcyjno-adsorpcyjnej — co jest możliwe do przyjęcia w zakresie niskich stężeń. W związku z tym wartość a może się zmieniać w sposób swobodny. Zmiany te dotyczą oczywiście rozsądnego zakresu wartości. Ogólnie wszystkie izotermy mają charakter liniowy w zakresie stężeń dostatecznie niskich. W tej sytuacji iloczyn $a \cdot L_0$ jest niezmiennikiem dla przyjętego modelu. Oznacza to, że przebiegi iloczynu $a \cdot L_0$ w funkcji czasu t , przy określonym x , będą zawsze takie same bez względu na przyjmowaną wartość L_0 . Iloczyn ten można interpretować jak wielkość adsorpcji (absorpcji) powierzchniowej ($[a \cdot L_0] = [\text{g/m}^2]$).

7. PODSUMOWANIE

Modelowanie transportu zanieczyszczeń lub naturalnych składników wód mające na celu odzwierciedlenie transportu przebiegającego w warunkach rzeczywistych wymaga ustalenia wartości wielu parametrów, współczynników. Wartości niektórych z nich, np. współczynnika oporów ruchu x_n , współczynnika dyspersji masy E_x , można szacować na podstawie informacji o budowie koryta cieku, jego geometrii, charakterze przepływu. Wtedy jednak należy liczyć się z możliwością wystąpienia rozbieżności, niekiedy nawet znacznych, między przebiegiem transportu masy w rzeczywistości a przebiegiem wynikającym z obliczeń numerycznych. Wskazane jest zatem wyznaczenie wartości współczynników modelu przepływu i modelu transportu masy na podstawie danych pomiarowych. Minimalizacja sumy kwadratów odchyleń między wielkościami zmierzonymi i obliczonymi może być prowadzona metodami gradientowymi i bezgradientowymi. Próby minimalizacji z wykorzystaniem różnych metod wskazują, że stosowanie metod bezgradientowych (np. simpleksu Nelder-Mead) daje niekiedy lepsze rezultaty w porównaniu z metodami gradientowymi. Niezmiernie istotnym zagadnieniem jest ustalenie współczynników skali dla poszukiwanych wartości współczynników modelu. Minimalizowana funkcja, jaką jest suma kwadratów odchyleń, może wykazywać znaczne różnice w czułości w odniesieniu do różnych współczynników modelu. Duże różnice w czułości mogą spowodować, że obliczone wartości współczynników będą współrzędnymi punktu znajdującego się daleko od punktu będącego minimum sumy kwadratów odchyleń. Szczególnie przy wyznaczaniu wartości współczynnika dyspersji oraz stałych szybkości procesów fizycznych lub chemicznych ujawniają się znaczne różnice w czułości sumy kwadratów odchyleń na zmianę wartości tych współczynników. Dla współczynnika dyspersji wzdłużnej można przyjmować współczynnik skali równy 1.0, natomiast dla stałych szybkości procesów współczynnik taki może być o kilka rzędów wartości mniejszy.

Wyznaczenie wartości współczynnika dyspersji masy na podstawie wyników pomiarów stężeń trasera może wymagać zastosowania modelu transportu masy uwzględniającego przebieg procesów towarzyszących hydraulicznej propagacji znacznika. Zarówno w przypadku znaczników organicznych, jak i nieorganicznych należy liczyć się z wystąpieniem silnych efektów absorpcji lub adsorpcji masy w materiale dna cieku. Oba procesy mogą zachodzić z różną intensywnością. Z uwagi na niejednorodność materiału dna rzeki pod względem budowy fizycznej i chemicznej wymienione procesy mogą zachodzić szybciej w odniesieniu do jednej frakcji materiału, a wolniej w odniesieniu do drugiej. Z tego względu zaproponowano model transportu masy uwzględniający przebieg tych procesów ze skończoną prędkością oraz poprzez stany równowagowe. Istnienie takiego modelu wy-

kazuje słuszność drugiej tezy pracy (T2). Powszechnie stosowane modele wnikania masy w odniesieniu do jednej fazy lub przenikania masy przez granicę faz, oparte na modelu Whitmana, mogą nie być odpowiednie do opisu procesów przebiegających w stanach nieustalonych. Z tego względu konieczne może być uwzględnienie poprawki w modelu transportu masy z uwagi na szybkość zmian stężenia w fazie ciekłej. Istnienie takiej poprawki uzasadnia słuszność pierwszej tezy pracy (T1). Jak wykazano w pracy, poprawka taka z matematycznego punktu widzenia nie różni się od poprawki uwzględniającej przebieg procesów absorpcji lub adsorpcji poprzez stany równowagowe (3.2.3.3.36). Jest to zgodne z trzecią tezą pracy (T3). Poprawka do modelu Whitmana w przypadku okresowych zmian stężeń może być wykorzystana do oszacowania efektywnego współczynnika dyfuzji turbulენტnej z fazy wodnej ciekłu do fazy osadowej (3.4.1.1.12). Stwierdzenie to jest zgodne z treścią czwartej tezy pracy (T4). Korzystanie z modeli wnikania lub przenikania masy właściwych dla stanów ustalonych w odniesieniu do stanów nieustalonych jest bardzo ograniczone. Modele takie mogą być stosowane dla wybitnie wolno zmieniających się stężeń w czasie.

W pracy przedstawiono modele transportu masy odnoszące się tylko do jednej fazy (na przykład wodnej), uwzględniające procesy adsorpcyjno-absorpcyjne. Wykazano w ten sposób słuszność dziesiątej tezy pracy (T10).

Dowiedziano, że z kinetycznego punktu widzenia rząd ogólnych procesów odniesionych do fazy wodnej rzeki, związanych z oddziaływaniem fazy osadowej, jest taki sam, jak rząd reakcji zachodzących w fazie stałej — osadowej, w przypadku reakcji zerowego i pierwszego rzędu. Ponadto udowodniono, że szybkość ogólnych procesów maleje ze wzrostem napełnienia w ciekłu i rośnie ze wzrostem grubości fazy stałej — osadowej. Wykazanie słuszności powyższych dwóch stwierdzeń uzasadnia poprawność ósmej tezy pracy (T8).

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że możliwe jest jednoczesne wyznaczenie kilku współczynników modelu. Ustalenie wartości liczbowych nawet pięciu współczynników nie stwarza specjalnych komplikacji obliczeniowych. Poszukiwanie większej ilości współczynników jest oczywiście możliwe, ale wówczas znacznie wzrasta czas obliczeń. Przy ustalaniu wartości pięciu współczynników wymagana liczba symulacji propagacji fal nie przekraczała 100 przy tolerancji 0.01 na wyznaczone minimum sumy kwadratów odchyłeń. Liczba symulacji zależy od startowych wartości poszukiwanych współczynników. Wraz ze wzrostem odległości punktu startowego od punktu w minimum sumy kwadratów odchyłeń rośnie niezbędna do znalezienia współrzędnych punktu w minimum liczba kroków obliczeniowych na poziomie procedur minimalizujących. Wzrost liczby kroków wymaga określenia wartości minimalizowanej funkcji w coraz większej ilości punktów, a to wpływa na wzrost liczby symulacji i czas obliczeń. Niekiedy, przy braku wystarczających informacji potrzebnych do określenia wartości startowych poszukiwanych współczynników wyznaczających niezbyt odległy od minimum punkt, wskazane jest poszukiwanie najlepszego punktu startowego metodą Monte Carlo.

Poszukiwanie punktu startowego odbywa się w obszarze rozwiązań dopuszczalnych wyznaczonym przez minimalne i maksymalne wartości, jakie mogą przyjąć współczynniki. Znalezienie wartości kilku współczynników odpowiadających minimum sumy kwadratów odchyłeń może powodować niekiedy znaczne komplikacje obliczeniowe. Suma kwadratów odchyłeń jest funkcją nieliniową, która może posiadać szereg minimów lokalnych. Zatem od jakości wstępnego oszacowania wartości współczynników zależeć może wynik obliczeń. Wyniki badań terenowych obciążone są zawsze pewnym błędem, który ma wpływ na wartość poszukiwanych współczynników. Możliwa jest więc sytuacja, w której podobny przebieg fali przepływu lub stężenia uzyskuje się przy znacznie różniących się wartościach współczynników modelu. Wskazane jest więc posiadanie dodatkowych informacji, które umożliwiłyby wyeliminowanie rozwiązań nieprawdziwych (np. dyskutowany wcześniej wzrost oporów ruchu ze wzrostem napełnienia).

Poszukiwanie zbyt dużej ilości wartości współczynników może ponadto prowadzić do niejednoznaczności współrzędnych ekstremum sumy kwadratów odchyłeń, nawet przy wartościach uznanych za prawdopodobne, z uwagi na możliwość kompensacji efektów wywołanych przez różne procesy, dla których współczynniki są określane.

Opór dyfuzyjny, który towarzyszy procesowi wymiany masy między fazami, powoduje, że funkcja gradientu stężenia jest przesunięta w fazie w stosunku do funkcji opisującej zmiany stężenia w czasie w jednej z faz. Na granicy faz przesunięcie to ma wartość dodatnią i zależy od częstotliwości harmonicznej funkcji stężenia oraz od stałej szybkości procesów chemicznych. W związku z tym ekstrema gradientów wyprzedzają w czasie ekstrema stężeń. Dzieje się tak dlatego, że największymi szybkościami zmian stężenia w jednej z faz (otoczenie punktów przegięcia funkcji $c(t)$) towarzyszyć będą największe różnice stężeń między powierzchnią a wnętrzem fazy drugiej. W pobliżu ekstremów stężeń można spodziewać się małych wartości modułów gradientów (nawet bliskich zeru) — zanik procesu wymiany masy między fazami.

Zachodzenie reakcji chemicznej w jednej z faz może powodować, że gradient stężenia w pobliżu granicy międzyfazowej tej fazy nie będzie zmieniać znaku z upływem czasu mimo zmiany stężenia w fazie drugiej. Możliwa jest zatem sytuacja, że zachodzić będzie tylko absorpcja lub tylko desorpcja danej substancji (w zależności od tego, czy występuje zanik czy też synteza tej substancji). W niniejszej pracy sformułowano warunek dla okresowych zmian stężeń, jaki powinien być spełniony, aby zachodziła tylko absorpcja substancji przez fazę stałą — osadową cieku. Wykazana została w ten sposób słuszność siódmej tezy pracy (T7).

W przypadku zmiennych stężeń w fazie ciekłej do opisu przebiegu procesów absorpcji lub adsorpcji w układzie faza wodna cieku — faza stała osadowa można wykorzystać równania szybkości odnoszące się tylko do fazy wodnej cieku (3.2.3.3.15), (3.2.3.3.16), (3.2.3.3.17), (3.2.3.3.18). Istnienie tych równań uzasadnia słuszność dziewiątej tezy pracy (T9).

W celu częściowego wyeliminowania wpływu dyfuzji numerycznej na wyniki obliczeń zasadne jest dobieranie wartości kroków całkowania i współczynników wagowych takich, aby iloraz współczynników tłumień amplitudy był dostatecznie bliski jedności. Aby określić wielkości kroków i ewentualnie współczynników wagowych, można posłużyć się wzorami określającymi udział tłumienia numerycznego w tłumieniu wynikającym z rozwiązania dokładnego danego typu równania różniczkowego. Możliwe jest również wyznaczenie wielkości kroków i współczynników wagowych dla modelu fali przepływu na podstawie analizy maksimów wyników obliczeń. Wykorzystuje się wówczas własność procesu numerycznego, polegającą na tym, że wzrostowi dyfuzji numerycznej towarzyszy zmniejszenie wartości lokalnych maksimów funkcji będącej rozwiązaniem modelu fali przepływu. Wartości parametrów wagowych Ψ , Θ powinny być określone na podstawie współrzędnych punktów leżących w pobliżu granicy obszaru stabilności (Ψ , Θ) schematu, którym odpowiada najmniejsze tłumienie maksymalnego przepływu fali, w celu minimalizacji dyfuzji numerycznej. Powyższe stwierdzenie jest zgodne z piątą tezą pracy (T5). Ustalenie wartości Ψ , Θ na podstawie warunku stabilności dla liniowej wersji modelu przepływu nie gwarantuje stabilności schematu numerycznego dla modelu nieliniowego — jest to zgodne z treścią szóstej tezy pracy (T6).

Wzrostowi adwekcyjnej liczby Couranta, aż do granicy stabilności schematu numerycznego dla równania adwekcji, towarzyszyło zwiększanie się globalnego ilorazu współczynników tłumień amplitudy fali stężenia. W przypadku transportu adwekcyjnego z równoczesną reakcją chemiczną, przebiegającą według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu, powodującą zanik transportowanej substancji, typ warunku stabilności jawnego schematu numerycznego zależy od znaku różnicy między liczbą 1 a sumą adwekcyjnej liczby Couranta i iloczynu stałej szybkości procesu oraz kroku czasu Δt . Jeżeli różnica jest dodatnia, to suma adwekcyjnej liczby Couranta i iloczynu stałej szybkości procesu i kroku czasu powinna być mniejsza niż 1, przy czym iloczyn musi być mniejszy od 1; w przeciwnym wypadku suma adwekcyjnej liczby Couranta i połowy iloczynu stałej szybkości procesu i kroku czasu powinna być mniejsza niż 1, przy czym iloczyn musi być mniejszy niż 2.

Wzrostowi dyfuzyjnej liczby Couranta, aż do granicy stabilności schematu numerycznego dla równania dyfuzji, towarzyszyło zmniejszanie się globalnego ilorazu współczynników tłumień amplitudy fali stężenia. Jawny schemat numeryczny dla równania dyfuzji może, przy dostatecznie niskiej dyfuzyjnej liczbie Couranta, powodować tłumienie amplitudy fali słabsze, niż wynikałoby to z rozwiązania dokładnego. Wtedy iloraz współczynników tłumień jest liczbą większą od 1.

Można domniemywać, że model transportu masy uwzględniający szybkość procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32) będzie mógł być również wykorzystany do analizy propagacji fali stężenia w razie występowania stref stagnacji (stref martwych) w rzece. Co prawda, mechanizm tworzenia się stref stagnacji ma podłoże związane z geometrią koryta i hydrodynamiką,

ale nie jest wykluczone, że przybliżenie dyfuzyjne transportu masy (chodzi o strumień dyfuzji burzliwej w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu rzeki), ściśle związane z teorią ruchu burzliwego (tworzenie się wirów, fluktuacje prędkości, fluktuacje stężeń itp.), może opisywać efekty akumulacji masy w tych strefach i jej uwalniania do ciekłej fazy ruchomej (przepływającej wody). Należy zauważyć, że stałe szybkości transportu masy do i z odrębnej fazy (w tej sytuacji byłaby to strefa stagnacji) zależą od intensywności ruchu turbulentnego, a więc również od współczynników dyfuzji turbulentnej. W samej strefie stagnacji mógłby występować dyfuzyjny ruch masy na poziomie molekularnym lub zbliżony do turbulentnego (dyfuzja turbulentna), gdyby pakiety objętościowe płynu zawierającego analizowaną substancję przemieszczały się po torach związanych z cyrkulacją cieczy. Zatem stała szybkości przenikania masy z ciekłej fazy ruchomej do ciekłej strefy stagnacji zależałaby od współczynników dyfuzji turbulentnej odnoszących się do ciekłej fazy ruchomej i do ciekłej strefy stagnacji. Modułem napędowym procesu byłaby, podobnie jak w przypadku absorpcji lub adsorpcji, różnica między stężeniem w ruchomej fazie ciekłej i stężeniem równowagowym w fazie strefy stagnacji. Współczynnik Henry'ego dla równania linii równowagi byłby w tym przypadku równy 1, o ile ruchoma faza ciekła i faza strefy stagnacji miałyby te same własności fizykochemiczne. Gdyby jednak strefa stagnacji różniła się pod względem takich własności od strumienia rzeki, to współczynnik Henry'ego mógłby przyjąć wartość różną od 1. Ponieważ absorpcji masy przez strefę stagnacji towarzyszyć mogą inne procesy o charakterze absorpcyjno-adsorpcyjnym przebiegające w otoczeniu tej strefy, więc do opisu linii równowagi może być konieczne użycie zamiast równania Henry'ego innych, bardziej złożonych zależności. Odrębnym problemem byłby opis procesów chemicznych i/lub biochemicznych, jakie mogłyby zachodzić w strefie stagnacji. Przedstawiona teoria zastosowania modelu i interpretacja mechanizmu transportu masy do strefy stagnacji muszą być jednak potwierdzone odpowiednimi badaniami.

W równaniu bilansu pędu zastosowanym w obliczeniach nie uwzględniono wpływu nierównomiernego rozkładu prędkości podłużnej w przekroju cieku (dispersji pędu) oraz naprężeń turbulentnych. Wpływ nierównomiernego rozkładu prędkości podłużnej w przekroju może być uwzględniony przez wprowadzenie do równania bilansu pędu współczynnika poprawkowego (uogólniony współczynnik de Saint-Venanta). Z doniesień literaturowych wynika, że jeżeli przyjęto by wartość tego współczynnika równą 1, to popełniony błąd nie powinien przekraczać 1%. Z eksperymentów numerycznych autora przeprowadzonych dla rzeki Colorado wynika, że gdyby uogólniony współczynnik de Saint-Venanta był równy nawet 10, to popełniony maksymalny błąd względny, w odniesieniu się do prędkości, wyniósłby około 2%. Problem nierównomiernego rozkładu prędkości występuje zawsze, to znaczy przy przepływie laminarnym i burzliwym. Z punktu widzenia problematyki propagacji zanieczyszczeń interesujące byłoby przeprowadzenie badań mających na celu określenie wpływu pominięcia lub uwzględnienia w równaniu bilansu pędu

efektów związanych z nierównomiernym rozkładem prędkości podłużnej w przekroju ciekłu oraz naprężeń turbulentnych na wartości współczynników modelu transportu masy w procesie identyfikacji tego modelu.

7.1. ZESTAWIENIE WNIOSKÓW SZCZEGÓŁOWYCH

1. Jeżeli reakcje powodujące zanik substancji w fazie stałej (osadowej) są zerowego lub pierwszego rzędu, to ogólny rząd procesów odniesionych do fazy ciekłej (wodnej), związanych z oddziaływaniem osadów na wodę, jest również zerowego lub pierwszego rzędu (wniosek związany z tezą T8).
2. W stanach ustalonych grubość warstwy osadów L_0 (faza stała), w której zachodzi zanik substratu, od stężenia C^* przy granicy faz, aż do stężenia równego zero, z szybkością powierzchniową r_a , może być oszacowana z zależności $L_0 = 2DC^*/r_a$ (D — współczynnik dyfuzji molekularnej substratu w osadzie).
3. Podczas zachodzenia procesów biologicznych w osadach dennych rzek należy spodziewać się wartości modułów Thielego przekraczających znacznie wartość 1.0. Dlatego też w nieznacznej części warstwy osadów zachodzić będzie biologiczna przemiana rozpatrywanej substancji.
4. W osadach dennych rzek, w pobliżu granicy faz osady — woda, podczas skokowej zmiany stężenia na granicy faz czasy praktycznej stabilizacji wartości stężenia są rzędu kilkuset sekund, natomiast gradientu stężenia są o dwa do trzech rzędów większe.
5. Dla typowych dla procesów fizycznych i biochemicznych przebiegających w środowisku naturalnym cieków powierzchniowych, czas praktycznej stabilizacji gradientu w osadach dennych, na granicy faz osady — woda, przy małych skokowych zmianach (5%-10%) stężenia na granicy faz, jest o rząd do dwóch rzędów mniejszy od czasów odpowiadających co najmniej stukrotnym zmianom stężeń na granicy faz.
6. Wzrost stałej szybkości procesu zaniku substancji może w znacznym stopniu skrócić czas praktycznej stabilizacji gradientu stężenia w warstwie osadowej.
7. Tylko dla stężeń o czasach trwania przewyższających czasy stabilizacji gradientu możliwe jest prowadzenie obliczeń z wykorzystaniem modeli stacjonarnych.
8. Gradient stężenia w pobliżu granicy faz w stanach nieustalonych jest dla jednej harmonicznej stężenia kombinacją liniową stężenia i pochodnej stężenia względem czasu na granicy faz.
9. Gradient stężenia na granicy faz w stanach nieustalonych wykazuje przyspieszenie Δt (w sensie przesunięcia w czasie), względem stężenia na granicy faz. Wielkość względnego przyspieszenia $(\Delta t/T) \in <0; 1/8>$ dla jednej harmo-

nicznej stężenia. Ze wzrostem stałej szybkości procesu powodującego zanik substancji przyspieszenie maleje. Dla nieskończonego szybkiego procesu przyspieszenie jest zerowe.

10. Średnia (po czasie) wartość gradientu na granicy faz dla każdej harmonicznej stężenia nie zależy od prędkości kątowej ω i na granicy faz jest równa: $\left(-C_m^* \sqrt{k_r/D}\right)$ (3.2.1.2.12).
11. W naturalnym środowisku wodnym fale stężeń o okresach $T < 1 d$, w pobliżu granicy faz wykazują duże opóźnienia w stosunku do fal stężeń na granicy faz oraz są dość silnie tłumione $|G| < (\sim 0.2)$. Wzrost wartości stałej szybkości procesu k_r powodującej zaniki substancji prowadzi do silniejszego tłumienia fal stężeń wewnątrz fazy osadowej, a więc zmniejszania wartości modułu transmitancji $|G|$.
12. W naturalnym środowisku wodnym małe wartości współczynnika dyfuzji molekularnej, rzędu $1E-9 \text{ m}^2/\text{s}$, powodują, że stężenie w niewielkiej odległości od granicy faz ($\sim 0.01 \text{ m}$) wykazuje już małe oscylacje. Oznacza to istnienie stanów praktycznie ustalonych dla stężenia w odległościach ok. 0.01 m (i większych) od granicy faz.
13. Jeżeli $k_r^2 \gg \omega^2$, wtedy gradient stężenia dla jednej harmonicznej stężenia jest w przybliżeniu równy: $\left(-C^*(t) \cdot \sqrt{k_r/D}\right)$ (3.2.1.2.13a).
14. Modele absorpcji z reakcją chemiczną odnoszące się do stanów ustalonych mogą nie być wystarczająco dokładne w przypadku zbyt szybkich zmian stężenia w głębi fazy ciekłej. Dotyczy to zarówno procesów absorpcyjnych zachodzących między fazą ciekłą a stałą (np. woda — warstwa materiału dennego rzeki), jak również między fazą gazową a ciekłą (np. powietrze atmosferyczne — woda), czy fazą gazową a stałą (np. gazy spalinowe — katalizator).
15. Jeżeli przesunięcie czasowe (γ_M/ω) jest dostatecznie małe w porównaniu z okresem fali stężenia T , wtedy dla jednej harmonicznej stężenia ogólna szybkość r_{og} procesu absorpcji z reakcją zaniku substancji opisaną mechanizmem jednocząsteczkowym pierwszego rzędu, dla fazy wodnej, przy maksymalnym stopniu uproszczenia problemu, jest kombinacją liniową stężenia średniego i stężenia w danej chwili w fazie wodnej: $r_{og} = (-1/h) \cdot \{A_r C_m^- + b_r C^-(t)\}$ (3.2.1.2.20). Równanie dla szybkości ogólnej r_{og} wykorzystano do opisu szybkości absorpcji substancji z reakcją chemiczną w przypadku ogólnym — dla fali stężenia o bardziej złożonym przebiegu w czasie niż przebieg, który rozważano.
16. Wartość szybkości ogólnej r_{og} , o której mowa we wniosku 14, może zmieniać znak. Oznacza to, że faza stała może absorbować lub desorbować określoną substancję. Modele ogólnej szybkości procesu (3.2.1.18), (3.2.1.27), (3.2.1.33)

odnoszące się do stanów ustalonych nie dają możliwości takiego opisu procesu wymiany masy między fazami.

17. Jeżeli amplituda fali stężenia C_a^* (C_a^{\sim}) jest dostatecznie mała w porównaniu ze stężeniem średnim C_m^* (C_m^{\sim}) i jednocześnie zachodzi zanik substancji w fazie stałej, to desorpcja może w ogóle nie wystąpić. Dla jednej harmonicznej fali stężenia, jeżeli: $(C_a^*/C_m^*)(1 + \omega^2/k_r^2)^{0,25} \leq 1$ (3.2.1.2.21), to wystąpi tylko absorpcja substancji przez fazę stałą (wniosek związany z tezą T7).
18. W przypadku cieków naturalnych w stanach ustalonych błąd obliczenia wartości stężenia za pomocą modelu, w którym pominięto efekty dyspersji masy, może być nieistotny z punktu widzenia wymaganej dokładności. Zastosowanie takiego modelu powinno być poprzedzone oszacowaniem wielkości błędu. Model adwekcji z reakcją chemiczną w wielu przypadkach może być wystarczająco dokładny.
19. Jeżeli przesunięcie w czasie (γ_M/ω) jest dostatecznie małe, to dla jednej harmonicznej stężenia ogólna szybkość r_{og} procesu adsorpcji bez reakcji, dla fazy wodnej, przy maksymalnym stopniu uproszczenia problemu, jest kombinacją liniową stężenia średniego i stężenia w danej chwili w fazie wodnej: $r_{og} = (-1/h) \cdot \{b_r [C^{\sim}(t) - C_m^{\sim}]\}$ (3.2.2.11). Równanie to otrzymano w wyniku analizy rozwiązania równania dyfuzji. Ogólna szybkość procesu, w przypadku okresowych zmian stężenia, zależy tylko od stężenia w fazie ciekłej. Nie jest konieczne prowadzenie obliczeń ze względu na wielkość adsorpcji a .
20. Równanie szybkości ogólnej r_{og} w postaci podobnej do zacytowanej we wniosku 19 można uzyskać z modelu warstewkowego Whitmana. W związku z tym model warstewkowy szybkości adsorpcji może być zastosowany do opisu procesów przebiegających w stanach nieustalonych przy zaniedbaniu przyspieszenia (w sensie przesunięcia w czasie (γ_M/ω)) gradientu stężenia w fazie stałej w stosunku do stężenia w fazie ciekłej.
21. W przypadku cieków powierzchniowych modele opisujące transport zanieczyszczeń z uwzględnieniem procesów adsorpcji przebiegających poprzez stany równowagowe zawierają współczynnik opóźnienia, przy pochodnej stężenia względem czasu, który dla koryta prostokątnego, przy liniowej izotermie adsorpcji, ma postać: $(1 + \Gamma L_0/h)$. Podczas adwekcyjnego transportu masy opóźnienie (w sensie przesunięcia w czasie), spowodowane procesami adsorpcyjnymi przebiegającymi poprzez stany równowagowe $\Delta t = (x/V) \cdot (1 + \Gamma L_0/h)$ (3.2.2.29).
22. Dla sinusoidalnych zmian stężenia na granicy faz, podczas absorpcji lub adsorpcji, wykres gradientu stężenia na granicy faz w funkcji stężenia na granicy faz w postaci elipsy transformuje się do odcinka prostej, jeżeli stężenia na granicy faz zostaną opóźnione (w sensie przesunięcia w czasie) o czas

$\Delta t = (\gamma_M / \omega)$, który przy braku procesów chemicznych ($k_r = 0$) przyjmie wartość $\Delta t = T/8$.

23. Dla okresowych zmian stężeń na granicy faz, wykresy gradientu stężenia na granicy faz w funkcji stężenia na granicy faz ($[dC/dy](t) = f[C^*(t+\Delta t)]$) tworzą krzywe zamknięte znacznie bardziej spłaszczone przy $\Delta t \neq 0$ niż krzywa przy $\Delta t = 0$.
24. Z eksperymentów numerycznych wynika, że wzrost stałej szybkości k_r procesu chemicznego sprzyja efektowi spłaszczania krzywych zamkniętych na wykresach gradientu stężenia na granicy faz w funkcji stężenia na granicy faz.
25. Gradient stężenia na granicy faz może być aproksymowany modelem w postaci liniowej zależności: stężenia na granicy faz, pochodnej stężenia na granicy faz względem czasu oraz wcześniejszych, o pewien odstęp czasowy, stężeń na granicy faz (3.2.3.2.2). Z eksperymentów numerycznych wynika, że wzrost stałej szybkości k_r procesu chemicznego sprzyja wzrostowi dokładności takiego modelu w różnych jego wersjach.
26. Gradient stężenia w danej chwili w otoczeniu granicy faz (np. woda — osady) wynikający z modelu warstewkowego Whitmana dla procesu przenikania masy jest opisany liniową zależnością: stężenia w głębi fazy ciekłej, całki po czasie z gradientu stężenia od początku procesu (3.2.3.3.4).
27. Dokładność równania dla gradientu stężenia, o którym mowa we wniosku 26 (3.2.3.3.4), można zwiększyć, wprowadzając do niego, podobnie jak to zrobiono w przypadku wnikania masy (3.2.3.2.1), (3.2.3.2.2), pochodną stężenia względem czasu (3.2.3.3.5).
28. Jeżeli w fazie absorpcyjnej lub adsorpcyjnej (faza stała lub ciekła, lecz nieruchoma) zachodzi reakcja chemiczna, to w równaniu dla gradientu stężenia pojawi się składnik zawierający całkę po czasie ze stężenia w fazie ciekłej (ruchomej) (3.2.3.3.9). Dokładność tego równania również można zwiększyć, wprowadzając do niego pochodną stężenia względem czasu (3.2.3.3.10).
29. Dokładność równania opisującego ogólną szybkość zmiany stężenia spowodowanej zachodzeniem procesów: absorpcji, adsorpcji, przy liniowej równowadze międzyfazowej oraz reakcji chemicznych przebiegających w fazie ciekłej i stałej według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu w stanach nieustalonych, w odniesieniu do fazy ciekłej (wodnej), można zwiększyć, wprowadzając do niego pochodną stężenia względem czasu (3.2.3.3.15) (wniosek związany z tezą T9).
30. Współczynnik a_2' mnożący pochodną stężenia względem czasu, o której mowa we wniosku 29, w ogólnej postaci jest iloczynem parametru a_2 i ułamka, w postaci ilorazu efektywnego współczynnika dyfuzji D i średniej głębokości cieku h ($a_2' = a_2 \cdot D/h$), przy czym parametr a_2 , będący współczynnikiem poprawkowym do modelu warstewkowego Whitmana, jest funkcją: stałej szybkości procesu k_r , prędkości kątowych ω , efektywnego współczyn-

- nika dyfuzji D (dla jednej harmonicznej a_2 dane jest wzorem (3.2.1.2.9c)) (wniosek związany z tezą T1).
31. Poprawka a_2 do modelu Whitmana zwiększa dokładność równania transportu masy. Wzrost dokładności tego równania związany jest ze wzrostem dokładności oszacowania gradientu stężenia na granicy faz i bilansu wymienionej masy między fazami, co ma wpływ na dokładność obliczeń stężeń w kontaktujących się fazach [11], [16] (wniosek związany z tezą T1).
 32. Uwzględnienie w modelu transportu masy (zanieczyszczeń) w fazie wodnej równania, o którym mowa we wniosku 29, opisującego ogólną szybkość zmiany stężenia, prowadzi do nowego modelu (3.2.3.3.19), (3.2.3.3.20) lub (3.2.3.3.21), (3.2.3.3.22), (3.2.3.3.23) zapisanego w postaci układu zależności zawierających stężenie transportowanej substancji, odniesione tylko do jednej fazy — w tym wypadku wodnej (wniosek związany z tezą T10).
 33. Ogólny model transportu masy (zanieczyszczeń) (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32) może być zapisany w postaci układu równań różniczkowych odnoszących się do fazy ciekłej (wodnej) i stałej (osadowej), w których współczynnik poprawkowy a_2 mnożony jest przez ułamek w postaci ilorazu efektywnego współczynnika dyfuzji D i średniej głębokości cieku h (D/h) w przypadku fazy ciekłej oraz ilorazu efektywnego współczynnika dyfuzji D i średniej grubości warstwy fazy osadowej L_0 (D/L_0) w przypadku fazy stałej (wniosek związany z tezą T1).
 34. Dla procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych, przy liniowej równowadze opisanej równaniem Henry'ego, przebiegających z nieskończenie wielką prędkością poprzez stany równowagowe, zachodzi równoważność (3.2.3.3.36) pomiędzy ujemnym iloczynem efektywnego współczynnika dyfuzji D i poprawki a_2 a iloczynem: stałej Henry'ego Γ , grubości warstwy fazy osadowej L_0 i udziału ε frakcji fazy stałej, z którą związany jest nieskończenie szybki proces wymiany masy, to znaczy, że: $-D \cdot a_2 \Leftrightarrow \Gamma \cdot L_0 \cdot \varepsilon$ (wniosek związany z tezą T3).
 35. Ogólny model transportu masy (zanieczyszczeń) (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32), zawierający poprawkę a_2 , może być wykorzystany w symulacji transportu masy z uwzględnieniem procesów adsorpcyjno-absorpcyjnych przebiegających ze skończoną prędkością, poprzez stany równowagowe, lub z uwzględnieniem obu przypadków jednocześnie w sytuacji, gdy materiał dna cieku składa się z frakcji wykazujących różne powinowactwo fizykochemiczne do transportowanej substancji przez fazę wodną (wniosek związany z tezą T2).
 36. Pominięcie w modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) (odpowiednik modelu: (3.2.3.3.30), (3.2.3.3.31), (3.2.3.3.32)) wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$ spowodowało, że w eksperymencie laboratoryjnym względny wzrost średniego bezwzględnego błędu dopasowania modelu o ponad 100% (tab. 3.3.2.1) w stosunku do dwóch najmniejszych błędów bezwzględnych (kolumny: 2, 4,

- tab. 3.3.2.1), jakie wykazał model posiadający wyrażenie z iloczynem $D \cdot a_2$ oraz wystąpienie dużego względnego błędu, wynoszącego około 30%, oszacowania współczynnika absorpcji Γ .
37. W zależności od startowych wartości współczynników modelu, w wyniku minimalizacji sumy kwadratów odchyleń można otrzymać mało prawdopodobne wartości współczynników modelu (tab. 3.3.2.1, kolumna 5). Niska wartość średniego bezwzględnego błędu dopasowania modelu nie gwarantuje, że wyestymowane wartości współczynników będą poprawne (tab. 3.3.2.1, kolumna 5).
 38. Błędy wartości stężeń obliczonych za pomocą modelu (3.3.2.1), (3.3.2.2), (3.3.2.3) pozbawionego wyrażenia zawierającego iloczyn $D \cdot a_2$, były największe w stosunku do danych pomiarowych w obszarze piku stężeń w fazie wodnej (rys. 3.3.2.3, 3.3.2.4, 3.3.2.5). Krzywe stopnia absorpcji $a(t)$, uzyskane dzięki takiemu modelowi, różniły się najbardziej w części opadającej (proces desorpcji) od krzywych uzyskanych dzięki modelowi zawierającemu wyrażenie z iloczynem $D \cdot a_2$ (rys. 3.3.2.3, 3.3.2.4, 3.3.2.5). Podobne różnice wystąpiły w przypadku krzywych $c(t)$ (rys. 3.3.2.3, 3.3.2.4, 3.3.2.5).
 39. Poprawka a_2 do modelu Whitmana może być wykorzystana do określenia efektywnego współczynnika dyfuzji turbulentnej z fazy wodnej cieku do fazy osadowej (3.2.1.2.9c), (3.4.1.1.12) (wniosek związany z tezą T4). W przypadku wymuszeń impulsowych, do oszacowania prędkości kątovej ω , za okres T można przyjmować czas trwania impulsu. Dla rzek: Świśliny, Pokrzywianki, Rudawy efektywny współczynnik dyfuzji turbulentnej zmieniał się w zakresie $2.2E-6$ do $3.8E-3$ m²/s.
 40. Przeprowadzone obliczenia transportu zanieczyszczeń z wykorzystaniem wyników badań rzek: Świśliny, Pokrzywianki, Rudawy, wykazały, że pominięcie w równaniach transportu masy, odnoszących się do warunków quasi-ustalonych, przy zaniedbaniu efektów dyspersji masy i współczynnika poprawkowego do modelu Whitmana, zwiększa bezwzględny błąd dopasowania tych równań do danych pomiarowych o około od 1% do 9%.
 41. Dla rzeki Colorado współczynnik oporów ruchu do równania Manninga (tzw. współczynnik szorstkości) malał wraz z napełnieniem w przypadku odcinka nr 1 i wzrastał w przypadku odcinka nr 2. Świadczy to o odmiennym charakterze pokrycia dna koryt odcinków i odmiennym ukształtowaniu koryt.
 42. Estymacja parametrów modelu transportu masy dla odcinka rzeki nr 2 umożliwiła ustalenie postaci zależności między liczbą Schmidta (Sc), dla współczynnika dyspersji wzdłużnej, a liczbą Reynoldsa (Re) i modułem podobieństwa geometrycznego dla koryta cieku (6.24) oraz postaci zależności między liczbą Pecleta (Pe), dla współczynnika dyspersji wzdłużnej, a liczbą Reynoldsa (Re) i modułem podobieństwa geometrycznego dla koryta cieku (6.24a).

43. Wzrost prędkości przepływu oraz wzrost promienia hydraulicznego R_h (w tym przypadku $h \approx R_h$) powoduje zwiększenie wartości współczynnika dyspersji dla odcinka rzeki nr 2 (6.22). Gdyby liczba Reynoldsa była taka sama przy różnych napełnieniach h lub promieniach hydraulicznych R_h , to wraz ze wzrostem modułu podobieństwa geometrycznego wzrastałby współczynnik dyspersji (6.23). Oznacza to, że w przypadku koryta o przekroju prostokątnym można spodziewać się zmniejszania się wartości współczynnika dyspersji ze wzrostem napełnienia przy stałej liczbie Re .
Współczynnik dyspersji wzdłużnej, dla odcinka rzeki nr 2 w stanach nieustalonych, zmieniał się w szerokim zakresie wartości od około $130 \text{ m}^2/\text{s}$ do około $1100 \text{ m}^2/\text{s}$. Średnie współczynniki dyspersji wzdłużnej wyniosły: $277.31 \text{ m}^2/\text{s}$ (odcinek rzeki nr 1), $314.62 \text{ m}^2/\text{s}$ (odcinek rzeki nr 2).
44. Dla odcinka rzeki nr 1 pominięcie współczynnika poprawkowego do modelu Whitmana zwiększa bezwzględny błąd dopasowania modelu transportu masy do danych pomiarowych o około 8%.
45. Można ogólnie przyjąć, że współczynnik poprawkowy a_2 do modelu Whitmana zwiększa dokładność modelu transportu masy do około 9%.
46. Przy niezbyt trafnie dobranych wartościach parametrów Δt , Δx_{c1} , Δx_{c2} , potrzebnych do numerycznego całkowania modelu transportu masy, wartości jednocześnie estymowanych parametrów modelu: E_x , $D \cdot a_2$, K mogą być obarczone znacznym błędem, lecz błędy obliczonych wartości stężeń będą małe. Z powyższego stwierdzenia wynika, że dla rzek podobnych pod względem: charakteru przepływu, wymiany masy między fazami woda — osady, do rozpatrywanej rzeki, model transportu masy będzie mało czuły na zmiany wartości jego parametrów. Oczywiście chodzi o odpowiednie zmiany wartości wszystkich parametrów jednocześnie, a nie poszczególnych parametrów z osobna. Jednoczesne zmiany wartości wszystkich parametrów podczas ich estymacji są takie, że efekt niekorzystnej zmiany wartości jednego parametru jest kompensowany odpowiednią zmianą wartości innego parametru.
47. Dla odcinków numer {1, 2} rzeki Colorado wartości efektywnych współczynników pionowej dyfuzji turbulentnej wyniosły odpowiednio: $\{2.53\text{E}-4; 1.26\text{E}-5\} \text{ m}^2/\text{s}$. Wartości tych współczynników są bliskie wartości $9.80\text{E}-5 \text{ m}^2/\text{s}$ obliczonej ze wzoru empirycznego (6.34) cytowanego w literaturze. Oszacowania wartości tego współczynnika na podstawie wartości poprawki a_2 do modelu Whitmana, obciążone są dodatkowo efektem dyfuzji wewnątrz fazy osadowej, natomiast współczynnik pionowej dyfuzji turbulentnej obliczony ze wzoru empirycznego (6.34) dotyczy tylko fazy wodnej.
48. Wartości parametrów wagowych Ψ , Θ , dla metody czteropunktowej dwuwagowej całkowania modelu przepływu powinny być określane na podstawie współrzędnych punktów leżących w pobliżu granicy obszaru stabilności (Ψ , Θ) schematu numerycznego, którym odpowiada najmniejsze tłumienie

maksymalnego przepływu fali, w celu minimalizacji dyfuzji numerycznej (wniosek związany z tezą T5).

49. Ustalenie wartości Ψ , Θ na podstawie warunku stabilności dla liniowej wersji modelu przepływu nie gwarantuje stabilności schematu numerycznego dla modelu nieliniowego (wniosek związany z tezą T6).
50. W przypadku transportu adwekcyjnego z równoczesną reakcją chemiczną, przebiegającą według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu, powodującą zanik transportowanej substancji, typ warunku stabilności jawnego schematu numerycznego zależy od znaku różnicy między liczbą 1 a sumą adwekcyjnej liczby Couranta i iloczynu stałej szybkości procesu oraz kroku czasu Δt . Jeżeli różnica jest dodatnia, to suma adwekcyjnej liczby Couranta i iloczynu stałej szybkości procesu i kroku czasu powinna być mniejsza od 1, przy czym iloczyn musi być mniejszy od 1; w przeciwnym wypadku suma adwekcyjnej liczby Couranta i połowy iloczynu stałej szybkości procesu i kroku czasu powinna być mniejsza od 1, przy czym iloczyn musi być mniejszy od 2.

LITERATURA

- [1] Ani E.C., Wallis S., Kraslawski A., Agachi P.S., *Development, calibration and evaluation of two mathematical models for pollutant transport in small river*, Environmental Modelling & Software 24, 2009, p. 1139-1152.
- [2] Appelo C.A.J., Postma D., *Geochemistry, groundwater and pollution*, A.A. Balkema Publishers, 2005.
- [3] Austin J.A., *Estimating effective longitudinal dispersion in the Chesapeake Bay*, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2004, p. 359-368.
- [4] Batu V., *Applied flow and solute transport modeling in aquifers; Fundamental principles and analytical and Numerical methods*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [5] Ben Chie Yen, *Open-channel flow equations revisited*, Journal of the Engineering Mechanics Division, October 1973, p. 979.
- [6] Białaś S., Olajossy A., *Różnicowe metody rozwiązywania równań różniczkowych*, cz. I, II, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 1984.
- [7] Bicadze A.W., Kaliniczenko D.F., *Zbiór zadań z równań fizyki matematycznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1984.
- [8] Bicadze A.W., *Równania fizyki matematycznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1984.
- [9] Bielski A., *Adwekcja z dwukierunkową dyspersją zanieczyszczeń w stanach nieustalonych w środowisku wodnym*, Czasopismo Techniczne, z. 7-Ś/2003, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2003.
- [10] Bielski A., Majewski R., Ślusarczyk Z., Pawlik-Dobrowolski J., *Strefy ochronne ujęcia wody powierzchniowej z rzeki Świśliny dla miasta Ostrowca Świętokrzyskiego*, Politechnika Krakowska, Kraków 1991.
- [11] Bielski A., *Modelling of substance transport in the water course considering mass transfer rate between phases in unsteady states*, Part II: *Mass transport during absorption and adsorption processes*, Environment Protection Engineering, No. 4, Wrocław 2011.
- [12] Bielski A., *Modelling of substance transport in the water courses considering mass transfer rates between phases in unsteady states*, Part I: *Mass transfer process for periodic and aperiodic changes of concentration*, Environment Protection Engineering, No. 2, Wrocław 2011.
- [13] Bielski A., *Podstawowy model propagacji i przekształcania zanieczyszczeń dla potrzeb projektowania stref ochronnych*, Konferencja Naukowa Wydziału Inżynierii Sanitarnej i Wodnej, Kraków, listopad 1993.
- [14] Bielski A., *Wybrane aspekty określania szybkości wymiany masy między fazami w ciekach wodnych*, cz. I: *Analiza wpływu okresowej zmiany stężenia*

- na transport masy przez granicę faz, *Czasopismo Techniczne*, z. 2-Ś/2006, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006, s. 3-32.
- [15] Bielski A., *Wybrane aspekty określania szybkości wymiany masy między fazami w ciekach wodnych, cz. II: Analiza wpływu nieokresowej zmiany stężenia na transport masy przez granicę faz*, *Czasopismo Techniczne*, z. 2-Ś/2006, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006, s. 33-50.
- [16] Bielski A., *Wybrane aspekty określania szybkości wymiany masy między fazami w ciekach wodnych, cz. III: Modyfikacja modelu Whitmana dla stężenia zmiennego w czasie*, *Czasopismo Techniczne*, z. 2-Ś/2006, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006, s. 51-76.
- [17] Bielski A., *Zastosowanie metod optymalizacyjnych w projektowaniu stref ochronnych ujęć wód powierzchniowych*, *Zeszyty Naukowe* nr 3, Politechnika Krakowska, Kraków 1997.
- [18] Biswas A.K., *Models for water quality management*, McGraw-Hill Inc., 1981.
- [19] Boczar J., *Wzory służące do modelowania procesów rozprzestrzeniania i przekształcania zanieczyszczeń w rzekach*, *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej*, nr 148, Szczecin 1980.
- [20] Boeker E., Van Grondelle R., *Fizyka środowiska*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [21] Bowie G.L., Mills W.B., Porcella D.B. [et al.], *Rates, constants and kinetics formulations in surface water quality modeling*, Environmental Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, June 1985, <http://www.epa.gov//ordntrnt/ORD/WebPubs/surfaceH2O/surface.html>.
- [22] Brunner G.W., *HEC-RAS, River Analysis System, Hydraulic Reference Manual*, Version 3.1, November 2002 (US Army Corps of Engineers, Hydraulic Engineering Center, <http://www.hec.usace.army.mil>).
- [23] Buraczewski G., *Biotechnologia osadu czynnego*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
- [24] Chapra S.C., *Surface water — quality modeling*, Waveland Press, Inc., 2008.
- [25] Chow V.T., *Open channel hydraulics*, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1959.
- [26] Cunge J.A., Holly F.M., Verwey A., *Practical aspects of computational river hydraulics*, Pitman Publishing Limited, London 1980.
- [27] Czernawski D.S., Romanowski J.M., Stiepanowa N.W., *Modelowanie matematyczne w biofizyce*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1979.
- [28] Czernuszenko W., *Rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w rzekach i kanałach*, Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa 1983.

- [29] Dali-Youcef N., Ouddane B., Derriche Z., *Adsorption of zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria)*, Journal of Hazardous Materials A137, 2006, p. 1263-1270.
- [30] De Smedt F., Brevis W., Debels P., *Analytical solution for solute transport resulting from instantaneous injection in streams with transient storage*, Journal of Hydrology 315, 2005, p. 25-39.
- [31] Delbert D. Franz, Linsley, Kreager Associates and Charles S. Melching, U.S. Geological Survey, *Full equations (FEQ) model for the solution of the full, dynamic equations of motion for one-dimensional unsteady flow in open channels and through control structures*, Water-Resources Investigations 96-4240, California, Urbana, Illinois 1997, <http://www.geogr.uni-jena.de/software/feg.html>.
- [32] DeLong L.L., Thompson D.B., Lee J.K., *The computer program FourPT (Version 95.01) — A model for simulating one — dimensional, unsteady, open — channel flow*, US Geological Survey, St. Luis, Mississippi 1997, <http://www.geogr.uni-jena.de/software/FourPt.html>.
- [33] Demidowicz B.P., Maron I.A., *Metody numeryczne*, cz. I, II, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1965.
- [34] Dong Cheol Seo, Kewei Yu, DeLaune R.D., *Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments*, Chemosphere 73, 2008, p. 1757-1764.
- [35] Eagelson P.S., *Hydrologia dynamiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1978.
- [36] Findeisen W., Szymanowski J., Wierzbicki A., *Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1980.
- [37] Fletcher C.A.J., *Computational techniques for fluid dynamics*, Vol. 1, 2, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2000.
- [38] Goutal N., Luck M., Boyer P., Monte L., Siclet F., Angeli G., *Assessment, validation and intercomparison of operational models for predicting tritium migration from routine discharges of nuclear power plants: the case of Loire River*, Journal of Environmental Radioactivity 99, 2008, p. 367-382.
- [39] Graf Julia Badal, *Measured and predicted velocity and longitudinal dispersion at steady and unsteady flow, Colorado River, Glen Canyon Dam to Lake Mead*, Water Resources Bulletin, April 1995, Vol. 31, No. 2, p. 265, <http://az.water.usgs.gov/gcbd/dye1991/dye91.html>.
- [40] Guymer I., O'Brien R., *The effects of surcharged manholes on the travel time and dispersion of solutes in sewer systems*, Water Science and Technology, Vol. 31, No. 7, 1995, p. 51-59.
- [41] Haines Y.Y., *Hierarchical Analyses of water resources systems*, McGraw-Hill Inc., 1977.
- [42] Holly Forrest M., Preissmann A., *Accurate calculation of transport in two dimensions*, ASCE, November 1977, p. 1259.

- [43] Iller E., *Badania znacznikowe w inżynierii procesowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1992.
- [44] Ivanov P., Masliev I., Kularathna M., De Marchi C., Somlyódy L., *Desert, user's manual*, 1996, <http://www.iiasa.ac.at/Research/WAT/docs/desert.html>, <ftp://ftp.iiasa.ac.at/pub/wat>.
- [45] James A., *Modelowanie matematyczne w oczyszczaniu ścieków i ochronie wód*, Arkady, Warszawa 1986.
- [46] Jimenez-Cedillo M.J., Olguin M.T., Fall Ch., *Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron — manganese — modified clinoptilolite — rich tuffs*, Journal of Hazardous Materials 163, 2009, p. 939-945.
- [47] Kashefipour S.M., Falconer R.A., *Longitudinal dispersion coefficient in natural channels*, Water Research, 2002, p. 1596-1608.
- [48] Kelly W.E., Mazac O., Mares S., *Dispersion parameters from the impulse response using regression*, Journal of Hydrology, 1994, p. 85-94.
- [49] Kembłowski Z., Michałowski S., Strumiłło C., Zarzycki R., *Podstawy teoretyczne inżynierii chemicznej i procesowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
- [50] Kielcew N.W., *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- [51] Kowalska W., Prystaj A., *Model matematyczny nieustalonego przepływu w przewodach kanalizacyjnych*, Czasopismo Techniczne — Budownictwo, Politechnika Krakowska, Kraków 1993.
- [52] Kowalska W., Prystaj A., *Symulacja nieustalonego odpływu wód opadowych systemem kanalizacji deszczowej*, Monografia 206, Politechnika Krakowska, Kraków 1996.
- [53] Kowalska W., Prystaj A., *Teoretyczne badania nieustalonego przepływu ścieków w kanalizacji*, Monografia Z64, Politechnika Krakowska, Kraków 2000.
- [54] Kreglewski T., Rogowski T., Ruszczyński A., Szymanowski J., *Metody optymalizacji w języku FORTRAN*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1984.
- [55] Kula I., Ugurlu M., Karaoglu H., Celik A., *Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation*, Bioresource Technology 99, 2008, p. 492-501.
- [56] Leitner R., Zacharski J., *Zarys matematyki wyższej*, cz. I-III, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1994.
- [57] Liu Xiao-bo, Peng Wen-qi, He Guo-jian, Liu Jing-ling, Wang Yu-chun, *A coupled model of hydrodynamics and water quality for Yuqiao reservoir in Haihe river basin*, Journal of Hydrodynamics 20(5), 2008, p. 574-582.
- [58] Luyben W.L., *Process modeling, simulation, and control for chemical engineers*, McGraw-Hill, 1973.

- [59] Lyness J.F., Myers W.R.C., Wark J.B., *The use of different conveyance calculations for modelling flows in a compact compound channel*, Water and Environmental Management, 1997.
- [60] Management of Health and Environmental Hazards, <http://www2.cyf.gov.pl>, pliki do rozdziałów: <http://www2.cyf.gov.pl/przewodnik>.
- [61] Martin J.L., McCutcheon S.C., *Hydrodynamics and Transport for water quality modeling*, Lewis Publishers, CRC Press Inc., 1999.
- [62] Massoudieh A., Bombardelli F.A., Ginn T.R., *A biogeochemical model of contaminant fate and transport in river waters and sediment*, Journal of Contaminat Hydrology 112, 2010, p. 103-117.
- [63] Mo he Zhang, Quan lin Zhao, Xue Bai, Zheng fang Ye *Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 362, 2010, p. 140-146.
- [64] Myers A.L., Seider W.D., *Obliczenia komputerowe w inżynierii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1979.
- [65] Nachlik E., Wit M., *Hydrodynamiczny model prognozy propagacji fali wzbrowniowej wzdłuż pojedynczej doliny cieku opracowany dla dorzecza Górnej Wisły*, Wiadomości Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej, t. XII (XXXIII), Warszawa 1989, s. 11 i n.
- [66] Osmulska-Mróż B., *Matematyczny model tlenowych warunków rzeki i jego zastosowanie*, Instytut Kształtowania Środowiska, Warszawa 1981.
- [67] Ościk J., *Adsorpcja*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1983.
- [68] Pohorecki R., Wroński S., *Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1977.
- [69] Praca zbiorowa, *Разработка методов прогнозирования качества воды водных объектов при сбросе в них сточных вод*, Издательский отдел Управления делами Секретариата Совета Экономической Взаимопомощи, Москва 1979.
- [70] Pujol Ll., Sanchez-Cabeza J.A., *Determination of longitudinal dispersion coefficient and velocity of the Ebro river waters (Northeast Spain) using tritium as a radiotracer*, Journal of Environmental Radioactivity 45, 1999, p. 39-57.
- [71] Pujol Ll., Sanchez-Cabeza J.A., *Use of tritium to predict soluble pollutants transport in Ebro river waters (Spain)*, Environmental Pollution 108, 2000, p. 257-269.
- [72] Puzyrewski R., Sawicki J., *Podstawy mechaniki płynów i hydrauliki*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1987.
- [73] Ramaswami A., Milford J.B., Small M.J., *Integrated environmental modeling; Pollutant transport, fate and risk in the environment*, John Wiley & Sons Inc., 2005.

- [74] Richtmyer R.D., Morton K.W., *Difference methods for initial-value problems*, Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1967; wersja rosyjska: Рихтмайер Р., Мортон К. *Разностные методы решения краевых задач*, Издательство Мир, Москва 1972.
- [75] Romankow P.G., Raszewska N.B., Frołow W.F., *Procesy wymiany masy w technologii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- [76] Rup K., *Procesy przenoszenia zanieczyszczeń w środowisku naturalnym*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
- [77] Sawicki J., *Przepływy ze swobodną powierzchnią*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [78] Sawicki J.M., *Modelowanie transportu burzliwego w przepływach ze swobodną powierzchnią* [w:] praca zbiorowa pod redakcją J. Boczara, *Modele matematyczne transportu i wymiany pędu i masy w wodach powierzchniowych i gruntowych*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, z. 2, Warszawa 1991.
- [79] Sawicki J.M., *Migracja zanieczyszczeń*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2003.
- [80] Seidler J., Badach A., Molisz W., *Metody rozwiązywania zadań optymalizacji*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- [81] Sieniutycz S., *Optymalizacja w inżynierii procesowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1978.
- [82] Sieniutycz S., Szwaab Z., *Praktyka obliczeń optymalizacyjnych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1982.
- [83] Soczyńska U., *Hydrologia dynamiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
- [84] Strelkoff T.S., Falvey H.T., *Numerical methods used to model unsteady canal flow*, Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 1993.
- [85] Strępek F., *Mieszanie i mieszalniki*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981.
- [86] Strzałkowski A., Śliżyński A., *Matematyczne metody opracowania wyników pomiarów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1978.
- [87] Sui Liang Huang, *Cadium adsorption by sediment in a turbulence tank*, Wat. Res. Vol. 35, No. 11, 2001, p. 2635-2644.
- [88] Suszka L., *One dimensional mathematical model of bed level variations in the estuarine reach of the Vistula River*, Rozprawy Hydrotechniczne — Hydrotechnical Transactions, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 1984.
- [89] Szarawara J., Skrzypek J., *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.

- [90] Szymkiewicz R., *Modelowanie matematyczne przepływów w rzekach i kanałach*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
- [91] Troskolański A.T., *Hydromechanika*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1969.
- [92] Ukrainian Center of Environmental and Water Projects, <http://www.ucewp.kiev.ua>, pliki opracowań: <http://www.ucewp.kiev.ua/publ/nazwa>, nazwa = {p1.pdf, p2.pdf, p3.pdf,... p23.pdf}.
- [93] Vallino J.J., Hopkinson C.S., *Estimation of dispersion and characteristic mixing times in Plum Island Sound estuary*, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1998, p. 333-350.
- [94] Wesseling P., *Principles of computational fluid dynamics*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg 2001.
- [95] Wit R., *Metody programowania nieliniowego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1986.
- [96] Wołoszyn E., *Matematyczny model przepływów w sieci kanalizacyjnej*, Archiwum Hydrotechniki, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1979.
- [97] Wroński S., Pohorecki R., Siwiński J., *Przykłady obliczeń z termodynamiki i kinetyki procesów inżynierii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1979.
- [98] Zarzycki R., Chacuk A., Starzak M., *Absorpcja i absorbery*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987.
- [99] Zhang Ming-liang, Shen Yong-ming, Guo Yakum, *Development and application of a eutrophication water quality model for river networks*, Journal of Hydrodynamics 20(6), 2008, p. 719-726.
- [100] Zhi-Qiang Deng, Hoon-Shin Jung, *Scaling dispersion model for pollutant transport in rivers*, Environmental Modelling & Software 24, 2009, p. 627-631.
- [101] Ziołkowski Z., *Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.

Streszczenie

W pracy opisano model transportu masy dla nieustalonych warunków przepływów i stężeń. W modelu uwzględniono szybkości procesów chemicznych, biochemicznych lub fizycznych, jakim podlega transportowana substancja.

Na ogólną postać modelu złożyły się następujące równania: ciągłości przepływu, bilansu pędu, adwekcyjno-dyspersyjnego transportu masy z uwzględnieniem szybkości procesów wpływających na stężenie transportowanej substancji, szybkości adsorpcji lub absorpcji, równania pomocnicze.

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie wartości współczynników modelu przepływu i transportu masy na podstawie wyników pomiarów przepływów i stężeń w określonym przekroju rzeki w warunkach nieustalonych przepływów i nieustalonych stężeń.

Napisany został program komputerowy, który minimalizując sumę kwadratów odchyleń między zmierzonymi w czasie badań terenowych i obliczonymi z odpowiednich modeli wartościami przepływów lub stężeń określonej substancji, umożliwił wyznaczenie wartości współczynników modeli cząstkowych: przepływu i transportu masy. Stwierdzono, że wyznaczenie zbyt dużej ilości współczynników modeli cząstkowych na podstawie fali przepływu lub stężenia może prowadzić do wyników niepewnych. W takich wypadkach konieczne są dodatkowe informacje umożliwiające odrzucenie rozwiązań nieprawdziwych.

Substancja transportowana przez wodę może dyfundować przez powierzchnię kontaktu do fazy stałej materiału dna ciekłu. Tam może ulegać dalszym przemianom chemicznym, biochemicznym lub adsorpcji.

Wyznaczenie współczynnika dyspersji wzdłużnej na podstawie przejścia fali znacznika przez określony przekrój kontrolno-pomiarowy może wymagać stosowania modelu transportu masy z równoczesną reakcją chemiczną, uwzględniającego szybkość adsorpcji lub absorpcji.

Przeanalizowano szczegółowo zagadnienia transportu masy przez granicę faz dla stanów ustalonych i nieustalonych. Wyprowadzono szereg równań określających ogólną szybkość procesu w odniesieniu do fazy stałej. Równania takie mogą być wykorzystane przy budowaniu ogólnych modeli transportu masy w ciekach powierzchniowych, zbiornikach wodnych, wodach podziemnych. Sformułowano nowy model przenikania masy przez granicę faz, dla potrzeb obliczeń w stanach nieustalonych.

Wprowadzono poprawkę (tzw. poprawkę do modelu Whitmana) do równania transportu masy, uwzględniającego procesy adsorpcyjno-absorpcyjne, która zwiększa dokładność modelu przenikania masy przez granicę faz w przypadku okresowych zmian stężeń.

Określono wyprzedzenie w czasie ekstremum gradientu stężenia w umownie stałej fazie adsorpcyjnej lub absorpcyjnej w stosunku do ekstremum stężenia w fazie

ciekłej. Sformułowano warunek występowania procesu adsorpcji lub absorpcji przy równocześnie zachodzącej reakcji chemicznej bez możliwości desorpcji.

Przeanalizowano istniejące i podano nowe metody doboru wartości parametrów dla schematów numerycznych zapewniających możliwie niską dyfuzję numeryczną.

Zbadano wpływ adwekcyjnej liczby Couranta na wartość globalnego ilorazu współczynników tłumień amplitudy fali stężenia w przypadku równania adwekcji oraz wpływ dyfuzyjnej liczby Couranta na wartość globalnego ilorazu współczynników tłumień amplitudy fali stężenia w przypadku równania dyfuzji.

Stwierdzono, że w przypadku transportu adwekcyjnego z równoczesną reakcją chemiczną przebiegającą według mechanizmu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu, powodującą zanik transportowanej substancji, typ warunku stabilności jawnego schematu numerycznego zależy od znaku różnicy między liczbą 1 a sumą adwekcyjnej liczby Couranta i iloczynu stałej szybkości procesu oraz kroku czasu Δt . Jeżeli różnica jest dodatnia, to suma adwekcyjnej liczby Couranta i iloczynu stałej szybkości procesu i kroku czasu powinna być mniejsza od 1, przy czym iloczyn musi być mniejszy od 1; w przeciwnym razie suma adwekcyjnej liczby Couranta i połowy iloczynu stałej szybkości procesu i kroku czasu powinna być mniejsza od 1, przy czym iloczyn musi być mniejszy od 2.

Zauważono, że jawny schemat numeryczny dla równania dyfuzji może przy dostatecznie niskiej dyfuzyjnej liczbie Couranta powodować tłumienie amplitudy fali słabsze, niż wynikałoby to z rozwiązania dokładnego. Wówczas iloraz współczynników tłumień jest liczbą większą od 1.

Można domniemywać, że model transportu masy uwzględniający szybkość procesów absorpcyjno-adsorpcyjnych będzie również mógł być wykorzystany do analizy propagacji fali stężenia w przypadku występowania stref stagnacji w rzece. Takie zastosowanie modelu musi być jednak potwierdzone odpowiednimi badaniami.

Z punktu widzenia problematyki propagacji zanieczyszczeń interesujące byłoby również przeprowadzenie badań mających na celu określenie wpływu pominięcia lub uwzględnienia w równaniu bilansu pędu efektów związanych z nierównomiernym rozkładem prędkości podłużnej w przekroju cieku oraz naprężeń turbulentnych na wartości współczynników modelu transportu masy.

MODELLING OF POLLUTANTS TRANSPORT IN SURFACE WATERCOURSES

Summary

The paper describes the mass transport model for unsteady flow and concentration conditions. The model includes transformation rates due to chemical, biological, biochemical or physical processes that take place during pollutant transport.

A general model formula includes the following: continuous flow equation, momentum balance equation, advection/dispersion mass transport equation including process rates affecting concentration of transported pollutant, adsorption or absorption rates as well as some additional equations.

The main goal of the work was to determine the coefficient values for the flow and mass transport model, based on the flow and concentration measurements performed at the specific cross-section of the river, at unsteady flow and concentration conditions.

To reach this goal a computer program has been developed. The program, due to minimization of a sum of squared deviations between the actually measured and calculated (from the models) flows and concentrations for the specific pollutant, enabled to define the coefficients of flow and mass transport for partial models. It was found that determination of too many coefficients for partial models, based on a flow or concentration wave, may result in a poor accuracy of the obtained data. In such case some additional information are required, which would help to discard false data.

The pollutant, while transported in water, may undergo diffusion to the solid phase of river sediment. There it can get further transformed due to chemical/biochemical reactions or become adsorbed.

Determination of the coefficient of longitudinal dispersion based on the tracer studies at the specific river cross-section may require application of a mass transport model with a simultaneous chemical reaction; the model should consider the adsorption/absorption rate.

In the work, a detailed analysis of problems related to mass transport through a phase boundary for steady and unsteady states was performed. A number of relationships have been developed, which describe the total process rate with respect to the solid phase. Such equations can be used while constructing the overall mass transport models in surface waters, water reservoirs and groundwater.

A new model has been proposed that describes mass transfer through a phase boundary in unsteady states. Additionally, a correction factor has been introduced to the mass transport equation, acknowledging adsorption/ absorption process; the correction factor (to the Whitman's model) increases the model accuracy in

terms of mass transfer through the phase boundary, at periodic concentration changes.

It was determined how much the concentration gradient extreme in an assumed constant adsorptive/absorptive phase overtakes in time the concentration extreme in the liquid phase. The condition for adsorption/absorption with a simultaneous chemical reaction without desorption was defined.

Analysis of the existing methods and proposition of new methods of selection of parameters for numeric schemes were proposed; they offer a possibly low numeric diffusion.

Then an impact of the advective Courant number on the value of the global ratio of amplitude dumping coefficients of a concentration wave in the advection equation was analyzed as well as an impact of the diffusive Courant number on the global ratio of amplitude dumping coefficients of a concentration wave in a diffusion equation.

It was found that in case of advective transport with simultaneous chemical reaction, following a first order single molecular mechanism and resulting in depletion of transported pollutant, the type of a stability condition of an open numeric scheme depends on a sign of a difference between 1 and a sum of the advective Courant number and a product of total rate constant and timestep Δt . If the difference is positive than the sum of the advective Courant number and a product of total rate constant and timestep Δt should be < 1 ; at the same time the product has to be < 1 . If not, the sum of the advective Courant number and a half of the product of a total rate constant and timestep should be < 1 and the product itself has to be lower than 2.

It was found that an open numeric scheme for the diffusion equation, at a rather low Courant diffusion number, may cause amplitude dumping of less intensity than in case of the define solution. In such case a ratio of dumping coefficients is > 1 . It may be concluded, that the mass transport model including absorption/adsorption rates may be used for analysis of pollutant wave propagation, if stagnation zones occur in the river. Such model application has to be yet confirmed with additional works.

It would be also interesting, from the pollutant propagation point of view, to further research the momentum balance and an impact on mass transport model coefficients of such factors as: uneven distribution of a longitudinal velocity in the river cross-section and turbulent stress.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОТЕКАХ

Резюме

В работе описано модель транспорта массы для неустановленных условий течения и концентраций. В модели учтено скорость химических, биохимических или физических процессов каким подвергается транспортированное вещество.

На общий вид модели сложились следующие уравнения: неразрывности течения, баланса движения, адвекционно-дисперсионного транспорта массы с учётом скорости процессов, влияющих на концентрацию транспортированного вещества, быстроту адсорбции или абсорбции, вспомогательные уравнения.

Целью этой работы было определение величины коэффициентов модели течения и транспорта массы на основе результатов измерений течения и концентраций в определенном разрезе реки в условиях неустановленных течений и неустановленных концентраций.

Была написана компьютерная программа, которая, минимализируя сумму квадратов уклонов между измеренными, во времени местными исследований, и сосчитанными, из соответствующих моделей, величиной течения или концентрацией определенного вещества, дала возможность определить величину коэффициентов частичных моделей: течения и транспорта массы. Констатируется, что назначение слишком большого количества коэффициентов частичных моделей, на основе волны течения или концентрации, может вести к сомнительным результатам. В таких случаях является необходимой дополнительная информация, которая даст возможность отбросить ложные решения.

Транспортированное водой вещество может диффундировать через поверхность контакта до твердой фазы материала дна водотока. Там она может подвергаться дальнейшим химическим, биохимическим преобразованиям или поддаться адсорбции.

Определение коэффициента продольной дисперсии на основе перехода волны маркера через определенный контрольно-измерительный разрез может требовать применения модели транспорта массы с одновременной химической реакцией, учитывающей скорость адсорбции или абсорбции.

Подробно проанализировано вопросы транспорта массы через границу фаз для установленных и неустановленных состояний. Выведено ряд уравнений, определяющих общую скорость процесса в отношении к твердой фазе. Уравнения такого типа можно использовать при стройке общих моделей транспорта массы в поверхностных водотоках, водоемах, подземных водах.

Сформулировано новую модель проникновения массы, через границу фаз, в случае необходимости вычислений в неустановленных состояниях.

Для равнения транспорта массы, учитывающего процессы адсорбционно-абсорбционные, введено поправку (так называемую поправку в модель Whitmana), которая увеличивает точность модели проникновения массы через границу фаз в случае периодических изменений концентраций.

Определено опережение во времени экстремума градиенту концентрации в условно постоянной адсорбционной или абсорбционной фазе по отношению к экстремуму концентрации в жидкой фазе. Сформулировано условие происхождения процесса адсорбции или абсорбции в случае одновременно происходящей химической реакции без возможности десорбции.

Проанализировано существующее и дано новые методы отбора величины параметров для вычислительной схемы, гарантирующих возможно низкую вычислительную диффузию.

Изучено влияние адвекционного числа Courant на величину валового частного коэффициентов гашения колебаний волны концентраций в случае равнения адвекции и влияния диффузионного числа Courant на величину валового частного коэффициентов гашения колебаний волны концентраций в случае равнения диффузии.

Констатировано, что в случае транспорта адвекционного с одновременной химической реакцией, происходящей по мономолекулярному механизму первого ряда, вызывающей исчезновение транспортированного вещества, тип условия устойчивости явной вычислительной схемы зависит от знака разницы между числом «один», а суммой адвекционного числа Courant и произведения постоянной скорости процесса и шага времени Δt . Если разница положительная, тогда сумма адвекционного числа Courant и произведения постоянной скорости процесса и шага времени должна быть меньше чем один, произведение одновременно должно быть меньше чем один; в противоположном случае сумма адвекционного числа Courant и половины произведения постоянной скорости процесса и шага времени должна быть меньше чем одна, а произведение одновременно должно быть меньше чем два.

Замечено, что явная вычислительная схема для равнения диффузии может, при достаточно низком диффузионном числе Courant, провоцировать гашение колебаний волны более слабое, чем это вытекало бы из точного решения. В таком случае частное коэффициентов гашения волнений является числом большее чем один.

Можно предполагать, что модель транспорта массы учитывающая скорость абсорбционно-адсорбционных процессов также можно использовать в анализе распространения волны концентрации в случае нахождения зон застоя в реке. Такое применение модели должно быть однако подтверждено соответствующими исследованиями.

С точки зрения проблематики распространения загрязнений интересным было бы также проведение исследований с целью описания влияния обхождения или учёта, в равнении баланса движения, результатов, связанных с неравномерным расположением продольной скорости в разрезе водотока и турбулентных натяжений на величины коэффициентов модели транспорта массы.