

Zastosowanie modelu numerycznego do wyznaczania stałych równania Langmuira na podstawie doświadczenia dynamicznego

Tomasz Gruszczyński*, Jerzy J. Małecki*

An application of numerical model for determining constants of Langmuir's equation based on column experiments. Prz. Geol., 50: 999–1003.

S u m m a r y. This article discusses interpretation of results derived from column experiments. The study was performed on a column sorptiometer SK–2000. To assess the equivalent concentrations of ions adsorbed on the surface of solid phase, the authors suggest using a one-dimensional model of mass transport in advection-dispersion flux with regard to processes of sorption and ion exchange. The empirical data derived from the experiments performed and the results of model calculation were used for determining constant values of Langmuir's isotherm. These are preliminary results and this study is ongoing.

Key words: sorption, column experiment, transition curve, Langmuir's isotherm

Procesy sorpcji i wymiany jonowej mają ogromne znaczenie przy analizie migracji substancji zanieczyszczających w środowisku wód podziemnych. Efektem oddziaływań sorpcyjnych jest zatrzymywanie zanieczyszczeń na powierzchni ziarn skalnych, co powoduje spowol-

nienie ich rozprzestrzeniania w warstwie wodonośnej. Obecnie najczęściej parametry sorpcyjne skał określane są laboratoryjnie na podstawie metody statycznej. W metodzie tej poszukuje się zależności pomiędzy stężeniem zanieczyszczenia zatrzymanego na powierzchni fazy stałej a jego równowagowym stężeniem w roztworze. Tego typu badania dostarczają danych niezbędnych do wykonania prognozy procesu przemieszczania zanieczyszczenia w wodzie podziemnej. Uzyskane wyniki są obciążone błędem, wynikającym z nieuwzględnienia procesu

*Katedra Ochrony Środowiska i Zasobów Naturalnych, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

przepływu w warstwie wodonośnej. Lepszą precyzję oznaczeń gwarantują badania kolumnowe (doświadczenie dynamiczne). W badaniach tego typu próbkę skały umieszcza się w cylindrze, a następnie przeprowadza się przez nią roztwór o znanych parametrach w sposób zbliżony do naturalnego przepływu w warstwie wodonośnej. Na tej podstawie uzyskuje się tzw. krzywe przejścia, czyli zmiany stężeń analizowanych jonów w roztworze w funkcji czasu. Podstawowym problemem związanym z analizą wyników badań kolumnowych jest prawidłowa ocena stężeń jonów zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej w odniesieniu do ich stężeń w roztworze. Rozwiązując ten problem zastosowano jednowymiarowy model transportu masy w strumieniu adwekcyjno-dyfuzyjnym, z uwzględnieniem procesów sorpcji i wymiany jonowej. Na podstawie obliczeń modelowych można określić zależność między równowagowym stężeniem sorbowanego składnika w roztworze (C) a jego stężeniem w fazie stałej (S). Do opisu tej zależności wykorzystuje się izotermy sorpcji, tj. równania opisujące związek C i S, przy założeniu stałej termiki procesu. Spośród wielu istniejących typów równań sorpcji, większość stanowi rozwinięcie trzech podstawowych izoterm: Henry'ego, Freundlicha oraz Langmuira. Równanie Langmuira charakteryzuje proces sorpcji nieliniowej oraz, w odróżnieniu od pozostałych izoterm, pozwala na określenie maksimum sorpcji. Poniżej zaprezentowano teoretyczne podstawy metody wyznaczania stałych równania Langmuira, przy zastosowaniu modelu numerycznego do interpretacji wyników doświadczenia dynamicznego.

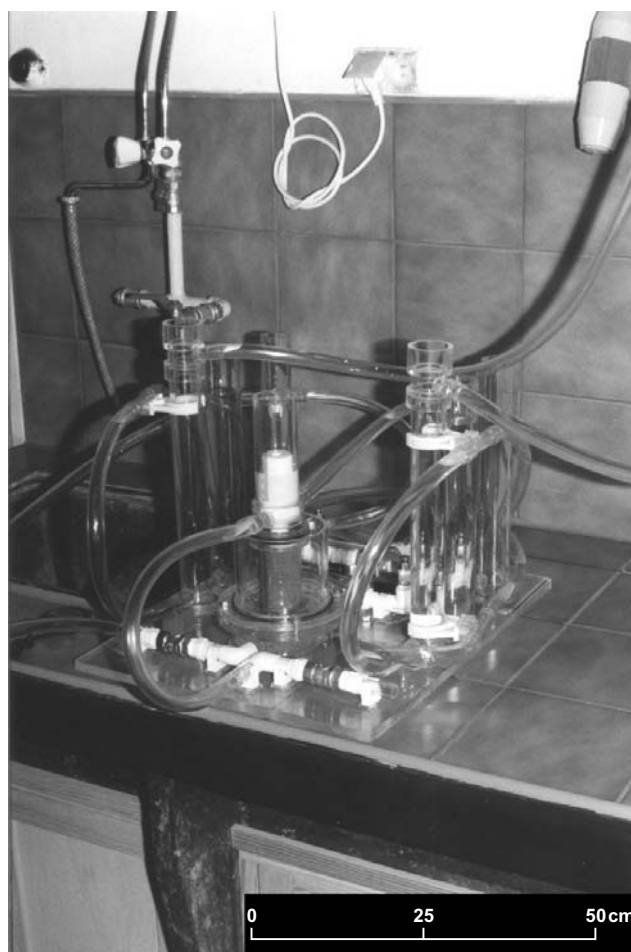
Doświadczenie dynamiczne w sorpcjometrze kolumnowym

Podjęte przez autorów prace nad udoskonaleniem metodyki wyznaczania stałych równania adsorpcji wiążą się z badaniami prowadzonymi w strefie oddziaływania na środowisko wód podziemnych składowiska odpadów komunalnych Otwock. Do analizy procesu migracji zanieczyszczeń w strumieniu wody podziemnej poniżej składowiska zastosowano numeryczny model transportu masy w przestrzeni trójwymiarowej. Tego typu model wymaga wysokiej precyzji danych wejściowych, charakteryzujących oddziaływanie sorpcyjne. Uzyskanie wymaganej precyzji stwarzało konieczność podjęcia prac nad udoskonaleniem stosowanych metod laboratoryjnych.

Do przeprowadzenia doświadczenia dynamicznego zastosowano sorpcjometr kolumnowy SK-2000 (ryc. 1). Aparat ten jest rozbudowaną wersją uniwersalnego permeamtru kolumnowego UPK 99 (Marciniak i in., 1999). W stosunku do UPK 99, w sorpcjometrze wprowadzono usprawnienia polegające na zastosowaniu dodatkowego zespołu kolumn zasilających oraz zestawu zaworów sterujących przepływem. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwa jest analiza interakcji z próbką skalną dwóch roztworów, różniących się parametrami fizykochemicznymi, w doświadczeniu realizującym założenia modelu tłokowego. Dodatkowo istnieje możliwość dokonania skokowej zmiany parametrów filtrującego roztworu. Warunki przepływu roztworu przez próbkę skalną ustala się poprzez zadanie spadku hydraulicznego w zakresie 0,01–1,00. Do budowy urządzenia zastosowano materiały zapewniające neutralność chemiczną aparatu w stosunku do cieczy biorących udział w filtracji. Kolumny wykonano ze szkła organicznego, a przewody zasilające z polietylenu wysokiej gęstości (HDPA — *high density polyethylene*; Marciniak i in., 2001).

Schemat wykonania doświadczenia kolumnowego w pierwszym etapie obejmował nasywanie próbki skały roztworem „A”, przy wykorzystaniu zjawiska wzniosu kapilarnego. Po nasyczeniu próbki ten sam roztwór filtrowano przez nią do momentu ustalenia quasi-równowagi między roztworem a powierzchnią sorpcyjną skały. Następnie ustalano warunki przepływu poprzez zadanie stałej wartości spadku hydraulicznego. W momencie ustalenia filtracji możliwe było wprowadzenie do układu roztworu „B”. Zmiany filtrujących roztworów dokonywano skokowo, bez zaburzenia warunków przepływu. Od chwili wprowadzenia roztworu „B” w ustalonych odstępach czasu pobierano próbki roztworu do chemicznych oznaczeń laboratoryjnych. Wyniki tych oznaczeń stanowiły materiał wyjściowy do dalszych analiz.

Roztwory użyte do doświadczenia przygotowywano na bazie wody redestylowanej oraz odczynników chemicznych cz.d.a. Jako wskaźnika idealnego użyto jonów chlorowych (Szeszakow & Witczak, 1984), których stężenia określano na podstawie metody miareczkowania argentometrycznego. Stężenia kationów oznaczano metodą spektrometrii adsorpcji atomowej (AAS). Materiał skalny stanowiły próbki pobrane z warstwy wodonośnej w strefie oddziaływania składowiska odpadów komunalnych Otwock. Pobrane próbki reprezentują głównie piaski drobno- i średnioziarniste o genezie aluwialnej.



Ryc. 1. Sorpcjometr kolumnowy SK-2000
Ryc. 1. The SK-2000 Column Sorptiometer

Model numeryczny doświadczenia dynamicznego

Analizy wyników doświadczenia dynamicznego dokonano na podstawie modelu transportu masy w jednowymiarowym strumieniu adwekcyjno-dyfuzyjnym. Do jego budowy wykorzystano program komputerowy Phreeqc-2 v.2.0.53. Zastosowany model oparty jest na numerycznej reprezentacji równania adwekcyjno-dyfuzyjnego z uwzględnieniem interakcji roztworu z fazą stałą:

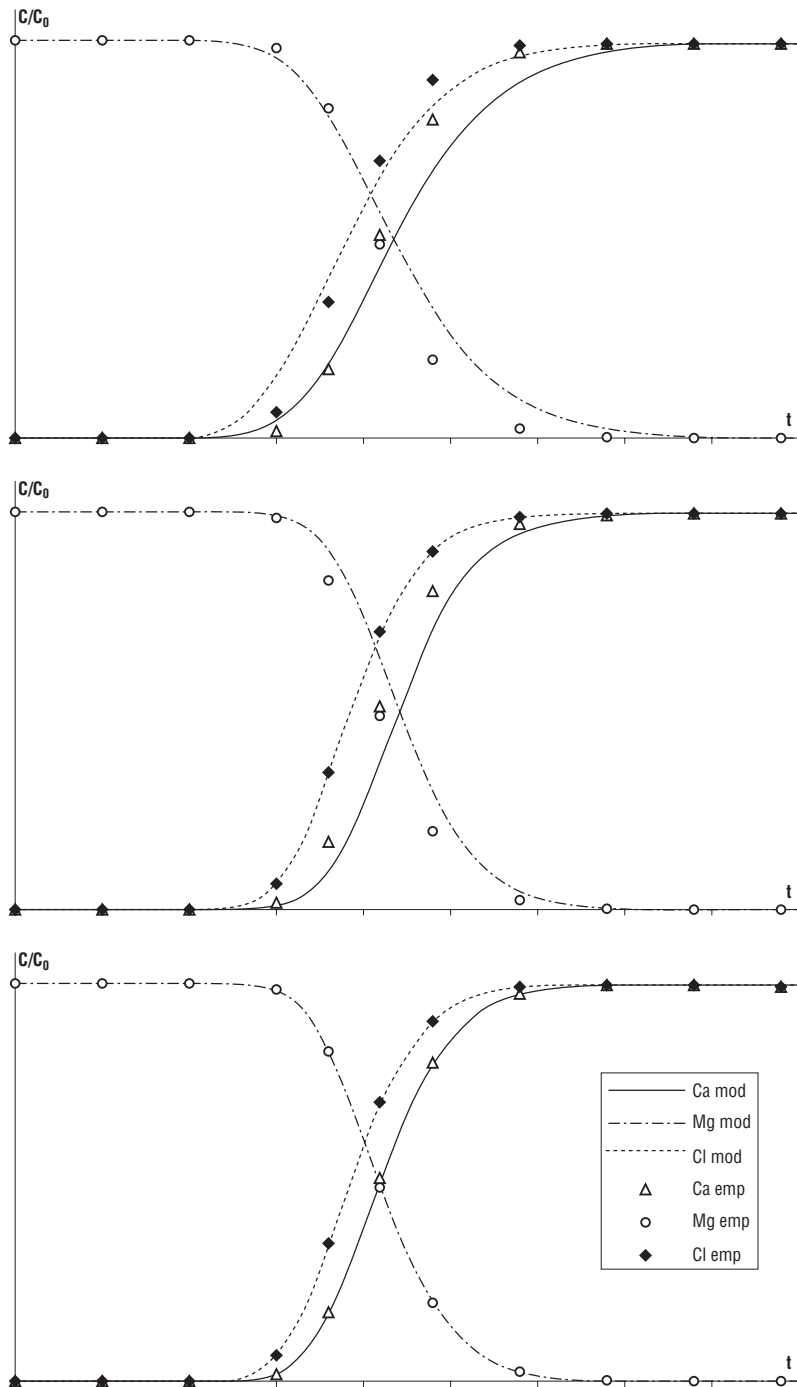
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad [1]$$

gdzie: C — stężenie w wodzie (mol/dm^3), t — czas (s), v — prędkość wody porowej (m/s), a D_L współczynnik dyfuzyjności hydrodynamicznej (m^2/s), x — odległość (m); q — stężenie w fazie stałej (mol/dm^3). W równaniu tym wyrażenie $-v \frac{\partial C}{\partial x}$ reprezentuje transport adwekcyjny, $D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

transport dyfuzyjny, zaś $\frac{\partial q}{\partial t}$ jest zmianą stężenia w efekcie oddziaływań sorpcyjnych.

Do rozwiązania części równania reprezentującej transport wykorzystano schemat jawny metody różnic skończonych. Chemiczna interakcja roztworu z fazą stałą liczona jest osobno dla każdego kroku czasowego jako suma oddziaływań reakcji w ujęciu równowagowym. Numeryczne przybliżenie podstawowych komponentów równania [1] oparte jest na schemacie operatora podziału. W schemacie tym dla każdego kroku czasowego najpierw liczony jest transport adwekcyjny, następnie wszystkie reakcje chemiczne sterowane równowagowo, po czym są przeprowadzane obliczenia transportu dyfuzyjnego i ponownie obliczenia reakcji sterowanych równowagowo. Takie ujęcie pozwala zminimalizować dyfuzję numeryczną oraz konieczność iteracji między transportem i reakcjami chemicznymi (Parkhurst & Appelo, 1999).

Przykład pliku *input* modelu zbudowanego dla jednego z doświadczeń przeprowadzonych na sorpcjometrze przedstawia tab. 1. Do pliku wprowadzone zostały parametry roztworów wykorzystanych w doświadczeniu z uwzględnieniem termiki, odczynu oraz warunków redox. Roztwór badawczy (B) został oznaczony jako SOLUTION 0, natomiast roztwór roboczy (A) jako SOLUTION 1–20 (zapis ten pozwala na równowagowe przyporządkowanie roztworu A do każdego bloku obliczeniowego w chwili $t = 0$). Parametry niezbędne do obliczeń transportu masy w jednowymiarowym strumieniu adwekcyjno-dyfuzyjnym wprowadzono w bloku oznaczonym słowem kluczowym TRANSPORT. Dokonano tu dyskretyzacji przestrzeni na dwadzieścia bloków obliczeniowych o wymiarze 0,005 m. Wielkość kroku czasowego ustalono na 60 s, zaś czas trwania doświadczenia określono dla trzykrotnej wymiany wody filtrującej przez próbkę. Współczynnik dyfuzyjności podłużnej określono w skali doświadczenia na $0,00008 \text{ m}^2/\text{s}$. Dla zapewnienia numerycznej stabilności modelu oraz



Ryc. 2. Schemat kalibracji numerycznego modelu doświadczenia dynamicznego. Objasnienia: C — stężenie; C_0 — stężenie początkowe; t — czas; Ca, Mg, Cl — stężenia jonów wapnia, magnezu i chlorków; obs — wartości określone empirycznie; calc — wartości obliczone modelem

Fig. 2. Calibration diagram of dynamic experiment numerical model. Explanations: C — concentration, C_0 — initial concentration; t — time; Ca, Mg, Cl — concentration of calcium, magnesium and chloride ions; obs — empirically determined values; calc — model-determined values

ograniczenia dyspersji numerycznej konieczne było spełnienie warunku:

$$(\Delta t)_D \square \frac{(\Delta x)^2}{3D_L} \quad [2]$$

gdzie: $(\Delta t)_D$ — wielkość kroku czasowego dla obliczeń transportu dyspersyjnego, (Δx) — wymiar bloku obliczeniowego, D_L — dyspersja podłużna.

Do rozwiązania zadania wykorzystano warunki brzegowe trzeciego rodzaju. Interakcję roztworu z fazą stałą ograniczono w omawianym modelu do procesów wymiany jonowej. Ze względu na stosunkowo krótki czas kontaktu roztworu z fazą stałą w obliczeniach pominięto wpływ rozpuszczania i wytracania faz mineralnych na chemizm roztworu. Procesy wymiany jonowej (EXCHANGE 1–20) są kontrolowane równowagowo, poprzez określenie liczby moli jednowymennych miejsc adsorpcji X^- na powierzchni fazy stałej. Wartość ta reprezentuje pojemność kationów wymiennych (CEC).

Konstrukcja modelu odwzorowuje sytuację, w której próbka skały w chwili $t = 0$ znajduje się w stanie równowagi z 0,5 M roztworem siarczanu magnezu. Zatem w chwili początkowej powierzchnia sorpcyjna próbki jest obsadzona wyłącznie jonami magnezu. Po czasie $t = 0$ do próbki jest wprowadzany strumieniem adwekcyjno-dyspersyjnym 0,5 M roztwór chlorku wapnia. Następuje wypieranie roztworu siarczanu magnezu z przestrzeni porowej próbki, a efektem wzrostu stężenia jonów wapnia w roztworze jest ich stopniowe podstawianie na powierzchni sorpcyjnej w miejsce jonów magnezu. Proces ten sterowany jest równowagowo, tzn. że przy zastosowanej dyskretyzacji czasu realizowane jest założenie istnienia chwilowych równowag chemicznych między roztworem a fazą stałą. Założenie to znajduje swoje uzasadnienie w wysokiej kinetyce procesu wymiany jonowej, a istnienie stanów quasi-równowagowych wydaje się być dobrym przybliżeniem stanu rzeczywistego. Opis podobnych modeli doświadczeń kolumnowych prezentują Appelo i Postma (1993) oraz Purkhurst i Appelo (1999).

Materiałem wyników obliczeń modelowych są wartości stężeń poszczególnych jonów w roztworze oraz liczba moli jonów zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej. Wartości te są przyporządkowane każdemu punktowi przestrzeni dyskretnej, dla każdego kroku czasowego. Do kalibracji modelu wykorzystywane są dane ostatniego bloku obliczeniowego, ze względu na możliwość ich weryfikacji na podstawie danych empirycznych. W pierwszym etapie wyniki analitycznych oznaczeń stężeń poszczególnych jonów w roztworze zestawiane są w funkcji czasu z wartościami wynikającymi z obliczeń modelowych. Następnie dokonywana jest kalibracja właściwości dyspersyjnych próbki poprzez zmianę wartości współczynnika dyspersji podłużnej, aż do momentu dopasowania empirycznej i obliczeniowej krzywej przejścia jonów chlorkowych (ryc. 1). W końcowym etapie dopasowywana jest wartość CEC, reprezentująca liczbę moli jednowymennych miejsc adsorpcji, tworzących tu pojemność wymiany kationowej. Prawidłowe ustalenie CEC powodu-

je dopasowanie empirycznych i modelowych krzywych przejścia kationów. Na podstawie tak skalibrowanego modelu określono równowagowe stężenia sorbowanego składnika w kompleksie sorpcyjnym dla odpowiadających im stężeń w roztworze. W rezultacie otrzymano dane niezbędne do wyznaczenia stałych równania Langmuira.

Określenie stałych równania Langmuira

Izoterma Langmuira rozwinięta z kinetycznej teorii gazów dla opisanego adsorpcji gazów na ciałach stałych,

Tab. 1. Przykład pliku input do modelu doświadczenia dynamicznego
Table 1. An example of input file for dynamic experimental model

```
TITLE doświadczenie dynamiczne
SOLUTION 0 roztwór badawczy
units mol/L
temp. 20
pH 7.2
pe 2.0
Ca 0,5
Cl 1,0
SOLUTION 1–20 roztwór początkowy
units mol/L
temp. 20
pH 6,9
pe 2,0
Mg 0,5
S 0.5
SELECTED_OUTPUT
—file kolumna 01.set
—totals Cl Ca Mg S
—molalities CaX2 MgX2
EXCHANGE 1–20
—equilibrate 1
X 0.7
TRANSPORT #adwekcja+dyspersja
—cells 20
—shifts 60
—time_step 60
—flow_direction forward
—boundary_conditions flux flux
—lengths 0.005
—dispersivities 0.00008
—correct_disp true
—diffusion_coefficient 0.0
—print_cells 20
—print_frequency 1
—punch_cells 20 #wyniki zapisywane będą dla ostatniego bloku
—punch_frequency 1
USER_GRAPH
—headings PV Cl Ca Mg S
—chart_title „kolumna”
—axis_titles „PORE VOLUME” „MILLIMOLLES PER KILOGRAM WATER”
—axis_scale x_axis 0 3 1 0.1
—axis_scale y_axis 0 2 0.5 0.1
—initial_solutions false
—plot_concentration_vs time
—start
10 GRAPH_X (STEP_NO + 0.5) / 20
20 GRAPH_Y TOT(„Cl”)/0.8, TOT(„Ca”)/0.4, TOT(„Mg”)/0.4, TOT(„S”)/0.4
—end
END
```

znalazła również zastosowanie dla opisu adsorpcji jonów z roztworu. Równanie to oparte jest na założeniu, że każde miejsce adsorpcji posiada równe prawdopodobieństwo zaadsorbowania danego jonu, czyli wymaga stałej wolnej energii adsorpcyjnej. Dodatkowo zakładano brak interakcji między sorbowanymi składnikami. Za maksimum adsorpcji przyjęto utworzenie całkowitej monomolekularnej warstwy na wszystkich reaktywnych powierzchniach adsorpcji (Aiwa & Tabatabai, 1997). Natężenie adsorpcji A_a jest proporcjonalne do stężenia jonów w roztworze C oraz wolnych miejsc w adsorbencie:

$$A_a = k_1 C (a_{\max} - S) \quad [3]$$

gdzie: C — równowagowe stężenie jonów w roztworze (mg/dm^3), S — równowagowe stężenie sorbowanych jonów w gruncie (mg/kg), a_{\max} — maksymalna ilość jonów mogących ulec adsorpcji przez dany adsorbent (mg/kg), k_1 — współczynnik proporcjonalności.

Natężenie desorpcji A_d będzie proporcjonalne do obsadzonych miejsc na powierzchni adsorbenta:

$$A_d = k_2 S \quad [4]$$

gdzie: k_2 — współczynnik proporcjonalności.

W stanie równowagi natężenie adsorpcji jest równe natężeniu desorpcji, zatem:

$$k_2 S = k_1 C (a_{\max} - C) \quad [5]$$

Podzielenie obu stron równania przez k_2 , zastąpienie stosunku k_1/k_2 współczynnikiem b oraz przekształcenia prowadzą do ogólnej postaci równania Langmuira:

$$S = \frac{a_{\max} b C}{1 + b C} \quad [6]$$

Granice S przy C dążącym do nieskończoności stanowi a_{\max} , czyli maksimum adsorpcji (Paderewski, 1999).

Prace laboratoryjne prowadziły do wyznaczenia stałych równania na podstawie określonych empirycznie stężeń sorbowanych jonów w roztworze oraz odpowiadających im stężeń w kompleksie sorpcyjnym obliczonych modelem. Do wyznaczenia stałych zastosowano analizę regresji liniowej, co wymagało wykorzystania liniowej postaci równania Langmuira:

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{a_{\max}} C + \frac{1}{a_{\max} b} \quad [7]$$

W przypadku, gdy proces sorpcji przebiega zgodnie z równaniem, wykres C/S od C jest prostoliniowy. Wówczas:

$$a_{\max} = \frac{1}{\text{tg}\alpha} \quad [8]$$

$$b = \frac{\text{tg}\alpha}{d} \quad [9]$$

gdzie: $\text{tg}\alpha$ i d współczynniki prostej określone na podstawie analizy regresji liniowej.

Podsumowanie

Badania nad możliwością zastosowania przedstawionej metody są w trakcie realizacji. Rezultaty przeprowadzonych

dotychczas doświadczeń dostarczyły danych niezbędnych do określenia stężenia jonów zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej jako $f(C)$, przy czym we wszystkich analizowanych przypadkach była to funkcja nieliniowa, której najlepszym przybliżeniem było równanie Langmuira. W doświadczeniach polegających na analizie procesu prostej wymiany kation–kation (przykład w artykule) uzyskane wartości a_{\max} były zbliżone do wartości CEC zadanej w modelu. Otrzymane wartości współczynnika b charakteryzującego energię wiązania były zróżnicowane oraz wykazywały wyraźną zależność od wartościowości badanych jonów i ich promieni jonowych. Oprócz prostych modeli wymiany jonowej w doświadczeniach zastosowano również roztwory złożone (więcej niż jeden kation). Otrzymane wstępne rezultaty tego typu doświadczeń były uzależnione od prawdopodobieństwa zaadsorbowania danego jonu charakteryzowanego stałymi równowagi reakcji wymiany.

Obecnie są prowadzone dalsze prace nad weryfikacją poprawności otrzymanych wyników. Obejmują one badania metodą statyczną, wykonywane dla tych samych próbek skały co badania kolumnowe, celem uzyskania materiału porównawczego. Dodatkowo realizowane są oznaczenia pojemności kationów wymiennych (CEC) oraz badania zawartości minerałów ilastych i substancji organicznej w badanych skałach. Głównym wyznacznikiem poprawności proponowanej metody są prace modelowe prowadzone dla strefy oddziaływania na wody podziemne składowiska odpadów komunalnych Otwock. W strefie monitorowany jest proces migracji zanieczyszczeń pochodzących z odcieków wysypiskowych. Wykonane do chwili obecnej prace modelowe oparte były na migracji jonów chlorkowych. Reprezentowały one transport masy w trójwymiarowym strumieniu adwekcyjno-dyfuzyjnym bez uwzględnienia procesów sorpcyjnych. Obecnie planowana jest rozbudowa modelu o transport metali migrujących ze składowiska, co wymagać będzie uwzględnienia wpływu oddziaływań sorpcyjnych. Za dane wejściowe charakteryzujące te oddziaływania posłużą już otrzymane wyniki doświadczeń kolumnowych.

Literatura

- AIWA H. A. & TABATABAI M. A. 1997 — Metal-induced sulfate adsorption by soils. Application of Langmuir equations. Soil Sci. 162, 3. Williams & Wilkins.
- APPELO C. A. J. & POSTMA D. 1993 — Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema. Rotterdam/Brookfield.
- MARCINIAK M., GÓRSKI J. & KANIECKI A. 1999 — Uniwersalny Permeometr Kolumnowy UPK-99. „Współczesne Problemy Hydrogeologii” Warszawa–Kielce, Wyd. Państw.Inst. Geol. Warszawa.
- MARCINIAK M., GÓRSKI J., KANIECKI A., GRUSZCZYŃSKI T. & MAŁECKI J. J. 2001 — Aparat do laboratoryjnego wyznaczenia wybranych parametrów sorpcji. „Współczesne Problemy Hydrogeologii” X, t. 2. XENA Wrocław.
- PADEREWSKI M. L. 1999 — Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa.
- PURKHURST D. L. & APPELO C. A. J. 1999 — User's guide to PHREEQC (version 2) — a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. Denver.
- SZESTAKOW W. M. & WITCZAK S. 1984 — Podstawy fizyczno-matematycznego opisu migracji substancji zanieczyszczających. [W:] A. S. Kleczkowski (red) — Ochrona wód podziemnych. Wyd. Geol.