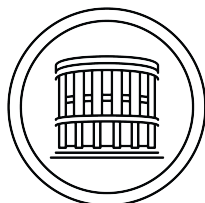


UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY



MODELOVANIE A ANALÝZA HUSTOTOU RIADENÉHO
PRÚDENIA V REAKTÍVNYCH PÓROVITÝCH
PROSTREDIACH

DIZERTAČNÁ PRÁCA

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY

**MODELOVANIE A ANALÝZA HUSTOTOU RIADENÉHO
PRÚDENIA V REAKTÍVNYCH PÓROVITÝCH
PROSTREDIACH**

DIZERTAČNÁ PRÁCA

Študijný program: aplikovaná matematika
Študijný odbor: matematika
Školiace pracovisko: Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky
Vedúci práce: doc. Mgr. Peter Guba, PhD.



Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

Meno a priezvisko študenta: Mgr. Radoslav Hurtiš
Študijný program: aplikovaná matematika (Jednoodborové štúdium, doktorandské III. st., denná forma)
Študijný odbor: matematika
Typ záverečnej práce: dizertačná
Jazyk záverečnej práce: slovenský
Sekundárny jazyk: anglický

Názov: Modelovanie a analýza hustotou riadeného prúdenia v reaktívnych pórovitých prostrediach
Modelling and analysis of density-driven flow in reactive porous media

Anotácia: Hustotou riadené prúdenie v saturovaných pórovitých prostrediach sa vyskytuje v mnohých oblastiach, vrátane prírodných a inžinierskych vied. Hustotou riadené prúdenie je fyzikálny jav, pri ktorom je pohyb kvapaliny riadený gravitačnými a vztlačovými silami v dôsledku hustotných zmien, ktoré sú vyvolané teplotnými alebo koncentračnými gradientmi. Ak sa v pórovitom médiu nachádza kvapalina obohatená o prímes s premenlivou koncentráciou, potom dochádza nielen k vzniku hustotou riadeného prúdenia, ale aj k chemickej reakcii medzi rozpustenou prímesou v kvapalnej fáze a pevnou minerálnou štruktúrou pórovitého média. To má za následok spotrebu prímеси a minerálov obsiahnutých v pórovitom médiu, a tvorbu produktov chemickej reakcie. Táto práca sa bude snažiť navrhnúť, asymptoticky redukovať a analyzovať matematický model pre hustotou riadené prúdenie v reaktívnych pórovitých prostrediach. Zameria sa na porozumenie vplyvu reaktívnej infiltrácie na prúdenie a transport hmoty v saturovanom pórovitom médiu. Predpokladá sa dobrá znalosť diferenciálneho počtu a techník aplikovanej matematiky pri popise procesov v kontinuách.

Školiteľ: doc. RNDr. Peter Guba, PhD.
Katedra: FMFI.KAMŠ - Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky
Vedúci katedry: prof. RNDr. Marek Fila, DrSc.
Dátum zadania: 25.01.2019

Dátum schválenia: 25.01.2019

prof. RNDr. Daniel Ševčovič, DrSc.
garant študijného programu

študent

školiteľ

Podakovanie Chcel by som sa poďakovať vedúcemu dizertačnej práce doc. Mgr. Petrovi Gubovi, PhD. za odborné rady, podnetné pripomienky a všetky konzultácie, ktoré mi pomohli pri písaní tejto práce.

Abstrakt

HURTIŠ, Radoslav: Modelovanie a analýza hustotou riadeného prúdenia v reaktívnych pórovitých prostrediach [Dizertačná práca], Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky; vedúci práce: doc. Mgr. Peter Guba, PhD., Bratislava, 2023, 76 s.

Hustotou riadené prúdenie a prenos reaktívnej rozpustnej látky v saturovaných pórovitých prostrediach sú prítomné v mnohých hydrogeologických procesoch. Typické príklady zahŕňajú salinizáciu podzemnej vody vo vodonosných vrstvách uhličitanových hornín a úpravu ropných vrtov pomocou kyseliny v ťažobnom priemysle. V tejto práci je klasický Elderov problém hustotou riadeného prúdenia v dvojrozmernom pórovitom médiu rozšírený tak, aby zahŕňal lokálne chemické interakcie medzi rozpustnou látkou v kvapalnej fáze a pevnou minerálnou štruktúrou pórovitého prostredia. Predmetom výskumu je vplyv geochemických procesov na prúdenie a prenos hmoty. V slabo reaktívnom a konvektívnom prípade sú pomocou Fourierových a Laplaceových transformácií odvodené analytické riešenia pre prúdovú funkciu a koncentrácie rozpustnej látky, minerálov a produktov. Pre prípad reaktívneho a silno hustotou riadeného prúdenia v režime, v ktorom dominuje difúzny prenos hmoty, je zistený pokles čistej koncentrácie rozpustnej látky v porovnaní s nereaktívnym prípadom. Tento pokles je výrazný pri vyšších hodnotách Damköhlerovho čísla, keď je rýchlosť reakcie rozpustnej látky väčšia ako rýchlosť difúzie rozpustnej látky. Navyše, štruktúra prúdenia je ovplyvnená produktmi generovanými pri chemickej reakcii, keď je Rayleighovo číslo pre produkty dostatočne veľké. V tomto prípade numerické simulácie ukazujú formovanie zriedených kvapalných jazykov vykazujúcich tlmené periodické oscilácie. Numerické výsledky sú získané využitím pseudospektrálnej metódy overenej na analytickom riešení pre nereaktívny a čisto difúzny prípad.

Kľúčové slová: Elderov problém, hustotou riadené prúdenie, pórovité prostredie, reaktívna infiltrácia, oscilačné prúdenie

Abstract

HURTIŠ, Radoslav: Modelling and analysis of density-driven flow in reactive porous media [Dissertation Thesis], Comenius University in Bratislava, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Department of Applied Mathematics and Statistics; Supervisor: doc. Mgr. Peter Guba, PhD., Bratislava, 2023, 76p.

Density-driven convection and reactive solute transport in saturated porous media are present in many hydrogeological processes. Typical examples include the groundwater salinization in carbonate-rock aquifers and the acid treatment of oil wells in petroleum drilling industry. In this thesis, the classical Elder problem of density-driven flow in a two-dimensional porous medium is extended to include the local chemical interactions between the solute in the liquid phase and the solid mineral structure of the porous medium. Effects of the geochemical processes on the flow and mass transport are investigated. In the weakly reactive and convective case, analytical solutions for the streamfunction and concentrations of the solute, minerals and products are derived using Fourier and Laplace transforms. For the reactive and strongly density-driven case in the regime dominated by the diffusive mass transport, a decrease in the net solute concentration is found as compared to the non-reactive case. This decrease is pronounced at higher values of the Damköhler number when the solute reaction rate becomes larger than the solute diffusion rate. Furthermore, the flow structure is affected by products generated by the chemical reaction when the Rayleigh number for the products is sufficiently high. In this case, numerical simulations show the formation of diluted fluid tongues exhibiting damped periodic oscillations. The numerical results are obtained using the pseudospectral method, verified against the analytical solution for the non-reactive and purely diffusive case.

Keywords: Elder problem, density-driven convection, porous medium, reactive infiltration, oscillatory convection

Obsah

Úvod	9
1 Základné princípy reakčnej kinetiky	13
1.1 Základné pojmy	13
1.2 Rozsah reakcie	14
1.3 Reakčná miera	15
1.4 Vlastnosti funkcie reakčnej miery	16
1.5 Príklady reakčných mier	17
1.5.1 Systém prvého rádu	17
1.5.2 Systém druhého rádu	18
2 Matematický model	19
2.1 Formulácia	19
2.2 Zbezrozmernenie	22
2.3 Prúdová funkcia	24
3 Pseudospektrálna diskretizácia	26
3.1 Priestorová diskretizácia	26
3.2 Časová diskretizácia	32
3.3 Overenie presnosti pseudospektrálnej metódy	33
4 Asymptotické výsledky	36
4.1 Slabo reaktívny a konvektívny prípad ($Da \ll 1$, $Ra_c \ll 1$ a $Ra_n = 0$) . . .	36
4.1.1 Nereaktívny a nekonvektívny prípad	39
4.1.2 Slabo reaktívny prípad v ráde $O(Da)$	42
4.1.3 Slabo konvektívny prípad v ráde $O(Ra_c)$	46
5 Numerické výsledky	50
5.1 Reaktívny a konvektívny prípad ($Da = 1$, $Ra_c = 400$ a $Ra_n = 0$)	50
5.1.1 Vývoj koncentračného poľa rozpustnej látky	50
5.1.2 Redistribúcia reakčných produktov v kvapalnej fáze	53
5.2 Vplyv reakčných produktov na prúdenie ($Da = 1$, $Ra_c = 400$ a $Ra_n = 4000$)	58

Záver	61
Zoznam použitej literatúry	63
Príloha A	67
A.1 Ortogonalita sínusovej a kosínusovej bázy	67
A.2 Ortogonalita Čebyševových polynómov	67
Príloha B	68
B.1 Numerický kód v Pythone	68
Príloha C	73
C.1 Simulation of reactive groundwater flow and salinization in carbonate-rock aquifers	73

Úvod

Hustotou riadené prúdenie v saturovaných pórovitých prostrediach možno pozorovať v prírodných alebo laboratórnych podmienkach. Ide o fyzikálny jav, pri ktorom je pohyb kvapaliny primárne riadený gravitačnými a vztlakovými silami v dôsledku značných hustotných zmien kvapaliny. Tieto zmeny sú často vyvolané koncentračnými alebo teplotnými gradientmi, ktoré sú typicky prítomné v takýchto systémoch. Ak hustejšia vrstva kvapaliny leží na menej hustej vrstve kvapaliny v pórovitom prostredí s dostatočnou permeabilitou, tak hustejšia kvapalina má tendenciu klesať nadol a vytláčať tú menej hustú, ktorá následne stúpa nahor a nahrádza hustejšiu kvapalinu. Výsledkom je vznik charakteristického cirkulačného profilu prúdenia.

Dodnes bolo hustotou riadené prúdenie v pórovitých prostrediach rigorózne študované využitím matematických modelovacích techník v mnohých odborných publikáciách (pozri napr. [19] a [35]) a stále je predmetom ďalších vedeckých výskumov. Jeden z prvých laboratórnych a numerických experimentov charakterizujúci tento typ prúdenia bol realizovaný J. W. Elderom v roku 1967. Elder vo svojej práci [13] skúmal časovo ustálené prúdenie v pozdĺžnom tuneli s homogénnym pórovitým materiálom saturovaným viskóznou kvapalinou, kde náhle ohrievanie určitej časti dolného okraja tunela viedlo k vzniku vztlakovej nestability. Dôvodom vzniku tejto nestability je fakt, že vrstva kvapaliny s vyššou teplotou má tendenciu stúpať nahor v porovnaní s kvapalinou s nižšou teplotou. Elder následne v [14] numericky vypočítal časovo závislé riešenie pre teplotné pole kvapaliny, ktoré bolo charakteristické jedným symetrickým vertikálnym prúdom. Ďalšie riešenia tohto problému boli neskôr nájdené využitím pokročilých numerických metód ([15], [28], [41], [3]).

Za účelom eliminovania numerických chýb súvisiacich s priestorovou diskretizáciou [1], bola v [41] implementovaná pseudospektrálna metóda na riešenie koncentračnej verzie Elderovho problému. Na rozdiel od pôvodného teplotného problému je cirkulačný profil prúdenia v koncentračnom Elderovom probléme vyvolaný koncentračným gradientom rozpustnej látky. Vzhľadom na to, že sa zdroj s rozpustnou látkou nachádza na časti horného okraja systému, kvapalina zmiešaná s rozpustnou látkou, ktorá má vyššiu koncentráciu ako nenasýtená kvapalina, klesá nadol a vytláča nahor kvapalinu s nižšou koncentráciou. V [41] boli zreprodukované všetky viacnásobné ustálené riešenia Elderovho problému a

vypočítaný bifurkačný diagram pre ustálené stavy až do hodnoty Rayleighovho čísla 400. Bifurkačný diagram potvrdil existenciu troch ustálených riešení, čo sa zhoduje s výsledkami bifurkačnej analýzy vykonanej pomocou numerickej kontinuačnej metódy [28]. Navyše, v [41] bol Elderov problém pre hodnotu Rayleighovho čísla 60 odporúčaný ako „benchmark“ na testovanie numerických modelov pre hustotou riadené prúdenie a prenos hmoty, pretože pre uvedenú hodnotu Rayleighovho čísla existuje len jediné ustálené riešenie. Pre čisto difúzny prípad, ktorý zodpovedá nulovému Rayleighovmu číslu, bolo odvodené analytické riešenie, ktoré bolo v dobrej zhode s numerickým pseudospektrálnym riešením.

Hustotou riadené prúdenie zohráva kľúčovú úlohu v rôznych hydrogeologických procesoch, ako je prenikanie soli vo vodonosných vrstvách ([16], [44], [32]), sekvestrácia oxidu uhličitého v solných vodonosných vrstvách ([38], [21], [8]) a prenos tepla v geotermálnych rezervoároch ([20], [11], [34]). Takéto prúdenie cez pórovité prostredie je často sprevádzané lokálnymi chemickými reakciami medzi kvapalnou fázou a pevnou štruktúrou pórovitej matrice. Spätná väzba medzi geochemickými reakciami a hustotou riadeným prúdením v pórovitom prostredí bola skúmaná v práci [36]. Pre konfiguráciu systému podobnú tej z koncentračného Elderovho problému bol uvažovaný reaktívny viaczožkový prenos s komplexnými chemickými reakciami, ktoré boli založené na iónovej výmene a rozpúšťaní a zrážaní vápenca. Hlavným výsledkom práce bolo, že profil prúdenia, ktorý sa vyvinul počas kontaminácie čistej vody so soľou, sa významne odlišoval v porovnaní s nereaktívnym Elderovým problémom pre pomerne malé hustotné kontrasty medzi kvapalnou fázou s vysokým obsahom reaktívnej rozpustnej látky a nenasýtenou kvapalinou. Avšak s rastúcim hustotným kontrastom sa ukázalo, že významnosť tohto vzťahu klesá.

Hoci model v [36] nebral do úvahy žiadne zmeny pórovitosti a permeability prostredia v dôsledku rozpúšťania a zrážania vápenca, tieto zmeny môžu mať podstatný vplyv na vývoj toku a prenos hmoty v pórovitom prostredí. To bolo ukázané v práci [31] pre rozpúšťanie vápenca počas prenikania morskej vody vo vodonosných vrstvách uhličitanových hornín. Špeciálne, reaktívna rozpustná látka prúdiaca cez pórovité prostredie má tendenciu sa koncentrovať do relatívne úzkych vysoko priepustných zón, ktoré ďalej rozpúšťa, čím ešte viac zvyšuje permeabilitu. Vznik tejto lokálnej reaktívno-infiltračnej nestability je vo všeobecnosti zapríčinený nestabilitou reakčného frontu. Lokálnou nestabilitou re-

akčných frontov pohybujúcich sa cez pórovité prostredie sa doteraz zaoberalo množstvo vedeckých štúdií (napr. [9], [10], [40], [18], [42]).

Teoretické štúdium geochemického prúdenia v pórovitom materiáli saturovanom viskóznou kvapalinou s premenlivou pórovitosťou a permeabilitou bolo realizované v [39]. Reakčná kinetika rozpúšťania bola podobná tej, ktorá bola predstavená v [9] a [10]. Cirkulačný profil prúdenia bol vyvolaný uvažovaním vertikálne sa meniacej rovnovážnej rozpustnosti. Lineárna stabilitná analýza plného problému bola vykonaná za účelom popísania začiatku prúdenia a numerické simulácie boli použité na preskúmanie dlhodobého správania systému. V silne vztlakovo nestabilnom režime pri vysokých Rayleighových číslach sa ukázalo, že spotrebovaním reaktívnej rozpustnej látky počas chemickej reakcie sa systém stabilizoval. V prípade veľmi dlhého časového obdobia sa vyvinuli horizontálne vrstvené štruktúry s rozdielnou pórovitosťou, cez ktoré viedli úzke vertikálne kanáliky so zvýšenou pórovitosťou.

V tejto práci sa venujeme modelovaniu a analýze hustotou riadeného prúdenia a prenosu reaktívnej rozpustnej látky v saturovanom pórovitom prostredí. Cieľom je navrhnúť matematický model popisujúci tento jav a skúmať vplyv reaktívnej infiltrácie na prúdenie a prenos hmoty. Uvažujeme rovnakú konfiguráciu systému ako v koncentračnom Elderovom probléme v [41]. Prítomnosť reaktívnej rozpustnej látky v pórovitom médiu vedie k vzniku chemickej reakcie medzi rozpustenou prímiesou v kvapalnej fáze a pevnou štruktúrou pórovitého média, ktorá je zložená z rozpustných minerálov. Počas chemickej reakcie dochádza k spotrebe rozpustnej látky a minerálov, čoho výsledkom je tvorba produktov chemickej reakcie. V modeli uvažujeme konštantnú pórovitosť a permeabilitu ako v [36]. Dôvodom je snaha o porozumenie efektov prebiehajúcich geochemických procesov v zjednodušenom systéme. Predpokladáme, že hustotou riadené prúdenie môže byť poháňané nielen koncentračným gradientom rozpustnej látky, ale aj koncentračným gradientom reakčných produktov obsiahnutých v kvapalnej fáze.

Táto práca je rozdelená na päť častí. V prvej kapitole predstavíme základné princípy reakčnej kinetiky chemických procesov. V druhej časti sformulujeme matematický model pre hustotou riadené prúdenie a reaktívnu infiltráciu v pórovitom prostredí. Tretia kapitola je venovaná pseudospektrálnej metóde použitej na získanie numerických simulácií. V štvrtej kapitole uvádzame asymptotické výsledky pre slabo reaktívny a konvektívny

prípád skúmaného javu. V piatej časti je pomocou numerických simulácií analyzované reaktívne a silno hustotou riadené prúdenie.

1 Základné princípy reakčnej kinetiky

V prvej časti predstavíme základné princípy kinetiky chemických reakčných procesov. Táto kapitola vychádza z teórie uvedenej v [4] a [12].

1.1 Základné pojmy

Pri modelovaní procesov v chemicky reaktívnych systémoch je dôležité sa zaoberať nasledujúcimi dvoma otázkami. Prvá otázka je, že aké zmeny sú očakávané, že nastanú, a druhá je, že ako rýchlo nastanú. Ďalšou úlohou pri popísaní chemicky reaktívnych systémov je identifikovanie reakcií a ich postavenia v tzv. *sieti* chemických reakcií. Kinetická analýza siete je potom potrebná na získanie informácií o mierach samostatných reakcií a zodpovedaní otázky, ako rýchlo sa udejú tieto chemické premeny.

Každá chemická reakcia určitej siete je stechiometricky jednoduchá v tom zmysle, že môže byť charakterizovaná pomocou samostatného parametra, ktorý sa nazýva *rozsah reakcie* (pozri sekciu 1.2). V tomto texte budeme stechiometricky jednoduchú reakciu nazývať skrátene len ako reakcia. Výrazu „jednoduchá reakcia“ by sa malo vyhýbať, pretože stechiometricky jednoduchá reakcia neprebíha vo všeobecnosti jednoduchým spôsobom. V skutočnosti väčšina reakcií prebieha prostredníctvom zložitého sledu *krokov* zahrňajúceho reaktívne medziprodukty, ktoré sa neobjavujú v stechiometrii reakcií. Identifikácia týchto medziproduktov a sledu krokov sú základnými problémami kinetickej analýzy. Ak nejaký krok takéhoto sledu je možné napísať tak, ako sa uskutočňuje na molekulárnej úrovni, označuje sa ako *elementárny krok* alebo *elementárna reakcia*, a predstavuje ireducibilnú molekulárnu udalosť. Elementárne kroky tu budeme skrátene nazývať len ako *kroky*. Stechiometrické reakcie a elementárne kroky sú odlíšené pomocou označenia uvedeného v tabuľke 1.1.

Pri premene reaktantov na produkty v chemicky reaktívnom systéme vzniká nejaké

Tabuľka 1.1: Označenie pre stechiometrické reakcie a elementárne kroky. Zdroj: [12].

	Stechiometrická reakcia	Elementárny krok
Ireverzibilná (priama)	$\Rightarrow$	$\longrightarrow$
Reverzibilná (vratná)	$\rightleftharpoons$	$\rightleftharpoons$

množstvo *medziproduktov*, ktoré dosahuje určitú úroveň koncentrácie a ktoré napokon zaniká. Vzhľadom na odlišnosti medzi sieťami, reakciami a krokmi možno identifikovať tri rôzne typy medziproduktov. Prvý typ medziproduktov má reaktivitu, koncentráciu a životnosť porovnateľnú so stabilnými reaktantmi a produktmi. Tieto medziprodukty patria medzi tie, ktoré sa objavujú v reakciách siete. Druhý typ medziproduktov sa objavuje v slede krokov pre nejakú samostatnú reakciu siete. Tieto medziprodukty (napr. voľné radikály v kvapalnej fáze) sú zvyčajne prítomné vo veľmi malých koncentráciách a majú pomerne malú životnosť v porovnaní s reaktantmi a produktmi. Na odlíšenie takýchto medziproduktov od prvého typu sa používa označenie *reaktívne medziprodukty*. Tretí typ medziproduktu, ktorý nemôže byť izolovaný, sa nazýva *prechodný stav*. Uvažuje sa, že tento medziprodukt je v prechodnej fáze, ktorá vedie k produktu, keďže každý elementárny krok prechádza z reaktantov na produkty cez nejaký prechodný stav.

1.2 Rozsah reakcie

Zmeny v chemicky reaktívnom systéme sú dajú často vyjadriť pomocou stechiometrickej rovnice. Stechiometrickú rovnicu pre reakciu možno zapísať v tvare

$$\sum_{i=1}^{N_C} \nu_i A_i = 0, \quad (1.1)$$

kde N_C je počet komponentov A_i v uvažovanom systéme. Stechiometrické koeficienty ν_i sú kladné pre produkty chemickej reakcie, záporné pre reaktanty a nulové pre inertné¹ komponenty, ktoré sa nepodieľajú na reakcii.

Uvažujme nejaký uzavretý systém, ktorý si nevymieňa žiadnu hmotu so svojím okolím. Nech $n_i^*(0)$ [mol]² je počiatočný počet mólov komponentu A_i prítomného v systéme. Ak prebieha nejaká samostatná reakcia, ktorú možno popísať vzťahom (1.1), potom počet mólov komponentu A_i v čase t^* [s] je daný vzťahom

$$n_i^*(t^*) = n_i^*(0) + \nu_i \Phi^*(t^*), \quad i = 1, \dots, N_C, \quad (1.2)$$

kde Φ^* [mol] sa nazýva *rozsah reakcie*. Rozsah reakcie je funkcia závislá od času t^* , ktorá môže byť pre všetky chemicky reaktívne komponenty vyjadrená z rovnice (1.2) ako

$$\Phi^*(t^*) = \frac{n_i^*(t^*) - n_i^*(0)}{\nu_i}. \quad (1.3)$$

¹chemicky neaktívne

²V tejto práci sú všetky rozmerné veličiny a operátory označené hviezdikou.

Kedže rozsah reakcie Φ^* v čase t^* je identický pre každý reaktívny komponent v systéme, zo vzťahu (1.3) vyplýva

$$n_j^*(t^*) = n_j^*(0) + \frac{\nu_j}{\nu_i} [n_i^*(t^*) - n_i^*(0)] \quad (1.4)$$

pre všetky chemicky reaktívne komponenty A_i a A_j . Teda, ak poznáme počet mólov komponentu A_i ako funkciu v čase t^* , potom počet mólov všetkých ostatných reaktívnych komponentov môžeme dopočítať využitím vzťahu (1.4).

Nevýhodou Φ^* je to, že ide o extenzívnu veličinu, ktorá je závislá na hmote systému.

1.3 Reakčná miera

Pre ľubovoľný homogénny a uzavretý systém s rovnomerným tlakom, teplotou a zložením, v ktorom dochádza k samostatnej reakcii reprezentovanej stechiometrickou rovnicou (1.1), rozsah reakcie daný rovnicou (1.2) rastie s časom t^* . Z toho dôvodu má zmysel definovať *reakčnú mieru* ako

$$\frac{d\Phi^*}{dt^*} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]. \quad (1.5)$$

Tento výraz môže byť kladný alebo nulový, ak systém dosiahol ekvilibrium. Reakčná miera podobne ako veličina Φ^* má extenzívny charakter. Inou špecifickou mierou charakterizujúcou reakciu je tzv. *objemová reakčná miera*, ktorú možno získať predelením reakčnej miery objemom systému V^* [m^3]:

$$r^* = \frac{1}{V^*} \frac{d\Phi^*}{dt^*} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]. \quad (1.6)$$

Využitím vzťahu (1.3) pre Φ^* možno vyjadriť zo vzťahu (1.6) objemovú reakčnú mieru v alternatívnom tvare

$$r^* = \frac{1}{\nu_i V^*} \frac{dn_i^*}{dt^*} \quad (1.7)$$

pre každý reaktívny komponent A_i v systéme. Z definičného vzťahu (1.6) si môžeme všimnúť, že objemová reakčná miera r^* je extenzívna veličina a že nie je závislá od konkrétneho reaktantu ani produktu v systéme. Niekedy je potrebné používať *molárnu koncentráciu*, ktorá je definovaná ako $c_i^* = n_i^*/V^*$ [mol m^{-3}] pre komponent A_i v systéme. Potom sa dá vzťah (1.7) vyjadriť ako

$$r^* = \frac{1}{\nu_i V^*} \frac{d}{dt^*} (c_i^* V^*) = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i^*}{dt^*} + \frac{c_i^*}{\nu_i V^*} \frac{dV^*}{dt^*}$$

pre každý reaktívny komponent. V prípade, ak je objem systému V^* konštantný, tak potom objemová reakčná miera má tvar

$$r^* = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i^*}{dt^*}. \quad (1.8)$$

Ďalej vychádzajúc z [12] poznamenávame, ako je to s reakčnými mierami pre heterogénne reakcie, ktoré prebiehajú na rozhraní medzi jednotlivými fázami (napr. na rozhraní medzi dvoma kvapalnými, kvapalnou a tuhou, alebo dvoma tuhými fázami). Na to, aby bolo možné dostať takúto špecifickú reakčnú mieru, je potrebné normalizovať reakčnú mieru danú vzťahom (1.5) pomocou medzifázovej plochy, na ktorej prebieha reakcia. V tom prípade medzifázová plocha musí mať rovnomerné zloženie, teplotu a tlak. Často sa však stáva, že medzifázová plocha nie je známa a treba použiť iné alternatívne definície tejto špecifickej reakčnej miery. Príkladom reakčnej miery pre heterogénnu reakciu je tzv. *plošná reakčná miera*

$$r^* = \frac{1}{SA^*} \frac{d\Phi^*}{dt^*} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right],$$

kde SA^* je plocha tuhej fázy (katalyzátora).

1.4 Vlastnosti funkcie reakčnej miery

Reakčná miera je vo všeobecnosti funkcia, ktorá je závislá od teploty a zloženia systému. Vývoj matematických modelov na popísanie tvaru reakčnej miery patrí medzi ústredné problémy aplikovanej chemickej kinetiky. V tejto sekcii uvedieme päť všeobecných pravidiel týkajúcich sa tvaru funkcie reakčnej miery podľa [4] a [12]. Treba poznamenať, že ide o pravidlá, ktoré majú aproximatívny charakter a ktoré sú aplikovateľné na mnohé samostatné reakcie.

Pravidlo 1. *Funkcia reakčnej miery r^* pri konštantnej teplote vo všeobecnosti monotónne klesá s rozsahom reakcie.*

Pravidlo 2. *Reakčná miera ireverzibilnej (priamej) reakcie môže byť vo všeobecnosti vyjadrená v tvare*

$$r^* = k^*(T^*) \bar{F}^*(c_i^*, T^*), \quad (1.9)$$

kde $k^*(T^*)$ je rýchlostná konštanta závislá od teploty T^* [K] a $\bar{F}^*(c_i^*, T^*)$ je funkcia, ktorá závisí od zloženia systému reprezentovaného koncentráciou c_i^* a od teploty T^* .

V prípade, ak $\bar{F}^*$ nie je funkciou teploty, t. j. $r^* = k^*(T^*)\bar{F}^*(c_i^*)$, potom sa reakčná miera nazýva *separovateľná*.

Pravidlo 3. *Rýchlostná konštanta vo všeobecnosti závisí od absolútnej teploty T^* podľa Arrheniovej rovnice*

$$k^* = \bar{A}^* e^{-\frac{E^*}{R_g^* T^*}}, \quad (1.10)$$

kde $\bar{A}^*$ je frekvenčný faktor, E^* [kg m² s⁻² mol⁻¹] je aktivačná energia a R_g^* [kg m² s⁻² K⁻¹ mol⁻¹] je plynová konštanta.

Pravidlo 4. *Funkciu $\bar{F}^*(c_i^*)$ vo vzťahu $r^* = k^*\bar{F}^*(c_i^*)$ možno približne vyjadriť v tvare*

$$\bar{F}^*(c_i^*) = \prod_{i=1}^{N_C} (c_i^*)^{\alpha_i}. \quad (1.11)$$

Exponent α_i sa nazýva *rád reakcie* vzhľadom na príslušný komponent systému. Súčet všetkých exponentov predstavuje celkový rád reakcie. Exponent α_i je z množiny celých alebo racionálnych čísel a je nezávislý od teploty aspoň na vymedzenom intervale. Vo všeobecnosti $\alpha_i \neq |\nu_i|$ a málokedy je v absolútnej hodnote väčší ako 2. Ak $\alpha_i = |\nu_i|$ pre reaktanty a nule pre všetky ostatné komponenty systému, tak funkcia reakčnej miery má tvar

$$r^* = k^* \prod_{i=1}^{N_C} (c_i^*)^{\alpha_i}. \quad (1.12)$$

Tento vzťah bol prvýkrát navrhnutý v zákone účinku hmotností od Guldberga a Waagea.

Pravidlo 5. *Pre reverzibilné reakcie (vratné) možno reakčnú mieru r^* vyjadriť ako rozdiel medzi reakčnou mierou pre priamu reakciu r_+^* a spätnú reakciu r_-^* :*

$$r^* = r_+^* - r_-^*. \quad (1.13)$$

1.5 Príklady reakčných mier

V tejto časti odvodíme funkciu reakčnej miery pre elementárne kroky s rôznou *molekularitou* vyjadrujúcou počet molekúl, ktoré sa zúčastňujú v tejto reakcii.

1.5.1 Systém prvého rádu

Uvažujme jednomolekulárnu reakciu



s rýchlostnou konštantou k^* [s^{-1}]. Z Guldbergovho–Waageovho zákona vyplýva, že reakčná miera pre reakciu (1.14) má tvar

$$r^* = k^* c_A^*, \quad (1.15)$$

kde c_A^* je molárna koncentrácia komponentu A v systéme. Teda reakčná miera r^* je priamoúmerná koncentrácii c_A^* v ľubovoľnom časovom okamihu. V prípade meniaceho sa objemu systému V^* možno vzťah (1.15) ekvivalentne prepísať podľa vzťahu (1.7) do tvaru

$$\frac{dn_A^*}{dt^*} = -k^* n_A^*, \quad (1.16)$$

pre konštantný objem V^* možno využitím vzťahu (1.8) dostať

$$\frac{dc_A^*}{dt^*} = -k^* c_A^*. \quad (1.17)$$

1.5.2 Systém druhého rádu

Uvažujme dvojmolekulárnu reakciu



s rýchlostnou konštantou k^* [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]. Využitím Guldbergovho–Waageovho zákona možno dostať reakčnú mieru pre reakciu (1.18) v tvare

$$r^* = k^* c_A^* c_B^*, \quad (1.19)$$

kde c_A^* a c_B^* sú molárne koncentrácie komponentu A , resp. B . V prípade meniaceho sa objemu systému V^* možno vzťah (1.19) ekvivalentne vyjadriť ako

$$V^* \frac{dn_A^*}{dt^*} = -k^* n_A^* n_B^* \quad (1.20)$$

a pre konštantný objem V^* ako

$$\frac{dc_A^*}{dt^*} = -k^* c_A^* c_B^*. \quad (1.21)$$

Analogicky sa dajú odvodiť jednotlivé diferenciálne rovnice aj pre komponent B .

Poznamenávame, že reaktívnu infiltráciu v pórovitých prostrediach možno modelovať pomocou reakčnej kinetiky prvého alebo druhého rádu ([40], [33], [18]). V našej práci budeme uvažovať reakčnú mieru druhého rádu (1.19), ktorá závisí od koncentrácií dvoch reaktantov.

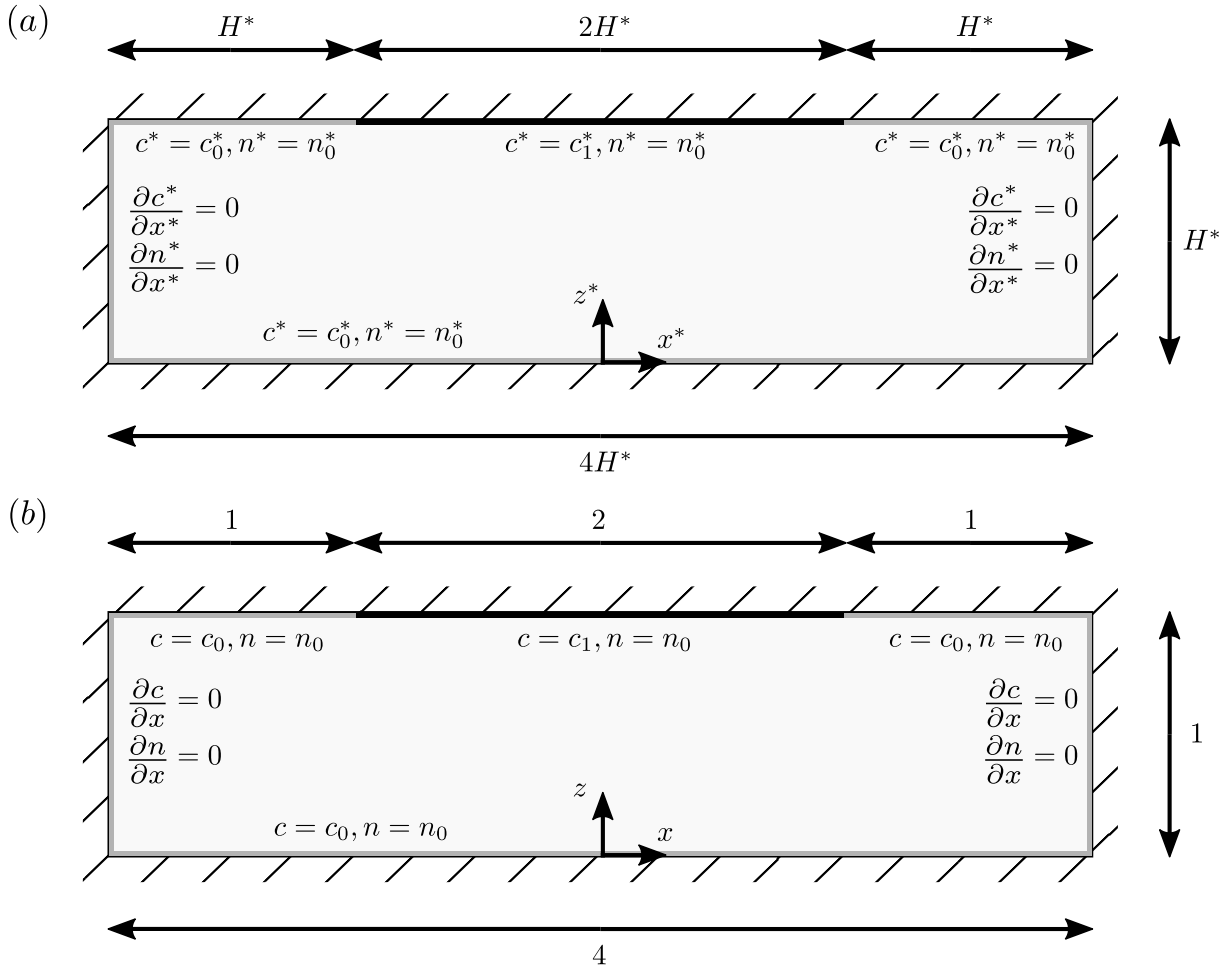
2 Matematický model

V tejto kapitole sformulujeme riadiace rovnice modelu pre hustotou riadené prúdenie s prenosom hmoty v reaktívnom pórovitom prostredí. Konfigurácia systému je rovnaká ako pre koncentračný Elderov problém ([41]). Do úvahy berieme prítomnosť chemických reakčných procesov, ktoré sú typické pre takéto systémy ([36]).

2.1 Formulácia

V dvojrozmernom karteziánskom súradnicovom systéme $\mathbf{x}^* = (x^*, z^*)^T$ uvažujeme homogénne a izotropné pórovité médium, ktoré je pôvodne saturované čistou vodou, na oblasti $-2H^* \leq x^* \leq 2H^*$ a $0 \leq z^* \leq H^*$ [m] v čase $t^* \geq 0$ [s]. Ďalej uvažujeme rozpustnú látku (napr. soľ) v pórovitom priestore s koncentráciou $c^*(\mathbf{x}^*, t^*)$ [mol m⁻³], ktorá reaguje s pevnou štruktúrou pórovitého média a následne ju rozpúšťa. Pórovitá matica pozostáva z rozpustných minerálov (napr. vápenec) s koncentráciou $m^*(\mathbf{x}^*, t^*)$ [mol m⁻³]. Pre jednoduchosť uvažujeme, že dochádza k dvojmolekulárnej reakcii typu (1.18) medzi molekulou rozpustnej látky v kvapalnej fáze a molekulou minerálu v tuhej fáze, čoho výsledkom sú reakčné produkty v kvapalnej fáze, ktoré sú popísané prostredníctvom jedného koncentračného poľa $n^*(\mathbf{x}^*, t^*)$ [mol m⁻³]. Rozpustná látka a reakčné produkty sú dobre rozpustiteľné v kvapalnej fáze a navzájom chemicky nereagujú. Pohyb kvapalnej fázy cez pórovité prostredie je riadený Darcyho zákonom pre objemový tok kvapaliny $\mathbf{u}^*(\mathbf{x}^*, t^*)$ [m s⁻¹]. Tlakové pole v kvapalnej fáze je reprezentované pomocou premennej $p^*(\mathbf{x}^*, t^*)$ [kg m⁻¹ s⁻²].

Hraničné podmienky pre koncentrácie rozpustnej látky a produktov sú nasledovné. Na hornom okraji uvažujeme minimálnu koncentráciu rozpustnej látky c_0^* a maximálnu koncentráciu rozpustnej látky c_1^* ($c_0^* < c_1^*$) tak, aby vytvorili dve nespojité rozhrania v rovnakej vzdialenosti H^* od vertikálnych okrajov uvažovanej oblasti (pozri obrázok 2.1a). Takáto konfigurácia hraničných podmienok v systéme s počiatočnou koncentráciou rozpustnej látky c_0^* vytvára vertikálny koncentračný gradient. V prípade hustoty kvapaliny závislej od koncentrácie to môže mať za následok náhly vznik vztlakových nestabilit. Pozdĺž celého horného okraja uvažujeme minimálnu koncentráciu produktov n_0^* . Na dolnom okraji je predpísaná minimálna koncentrácia rozpustnej látky c_0^* a minimálna koncentrácia



Obr. 2.1: Schematický diagram (a) rozmernej a (b) zbezrozmernenej geometrie modelu pre hustotu riadené prúdenie a prenos hmoty v reaktívnom pórovitom médiu v 2D vertikálnom priereze.

produktov n_0^* . Zatiaľ čo tieto podmienky spôsobujú pohlcovanie rozpustnej látky a produktov zo spodnej časti systému, pozdĺž vertikálnych hraníc nedochádza k žiadnej strate hmoty, čo je garantované uvažovaním Neumannových hraničných podmienok pre koncentrácie rozpustnej látky a produktov. Okrem toho, všetky horizontálne aj vertikálne okraje uvažovanej oblasti sú nepriepustné, čo znamená, že nedochádza k advektívnemu toku cez žiadnu hranicu oblasti³.

Uvažujúc advekciu a difúziu rozpustnej látky, a chemickú reakciu medzi rozpustnou

³Poznamenávame, že podmienka nulového sklzu na hraniciach oblasti nie je explicitne predpísaná, pretože na nájdenie riešenia pre sformulovaný systém diferenciálnych rovníc budeme mať dostatočný počet hraničných podmienok. Napriek tomu modelovaním rýchlosti prietoku viskózne kvapaliny v uzavretej oblasti homogénneho a izotropného pórovitého materiálu (s nepriepustnými hranicami) pomocou empirického Darcyho zákona máme automaticky zaručený nulový sklz na hraniciach oblasti.

látkou a minerálmi, lokálny zákon zachovania hmoty pre rozpustnú látku je riadený diferenciálnou rovnicou

$$\phi \frac{\partial c^*}{\partial t^*} + (\mathbf{u}^* \cdot \nabla^*) c^* - \nabla^* \cdot (\phi D_c^* \nabla^* c^*) = -k^* c^* m^*, \quad (2.1)$$

kde ϕ je konštantná pórovitosť uvažovaného média, D_c^* [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] je molekulárny difúzny koeficient pre rozpustnú látku v kvapalnej fáze, a k^* [$\text{m}^3 \text{mol s}^{-1}$] je rýchlostná konštanta uvažovanej reakcie. Ľavá strana rovnice (2.1) vychádza z transportnej rovnice pre komponent pohybujúci sa kvapalinou za predpokladu Oberbeckovej–Boussinesqovej aproximácie ([19]). Platnosť Oberbeckovej–Boussinesqovej aproximácie pre nereaktívny Elderov problém bola ukázaná v [28]. Disperzia a jej efekty na prúdenie a prenos hmoty sú úplne zanedbané. Treba však poznamenať, že pri vysokých hustotných rozdieloch a vysokej disperzii bolo v práci [27] ukázané, že disperzný tok uvažovaný v nereaktívnom koncentračnom Elderovom probléme môže výrazne ovplyvniť tvar a počet vyvinutých prúdov. Nelineárny reakčný člen na pravej strane zachytáva zrážku medzi molekulami rozpustnej látky a minerálu, čo vedie k chemickej reakcii spojenej so spotrebovaním rozpustnej látky a minerálov. Keďže predpokladáme, že plocha, na ktorej prebieha rozpúšťanie minerálov, je úmerná objemu minerálov ([18]), tak reakčný člen je úmerný súčinu koncentrácií rozpustnej látky a minerálov podľa Guldbergovho–Waageovho zákona ([12]).

Z lokálneho zákona zachovania hmoty pre rozpustné minerály v tuhej fáze dostávame

$$(1 - \phi) \frac{\partial m^*}{\partial t^*} = -k^* c^* m^*. \quad (2.2)$$

Rovnicu popisujúcu lokálne zachovanie hmoty pre reakčné produkty v kvapalnej fáze môžeme vyjadriť v tvare

$$\phi \frac{\partial n^*}{\partial t^*} + (\mathbf{u}^* \cdot \nabla^*) n^* - \nabla^* \cdot (\phi D_n^* \nabla^* n^*) = k^* c^* m^*, \quad (2.3)$$

kde D_n^* [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] je molekulárny difúzny koeficient pre produkty v kvapalnej fáze. Poznamenávame, že do úvahy neberieme vplyv rôznych typov medziproduktov, ktoré sa bežne objavujú v reakčných sieťach ([12]).

Darcyho rovnicu pre prúdenie v pórovitom médiu možno vyjadriť nasledovne:

$$\mathbf{u}^* = -\frac{\kappa^*}{\mu^*} [\nabla^* p^* - (\rho^* - \rho_0^*) \mathbf{g}^*], \quad (2.4)$$

kde κ^* [m^2] je konštantná permeabilita, μ^* [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$] je dynamická viskozita, $\mathbf{g}^* = (0, -g^*)^T$ je gravitačné pole a g^* [m s^{-2}] je gravitačné zrýchlenie. Predpokladáme, že hustota kvapaliny ρ^* [kg m^{-3}] sa môže meniť s koncentraciami rozpustnej látky a reakčných produktov. Teplotné a tlakové variácie sú úplne zanedbané. Hustota ako funkcia koncentrácií rozpustnej látky a produktov, $\rho^* = \rho^*(c^*, n^*)$, zabezpečuje obojsmernú väzbu medzi rovnicami pre prenos hmoty (2.1), (2.3) a Darcyho rovnicou (2.4). Lineárna aproximácia stavovej rovnice pre hustotu ρ^* je v tvare

$$\rho^*(c^*, n^*) = \rho_0^*[1 + \beta_c^*(c^* - c_0^*) + \beta_n^*(n^* - n_0^*)],$$

kde β_c^* a β_n^* [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$] sú koeficienty koncentračnej rozťažnosti pre rozpustnú látku, resp. reakčné produkty, a $\rho_0^* \equiv \rho^*(c_0^*, n_0^*)$ je (minimálna) hustota kvapalnej fázy pri minimálnych koncentráciách rozpustnej látky c_0^* a produktov n_0^* .

Využitím Oberbeckovej–Boussinesqovej aproximácie možno lokálny zákon zachovania kvapalnej fázy vyjadriť ako

$$\nabla^* \cdot \mathbf{u}^* = 0. \quad (2.5)$$

Treba poznamenať, že Oberbeckova–Boussinesqova aproximácia, ktorá bola použitá pri odvodení rovníc (2.1) a (2.3)–(2.5), zanedbáva hustotné zmeny pre takmer všetky členy v rovniciach okrem vztlakového člena v Darcyho rovnici (2.4). Táto aproximácia platí iba za predpokladu $\Delta\rho^*/\rho_0^* \ll 1$, kde $\Delta\rho^* = \rho_1^* - \rho_0^*$ a ρ_1^* je maximálna hustota kvapaliny.

2.2 Zbezrozmernenie

Na transformovanie rovníc (2.1)–(2.5) do bezrozmernej podoby musíme preškálovať rozmerné priestorové a časové premenné ako

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{x}^*}{H^*}, \quad t = \frac{t^*}{(H^*)^2/D_c^*}, \quad (2.5a,b)$$

rozmerné koncentračné polia ako

$$c = \frac{c^*}{\Delta c^*}, \quad m = \frac{m^*}{\Delta m^*}, \quad n = \frac{n^*}{\Delta n^*} \quad (2.5c-e)$$

a rozmerné rýchlostné a tlakové polia ako

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{u}^*}{\phi D_c^*/H^*}, \quad p = \frac{p^*}{\mu^* \phi D_c^*/\kappa^*}, \quad (2.5f,g)$$

kde $\Delta c^* = c_1^* - c_0^*$, $\Delta m^* = m_1^* - m_0^*$, m_0^* je minimálna koncentrácia rozpustných minerálov, m_1^* je maximálna koncentrácia rozpustných minerálov, $\Delta n^* = n_1^* - n_0^*$ a n_1^* je maximálna koncentrácia reakčných produktov.

Potom dostávame systém bezrozmerných rovníc (2.1)–(2.5) v tvare

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)c - \nabla^2 c = -Da \, cm, \quad (2.6a)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\alpha_m Da \, cm, \quad (2.6b)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)n - \frac{1}{\delta} \nabla^2 n = \alpha_n Da \, cm, \quad (2.6c)$$

$$\mathbf{u} = -\nabla p_R - (Ra_c c + Ra_n n) \hat{\mathbf{z}}, \quad (2.6d)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2.6e)$$

kde $\alpha_m = \phi \Delta c^* / [(1 - \phi) \Delta m^*]$ je pomer koncentračných rozdielov pre rozpustnú látku v kvapalnej fáze a rozpustné minerály v tuhej fáze, $\alpha_n = \Delta c^* / \Delta n^*$ je pomer koncentračných rozdielov pre rozpustnú látku a reakčné produkty v kvapalnej fáze,

$$Da = \frac{k^* \Delta m^* (H^*)^2}{\phi D_c^*}$$

je Damköhlerovo číslo merajúce reakčnú mieru rozpustnej látky relatívne k difúznej miere rozpustnej látky, $\delta = D_c^* / D_n^*$ je molekulárny difúzny pomer pre rozpustnú látku a reakčné produkty, $p_R = p - (Ra_c c_0^* / \Delta c^* + Ra_n n_0^* / \Delta n^*) z$ je redukovaný tlak,

$$Ra_c = \frac{\kappa^* \rho_0^* \beta_c^* \Delta c^* H^* g^*}{\mu^* \phi D_c^*}, \quad Ra_n = \frac{\kappa^* \rho_0^* \beta_n^* \Delta n^* H^* g^*}{\mu^* \phi D_c^*}$$

sú koncentračné Rayleighove čísla pre rozpustnú látku, resp. reakčné produkty, a $\hat{\mathbf{z}}$ je jednotkový vektor v kladnom smere osi z .

Môžeme si všimnúť, že ak $Da = 0$, tak tento problém sa redukuje na nereaktívny Elderov problém ([41]), pričom koncentrácia rozpustných minerálov sa nemení s časom t a zodpovedá predpísanej počiatočnej hodnote. Prípady $Ra_c = 0$ alebo $Ra_n = 0$ môže v princípe nastať len vtedy, ak rozpustná látka alebo reakčné produkty majú nulovú koncentračnú rozťažnosť, t. j. $\beta_c^* = 0$, resp. $\beta_n^* = 0$, keďže ostatné parametre by za normálnych podmienok nemali byť nulové.

2.3 Prúdová funkcia

Na popísanie prúdenia, pre ktoré platí rovnica kontinuity (2.6e), možno namiesto Darcyho rýchlosti $\mathbf{u} = [u, w]^T$ použiť prúdovú funkciu $\psi = \psi(\mathbf{x}, t)$ so vzťahom $\mathbf{u} = [-\partial\psi/\partial z, \partial\psi/\partial x]^T$ ([19]). Po aplikovaní ψ môžeme vyjadriť riadiace rovnice uvažovaného problému vo forme

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial\psi}{\partial z} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = -Da\,cm, \quad (2.7a)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\alpha_m Da\,cm, \quad (2.7b)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial\psi}{\partial z} \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial z} - \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = \alpha_n Da\,cn, \quad (2.7c)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -Ra_c \frac{\partial c}{\partial x} - Ra_n \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (2.7d)$$

Môžeme si všimnúť, že nová formulácia rovníc s prúdovou funkciou už neobsahuje tlakovú premennú.

Zodpovedajúce hraničné podmienky sú

$$c(x, 0, t) = c_0, \quad c(x, 1, t) = \begin{cases} c_1, & |x| \leq 1 \\ c_0, & |x| > 1 \end{cases}, \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=-2} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=2} = 0, \quad (2.8a-d)$$

$$n(x, 0, t) = n_0, \quad n(x, 1, t) = n_0, \quad \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-2} = 0, \quad \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=2} = 0, \quad (2.8e-h)$$

$$\psi(x, 0, t) = 0, \quad \psi(x, 1, t) = 0, \quad \psi(-2, z, t) = 0, \quad \psi(2, z, t) = 0 \quad (2.8i-l)$$

pre $x \in [-2, 2]$, $z \in [0, 1]$ a $t > 0$, kde $c_0 = c_0^*/\Delta c^*$, $c_1 = c_0 + 1$, $n_0 = n_0^*/\Delta n^*$ (pozri obrázok 2.1b). V tejto práci pre jednoduchosť uvažujeme $c_0 = 0$, $c_1 = 1$ a $n_0 = 0$, čo zodpovedá nulovým minimálnym koncentráciám rozpustnej látky a reakčných produktov.

Počiatkové podmienky pre c a n sú nulové na celej uvažovanej oblasti, ak nie je uvedené inak. Počiatková podmienka pre m sa identicky rovná 1. Teda

$$c(x, z, 0) = 0, \quad m(x, z, 0) = 1, \quad n(x, z, 0) = 0 \quad (2.9a-c)$$

pre $x \in [-2, 2]$ a $z \in [0, 1]$. Treba poznamenať, že nulové počiatkové podmienky pre koncentrácie rozpustnej látky a reakčných produktov, ktoré zabezpečujú ideálnu počiatkovú situáciu z pohľadu popisu prenosu hmoty v pórovitom prostredí, môžu byť bežne splnené v laboratórnom experimente, ale zriedka v terénnych podmienkach.

3 Pseudospektrálna diskretizácia

V tejto časti predstavíme numerický prístup, pomocou ktorého možno získať riešenie pre systém diferenciálnych rovníc sformulovaný v predchádzajúcej kapitole. Zvolená numerická procedúra je založená na pseudospektrálnej diskretizácii v priestorovej oblasti a implicitno-explicitnej Runge–Kutta schéme pre diskretizáciu v časovej oblasti ([41], [2]). Výhodou použitia pseudospektrálnej metódy je jej rýchla konvergencia a vysoká presnosť pri relatívne malom počte kolokačných bodov ([7], [23]).

Vzhľadom na symetriu riadiacich rovníc (2.7a–d) a hraničných podmienok (2.8a–l) riadiace rovnice postačuje uvažovať na oblasti $0 \leq x \leq 2$ a $0 \leq z \leq 1$ s upravenými hraničnými podmienkami

$$c(x, 0, t) = 0, \quad c(x, 1, t) = \begin{cases} 1, & 0 \leq x \leq 1 \\ 0, & 1 < x \leq 2 \end{cases}, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=2} = 0, \quad (3.1a-d)$$

$$n(x, 0, t) = 0, \quad n(x, 1, t) = 0, \quad \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=2} = 0, \quad (3.1e-h)$$

$$\psi(x, 0, t) = 0, \quad \psi(x, 1, t) = 0, \quad \psi(0, z, t) = 0, \quad \psi(2, z, t) = 0 \quad (3.1i-l)$$

pre $x \in [0, 2]$, $z \in [0, 1]$ a $t > 0$. Počiatočné podmienky (2.9a–c) treba tiež uvažovať na polovičnej oblasti, t. j.

$$c(x, z, 0) = 0, \quad m(x, z, 0) = 1, \quad n(x, z, 0) = 0 \quad (3.2a-c)$$

pre $x \in [0, 2]$ a $z \in [0, 1]$.

3.1 Priestorová diskretizácia

Na priestorovú diskretizáciu použijeme pseudospektrálnu metódu založenú na sínusových a kosínusových rozvojoch v horizontálnom smere x a na Čebyševových rozvojoch vo vertikálnom smere z . Najskôr je potrebné rozvinúť premenné c , m , n a ψ v horizontálnom smere pomocou sínusovej a kosínusovej bázy:

$$c(x, z, t) = \sum_{k=0}^K \hat{c}_k(z, t) \cos(g_k x), \quad (3.3a)$$

$$m(x, z, t) = \sum_{k=0}^K \hat{m}_k(z, t) \cos(g_k x), \quad (3.3b)$$

$$n(x, z, t) = \sum_{k=0}^K \hat{n}_k(z, t) \cos(g_k x), \quad (3.3c)$$

$$\psi(x, z, t) = \sum_{k=1}^K \hat{\psi}_k(z, t) \sin(g_k x), \quad (3.3d)$$

kde $g_k = k\pi/2$ je horizontálne vlnové číslo pre mod k . Sínusové a kosínusové bázoové funkcie pre c , n a ψ sú zvolené tak, aby rozvoje (3.3a,c,d) spĺňali horizontálne hraničné podmienky (3.1c,d), (3.1g,h), resp. (3.1k,l). Pre m sme zvolili kosínusové bázoové funkcie, aby každá z rovníc (2.7a-c) mala jednoznačnú paritu a vyhli sme sa problému zmiešanej parity ([43]).

Zavedením nových nelineárnych premenných možno rovnice (2.7a-c) upraviť nasledovne:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial uc}{\partial x} + \frac{\partial wc}{\partial z} - \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = -Da r, \quad (3.4a)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\alpha_m Da r, \quad (3.4b)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial un}{\partial x} + \frac{\partial wn}{\partial z} - \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = \alpha_n Da r, \quad (3.4c)$$

kde

$$uc(x, z, t) = -\frac{\partial \psi}{\partial z} c, \quad wc(x, z, t) = \frac{\partial \psi}{\partial x} c \quad (3.5a,b)$$

predstavujú lokálne toky rozpustnej látky v horizontálnom, resp. vertikálnom smere,

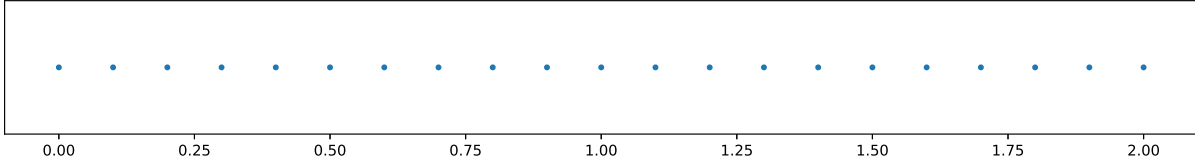
$$un(x, z, t) = -\frac{\partial \psi}{\partial z} n, \quad wn(x, z, t) = \frac{\partial \psi}{\partial x} n \quad (3.6a,b)$$

predstavujú lokálne toky reakčných produktov v horizontálnom, resp. vertikálnom smere, a

$$r(x, z, t) = cm \quad (3.7)$$

je reakčná miera druhého rádu pre reakciu medzi rozpustnou látkou a minerálmi. Keďže zo vzťahov (3.5), (3.6) a (3.7) vyplýva, že uc a un sú nepárne a wc , wn a r sú párne funkcie v horizontálnom smere, tieto premenné možno rozvinúť v tvare

$$uc(x, z, t) = \sum_{k=1}^K \widehat{uc}_k(z, t) \sin(g_k x), \quad (3.8a)$$



Obr. 3.1: Ilustrácia rovnomerne rozdelených kolokačných bodov na intervale $[0, 2]$ pre $K = 20$.

$$wc(x, z, t) = \sum_{k=0}^K \widehat{wc}_k(z, t) \cos(g_k x), \quad (3.8b)$$

$$un(x, z, t) = \sum_{k=1}^K \widehat{un}_k(z, t) \sin(g_k x), \quad (3.8c)$$

$$wn(x, z, t) = \sum_{k=0}^K \widehat{wn}_k(z, t) \cos(g_k x), \quad (3.8d)$$

$$r(x, z, t) = \sum_{k=0}^K \widehat{r}_k(z, t) \cos(g_k x). \quad (3.8e)$$

Koeficienty v rozvojoch (3.3) a (3.8) získame aplikáciou diskkrétnej sínusovej transformácie (DST) a kosínusovej transformácie (DCT)⁴:

$$\hat{c}_k(z, t) = \text{DCT}\{c(x_k, z, t)\}, \quad (3.9a)$$

$$\hat{m}_k(z, t) = \text{DCT}\{m(x_k, z, t)\}, \quad (3.9b)$$

$$\hat{n}_k(z, t) = \text{DCT}\{n(x_k, z, t)\}, \quad (3.9c)$$

$$\hat{\psi}_k(z, t) = \text{DST}\{\psi(x_k, z, t)\}, \quad (3.9d)$$

$$\widehat{uc}_k(z, t) = \text{DST}\{uc(x_k, z, t)\}, \quad (3.9e)$$

$$\widehat{wc}_k(z, t) = \text{DCT}\{wc(x_k, z, t)\}, \quad (3.9f)$$

$$\widehat{un}_k(z, t) = \text{DST}\{un(x_k, z, t)\}, \quad (3.9g)$$

$$\widehat{wn}_k(z, t) = \text{DCT}\{wn(x_k, z, t)\}, \quad (3.9h)$$

$$\hat{r}_k(z, t) = \text{DCT}\{r(x_k, z, t)\}, \quad (3.9i)$$

kde

$$x_k = \frac{2k}{K}, \quad k = 0, 1, \dots, K,$$

sú rovnomerne rozdelené kolokačné body na intervale $[0, 2]$ (pozri obrázok 3.1).

⁴Pri realizácii výpočtov sú použité diskkrétne sínusové a kosínusové transformácie typu II podľa [6].

Po dosadení premenných $c, m, n, \psi, uc, wc, un, wn$ a r vo forme (3.3) a (3.8) do riadiacich rovníc (3.4a–c) a (2.7d) a po využití ortogonálnych vlastností sínusových a kosínusových báзовých funkcií (pozri prílohu A.1) dostávame systém rovníc v tvare

$$\frac{\partial \hat{c}_k}{\partial t} + g_k \widehat{uc}_k + \frac{\partial \widehat{wc}_k}{\partial z} + g_k^2 \hat{c}_k - \frac{\partial^2 \hat{c}_k}{\partial z^2} = -Da \hat{r}_k, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.10a)$$

$$\frac{\partial \hat{m}_k}{\partial t} = -\alpha_m Da \hat{r}_k, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.10b)$$

$$\frac{\partial \hat{n}_k}{\partial t} + g_k \widehat{un}_k + \frac{\partial \widehat{wn}_k}{\partial z} - \frac{1}{\delta} \left(-g_k^2 \hat{n}_k + \frac{\partial^2 \hat{n}_k}{\partial z^2} \right) = \alpha_n Da \hat{r}_k, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.10c)$$

$$-g_k^2 \hat{\psi}_k + \frac{\partial^2 \hat{\psi}_k}{\partial z^2} = Ra_c g_k \hat{c}_k + Ra_n g_k \hat{n}_k, \quad k = 1, 2, \dots, K. \quad (3.10d)$$

Môžeme si všimnúť, že výberom separovateľnej sínusovej a kosínusovej bázy rovnice (3.10a–d) nie sú previazané v horizontálnom smere, a teda riešenie pre každý mod k možno vypočítať nezávisle od ostatných. Treba pripomenúť, že koeficienty $\hat{c}_k, \hat{m}_k, \hat{n}_k, \hat{\psi}_k, \widehat{uc}_k, \widehat{wc}_k, \widehat{un}_k, \widehat{wn}_k$ a $\hat{r}_k$ sú závislé od vertikálnej súradnice z a času t .

Ďalej rozviníme tieto koeficienty vo vertikálnom smere pomocou Čebyševových polynómov ([5]). Čebyševove rozvoje pre $\hat{c}_k, \hat{m}_k, \hat{n}_k, \hat{\psi}_k, \widehat{uc}_k, \widehat{wc}_k, \widehat{un}_k, \widehat{wn}_k$ a $\hat{r}_k$ sú definované ako

$$\hat{c}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{c}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.11a)$$

$$\hat{m}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{m}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.11b)$$

$$\hat{n}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{n}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.11c)$$

$$\hat{\psi}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{\psi}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.11d)$$

$$\widehat{uc}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{uc}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.11e)$$

$$\widehat{wc}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{wc}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.11f)$$

$$\widehat{un}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{un}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.11g)$$

$$\widehat{wn}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{wn}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.11h)$$



Obr. 3.2: Ilustrácia Čebyševových bodov na intervale $[0, 1]$ pre $L = 20$.

$$\hat{r}_k(z, t) = \sum_{l=0}^L \tilde{r}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)) \quad (3.11i)$$

pre každé k , kde T_l je Čebyševov polynóm stupňa l na intervale $[-1, 1]$ a $\zeta(z) = 2z - 1$. Čebyševov koeficient $\tilde{c}_{k,l}$ možno numericky vypočítať využitím diskkrétnej kosínusovej transformácie, t. j.

$$\tilde{c}_{k,l}(t) = \text{DCT}\{\hat{c}_k(z_l, t)\} \quad (3.12)$$

pre každé k , kde

$$z_l = \frac{\cos(l\pi/L) + 1}{2}, \quad l = 0, 1, \dots, L,$$

sú Čebyševove body transformované na interval $[0, 1]$. Ostatné Čebyševove koeficienty $\tilde{m}_{k,l}, \tilde{n}_{k,l}, \tilde{\psi}_{k,l}, \tilde{w}c_{k,l}, \tilde{w}n_{k,l}$ a $\tilde{r}_{k,l}$ sa dajú vypočítať analogicky.

Poznamenávame, že použitie Čebyševových bodov, ktoré sa zhromažďujú blízko okrajov intervalu (pozri obrázok 3.2), môže zlepšiť aproximáciu koncentračného poľa c , ktoré je ovplyvňované pomerne veľkými gradientmi vo vertikálnom smere blízko hornej hranice systému.

Čebyševove rozvoje pre parciálne derivácie koeficientov $\hat{c}_k, \hat{n}_k, \hat{\psi}_k, \hat{w}c_k$ a $\hat{w}n_k$ podľa premennej z sú definované v tvare

$$\frac{\partial^2 \hat{c}_k}{\partial z^2} = \sum_{l=0}^L \bar{c}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.13a)$$

$$\frac{\partial^2 \hat{n}_k}{\partial z^2} = \sum_{l=0}^L \bar{n}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.13b)$$

$$\frac{\partial^2 \hat{\psi}_k}{\partial z^2} = \sum_{l=0}^L \bar{\psi}_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.13c)$$

$$\frac{\partial \hat{w}c_k}{\partial z} = \sum_{l=0}^L \bar{w}c_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)), \quad (3.13d)$$

$$\frac{\partial \hat{w}n_k}{\partial z} = \sum_{l=0}^L \bar{w}n_{k,l}(t) T_l(\zeta(z)) \quad (3.13e)$$

pre každé k . Potom Čebyševove koeficienty $\bar{c}_{k,l}$, $\bar{n}_{k,l}$, $\bar{\psi}_{k,l}$, $\bar{w}\bar{c}_{k,l}$ a $\bar{w}\bar{n}_{k,l}$ možno vyjadriť ako

$$\bar{\mathbf{c}}_k = \mathbf{D}_{zz} \tilde{\mathbf{c}}_k, \quad \bar{\mathbf{n}}_k = \mathbf{D}_{zz} \tilde{\mathbf{n}}_k, \quad \bar{\boldsymbol{\psi}}_k = \mathbf{D}_{zz} \tilde{\boldsymbol{\psi}}_k, \quad (3.14a-c)$$

$$\bar{w}\bar{\mathbf{c}}_k = \mathbf{D}_z \bar{w}\tilde{\mathbf{c}}_k, \quad \bar{w}\bar{\mathbf{n}}_k = \mathbf{D}_z \bar{w}\tilde{\mathbf{n}}_k, \quad (3.14d,e)$$

kde $\tilde{\mathbf{c}}_k = (\tilde{c}_{k,0}, \dots, \tilde{c}_{k,L})^T$, $\tilde{\mathbf{c}}_k = (\bar{c}_{k,0}, \dots, \bar{c}_{k,L})^T$, $\tilde{\mathbf{n}}_k = (\tilde{n}_{k,0}, \dots, \tilde{n}_{k,L})^T$, $\tilde{\mathbf{n}}_k = (\bar{n}_{k,0}, \dots, \bar{n}_{k,L})^T$, $\tilde{\boldsymbol{\psi}}_k = (\tilde{\psi}_{k,0}, \dots, \tilde{\psi}_{k,L})^T$, $\tilde{\boldsymbol{\psi}}_k = (\bar{\psi}_{k,0}, \dots, \bar{\psi}_{k,L})^T$, $\bar{w}\tilde{\mathbf{c}}_k = (\bar{w}\tilde{c}_{k,0}, \dots, \bar{w}\tilde{c}_{k,L})^T$, $\bar{w}\tilde{\mathbf{c}}_k = (\bar{w}\bar{c}_{k,0}, \dots, \bar{w}\bar{c}_{k,L})^T$, $\bar{w}\tilde{\mathbf{n}}_k = (\bar{w}\tilde{n}_{k,0}, \dots, \bar{w}\tilde{n}_{k,L})^T$ a $\bar{w}\tilde{\mathbf{n}}_k = (\bar{w}\bar{n}_{k,0}, \dots, \bar{w}\bar{n}_{k,L})^T$ sú $(L+1) \times 1$ vektory koeficientov, $\mathbf{D}_z$ je $(L+1) \times (L+1)$ diferenčná matica prvého rádu a $\mathbf{D}_{zz}$ je $(L+1) \times (L+1)$ diferenčná matica druhého rádu. Maticu $\mathbf{D}_{zz}$ možno skonštruovať pomocou vzťahov $\mathbf{D}_{zz} = \mathbf{D}_z^2$ a $\mathbf{D}_z = 2\mathbf{D}_\zeta$, kde

$$\mathbf{D}_\zeta = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 3 & 0 & 5 & \dots & L \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 8 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & \ddots & 6 & 0 & 10 & \dots & 2L \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & 2L \\ \vdots & & & & & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & & & & \ddots & 2L \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

je $(L+1) \times (L+1)$ horná trojuholníková diferenčná matica ([30]).

Využitím ortogonálnych vlastností Čebyševových polynómov (pozri prílohu A.2) môžeme získať systém obyčajných diferenciálnych rovníc pre časovo závislé koeficienty v tvare

$$\frac{d\tilde{\mathbf{c}}_k}{dt} + g_k \bar{w}\tilde{\mathbf{c}}_k + \mathbf{D}_z \bar{w}\tilde{\mathbf{c}}_k - (\mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I}) \tilde{\mathbf{c}}_k = -Da \tilde{\mathbf{r}}_k, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.16a)$$

$$\frac{d\tilde{\mathbf{m}}_k}{dt} = -\alpha_m Da \tilde{\mathbf{r}}_k, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.16b)$$

$$\frac{d\tilde{\mathbf{n}}_k}{dt} + g_k \bar{w}\tilde{\mathbf{n}}_k + \mathbf{D}_z \bar{w}\tilde{\mathbf{n}}_k - \frac{1}{\delta} (\mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I}) \tilde{\mathbf{n}}_k = \alpha_n Da \tilde{\mathbf{r}}_k, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.16c)$$

$$(\mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I}) \tilde{\boldsymbol{\psi}}_k = Ra_c g_k \tilde{\mathbf{c}}_k + Ra_n g_k \tilde{\mathbf{n}}_k, \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (3.16d)$$

kde $\tilde{\mathbf{m}}_k = (\tilde{m}_{k,0}, \dots, \tilde{m}_{k,L})^T$, $\widetilde{\mathbf{u}}\mathbf{c}_k = (\widetilde{uc}_{k,0}, \dots, \widetilde{uc}_{k,L})^T$, $\widetilde{\mathbf{u}}\mathbf{n}_k = (\widetilde{un}_{k,0}, \dots, \widetilde{un}_{k,L})^T$ a $\tilde{\mathbf{r}}_k = (\tilde{r}_{k,0}, \dots, \tilde{r}_{k,L})^T$ sú $(L+1) \times 1$ vektory koeficientov a $\mathbf{I}$ je $(L+1) \times (L+1)$ matica identity.

Je vhodné poznamenať, že dôsledkom výberu bázy sú neznáme koeficienty $\tilde{c}_{k,l}$, $\tilde{m}_{k,l}$, $\tilde{n}_{k,l}$, $\tilde{\psi}_{k,l}$, $\widetilde{uc}_{k,l}$, $\widetilde{wc}_{k,l}$, $\widetilde{un}_{k,l}$, $\widetilde{wn}_{k,l}$ a $\tilde{r}_{k,l}$ navzájom zviazané vo vertikálnom smere, zatiaľ čo v horizontálnom smere je ich možné počítat nezávisle od seba pre každý mod k .

3.2 Časová diskretizácia

Dynamický systém (3.16), ktorý pozostáva z nelineárnych rovníc pre $\tilde{\mathbf{c}}_k$, $\tilde{\mathbf{m}}_k$ a $\tilde{\mathbf{n}}_k$, a lineárnych rovníc pre $\tilde{\psi}_k$, možno numericky riešiť aplikovaním implicitno–explicitnej jednokrokovej Runge–Kutta metódy. Na zabezpečenie lepších konvergenčných vlastností je použitá explicitná diskretizácia pre advekčné členy a implicitná diskretizácia pre difúzne členy ([2]). Teda máme

$$\tilde{\mathbf{c}}_k^{(i+1)} = \tilde{\mathbf{c}}_k^{(i)} + h \left[-g_k \widetilde{\mathbf{u}}\mathbf{c}_k^{(i)} - \mathbf{D}_z \widetilde{\mathbf{w}}\mathbf{c}_k^{(i)} + (\mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I}) \tilde{\mathbf{c}}_k^{(i+1)} - Da \tilde{\mathbf{r}}_k^{(i)} \right], \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.17a)$$

$$\tilde{\mathbf{m}}_k^{(i+1)} = \tilde{\mathbf{m}}_k^{(i)} - h \alpha_m Da \tilde{\mathbf{r}}_k^{(i)}, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.17b)$$

$$\tilde{\mathbf{n}}_k^{(i+1)} = \tilde{\mathbf{n}}_k^{(i)} + h \left[-g_k \widetilde{\mathbf{u}}\mathbf{n}_k^{(i)} - \mathbf{D}_z \widetilde{\mathbf{w}}\mathbf{n}_k^{(i)} + \frac{1}{\delta} (\mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I}) \tilde{\mathbf{n}}_k^{(i+1)} + \alpha_n Da \tilde{\mathbf{r}}_k^{(i)} \right],$$

$$k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.17c)$$

$$(\mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I}) \tilde{\psi}_k^{(i)} = Ra_c g_k \tilde{\mathbf{c}}_k^{(i)} + Ra_n g_k \tilde{\mathbf{n}}_k^{(i)}, \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (3.17d)$$

s počiatočnými hodnotami $\tilde{\mathbf{c}}_k^{(0)}$, $\tilde{\mathbf{m}}_k^{(0)}$ a $\tilde{\mathbf{n}}_k^{(0)}$, kde h je časový krok a $t_i = ih$ je časová diskretizácia pre $i = 0, 1, \dots, I$.

Môžeme si všimnúť, že rovnice (3.17a,c) poskytujú riešenie pre $\tilde{\mathbf{c}}_k^{(i+1)}$ a $\tilde{\mathbf{n}}_k^{(i+1)}$ v čase $t_{i+1} > 0$, ktoré možno následne využiť na výpočet riešenia $\tilde{\psi}_k^{(i+1)}$ v rovnici (3.17d). Riešenie pre $\tilde{\mathbf{m}}_k^{(i+1)}$ možno získať z rovnice (3.17b). V každom časovom kroku však treba dopočítat koeficienty $\widetilde{uc}_{k,l}$, $\widetilde{wc}_{k,l}$, $\widetilde{un}_{k,l}$, $\widetilde{wn}_{k,l}$ a $\tilde{r}_{k,l}$ využitím diskrétnych sínusových a kosínusových transformácií a ich inverzných verzíí.

Systém rovníc (3.17) možno upraviť na tvar

$$\mathbf{L}_k^{\tilde{c}} \tilde{\mathbf{c}}_k^{(i+1)} = \mathbf{R}_k^{\tilde{c}(i)}, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.18a)$$

$$\mathbf{L}_k^{\tilde{m}} \tilde{\mathbf{m}}_k^{(i+1)} = \mathbf{R}_k^{\tilde{m}(i)}, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.18b)$$

$$\mathbf{L}_k^{\tilde{n}} \tilde{\mathbf{n}}_k^{(i+1)} = \mathbf{R}_k^{\tilde{n}(i)}, \quad k = 0, 1, \dots, K, \quad (3.18c)$$

$$\mathbf{L}_k^{\tilde{\psi}} \tilde{\boldsymbol{\psi}}_k^{(i)} = \mathbf{R}_k^{\tilde{\psi}(i)}, \quad k = 1, \dots, K, \quad (3.18d)$$

kde

$$\mathbf{L}_k^{\tilde{c}} = \mathbf{I} - h(\mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I}), \quad (3.19a)$$

$$\mathbf{L}_k^{\tilde{m}} = \mathbf{I}, \quad (3.19b)$$

$$\mathbf{L}_k^{\tilde{n}} = \mathbf{I} - \frac{h}{\delta}(\mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I}), \quad (3.19c)$$

$$\mathbf{L}_k^{\tilde{\psi}} = \mathbf{D}_{zz} - g_k^2 \mathbf{I} \quad (3.19d)$$

sú $(L+1) \times (L+1)$ diferenciálne operátory a

$$\mathbf{R}_k^{\tilde{c}(i)} = \tilde{\mathbf{c}}_k^{(i)} - h \left(g_k \widetilde{\mathbf{u}} \mathbf{c}_k^{(i)} + \mathbf{D}_z \widetilde{\mathbf{w}} \mathbf{c}_k^{(i)} + Da \tilde{\mathbf{r}}_k^{(i)} \right), \quad (3.19e)$$

$$\mathbf{R}_k^{\tilde{m}(i)} = \tilde{\mathbf{m}}_k^{(i)} - h \alpha_m Da \tilde{\mathbf{r}}_k^{(i)}, \quad (3.19f)$$

$$\mathbf{R}_k^{\tilde{n}(i)} = \tilde{\mathbf{n}}_k^{(i)} - h \left(g_k \widetilde{\mathbf{u}} \tilde{\mathbf{n}}_k^{(i)} + \mathbf{D}_z \widetilde{\mathbf{w}} \tilde{\mathbf{n}}_k^{(i)} - \alpha_n Da \tilde{\mathbf{r}}_k^{(i)} \right), \quad (3.19g)$$

$$\mathbf{R}_k^{\tilde{\psi}(i)} = Ra_c g_k \tilde{\mathbf{c}}_k^{(i)} + Ra_n g_k \tilde{\mathbf{n}}_k^{(i)} \quad (3.19h)$$

sú $(L+1) \times 1$ vektory.

Hraničné podmienky vo vertikálnom smere z môžeme uplatniť pomocou spektrálnej tau metódy ([30]) tak, že ich začleníme do posledných dvoch riadkov diferenciálnych operátorov. Umožňuje to fakt, že posledné dva riadky matice $\mathbf{D}_{zz}$ obsahujú len nuly.

3.3 Overenie presnosti pseudospektrálnej metódy

Všetky numerické výpočty realizujeme pomocou vyššie uvedeného pseudospektrálneho prístupu, ktorý implementujeme využitím systému Dedalus ([6]) v programovacom jazyku Python (pozri prílohu B.1). Presnosť zvolenej pseudospektrálnej metódy overíme porovnaním s analytickým riešením Elderovho problému pre nereaktívny a čisto difúzny

Tabuľka 3.1: Mriežky použité pri testovaní presnosti pseudospektrálnej metódy, ktoré pozostávajú z $N_x \times N_z$ kolokačných bodov.

Mriežka	N_x	N_z	$N_x \times N_z$
1	16	8	2^7
2	32	16	2^9
3	64	32	2^{11}
4	128	64	2^{13}
5	256	128	2^{15}
6	512	256	2^{17}

prípade ($Da = 0$, $Ra_c = 0$ a $Ra_n = 0$). Analytické riešenie pre koncentráciu rozpustnej látky má podľa [41] tvar

$$C(x, z, s) = \frac{\sinh(\sqrt{s}z)}{2s \sinh(\sqrt{s})} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(g_k) \sinh(\lambda_k z)}{s g_k \sinh(\lambda_k)} \cos(g_k x), \quad (3.20)$$

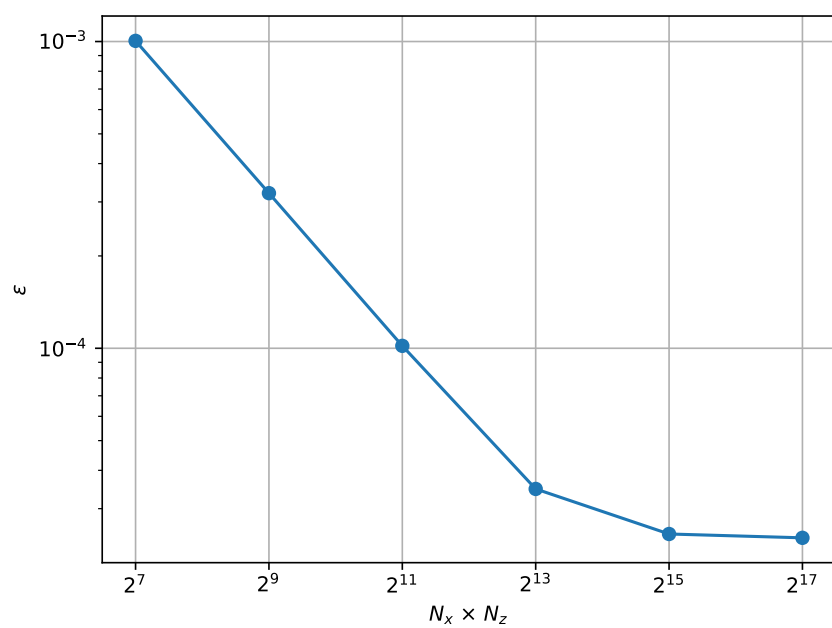
kde $g_k = k\pi/2$ a $\lambda_k = \sqrt{s + g_k^2}$ (pre viac detailov pozri sekciu 4.1.1). Funkcia C je Laplaceova transformácia funkcie c v premennej t spĺňajúca $C(x, z, s) = \int_0^{\infty} c(x, z, t) e^{-st} dt$. Funkciu C invertujeme numericky pomocou Stehfestovej metódy implementovanej v Pythone ([29]).

Presnosť pseudospektrálnej metódy ohodnotíme pomocou priemernej absolútnej chyby numerického riešenia, ktorá je definovaná ako

$$\epsilon = \frac{1}{2} \int_0^2 \int_0^1 |c_A - c_N| dx dz, \quad (3.21)$$

kde c_A je analytické riešenie a c_N je numerické riešenie pre systém (2.7) s parametrami $Da = 0$, $Ra_c = 0$ a $Ra_n = 0$, hraničnými podmienkami (3.1a–l) a počiatočnými podmienkami (3.2a–c). Numerické riešenie vypočítame v čase $t = 1$ pre rôzne diskretizačné mriežky s $N_x \times N_z$ kolokačnými bodmi, kde N_x je počet kolokačných bodov v horizontálnom smere na intervale $[0, 2]$ a N_z je počet kolokačných bodov vo vertikálnom smere na intervale $[0, 1]$ (pozri tabuľku 3.1).

Hodnoty priemernej chyby ϵ v závislosti od počtu kolokačných bodov $N_x \times N_z$ sú znázornené na obrázku 3.3. Môžeme pozorovať, že priemerná chyba klesá približne exponenciálne až po počet 128×64 kolokačných bodov, kde dosahuje hodnotu na úrovni $O(10^{-5})$.



Obr. 3.3: Vývoj priemernej chyby ϵ v závislosti od počtu kolokačných bodov $N_x \times N_z$.

4 Asymptotické výsledky

V tejto kapitole odvodíme a analyzujeme asymptotické riešenia pre model popisujúci hustotou riadené prúdenie a reaktívnu infiltráciu v pórovitom prostredí, ktorý sme sformulovali v kapitole 2. Zaoberáme sa slabo reaktívnym a konvektívnym prípadom. Táto kapitola je založená na práci [26] a práci prezentovanej v príspevku [24].

4.1 Slabo reaktívny a konvektívny prípad ($Da \ll 1$, $Ra_c \ll 1$ a $Ra_n = 0$)

Uvažujeme, že Damköhlerovo číslo a Rayleighovo číslo pre rozpustnú látku sú malé a Rayleighovo číslo pre produkty je nulové, t. j. $Da \ll 1$, $Ra_c \ll 1$ a $Ra_n = 0$.

Koncentračné premenné c , m a n a prúdovú funkciu ψ rozvineme do tvaru

$$c = c^{0,0} + Da \, c^{1,0} + Ra_c \, c^{0,1} + \dots, \quad (4.1a)$$

$$m = m^{0,0} + Da \, m^{1,0} + Ra_c \, m^{0,1} + \dots, \quad (4.1b)$$

$$n = n^{0,0} + Da \, n^{1,0} + Ra_c \, n^{0,1} + \dots, \quad (4.1c)$$

$$\psi = \psi^{0,0} + Da \, \psi^{1,0} + Ra_c \, \psi^{0,1} + \dots \quad (4.1d)$$

pre $Da \ll 1$ a $Ra_c \ll 1$. Ide o asymptotické rozvoje okolo riešení $c^{0,0}$, $m^{0,0}$, $n^{0,0}$ a $\psi^{0,0}$ pre nereaktívny a čisto difúzny stav ($Da = 0$, $Ra_c = 0$ a $Ra_n = 0$).

Dosadením asymptotických rozvojov do rovníc (2.7), hraničných podmienok (3.1a–l) a počiatočných podmienok (3.2a–c), a porovnaním koeficientov rovnakých mocnín Da a Ra_c dostávame v ráde $O(1)$ systém rovníc

$$\frac{\partial c^{0,0}}{\partial t} - \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial z} \frac{\partial c^{0,0}}{\partial x} + \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial x} \frac{\partial c^{0,0}}{\partial z} - \frac{\partial^2 c^{0,0}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 c^{0,0}}{\partial z^2} = 0, \quad (4.2a)$$

$$\frac{\partial m^{0,0}}{\partial t} = 0, \quad (4.2b)$$

$$\frac{\partial n^{0,0}}{\partial t} - \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial z} \frac{\partial n^{0,0}}{\partial x} + \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial x} \frac{\partial n^{0,0}}{\partial z} - \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 n^{0,0}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n^{0,0}}{\partial z^2} \right) = 0, \quad (4.2c)$$

$$\frac{\partial^2 \psi^{0,0}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi^{0,0}}{\partial z^2} = 0 \quad (4.2d)$$

s hraničnými podmienkami

$$c^{0,0}(x, 0, t) = 0, \quad c^{0,0}(x, 1, t) = \begin{cases} 1, & 0 \leq x \leq 1 \\ 0, & 1 < x \leq 2 \end{cases}, \quad \frac{\partial c^{0,0}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial c^{0,0}}{\partial x} \Big|_{x=2} = 0, \quad (4.3a-d)$$

$$n^{0,0}(x, 0, t) = 0, \quad n^{0,0}(x, 1, t) = 0, \quad \frac{\partial n^{0,0}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial n^{0,0}}{\partial x} \Big|_{x=2} = 0, \quad (4.3e-h)$$

$$\psi^{0,0}(x, 0, t) = 0, \quad \psi^{0,0}(x, 1, t) = 0, \quad \psi^{0,0}(0, z, t) = 0, \quad \psi^{0,0}(2, z, t) = 0 \quad (4.3i-l)$$

pre $x \in [0, 2]$, $z \in [0, 1]$ a $t > 0$. Počiatočné podmienky sú

$$c^{0,0}(x, z, 0) = 0, \quad m^{0,0}(x, z, 0) = 1, \quad n^{0,0}(x, z, 0) = 0 \quad (4.4a-c)$$

pre $x \in [0, 2]$ a $z \in [0, 1]$.

V ráde $O(Da)$ dostávame systém rovníc

$$\frac{\partial c^{1,0}}{\partial t} - \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial z} \frac{\partial c^{1,0}}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{1,0}}{\partial z} \frac{\partial c^{0,0}}{\partial x} + \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial x} \frac{\partial c^{1,0}}{\partial z} + \frac{\partial \psi^{1,0}}{\partial x} \frac{\partial c^{0,0}}{\partial z} - \frac{\partial^2 c^{1,0}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 c^{1,0}}{\partial z^2} = -c^{0,0}m^{0,0}, \quad (4.5a)$$

$$\frac{\partial m^{1,0}}{\partial t} = -\alpha_m c^{0,0} m^{0,0}, \quad (4.5b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n^{1,0}}{\partial t} - \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial z} \frac{\partial n^{1,0}}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{1,0}}{\partial z} \frac{\partial n^{0,0}}{\partial x} + \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial x} \frac{\partial n^{1,0}}{\partial z} + \frac{\partial \psi^{1,0}}{\partial x} \frac{\partial n^{0,0}}{\partial z} - \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 n^{1,0}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n^{1,0}}{\partial z^2} \right) \\ = \alpha_n c^{0,0} m^{0,0}, \end{aligned} \quad (4.5c)$$

$$\frac{\partial^2 \psi^{1,0}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi^{1,0}}{\partial z^2} = 0 \quad (4.5d)$$

s hraničnými podmienkami

$$c^{1,0}(x, 0, t) = 0, \quad c^{1,0}(x, 1, t) = 0, \quad \frac{\partial c^{1,0}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial c^{1,0}}{\partial x} \Big|_{x=2} = 0, \quad (4.6a-d)$$

$$n^{1,0}(x, 0, t) = 0, \quad n^{1,0}(x, 1, t) = 0, \quad \frac{\partial n^{1,0}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial n^{1,0}}{\partial x} \Big|_{x=2} = 0, \quad (4.6e-h)$$

$$\psi^{1,0}(x, 0, t) = 0, \quad \psi^{1,0}(x, 1, t) = 0, \quad \psi^{1,0}(0, z, t) = 0, \quad \psi^{1,0}(2, z, t) = 0 \quad (4.6i-l)$$

pre $x \in [0, 2]$, $z \in [0, 1]$ a $t > 0$. Počiatočné podmienky sú

$$c^{1,0}(x, z, 0) = 0, \quad m^{1,0}(x, z, 0) = 0, \quad n^{1,0}(x, z, 0) = 0 \quad (4.7a-c)$$

pre $x \in [0, 2]$ a $z \in [0, 1]$.

V ráde $O(Ra_c)$ máme

$$\frac{\partial c^{0,1}}{\partial t} - \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial z} \frac{\partial c^{0,1}}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{0,1}}{\partial z} \frac{\partial c^{0,0}}{\partial x} + \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial x} \frac{\partial c^{0,1}}{\partial z} + \frac{\partial \psi^{0,1}}{\partial x} \frac{\partial c^{0,0}}{\partial z} - \frac{\partial^2 c^{0,1}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 c^{0,1}}{\partial z^2} = 0, \quad (4.8a)$$

$$\frac{\partial m^{0,1}}{\partial t} = 0, \quad (4.8b)$$

$$\frac{\partial n^{0,1}}{\partial t} - \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial z} \frac{\partial n^{0,1}}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{0,1}}{\partial z} \frac{\partial n^{0,0}}{\partial x} + \frac{\partial \psi^{0,0}}{\partial x} \frac{\partial n^{0,1}}{\partial z} + \frac{\partial \psi^{0,1}}{\partial x} \frac{\partial n^{0,0}}{\partial z} - \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 n^{0,1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n^{0,1}}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (4.8c)$$

$$\frac{\partial^2 \psi^{0,1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi^{0,1}}{\partial z^2} = - \frac{\partial c^{0,0}}{\partial x} \quad (4.8d)$$

s hraničnými podmienkami

$$c^{0,1}(x, 0, t) = 0, \quad c^{0,1}(x, 1, t) = 0, \quad \frac{\partial c^{0,1}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial c^{0,1}}{\partial x} \Big|_{x=2} = 0, \quad (4.9a-d)$$

$$n^{0,1}(x, 0, t) = 0, \quad n^{0,1}(x, 1, t) = 0, \quad \frac{\partial n^{0,1}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial n^{0,1}}{\partial x} \Big|_{x=2} = 0, \quad (4.9e-h)$$

$$\psi^{0,1}(x, 0, t) = 0, \quad \psi^{0,1}(x, 1, t) = 0, \quad \psi^{0,1}(0, z, t) = 0, \quad \psi^{0,1}(2, z, t) = 0 \quad (4.9i-l)$$

pre $x \in [0, 2]$, $z \in [0, 1]$ a $t > 0$. Počiatočné podmienky sú

$$c^{0,1}(x, z, 0) = 0, \quad m^{0,1}(x, z, 0) = 0, \quad n^{0,1}(x, z, 0) = 0 \quad (4.10a-c)$$

pre $x \in [0, 2]$ a $z \in [0, 1]$.

Riešenia odvodených systémov diferenciálnych rovníc v rádoch $O(1)$, $O(Da)$ a $O(Ra_c)$ so zodpovedajúcimi hraničnými a počiatočnými podmienkami sú uvedené v nasledujúcich troch sekciách.

4.1.1 Nereaktívny a nekonvektívny prípad

V ráde $O(1)$ riešime systém rovníc (4.2) pre $c^{0,0}, m^{0,0}, n^{0,0}$ a $\psi^{0,0}$ s podmienkami (4.3) a (4.4).

Najprv ideme hľadať riešenie Laplaceovej rovnice (4.2d) pre $\psi^{0,0}$ s hraničnými podmienkami (4.3i–l). Z daného systému vyplýva, že riešenie $\psi^{0,0}$ je časovo nezávislé, teda $\psi^{0,0} = \psi^{0,0}(x, z)$. Uvažujme, že premennú $\psi^{0,0}$ možno vyjadriť v horizontálnom smere x pomocou Fourierovho sínusového rozvoja v tvare

$$\psi^{0,0}(x, z) = \sum_{k=1}^{\infty} \hat{\psi}_k^{0,0}(z) \sin(g_k x), \quad (4.11)$$

kde $g_k = k\pi/2$ a koeficient $\hat{\psi}_k^{0,0}$ je

$$\hat{\psi}_k^{0,0}(z) = \int_0^2 \psi^{0,0}(x, z) \sin(g_k x) dx$$

pre každé k . Všimnime si, že rozvoj (4.11) spĺňa horizontálne hraničné podmienky (4.3k, l). Po dosadení premennej $\psi^{0,0}$ v tvare (4.11) do rovnice (4.2d) a po využití ortogonálnych vlastností sínusových báзовých funkcií (pozri prílohu A.1) možno získať rovnice pre $\hat{\psi}_k^{0,0}$ v tvare

$$-g_k^2 \hat{\psi}_k^{0,0} + \frac{\partial^2 \hat{\psi}_k^{0,0}}{\partial z^2} = 0, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.12)$$

Zodpovedajúce hraničné podmienky sú

$$\hat{\psi}_k^{0,0}(0) = 0, \quad \hat{\psi}_k^{0,0}(1) = 0, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.13a, b)$$

Všeobecné riešenie pre $\hat{\psi}_k^{0,0}$ má tvar

$$\hat{\psi}_k^{0,0}(z) = A_{1,k} e^{g_k z} + A_{2,k} e^{-g_k z},$$

kde $A_{1,k}$ a $A_{2,k}$ sú integračné konštanty pre každé k . Z hraničnej podmienky (4.13a) vyplýva, že $A_{2,k} = -A_{1,k}$. Aplikovaním hraničnej podmienky (4.13b) dostaneme, že $A_{1,k} = 0$, a preto

$$\hat{\psi}_k^{0,0}(z) = 0, \quad k = 1, 2, \dots$$

Teda

$$\psi^{0,0}(x, z, t) \equiv \psi^{0,0}(x, z) = 0. \quad (4.14)$$

Podobne uvažujeme, že premennú $c^{0,0}$ možno vyjadriť v horizontálnom smere pomocou Fourierovho kosínusového rozvoja v tvare

$$c^{0,0}(x, z, t) = \hat{c}_0^{0,0}(z, t) + \sum_{k=1}^{\infty} \hat{c}_k^{0,0}(z, t) \cos(g_k x), \quad (4.15)$$

kde $g_k = k\pi/2$ a koeficienty $\hat{c}_0^{0,0}$ a $\hat{c}_k^{0,0}$ sú dané vzťahmi

$$\hat{c}_0^{0,0}(z, t) = \frac{1}{2} \int_0^2 c^{0,0}(x, z, t) dx, \quad \hat{c}_k^{0,0}(z, t) = \int_0^2 c^{0,0}(x, z, t) \cos(g_k x) dx$$

pre každé k . Všimnime si, že rozvoj (4.15) spĺňa horizontálne hraničné podmienky (4.3c,d). Po substitúcii premennej $c^{0,0}$ v tvare (4.15) do rovnice (4.2a) a po využití ortogonálnych vlastností kosínusových báзовých funkcií (pozri prílohu A.1) dostávame rovnice

$$\frac{\partial \hat{c}_0^{0,0}}{\partial t} - \frac{\partial^2 \hat{c}_0^{0,0}}{\partial z^2} = 0, \quad (4.16a)$$

$$\frac{\partial \hat{c}_k^{0,0}}{\partial t} + g_k^2 \hat{c}_k^{0,0} - \frac{\partial^2 \hat{c}_k^{0,0}}{\partial z^2} = 0, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.16b)$$

Zodpovedajúce hraničné podmienky sú

$$\hat{c}_0^{0,0}(0, t) = 0, \quad \hat{c}_0^{0,0}(1, t) = \frac{1}{2}, \quad (4.17a,b)$$

$$\hat{c}_k^{0,0}(0, t) = 0, \quad \hat{c}_k^{0,0}(1, t) = \frac{\sin(g_k)}{g_k}, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.17c,d)$$

pre $t > 0$. Počiatočné podmienky sú

$$\hat{c}_0^{0,0}(z, 0) = 0, \quad \hat{c}_k^{0,0}(z, 0) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.18a,b)$$

pre $z \in [0, 1]$.

Aplikovaním Laplaceovej transformácie na rovnice (4.16) a hraničné podmienky (4.17) v časovej oblasti t a využitím počiatočných podmienok (4.18) dostaneme rovnice

$$s\hat{C}_0^{0,0} - \frac{\partial^2 \hat{C}_0^{0,0}}{\partial z^2} = 0, \quad (4.19a)$$

$$s\hat{C}_k^{0,0} + g_k^2 \hat{C}_k^{0,0} - \frac{\partial^2 \hat{C}_k^{0,0}}{\partial z^2} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.19b)$$

a hraničné podmienky

$$\hat{C}_0^{0,0}(0, s) = 0, \quad \hat{C}_0^{0,0}(1, s) = \frac{1}{2s}, \quad (4.20a,b)$$

$$\hat{C}_k^{0,0}(0, s) = 0, \quad \hat{C}_k^{0,0}(1, s) = \frac{\sin(g_k)}{sg_k}, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.20c, d)$$

kde $\hat{C}_0^{0,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $\hat{c}_0^{0,0}$ v premennej t splňajúca $\hat{C}_0^{0,0}(z, s) = \int_0^\infty \hat{c}_0^{0,0}(z, t)e^{-st} dt$ a $\hat{C}_k^{0,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $\hat{c}_k^{0,0}$ v premennej t splňajúca $\hat{C}_k^{0,0}(z, s) = \int_0^\infty \hat{c}_k^{0,0}(z, t)e^{-st} dt$ pre každé k . Všeobecné riešenie pre $\hat{C}_0^{0,0}$ je v tvare

$$\hat{C}_0^{0,0}(z, s) = A_{3,0}e^{\sqrt{s}z} + A_{4,0}e^{-\sqrt{s}z},$$

kde $A_{3,0}$ a $A_{4,0}$ sú integračné konštanty (nezávislé od premennej z). Aplikovaním hraničných podmienok (4.20a,b) dourčíme obe integračné konštanty a dostaneme

$$\hat{C}_0^{0,0}(z, s) = \frac{\sinh(\sqrt{s}z)}{2s \sinh(\sqrt{s})}.$$

Všeobecné riešenie pre $\hat{C}_k^{0,0}$ je

$$\hat{C}_k^{0,0}(z, s) = A_{3,k}e^{\lambda_k z} + A_{4,k}e^{-\lambda_k z},$$

kde $A_{3,k}$ a $A_{4,k}$ sú integračné konštanty (nezávislé od z) a $\lambda_k = \sqrt{s + g_k^2}$ pre každé k . Po aplikovaní hraničných podmienok (4.20c,d) máme

$$\hat{C}_k^{0,0}(z, s) = \frac{\sin(g_k) \sinh(\lambda_k z)}{sg_k \sinh(\lambda_k)}, \quad k = 1, 2, \dots$$

Teda

$$C^{0,0}(x, z, s) = \frac{\sinh(\sqrt{s}z)}{2s \sinh(\sqrt{s})} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(g_k) \sinh(\lambda_k z)}{sg_k \sinh(\lambda_k)} \cos(g_k x), \quad (4.21)$$

kde $C^{0,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $c^{0,0}$ v premennej t splňajúca $C^{0,0}(x, z, s) = \int_0^\infty c^{0,0}(x, z, t)e^{-st} dt$.

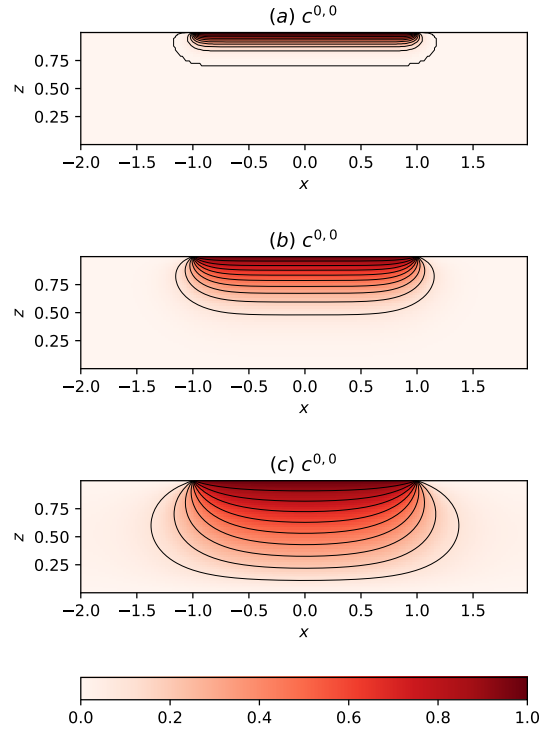
Z rovnice (4.2b) a počiatočnej podmienky (4.4b) vyplýva, že

$$m^{0,0}(x, z, t) \equiv m^{0,0}(x, z) = 1. \quad (4.22)$$

Riešenie $n^{0,0}$ možno získať analogickým spôsobom ako analytické riešenie pre $c^{0,0}$. Keďže obe Dirichletove hraničné podmienky (4.3e,f) sú homogénne, riešenie pre $n^{0,0}$ je nulové na celej uvažovanej oblasti. Teda

$$n^{0,0}(x, z, t) = 0. \quad (4.23)$$

Prúdová funkcia $\psi^{0,0}$ a koncentračné polia $c^{0,0}$, $m^{0,0}$ a $n^{0,0}$ zodpovedajú nereaktívnemu a nekonvektívnemu prípadu. Z nulového riešenia pre $\psi^{0,0}$ vyplýva, že v systéme nie je



Obr. 4.1: Koncentračné polia $c^{0,0}$ v časoch (a) $t = 0,005$, (b) $t = 0,05$ a (c) $t = 0,5$. Vrstevnice koncentrácie sú znázornené čiernymi plnými čiarami s rozstupom 0,1.

žiadny tok a prenos hmoty prebieha len prostredníctvom difúzie. Obrázok 4.1 zachytáva, ako rozpustná látka difundujúca zo zdroja postupom času kontaminuje vzdialenejšie miesta systému. Pole $m^{0,0}$ je časovo nezávislé a zodpovedá predpísanej počiatočnej koncentrácii minerálov m , pretože v nereaktívnom prípade nedochádza k žiadnej zmene v koncentrácii rozpustných minerálov. Z toho dôvodu nedochádza ani k tvorbe reakčných produktov, a preto sa v systéme vôbec nenachádzajú.

4.1.2 Slabo reaktívny prípad v ráde $O(Da)$

V ráde $O(Da)$ sa zaoberáme systémom rovníc (4.5) pre $c^{1,0}$, $m^{1,0}$, $n^{1,0}$ a $\psi^{1,0}$ s podmienkami (4.6) a (4.7).

Vzhľadom na to, že premenná $\psi^{1,0}$ musí spĺňať Laplaceovu rovnicu s homogénnymi Dirichletovými podmienkami, dá sa rovnako ako v prípade riešenia pre $\psi^{0,0}$ ukázať, že riešenie pre $\psi^{1,0}$ je nulové na celej oblasti. Teda

$$\psi^{1,0}(x, z, t) \equiv \psi^{1,0}(x, z) = 0. \quad (4.24)$$

Uvažujme, že premennú $c^{1,0}$ môžeme rozvinúť v horizontálnom smere pomocou Fou-

hierovho kosínusového rozvoja v tvare

$$c^{1,0}(x, z, t) = \hat{c}_0^{1,0}(z, t) + \sum_{k=1}^{\infty} \hat{c}_k^{1,0}(z, t) \cos(g_k x), \quad (4.25)$$

kde $g_k = k\pi/2$ a koeficienty $\hat{c}_0^{1,0}$ a $\hat{c}_k^{1,0}$ sú

$$\hat{c}_0^{1,0}(z, t) = \frac{1}{2} \int_0^2 c^{1,0}(x, z, t) dx, \quad \hat{c}_k^{1,0}(z, t) = \int_0^2 c^{1,0}(x, z, t) \cos(g_k x) dx$$

pre každé k . Rozvoj premennej $c^{1,0}$ v tvare (4.25) automaticky spĺňa horizontálne hraničné podmienky (4.6c,d). Po rozvinutí premenných $c^{1,0}$ a $c^{0,0}$ v rovnici (4.5a) a po využití ortogonálnych vlastností kosínusových báзовých funkcií dostávame rovnice pre $\hat{c}_0^{1,0}$ a $\hat{c}_k^{1,0}$ v tvare

$$\frac{\partial \hat{c}_0^{1,0}}{\partial t} - \frac{\partial^2 \hat{c}_0^{1,0}}{\partial z^2} = -\hat{c}_0^{0,0}, \quad (4.26a)$$

$$\frac{\partial \hat{c}_k^{1,0}}{\partial t} + g_k^2 \hat{c}_k^{1,0} - \frac{\partial^2 \hat{c}_k^{1,0}}{\partial z^2} = -\hat{c}_k^{0,0}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.26b)$$

Hraničné podmienky sú

$$\hat{c}_0^{1,0}(0, t) = 0, \quad \hat{c}_0^{1,0}(1, t) = 0, \quad (4.27a, b)$$

$$\hat{c}_k^{1,0}(0, t) = 0, \quad \hat{c}_k^{1,0}(1, t) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.27c, d)$$

pre $t > 0$. Počiatočné podmienky sú

$$\hat{c}_0^{1,0}(z, 0) = 0, \quad \hat{c}_k^{1,0}(z, 0) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.28a, b)$$

pre $z \in [0, 1]$.

Po aplikovaní Laplaceovej transformácie na rovnice (4.26) a hraničné podmienky (4.27) v časovej oblasti t a po využití počiatočných podmienok (4.28) máme rovnice

$$s\hat{C}_0^{1,0} - \frac{\partial^2 \hat{C}_0^{1,0}}{\partial z^2} = -\frac{\sinh(\sqrt{s}z)}{2s \sinh(\sqrt{s})}, \quad (4.29a)$$

$$s\hat{C}_k^{1,0} + g_k^2 \hat{C}_k^{1,0} - \frac{\partial^2 \hat{C}_k^{1,0}}{\partial z^2} = -\frac{\sin(g_k) \sinh(\lambda_k z)}{s g_k \sinh(\lambda_k)}, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.29b)$$

a hraničné podmienky

$$\hat{C}_0^{1,0}(0, s) = 0, \quad \hat{C}_0^{1,0}(1, s) = 0, \quad (4.30a, b)$$

$$\hat{C}_k^{1,0}(0, s) = 0, \quad \hat{C}_k^{1,0}(1, s) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.30c, d)$$

kde $\hat{C}_0^{1,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $\hat{c}_0^{1,0}$ v premennej t spĺňajúca $\hat{C}_0^{1,0}(z, s) = \int_0^\infty \hat{c}_0^{1,0}(z, t)e^{-st} dt$ a $\hat{C}_k^{1,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $\hat{c}_k^{1,0}$ v premennej t spĺňajúca $\hat{C}_k^{1,0}(z, s) = \int_0^\infty \hat{c}_k^{1,0}(z, t)e^{-st} dt$ pre každé k . Všeobecné riešenie pre $\hat{C}_0^{1,0}$ má tvar

$$\hat{C}_0^{1,0}(z, s) = B_{1,0}e^{\sqrt{s}z} + B_{2,0}e^{-\sqrt{s}z} + \frac{2\sqrt{s}z \cosh(\sqrt{s}z) - \sinh(\sqrt{s}z)}{8s^2 \sinh(\sqrt{s})},$$

kde $B_{1,0}$ a $B_{2,0}$ sú integračné konštanty (nezávislé od z). Integračné konštanty dourčíme aplikovaním hraničných podmienok (4.30a,b) a potom dostaneme

$$\hat{C}_0^{1,0}(z, s) = \frac{z \cosh(\sqrt{s}z) - \coth(\sqrt{s}) \sinh(\sqrt{s}z)}{4\sqrt{s^3} \sinh(\sqrt{s})}.$$

Všeobecné riešenie pre $\hat{C}_k^{1,0}$ je

$$\hat{C}_k^{1,0}(z, s) = B_{1,k}e^{\lambda_k z} + B_{2,k}e^{-\lambda_k z} + \frac{\sin(g_k) [2\lambda_k z \cosh(\lambda_k z) - \sinh(\lambda_k z)]}{4sg_k \lambda_k^2 \sinh(\lambda_k)},$$

kde $B_{1,k}$ a $B_{2,k}$ sú integračné konštanty (nezávislé od z) a $\lambda_k = \sqrt{s + g_k^2}$ pre každé k .

Po aplikovaní hraničných podmienok (4.30c,d) máme

$$\hat{C}_k^{1,0}(z, s) = \frac{\sin(g_k) [z \cosh(\lambda_k z) - \coth(\lambda_k) \sinh(\lambda_k z)]}{2sg_k \lambda_k \sinh(\lambda_k)}, \quad k = 1, 2, \dots$$

Teda

$$C^{1,0}(x, z, s) = \frac{z \cosh(\sqrt{s}z) - \coth(\sqrt{s}) \sinh(\sqrt{s}z)}{4\sqrt{s^3} \sinh(\sqrt{s})} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(g_k) [z \cosh(\lambda_k z) - \coth(\lambda_k) \sinh(\lambda_k z)]}{2sg_k \lambda_k \sinh(\lambda_k)} \cos(g_k x), \quad (4.31)$$

kde $C^{1,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $c^{1,0}$ v premennej t spĺňajúca $C^{1,0}(x, z, s) = \int_0^\infty c^{1,0}(x, z, t)e^{-st} dt$.

Ďalej uvažujeme, že premennú $m^{1,0}$ môžeme rozvinúť v horizontálnom smere pomocou Fourierovho kosínusového rozvoja v tvare

$$m^{1,0}(x, z, t) = \hat{m}_0^{1,0}(z, t) + \sum_{k=1}^{\infty} \hat{m}_k^{1,0}(z, t) \cos(g_k x), \quad (4.32)$$

kde $g_k = k\pi/2$ a koeficienty $\hat{m}_0^{1,0}$ a $\hat{m}_k^{1,0}$ sú

$$\hat{m}_0^{1,0}(z, t) = \frac{1}{2} \int_0^2 m^{1,0}(x, z, t) dx, \quad \hat{m}_k^{1,0}(z, t) = \int_0^2 m^{1,0}(x, z, t) \cos(g_k x) dx$$

pre každé k . Všimnime si, že výberom kosínusových báзовých funkcií sa vyhneme problému zmiešanej parity v rovnici (4.5b) po rozvinutí premenných $m^{1,0}$ a $c^{0,0}$. Po využití

ortogonálnych vlastností kosínusových báзовých funkcií dostávame rovnice pre $\hat{m}_0^{1,0}$ a $\hat{m}_k^{1,0}$ v tvare

$$\frac{\partial \hat{m}_0^{1,0}}{\partial t} = -\alpha_m \hat{c}_0^{0,0}, \quad (4.33a)$$

$$\frac{\partial \hat{m}_k^{1,0}}{\partial t} = -\alpha_m \hat{c}_k^{0,0}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.33b)$$

Počiatkové podmienky sú

$$\hat{m}_0^{1,0}(z, 0) = 0, \quad \hat{m}_k^{1,0}(z, 0) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.34a, b)$$

pre $z \in [0, 1]$.

Aplikovaním Laplaceovej transformácie na rovnice (4.33) v časovej oblasti t a využitím počiatkových podmienok (4.34) dostaneme rovnice v tvare

$$s\widehat{M}_0^{1,0} = -\frac{\alpha_m \sinh(\sqrt{s}z)}{2s \sinh(\sqrt{s})}, \quad (4.35a)$$

$$s\widehat{M}_k^{1,0} = -\frac{\alpha_m \sin(g_k) \sinh(\lambda_k z)}{s g_k \sinh(\lambda_k)}, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.35b)$$

kde $\widehat{M}_0^{1,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $\hat{m}_0^{1,0}$ v premennej t spĺňajúca $\widehat{M}_0^{1,0}(z, s) = \int_0^\infty \hat{m}_0^{1,0}(z, t) e^{-st} dt$ a $\widehat{M}_k^{1,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $\hat{m}_k^{1,0}$ v premennej t spĺňajúca $\widehat{M}_k^{1,0}(z, s) = \int_0^\infty \hat{m}_k^{1,0}(z, t) e^{-st} dt$ pre každé k . Teda

$$M^{1,0}(x, z, s) = -\frac{\alpha_m \sinh(\sqrt{s}z)}{2s^2 \sinh(\sqrt{s})} - \sum_{k=1}^\infty \frac{\alpha_m \sin(g_k) \sinh(\lambda_k z)}{s^2 g_k \sinh(\lambda_k)} \cos(g_k x), \quad (4.36)$$

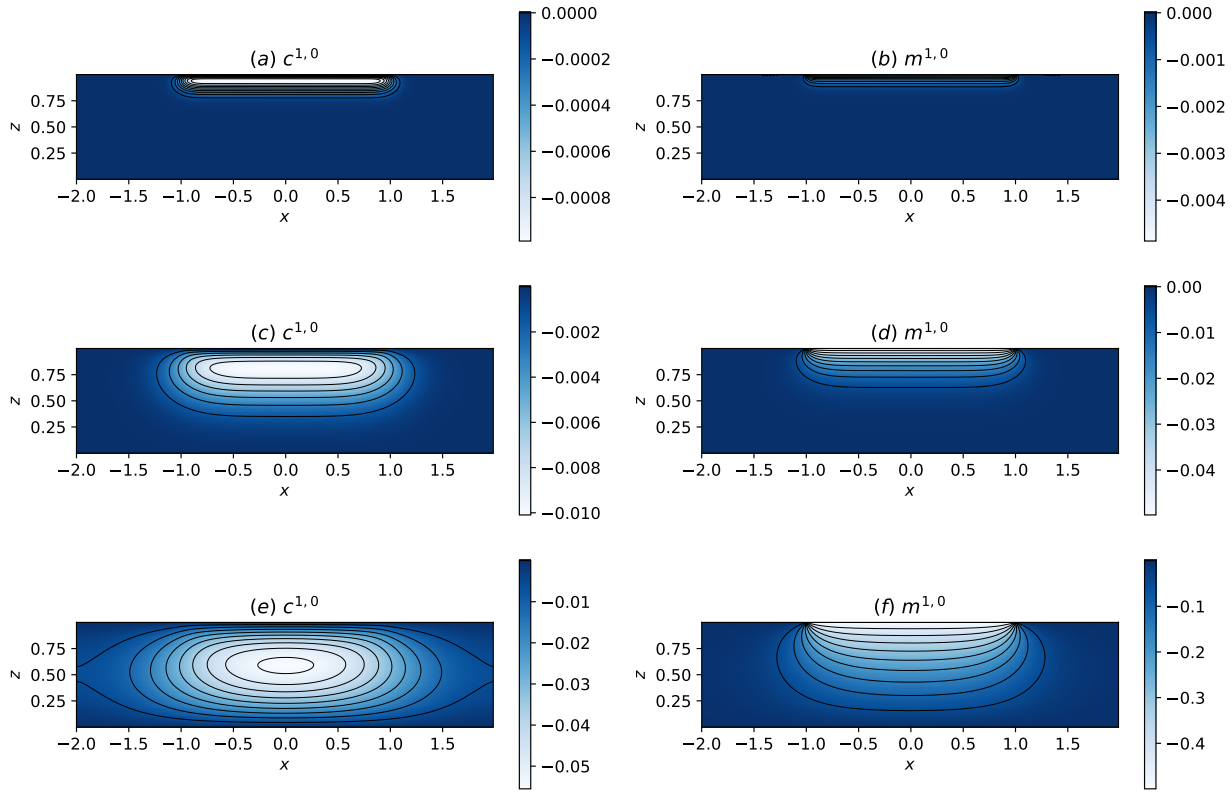
kde $M^{1,0}$ je Laplaceova transformácia funkcie $m^{1,0}$ v premennej t spĺňajúca $M^{1,0}(x, z, s) = \int_0^\infty m^{1,0}(x, z, t) e^{-st} dt$.

Riešenie $n^{1,0}$ možno odvodiť podobným spôsobom ako analytické riešenie pre $c^{1,0}$. V tomto prípade je však vhodnejšie si všimnúť, že ak $c^{1,0}$ je riešenie rovnice (4.5a) s hraničnými podmienkami (4.6a–d) a počiatkovou podmienkou (4.7a), potom $n^{1,0} = -c^{1,0}$ je riešenie rovnice (4.5c) pre $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$ s podmienkami (4.6e–h) a (4.7c). Teda

$$n^{1,0}(x, z, t) = -c^{1,0}(x, z, t) \quad (4.37)$$

pre $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$.

Riešenia pre $\psi^{1,0}, c^{1,0}, m^{1,0}$ a $n^{1,0}$ popisujú slabo reaktívny prípad v ráde $O(Da)$. V tomto prípade sú hustotné zmeny vyvolané koncentráciou rozpustnej látky zanedbané,



Obr. 4.2: Koncentračné polia $c^{1,0}$ v časoch (a) $t = 0,005$, (c) $t = 0,05$ a (e) $t = 0,5$. Koncentračné polia $m^{1,0}$ pre $\alpha_m = 1$ v časoch (b) $t = 0,005$, (d) $t = 0,05$ a (f) $t = 0,5$.

a preto je riešenie pre $\psi^{1,0}$ nulové na celej oblasti, t. j. v systéme sa negeneruje tok. Na obrázku 4.2 je znázornený časo-priestorový vývoj koncentrácií $c^{1,0}$ a $m^{1,0}$. Štruktúra poľa $c^{1,0}$ v čase $t = 0,5$ ukazuje, že najväčší úbytok v koncentrácii rozpustnej látky v porovnaní s nereaktívnym a nekonvektívnym prípadom sa vyskytuje blízko bodu $(0, 0,6)$ v dôsledku spotreby rozpustnej látky pri chemickej interakcii s minerálmi v tuhej fáze (pozri obrázok 4.2e). Pole $m^{1,0}$ nadobúda záporné hodnoty na celej oblasti a reprezentuje úbytok v koncentrácii minerálov, ku ktorému dochádza najmä v oblasti, kde je koncentrácia $c^{0,0}$ najväčšia (porovnaj obrázky 4.1c a 4.2f). Vzťah (4.37) naznačuje, že úbytok v koncentrácii rozpustnej látky vedie k nárastu v koncentrácii produktov o porovnateľnú magnitúdu.

4.1.3 Slabo konvektívny prípad v ráde $O(Ra_c)$

V ráde $O(Ra_c)$ treba riešiť systém rovníc (4.8) pre $c^{0,1}, m^{0,1}, n^{0,1}$ a $\psi^{0,1}$ s podmienkami (4.9) a (4.10).

Teraz hľadáme riešenie rovnice (4.8d) pre $\psi^{0,1}$ s hraničnými podmienkami (4.9i–l). Uva-

žujeme, že premennú $\psi^{0,1}$ možno rozvinúť v horizontálnom smere pomocou Fourierovho sínusového rozvoja, ktorý má tvar

$$\psi^{0,1}(x, z, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \hat{\psi}_k^{0,1}(z, t) \sin(g_k x), \quad (4.38)$$

kde $g_k = k\pi/2$ a koeficient $\hat{\psi}_k^{0,1}$ je

$$\hat{\psi}_k^{0,1}(z, t) = \int_0^2 \psi^{0,1}(x, z, t) \sin(g_k x) dx$$

pre každé k . Môžeme si všimnúť, že výberom sínusových bázových funkcií sú splnené horizontálne hraničné podmienky (4.9k,l). Po rozvinutí premenných $\psi^{0,1}$ a $c^{0,0}$ v rovnici (4.8d) a po využití ortogonálnych vlastností sínusových bázových funkcií možno získať rovnice

$$-g_k^2 \hat{\psi}_k^{0,1} + \frac{\partial^2 \hat{\psi}_k^{0,1}}{\partial z^2} = g_k \hat{c}_k^{0,0}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.39)$$

Hraničné podmienky sú

$$\hat{\psi}_k^{0,1}(0, t) = 0, \quad \hat{\psi}_k^{0,1}(1, t) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.40a, b)$$

pre $t > 0$.

Po aplikovaní Laplaceovej transformácie na rovnice (4.39) a hraničné podmienky (4.40) v časovej oblasti t máme rovnice

$$-g_k^2 \hat{\Psi}_k^{0,1} + \frac{\partial^2 \hat{\Psi}_k^{0,1}}{\partial z^2} = \frac{\sin(g_k) \sinh(\lambda_k z)}{s \sinh(\lambda_k)}, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.41)$$

a hraničné podmienky

$$\hat{\Psi}_k^{0,1}(0, s) = 0, \quad \hat{\Psi}_k^{0,1}(1, s) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.42a, b)$$

kde $\hat{\Psi}_k^{0,1}$ je Laplaceova transformácia funkcie $\hat{\psi}_k^{0,1}$ v premennej t splňajúca $\hat{\Psi}_k^{0,1}(z, s) = \int_0^\infty \hat{\psi}_k^{0,1}(z, t) e^{-st} dt$ pre každé k . Všeobecné riešenie pre $\hat{\Psi}_k^{0,1}$ má tvar

$$\hat{\Psi}_k^{0,1}(z, s) = C_{1,k} e^{g_k z} + C_{2,k} e^{-g_k z} + \frac{\sin(g_k) \sinh(\lambda_k z)}{s^2 \sinh(\lambda_k)},$$

kde $C_{1,k}$ a $C_{2,k}$ sú integračné konštanty (nezávislé od z) pre každé k . Využitím hraničných podmienok (4.42a,b) dostaneme

$$\hat{\Psi}_k^{0,1}(z, s) = \frac{\sin(g_k)}{s^2} \left[\frac{\sinh(\lambda_k z)}{\sinh(\lambda_k)} - \frac{\sinh(g_k z)}{\sinh(g_k)} \right], \quad k = 1, 2, \dots$$

Teda

$$\Psi^{0,1}(x, z, s) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(g_k)}{s^2} \left[\frac{\sinh(\lambda_k z)}{\sinh(\lambda_k)} - \frac{\sinh(g_k z)}{\sinh(g_k)} \right] \sin(g_k x), \quad (4.43)$$

kde $\Psi^{0,1}$ je Laplaceova transformácia funkcie $\psi^{0,1}$ v premennej t spĺňajúca $\Psi^{0,1}(x, z, s) = \int_0^{\infty} \psi^{0,1}(x, z, t) e^{-st} dt$.

Vzhľadom na prítomnosť nelineárnych advekčných členov v rovnici (4.8a) pre $c^{0,1}$, ktoré podstatne komplikujú výpočet analytického riešenia, časo-priestorový vývoj koncentrácie $c^{0,1}$ (pozri obrázky 4.3a, 4.3c a 4.3e) vypočítame numericky pomocou pseudospektrálneho prístupu uvedeného v kapitole 3.

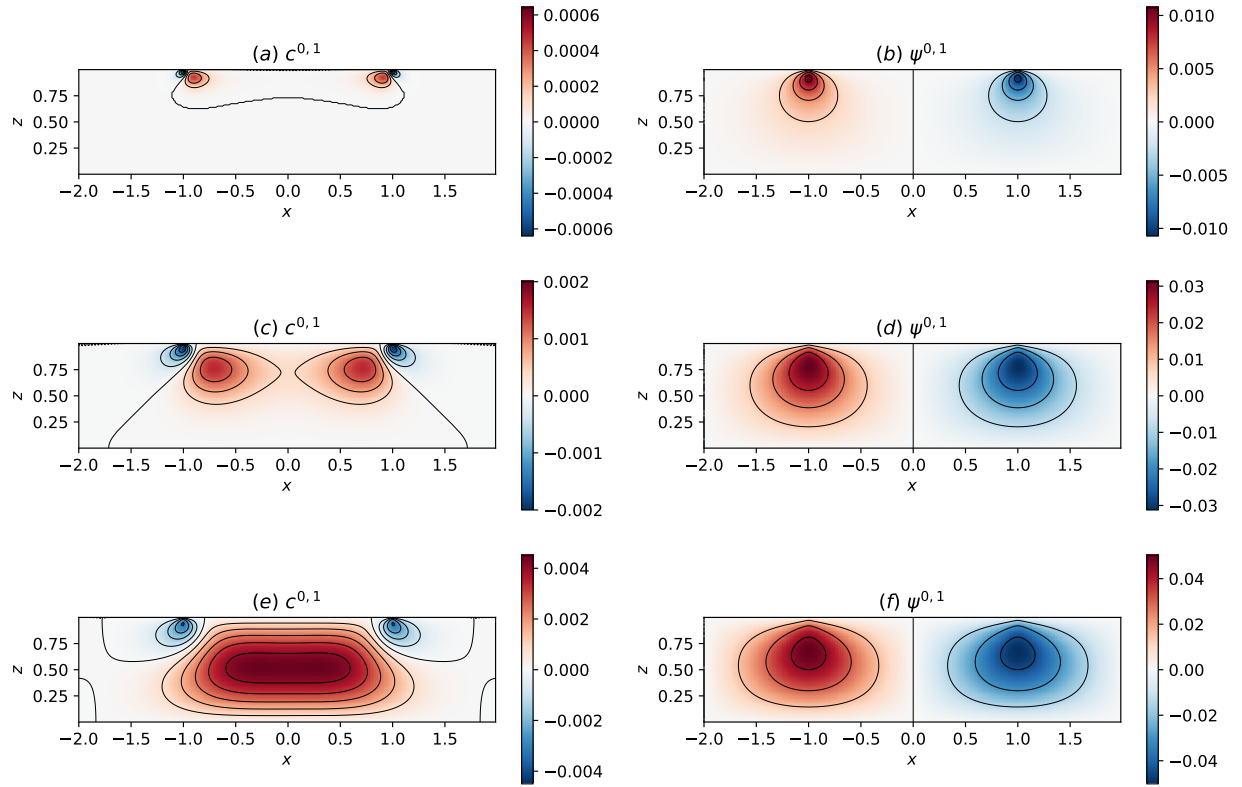
Z rovnice (4.8b) a podmienky (4.10b) vyplýva, že

$$m^{0,1}(x, z) \equiv m^{0,1}(x, z, t) = 0. \quad (4.44)$$

Keďže rovnica (4.8c) pre $n^{0,1}$ sa po dosadení (nulových) riešení pre $\psi^{0,0}$ a $n^{0,0}$ redukuje na takú istú rovnicu, akú spĺňa riešenie pre $n^{0,0}$, riešenie pre $n^{0,1}$ spĺňajúce homogénne Dirichletove a Neumannove hraničné podmienky (4.9e–h) a nulovú počiatočnú podmienku (4.10c) je taktiež nulové. Teda

$$n^{0,1}(x, z, t) = 0. \quad (4.45)$$

Riešenia pre $\psi^{0,1}$, $c^{0,1}$, $m^{0,1}$ a $n^{0,1}$ popisujú slabo konvektívny prípad v ráde $O(Ra_c)$. Obrázok 4.3 zachytáva časo-priestorový vývoj koncentrácie $c^{0,1}$ a prúdovej funkcie $\psi^{0,1}$. Riešenie pre $\psi^{0,1}$ v čase $t = 0,5$ reprezentuje dve konvekčné bunky, ktoré vznikli v dôsledku hustotných zmien vyvolaných koncentráciou rozpustnej látky (pozri obrázok 4.3f). Konvekčná bunka na ľavej polovici oblasti rotuje v smere pohybu hodinových ručičiek, bunka na druhej strane sa pohybuje v opačnom smere. Prenos rozpustnej látky v systéme je značne ovplyvnený prítomnosťou hustotou riadeného prúdenia. Pole $c^{0,1}$ v čase $t = 0,5$ naznačuje, že v porovnaní s nereaktívnym a nekonvektívnym prípadom je v koncentrácii rozpustnej látky najväčší úbytok blízko okrajov zdroja s rozpustnou látkou a najväčší nárast v centrálnej časti systému (pozri obrázok 4.3e). Príspevky polí $m^{0,1}$ a $n^{0,1}$ sú nulové, pretože chemické reakčné procesy sú v tomto prípade zanedbané.



Obr. 4.3: Koncentračné polia $c^{0,1}$ v časoch (a) $t = 0,005$, (c) $t = 0,05$ a (e) $t = 0,5$. Polia prúdovej funkcie $\psi^{0,1}$ v časoch (b) $t = 0,005$, (d) $t = 0,05$ a (f) $t = 0,5$.

Poznamenávame, že doteraz sme uvažovali prípad, keď $Ra_n = 0$. Podobným asymptotickým prístupom by sme však mohli získať riešenia koncentračných premenných a prúdovej funkcie aj pre slabo konvektívny prípad v ráde $O(Ra_n)$, keď $Ra_n \ll 1$. Pre systém rovníc (2.7) s parametrami $Da \ll 1$, $Ra_c \ll 1$ a $Ra_n \ll 1$, hraničnými podmienkami (3.1a–l) a počiatočnými podmienkami (3.2a–c) sú riešenia koncentračných premenných a prúdovej funkcie v ráde $O(Ra_n)$ nulové na celej oblasti. Teda slabo konvektívne prúdenie vyvolané koncentraciou reakčných produktov nemá v ráde $O(Ra_n)$ žiadny efekt na prúdenie a prenos hmoty v pórovitom médiu.

5 Numerické výsledky

V tejto časti analyzujeme reaktívne a silno hustotou riadené prúdenie v saturovanom pórovitom médiu pomocou numerických simulácií. Bližšie sa pozrieme na niekoľko významných prípadov v závislosti od Damköhlerovho čísla a koncentračných Rayleighových čísel pre rozpustnú látku a reakčné produkty. Numerické simulácie získame implementovaním pseudospektrálneho prístupu uvedeného v kapitole 3. Táto časť je založená na práci [25] (pozri prílohu C.1) a práci prezentovanej v príspevku [22].

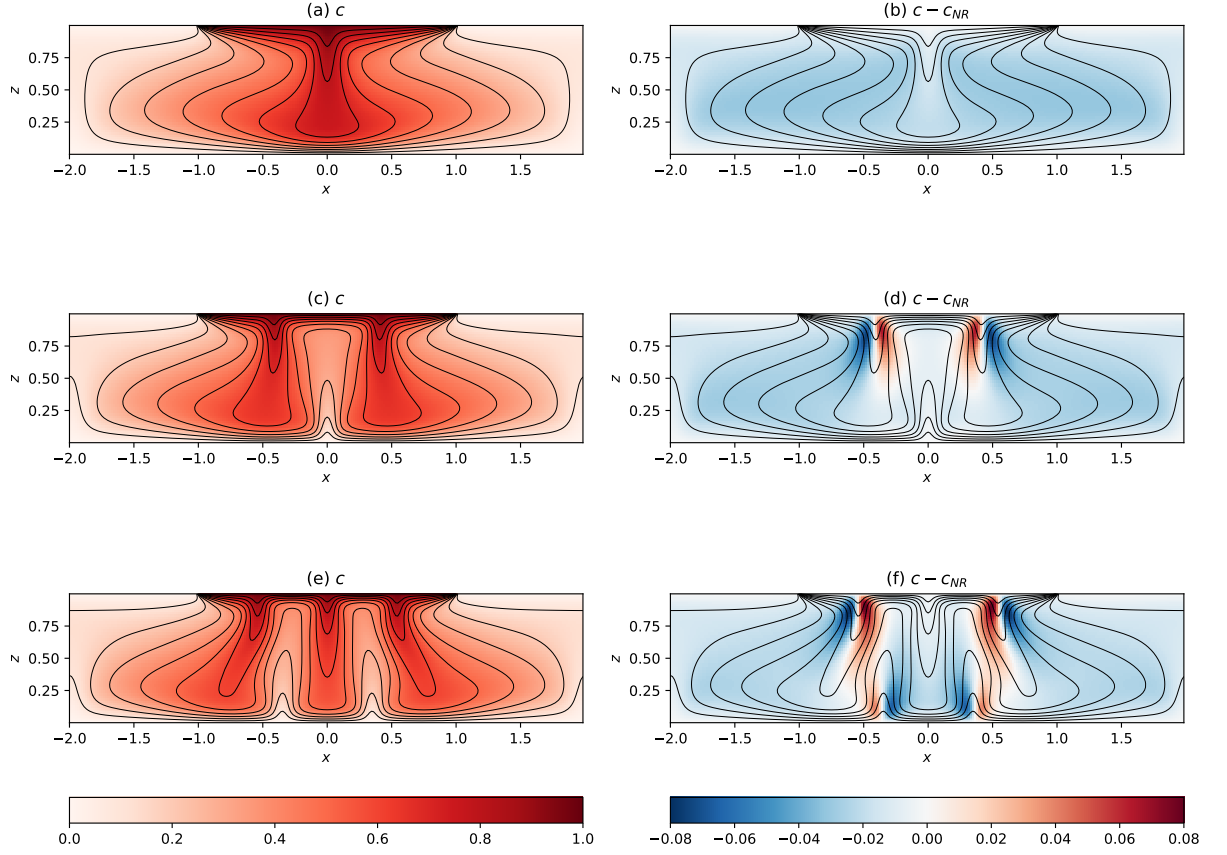
5.1 Reaktívny a konvektívny prípad ($Da = 1$, $Ra_c = 400$ a $Ra_n = 0$)

5.1.1 Vývoj koncentračného poľa rozpustnej látky

V nereaktívnom koncentračnom Elderovom probléme nastáva začiatok prúdenia pre akúkoľvek kladnú hodnotu Ra_c ([41]). Na základe numerickej bifurkačnej analýzy vykonanej v [28] a [41] boli identifikované tri rôzne časovo ustálené riešenia v závislosti od rozsahu hodnôt Ra_c . Konkrétne, riešenie s jedným vertikálnym prúdom existuje pre $0 < Ra_c \leq 400$, s dvoma prúdmi pre $76 \leq Ra_c \leq 400$ a s tromi prúdmi pre $172 \leq Ra_c \leq 400$.

Obrázky 5.1a, 5.1c a 5.1e znázorňujú tri kvalitatívne odlišné koncentračné polia rozpustnej látky pre $Da = 1$, $Ra_c = 400$ a $Ra_n = 0$ v čase $t = 0,5$. Hodnoty ostatných parametrov sú $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$. Numerické simulácie boli vypočítané pomocou pseudospektrálnej metódy s 256×64 kolokačnými bodmi pre časový krok $h = 10^{-4}$. Výsledky sa líšia počtom vertikálnych prúdov rozpustnej látky, ktoré sa vyvinuli v dôsledku gravitačnej nestability. Na ich získanie sme použili tri rôzne počiatočné podmienky pre koncentráciu rozpustnej látky. Ako počiatočnú podmienku pre riešenie s jedným prúdom (zobrazeným na obrázku 5.1a a označeným ako R_1) sme zobrali riešenie pre $Da = 0$, $Ra_c = 60$ a $Ra_n = 0$ s jedným prúdom. Riešenie s dvoma prúdmi (zobrazené na obrázku 5.1c, označené ako R_2) bolo vypočítané použitím nulovej počiatočnej podmienky a riešenie s tromi prúdmi (zobrazené na obrázku 5.1e, označené ako R_3) pomocou podmienky $c(x, z, 0) = [\cos(\pi z) + 1]/2$.

Obrázky 5.1b, 5.1d a 5.1f znázorňujú koncentračný rozdiel $c - c_{NR}$, kde c_{NR} zodpovedá nereaktívnemu prípadu, pre riešenie R_1 , R_2 , resp. R_3 . Vo všetkých prípadoch je prevažná



Obr. 5.1: (a, c, e) Koncentračné polia c pre $Da = 1$, $Ra_c = 400$, $Ra_n = 0$, $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$ v čase $t = 0,5$, vypočítané s tromi rôznymi počiatočnými koncentraciami rozpustnej látky. (b, d, f) Porovnanie koncentračných polí rozpustnej látky medzi reaktívnym a nereaktívnym prípadom. Premenná c_{NR} predstavuje príslušnú koncentráciu rozpustnej látky pre nereaktívnu simuláciu s $Da = 0$. Vrstevnice koncentrácie c sú znázornené čiernymi plnými čiarami na všetkých obrázkoch.

časť oblasti zafarbená modrými odtieňmi, čo naznačuje menej rozpustnej látky na týchto miestach v čase $t = 0,5$ v porovnaní s nereaktívnym prípadom. Priemerný pokles v koncentrácii pre R_1 je 1,9 %, pre R_2 je 1,6 % a pre R_3 je 1,3 %. Pre riešenia R_2 a R_3 dochádza k miernemu symetrickému posunu jednotlivých prúdov v porovnaní s nereaktívnym prípadom: pre R_2 sú ústia prúdov bližšie k sebe s maximálnym absolútnym rozdielom v koncentrácii 7,4 % (obrázok 5.1d); pre R_3 môžeme pozorovať podobné správanie pre ústia dvoch vonkajších prúdov s maximálnym absolútnym rozdielom 7,9 % (obrázok 5.1f). Navyše, v riešení R_3 sú spodné časti vonkajších prúdov blízko $x = \pm 0,5$ mierne rozšírené smerom k vnútornému prúdu, takže vnútorný prúd je zodpovedajúco zúžený. V dôsledku

toho existujú oblasti s vyššou koncentráciou (červené odtiene) v porovnaní s nereaktívnym prípadom. Výskyt týchto oblastí je zapríčinený advektívnym prenosom hmoty prítomným v konvektívnom prípade. Všimnime si, že na obrázku 4.2e sa neobjavujú žiadne oblasti s nárastom koncentrácie, pretože slabo reaktívny prípad je čisto difúzny a nevykazuje žiadne prúdenie.

Jednou zo základných charakteristík popisujúcich správanie takýchto systémov je vertikálny tok rozpustnej látky na hornej hranici oblasti. Formálne je táto veličina definovaná vzťahom

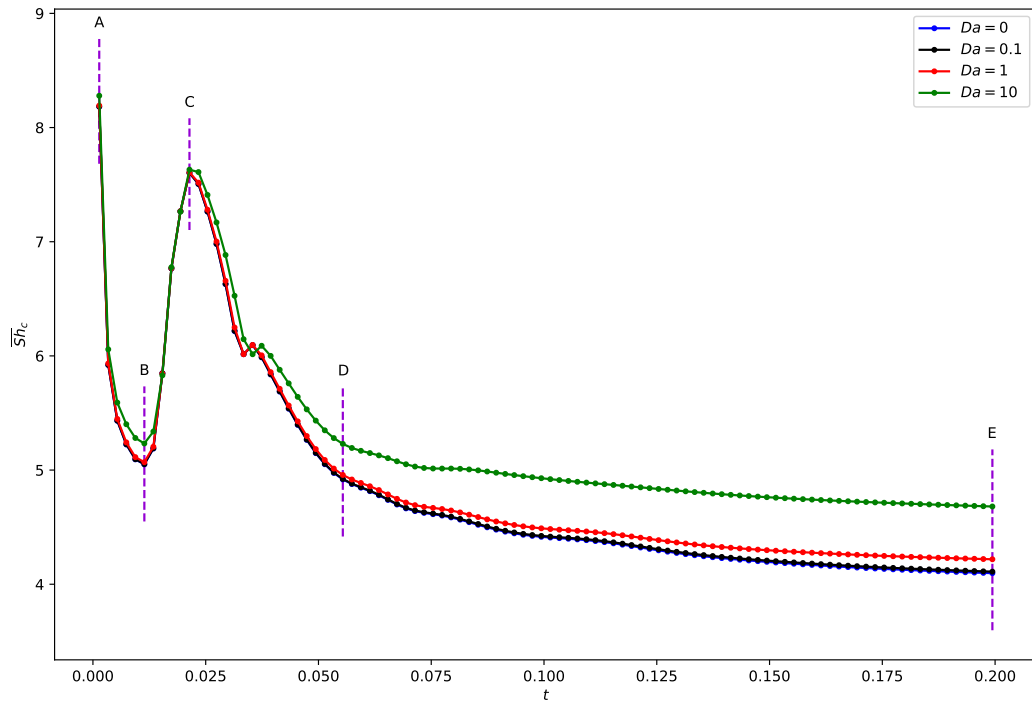
$$Sh_c(x, t) = \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=1} \quad (5.1)$$

a označuje sa ako (bezrozmerné) lokálne Sherwoodovo číslo. Priemernú hodnotu Sh_c možno vyjadriť ako

$$\overline{Sh}_c(t) = \frac{1}{2} \int_0^2 Sh_c(x, t) dx \quad (5.2)$$

a označuje sa ako (bezrozmerné) priemerné Sherwoodovo číslo. Priemerné Sherwoodovo číslo udáva mieru celkového (advektívneho a difúzneho) prenosu hmoty relatívne k miere difúzneho prenosu hmoty. Môžeme si všimnúť, že $\overline{Sh}_c$ je malé pre difúzne systémy v ustálenom stave a zväčšuje sa pre nestabilné systémy, v ktorých je prenos hmoty riadený najmä hustotou riadeným prúdením ako v [37].

Obrázok 5.2 porovnáva vývoj $\overline{Sh}_c$ na časovom intervale od 0 do 0,2 pre rôzne hodnoty Da . Priemerný vertikálny tok rozpustnej látky na hornej hranici pre nereaktívnu simuláciu sa zhoduje s výsledkami v [37]. V [37] boli vykonané výpočty do rozmerného času 20 rokov, čo približne zodpovedá bezrozmernému času $t = 0,1$ pre typické transportné vlastnosti materiálu. Na obrázku 5.2 môžeme pozorovať, že hodnoty $\overline{Sh}_c$ sa začínajú líšiť od nereaktívneho prípadu s rastúcim Da . Krivky pre $Da = 0$ a 0,1 sa v podstate prekrývajú, zatiaľ čo krivky pre $Da = 1$ a 10 sa výrazne líšia od ostatných. Priemerný tok rozpustnej látky pre $Da = 1$ klesá z bodu D pomalšie v porovnaní s nereaktívnym prípadom. Hodnoty $\overline{Sh}_c$ pre $Da = 10$ sú väčšie vo fázach A–B a C–E v porovnaní s hodnotami pre ostatné Da . Od bodu D je tento rozdiel ešte výraznejší. Vysvetlením je pokles v koncentrácii rozpustnej látky a zvýšenie celkového toku rozpustnej látky od hranice zdroja do vnútra systému pri zvyšujúcej sa rýchlosti chemickej reakcie. Toto sa deje iba v difúznom režime D–E, pretože advekcia je účinnejšia v spomaľovaní reakčného procesu ako difúzia. Z dlhodobého hľadiska možno očakávať, že všetky minerály v pevnej fáze sa

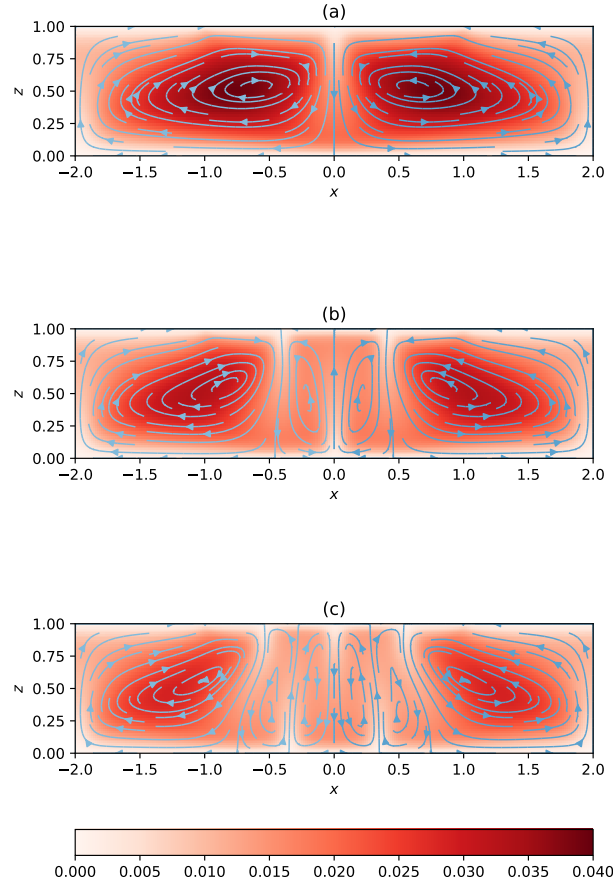


Obr. 5.2: Časový vývoj priemerného vertikálneho toku rozpustnej látky $\overline{Sh}_c$ na hornej hranici oblasti pre nereaktívnu simuláciu s $Da = 0$ (modrou) a reaktívne simulácie s $Da = 0,1$ (čiernou), 1 (červenou) a 10 (zelenou). Hodnoty ostatných parametrov sú $Ra_c = 400$, $Ra_n = 0$, $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$. Fázy vývoja toku a prenosu rozpustnej látky v pórovitom médiu sú označené písmenami od A po E. Medzi bodmi A a B je prostredníctvom difúzie formovaná hraničná vrstva v blízkosti zdroja s rozpustnou látkou. Od bodu B sa začína prejavovať nástup nestability formovaním vertikálnych prúdov s rozpustnou látkou, ktoré sa v bode C prvýkrát dotknú dolnej hranice oblasti. Počas fázy medzi C a D sa hustejšia časť vzniknutých prúdov dostane blízko dolnej hranice. Nakoniec medzi D a E dominuje prenosu hmoty v systéme difúzia.

rozpustia, čím sa zastaví reakčný proces a spotreba reaktívnej rozpustnej látky. Z toho dôvodu by $\overline{Sh}_c$ malo s rastúcim časom konvergovať k hodnote 4. Táto hodnota zodpovedá priemernému vertikálnemu toku rozpustnej látky na hornej hranici pre nereaktívny ustálený stav s dvoma prúdmi ($Da = 0$, $Ra_c = 400$ a $Ra_n = 0$).

5.1.2 Redistribúcia reakčných produktov v kvapalnej fáze

Voľba počiatkovej podmienky pre c ovplyvňuje nielen vývoj koncentračného poľa rozpustnej látky, ale aj koncentračného poľa reakčných produktov. Keďže tieto produkty sú výsledkom chemickej reakcie medzi rozpustnou látkou a minerálmi, budeme predpokladať,

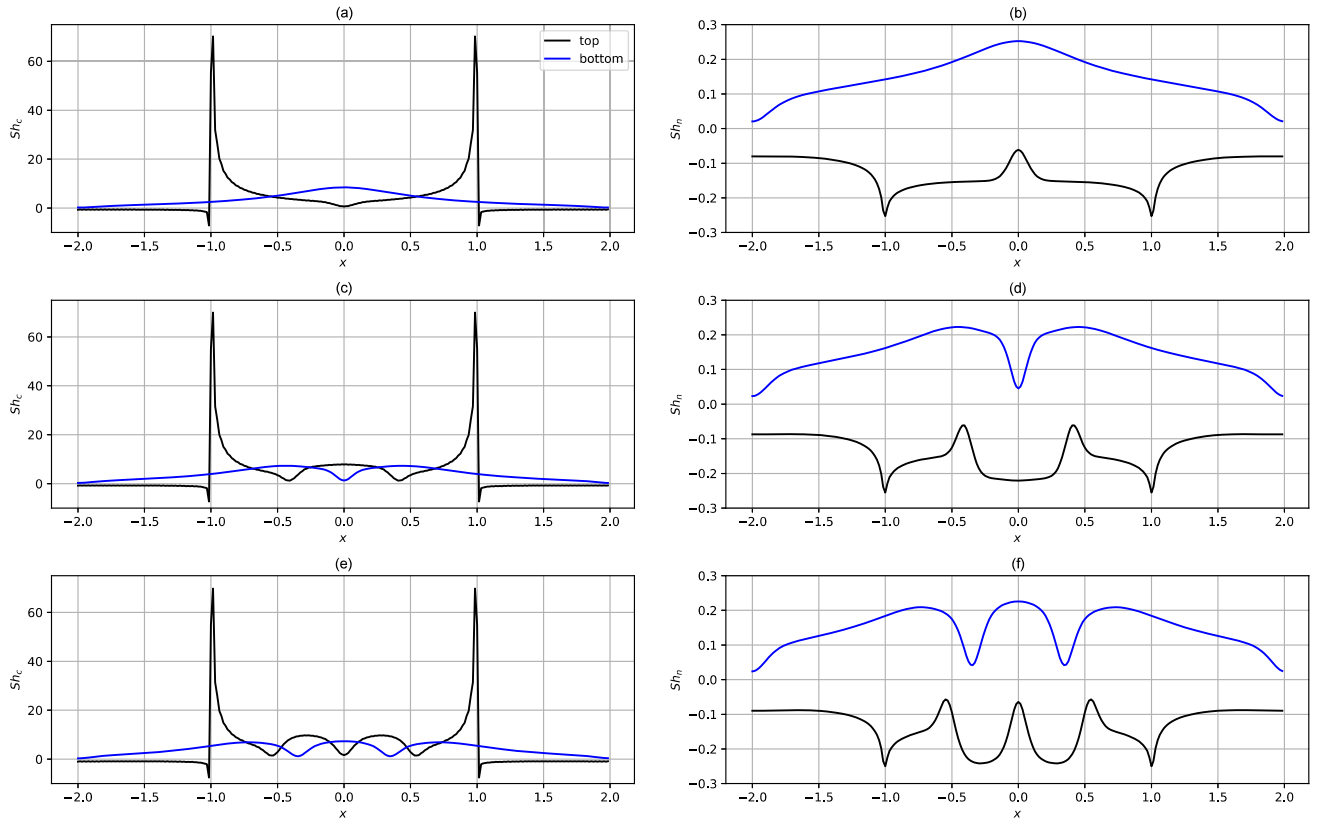


Obr. 5.3: (a, b, c) Koncentračné polia n v čase $t = 0,5$ pre riešenia R_1 , R_2 a R_3 . Hodnoty parametrov sú $Da = 1$, $Ra_c = 400$, $Ra_n = 0$, $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$. Prúdočiary rýchlostného poľa $\mathbf{u}$ sú znázornené modrými čiarami.

že v čase $t = 0$ sa nenachádzajú v kvapalnej fáze.

Okrem vyššie uvedených riešení R_1 , R_2 a R_3 získavame aj príslušné koncentračné polia pre produkty, ktoré sú znázornené spolu s prúdočiarami na obrázku 5.3. Všetky tri riešenia pre produkty sú ovplyvnené počtom vertikálnych prúdov rozpustnej látky v systéme. Koncentrácie produktov sú pomerne nízke, pretože hmota sa absorbuje na hornej aj dolnej hranici. Pre R_1 je maximálna koncentrácia produktov 3,9 %, pre R_2 je 3,3 % a pre R_3 len 2,9 %. Zvyšná časť produktov v systéme je z veľkej časti koncentrovaná v dvoch vonkajších konvekčných víroch.

Na lepšie pochopenie odčerpávania hmoty zo systému sú na obrázku 5.4 znázornené lokálne vertikálne toky rozpustnej látky Sh_c a produktov Sh_n na hornej a dolnej hranici v čase $t = 0,5$. Veličina Sh_n je definovaná analogicky ako Sh_c . Na hornej hranici



Obr. 5.4: Vertikálne toky (a, c, e) rozpustnej látky Sh_c a (b, d, f) reakčných produktov Sh_n na hornej (čiernou) a dolnej (modrou) hranici v čase $t = 0,5$ pre riešenia R_1 , R_2 a R_3 . Hodnoty parametrov sú $Da = 1$, $Ra_c = 400$, $Ra_n = 0$, $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$.

sú produkty absorbované najviac v oblastiach, kde Sh_n nadobúda najmenšie (záporné) hodnoty (obrázky 5.4b, 5.4d a 5.4f). Vo všetkých prípadoch k tomu dochádza na okrajoch zdroja s rozpustnou látkou blízko $x = \pm 1$, a pre R_2 a R_3 aj v oblastiach medzi ústiami dvoch susedných prúdov rozpustnej látky. Na týchto miestach je vyšší prísun rozpustnej látky zo zdroja do systému, najmä v blízkosti $x = \pm 1$ (obrázky 5.4a, 5.4c a 5.4e), čo je spôsobené nespojitým prechodom v hraničnej podmienke pre c . Avšak na miestach, kde sa nachádzajú ústia prúdov, sú oba lokálne toky relatívne malé. Tento lokálny jav možno vysvetliť prítomnosťou konvektívnej cirkulácie, ktorá je sprevádzaná vertikálnym transportom rozpustnej látky z hranice zdroja do vnútra systému, ako to znázorňujú prúdočiary na obrázku 5.3. Teda, na hornej hranici pozdĺž zdroja s rozpustnou látkou je lokálny tok produktov Sh_n inverzný k lokálnemu toku rozpustnej látky Sh_c .

Na dolnej hranici dochádza k odčerpávaniu rozpustnej látky a produktov v oblas-

tiach pod jednotlivými prúdmi rozpustnej látky, kde je prúdenie v smere zhora nadol najsilnejšie. Pozdĺž dolnej hranice smerom k vertikálnym okrajom systému a v oblastiach medzi dvoma susednými prúdmi rozpustnej látky idú hodnoty Sh_c a Sh_n k nule. Dôvodom je vzostupný tok kvapalnej fázy s nižšou koncentráciou rozpustnej látky z dolnej hranice. Teda, na dolnej hranici je lokálny tok produktov Sh_n priamoúmerný lokálnemu toku rozpustnej látky Sh_c . Rovnaký vzťah pre Sh_n platí aj na hornej hranici mimo zdroja s rozpustnou látkou.

Vychádzajúc z [37] a [36] môžeme definovať ďalšie indikátory popisujúce hmotu v systéme ako

$$SP_c(t) = \frac{1}{2} \int_0^2 \int_0^1 c(x, z, t) dx dz, \quad (5.3a)$$

$$SP_m(t) = \frac{1}{2} \int_0^2 \int_0^1 m(x, z, t) dx dz, \quad (5.3b)$$

$$SP_n(t) = \frac{1}{2} \int_0^2 \int_0^1 n(x, z, t) dx dz. \quad (5.3c)$$

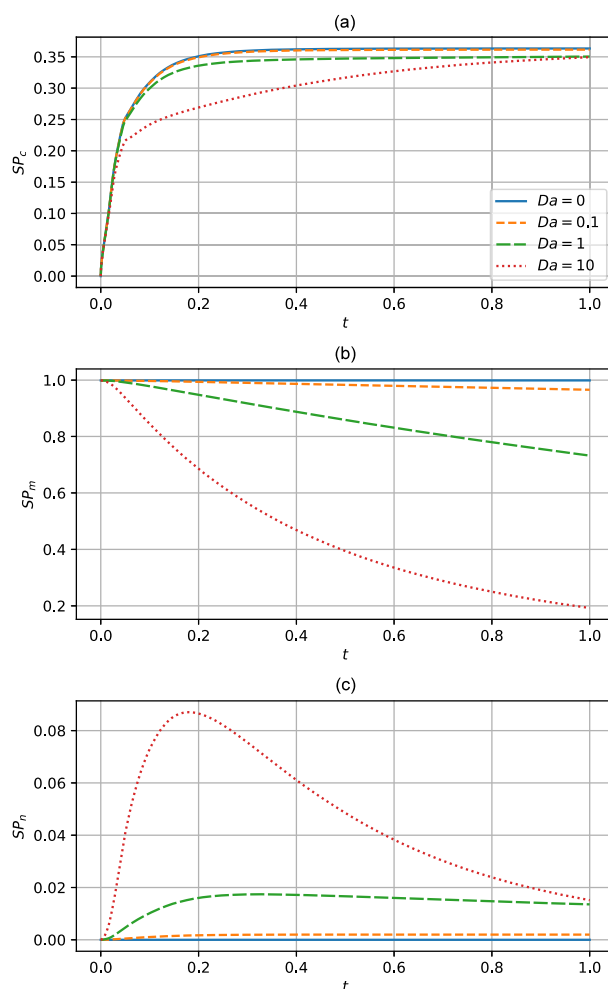
Veličina SP_c meria priemerné množstvo reaktívnej rozpustnej látky prítomnej v kvapalnej fáze v určitom čase t , SP_m reprezentuje rozpustné minerály v pevnej fáze a SP_n reprezentuje reakčné produkty v kvapalnej fáze.

Obrázok 5.5a ilustruje časový vývoj SP_c pre rôzne hodnoty Da . Vo všetkých prípadoch dochádza k výraznému zlomu v sklone jednotlivých kriviek v čase $t \approx 0,05$, čo naznačuje zmenu rýchlosti rastu nasýtenia systému rozpustnou látkou. Pre $Da = 0$ pozorujeme, že keď SP_c dosiahne úroveň približne 25 %, saturácia systému rozpustnou látkou sa spomaľuje, až kým sa nestabilizuje na 36,3 %. V prípade $Da = 10$ môžeme vidieť najväčší pokles v rýchlosti rastu saturácie v porovnaní s ostatnými hodnotami Da . K tomuto poklesu dochádza, keď sa rýchlosť difúzneho transportu hmoty začína zvyšovať (obrázok 5.2). Hodnoty SP_c pre $Da = 1$ a 10 dosahujú približne 35 % v čase $t = 1$ a s rastúcim časom idú k hodnote nereaktívneho prípadu.

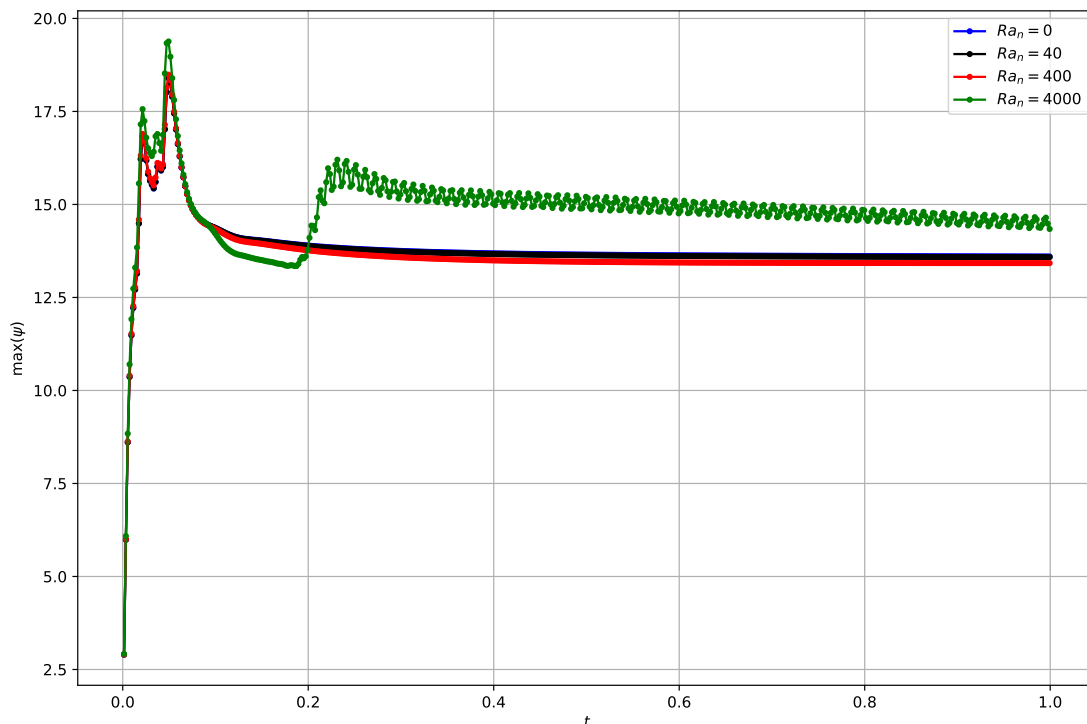
Pre reaktívne simulácie je SP_m klesajúce v čase, až kým sa nespotrebnujú všetky minerály. Rýchlosť poklesu je ovplyvnená hodnotou Da (pozri obrázok 5.5b). V čase $t = 1$ je úbytok priemerného obsahu minerálov pre $Da = 0,1$ relatívne malý – len okolo 3 %, pre $Da = 1$ je približne 27 % a pre $Da = 10$ dosahuje približne 81 %.

Hoci produkty nie sú pôvodne prítomné v kvapalnej fáze, postupom času sa rýchlo generujú. Priemerné množstvo produktov v konkrétnom čase silno závisí od hodnoty Da

(pozri obrázok 5.5c). Pre $Da = 1$ pozorujeme, že SP_n rastie, až kým v čase $t = 0,33$ nedosiahne maximálnu hodnotu 1,7 %, potom začína pomaly klesať. Veličina SP_n pre $Da = 10$ sa správa podobne, ale na začiatku rastie rýchlejšie. V čase $t = 0,18$ dosahuje maximum 8,7 %, následne dochádza k poklesu. V čase $t = 1$ je hodnota SP_n pre $Da = 10$ takmer identická s hodnotou pre $Da = 1$.



Obr. 5.5: Časový vývoj priemerného množstva (a) rozpustnej látky SP_c , (b) minerálov SP_m a (c) produktov SP_n pre nereaktívnu simuláciu s $Da = 0$ (modrou) a reaktívne simulácie s $Da = 0,1$ (oranžovou), 1 (zelenou) a 10 (červenou). Hodnoty ostatných parametrov sú $Ra_c = 400$, $Ra_n = 0$, $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$.

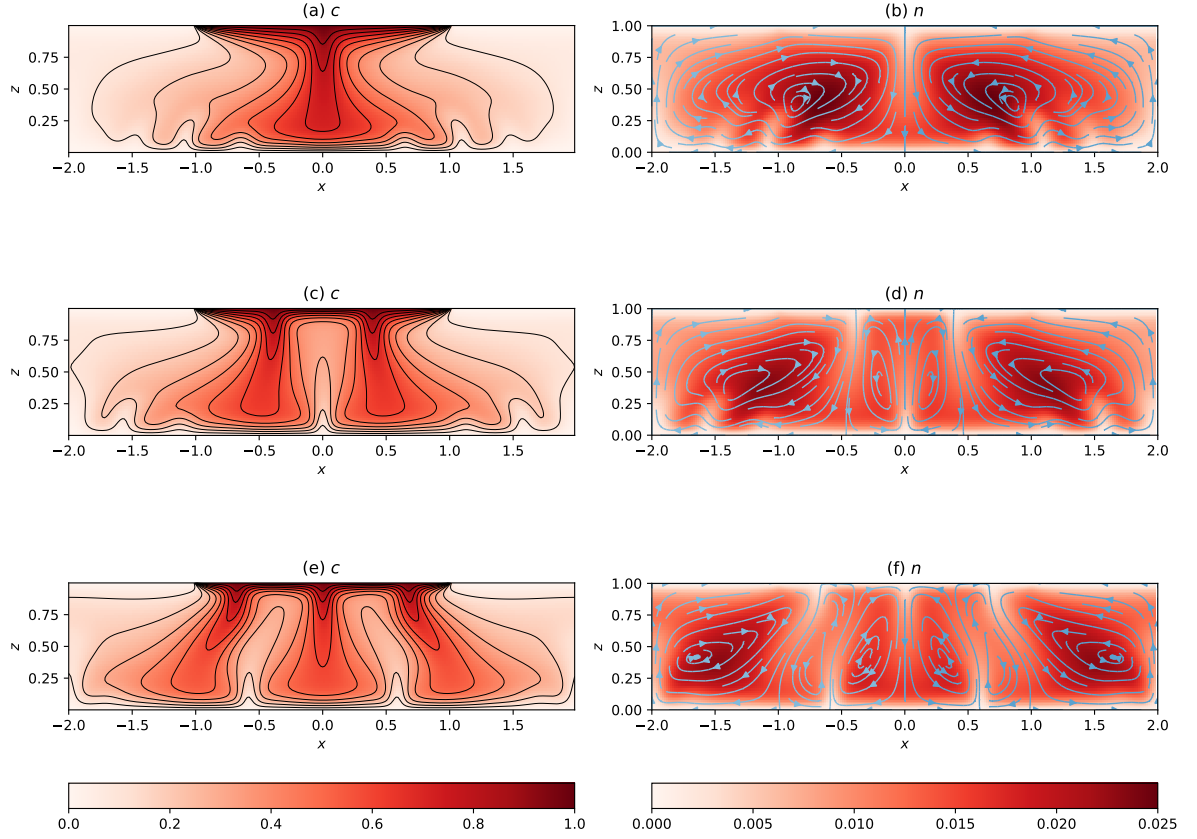


Obr. 5.6: Časový vývoj maximálnych hodnôt prúdovej funkcie ψ pre $Ra_n = 0$ (modrou), 40 (čiernou), 400 (červenou) a 4000 (zelenou). Hodnoty ostatných parametrov sú $Da = 1$, $Ra_c = 400$, $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$.

5.2 Vplyv reakčných produktov na prúdenie ($Da = 1$, $Ra_c = 400$ a $Ra_n = 4000$)

Doteraz sme uvažovali, že koncentrácia produktov neovplyvňuje hustotu kvapalnej fázy v systéme ($Ra_n = 0$). Vo všeobecnosti však hustota kvapalnej fázy môže byť ovplyvnená reakčnými produktmi. Príkladom toho je chemická reakcia medzi uhličitanom vápenatým v tuhej fáze (CaCO_3) a vodným roztokom chloridu sodného (NaCl), ktorá generuje uhličitan sodný (Na_2CO_3) a chlorid vápenatý (CaCl_2) v kvapalnej fáze. Ide o typickú reakčnú sieť, ktorá sa bežne vyskytuje v prírodných podmienkach ([17]). V súčasnosti sa využíva pri priemyselnej produkcii uhličitanu sodného pomocou Solvayovho procesu.

V tejto časti budeme analyzovať reaktívne a hustotou riadené prúdenie ($Da = 1$ a $Ra_c = 400$) v závislosti od Ra_n využitím prúdovej funkcie ψ . Časový vývoj maximálnej hodnoty ψ môže byť použitý na charakterizovanie režimu prúdenia ako v [19]. Prúdová funkcia dosahuje extrémálne hodnoty v strede konvekčných vírov a nulové hodnoty



Obr. 5.7: *(a, c, e)* Koncentračné polia c pre $Da = 1$, $Ra_c = 400$ a $Ra_n = 4000$ v čase $t = 0,5$, vypočítané s tromi rôznymi počiatočnými koncentraciami rozpustnej látky. Hodnoty ostatných parametrov sú $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ a $\delta = 1$. Vrstevnice koncentrácie c sú znázornené čiernymi plnými čiarami. *(b, d, f)* Koncentračné polia n zodpovedajú postupne koncentračným poliam rozpustnej látky. Prúdočiary rýchlostného poľa $\mathbf{u}$ sú znázornené modrými čiarami.

na hraniciach systému. Preto nárast alebo pokles maximálnej hodnoty ψ môže byť spojený so vznikom alebo vymiznutím víru v riešení.

Obrázok 5.6 ilustruje, ako sa maximálne hodnoty ψ menia s časom pre vybrané hodnoty Ra_n v rozmedzí od 0 do 4000. Krivky pre $Ra_n = 0$, 40 a 400 sú takmer totožné – iba krivka pre $Ra_n = 400$ je jemne poklesnutá. Pre $Ra_n = 4000$ sú maximálne hodnoty ψ najprv väčšie ako hodnoty pre ostatné Ra_n , neskôr začínajú mierne klesať. V čase $t \approx 0,2$ dochádza k prudkému nárastu vedúcemu k tlmeným periodickým osciláciám okolo nenulového priemeru. Toto správanie je následkom sekundárnej nestability režimu prúdenia zapríčinennej postupným poklesom koncentrácie produktov, ako je znázornené na obrázku

5.5c. Odhadovaná kritická hodnota pre Ra_n je 2 370. Perióda oscilácie je 0,014 (v bezrozmerných časových jednotkách) a frekvencia je približne 71.

Obrázky 5.7a, 5.7c a 5.7e znázorňujú koncentračné polia rozpustnej látky pre $Da = 1$, $Ra_c = 400$ a $Ra_n = 4\,000$ v čase $t = 0,5$. Ako počiatočné podmienky pre c boli použité tri rôzne ustálené stavy spomínané v sekcii 5.1.1. V porovnaní s obrázkami 5.1a, 5.1c a 5.1e pozorujeme prítomnosť jazykovitých štruktúr v dolných častiach systému. Súvisiaca zmena v distribúcii produktov je viditeľná na obrázkoch 5.7b, 5.7d a 5.7f. Okrem toho na obrázkoch 5.7b a 5.7d môžeme jasne vidieť, ako sú prúdočiary deformované periodicky generovanými jazykmi rozpustnej látky. Formovanie podobných kvapalných jazykov bolo predtým zaznamenané v praktických experimentoch v [20], kde bolo skúmané oscilačné prúdenie v nereaktívnom saturovanom pórovitom médiu ohrievanom zdola.

Záver

V tejto práci sme sa venovali hustotou riadenému prúdeniu a reaktívnej infiltrácii v saturovaných pórovitých prostrediach.

Najprv sme sformulovali matematický model pozostávajúci z advekčno-difúžno-reakčných rovníc, ktoré popisovali prúdenie kvapalnej fázy, rozpúšťanie minerálov a prenos rozpustnej látky a produktov chemickej reakcie v dvojrozmernom pórovitom médiu. Uvažovaním zdroja s rozpustnou látkou na polovičnej časti hornej hranice bol do systému vnesený koncentračný gradient, ktorý viedol k vzniku hustotou riadeného prúdenia. Chemickú reakciu medzi rozpustnou látkou a minerálmi sme modelovali pomocou reakčnej kinetiky druhého rádu, ktorá závisela od koncentrácií oboch reaktantov.

V slabo reaktívnom a konvektívnom prípade sme pomocou Fourierových a Laplaceových transformácií odvodili analytické riešenia pre prúdovú funkciu a koncentrácie rozpustnej látky, minerálov a produktov. Asymptotické výsledky ukázali, že slabo reaktívny prípad v ráde $O(Da)$ aj slabo konvektívny prípad v ráde $O(Ra_c)$ mali značný efekt na prenos hmoty a prúdenie v systéme v porovnaní s nereaktívnym a čisto difúznym prípadom, zatiaľ čo slabo konvektívny prípad v ráde $O(Ra_n)$ nemal žiadny efekt.

Pre silno hustotou riadené prúdenie sme vykonali analýzu distribúcie hmoty v reaktívnom pórovitom médiu v závislosti od Damköhlerovho čísla Da . V režime, v ktorom dominoval difúzny prenos hmoty, sme zistili pokles čistej koncentrácie rozpustnej látky v porovnaní s nereaktívnym prípadom. Tento pokles bol výraznejší pri vyšších hodnotách Da . Zaujímavým zistením bolo, že reakčné produkty boli do značnej miery koncentrované v konvekčných víroch pri vertikálnych hraniciach s maximálnou koncentráciou približne 4 %.

Ďalej sme skúmali vplyv chemickej reakcie na režimy prúdenia, ktoré boli kvantifikované pomocou Rayleighovho čísla pre rozpustnú látku Ra_c a Rayleighovho čísla pre produkty Ra_n . Zistili sme, že štruktúra prúdenia v reaktívnom a silno konvektívnom prípade pre $Da = 1$ a $Ra_c = 400$ je ovplyvnená reakčnými produktmi, keď je Ra_n dostatočne veľké. Numerické simulácie pre $Ra_n = 4000$ ukázali formovanie zriedených kvapalných jazykov, ktoré vykazovali tlmené periodické oscilácie okolo nenulového priemeru.

Numerické simulácie pre reaktívny prípad s plne rozvinutým prúdením boli získané použitím pseudospektrálnej metódy. Pseudospektrálna diskretizácia v priestorovej oblasti

bola založená na sínusových a kosínusových rozvojoch v horizontálnom smere a na Čebyševových rozvojoch vo vertikálnom smere. Pre diskretizáciu v časovej oblasti sme použili implicitno–explicitnú Runge–Kutta metódu. Výsledky vypočítané pomocou tohto numerického prístupu boli v dobrej zhode s analytickým riešením pre nereaktívny a čisto difúzny prípad už pri relatívne malom počte kolokačných bodov.

Zoznam použitej literatúry

- [1] ARAKAWA, A. Computational design for long-term numerical integration of the equations of fluid motion: Two-dimensional incompressible flow. Part I. *J. Comp. Phys.* 1 (1966), 119–143.
- [2] ASCHER, U. M., RUUTH, S. J., AND SPITERI, R. J. Implicit–explicit Runge–Kutta methods for time-dependent partial differential equations. *Appl. Num. Math.* 25 (1997), 151–167.
- [3] BAHLALI, M. L., SALINAS, P., AND JACKSON, M. D. Efficient numerical simulation of density-driven flows: Application to the 2- and 3-D Elder problem. *Water Resour. Res.* 58 (2022).
- [4] BOUDART, M. *Kinetics of Chemical Processes*. Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1991.
- [5] BOYD, J. P. *Chebyshev and Fourier Spectral Methods*, second ed. Dover Publications, New York, 2001.
- [6] BURNS, K. J., VASIL, G. M., OISHI, J. S., LECOANET, D., AND BROWN, B. P. Dedalus: A flexible framework for numerical simulations with spectral methods. *Phys. Rev. Res.* 2 (2020), 023068.
- [7] CANUTO, C., HUSSAINI, M. Y., QUARTERONI, A., AND ZANG, T. A. *Spectral Methods: Fundamentals in Single Domains*. Springer, Berlin, 2006.
- [8] CELIA, M. A., BACHU, S., NORDBOTTEN, J. M., AND BANDILLA, K. W. Status of CO₂ storage in deep saline aquifers with emphasis on modeling approaches and practical simulations. *Water Resour. Res.* 51 (2015), 6846–6892.
- [9] CHADAM, J., HOFF, D., MERINO, E., ORTOLEVA, P., AND SEN, A. Reactive infiltration instabilities. *IMA J. Appl. Math.* 36 (1986), 207–221.
- [10] CHADAM, J., ORTOLEVA, P., QIN, Y., AND STAMICAR, R. The effect of hydrodynamic dispersion on reactive flows in porous media. *Eur. J. Appl. Math.* 12 (2001), 557–569.

- [11] CHENG, P. Heat transfer in geothermal systems. *Adv. Heat Transf.* 14 (1979), 1–105.
- [12] DAVIS, M. E., AND DAVIS, R. J. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. McGraw-Hill, New York, 2003.
- [13] ELDER, J. W. Steady free convection in a porous medium heated from below. *J. Fluid Mech.* 27 (1967), 29–48.
- [14] ELDER, J. W. Transient convection in a porous medium. *J. Fluid Mech.* 27 (1967), 609–623.
- [15] FROLKOVIČ, P., AND DE SCHEPPER, H. Numerical modelling of convection dominated transport coupled with density driven flow in porous media. *Adv. Water Resour.* 24 (2000), 63–72.
- [16] GILMAN, A., AND BEAR, J. The influence of free convection on soil salinization in arid regions. *Transp. Porous Med.* 23 (1996), 275–301.
- [17] HARVEY, D. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, Boston, 2000.
- [18] HINCH, E. J., AND BHATT, B. S. Stability of an acid front moving through porous rock. *J. Fluid Mech.* 212 (1990), 279–288.
- [19] HOLZBECHER, E. *Modeling Density-Driven Flow in Porous Media*. Springer, Berlin, 1998.
- [20] HORNE, R. N., AND O’SULLIVAN, M. J. Oscillatory convection in a porous medium heated from below. *J. Fluid Mech.* 66 (1974), 339–352.
- [21] HUPPERT, H. E., AND NEUFELD, J. A. The fluid mechanics of carbon dioxide sequestration. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 46 (2014), 255–272.
- [22] HURTIŠ, R. The Elder problem with reactive infiltration effects. *18th Multiphase Flow Conference and Short Course*, Dresden, Germany, 8 – 12 November 2021.
- [23] HURTIŠ, R. *Využitie systému Chebfun/Matlab na riešenie diferenciálnych úloh*. Bakalárska práca. FMFI UK, Bratislava, 2017.

- [24] HURTIŠ, R., GUBA, P., AND KYSELICA, J. Density-driven convection and chemical infiltration in saturated porous media. *EGU General Assembly 2023*, Vienna, Austria, 24 – 28 April 2023. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-14696>.
- [25] HURTIŠ, R., GUBA, P., AND KYSELICA, J. Simulation of reactive groundwater flow and salinization in carbonate-rock aquifers. In *Proceedings of the International Conference on Electrical, Computer and Energy Technologies* (2022), pp. 1–4.
- [26] HURTIŠ, R., GUBA, P., AND KYSELICA, J. The Elder problem with reactive infiltration effects. *Transp. Porous Med.* (under review).
- [27] JAMSHIDZADEH, Z., TSAI, F. T.-C., MIRBAGHERI, S. A., AND GHASEMZADEH, H. Fluid dispersion effects on density-driven thermohaline flow and transport in porous media. *Adv. Water Resour.* 61 (2013), 12–28.
- [28] JOHANNSEN, K. On the validity of the Boussinesq approximation for the Elder problem. *Comput. Geosci.* 7 (2003), 169–182.
- [29] JOHANSSON, F. mpmath: a Python library for arbitrary-precision floating-point arithmetic (version 0.18), 2013.
- [30] JOHNSON, D. *Chebyshev Polynomials in the Spectral Tau Method and Applications to Eigenvalue Problems*. University of Florida Gainesville, Florida, 1996.
- [31] LAABIDI, E., AND BOUHLILA, R. Reactive Henry problem: effect of calcite dissolution on seawater intrusion. *Environ. Earth Sci.* 75 (2016), 655.
- [32] LIN, J., SNODSMITH, J. B., ZHENG, C., AND WU, J. A modeling study of seawater intrusion in Alabama Gulf Coast, USA. *Environ. Geol.* 57 (2009), 119–130.
- [33] LUND, K., AND FOGLER, H. S. Acidization—V: The prediction of the movement of acid and permeability fronts in sandstone. *Chem. Eng. Sci.* 31 (1976), 381–392.
- [34] OLDENBURG, C. M., AND PRUESS, K. Layered thermohaline convection in hypersaline geothermal systems. *Transp. Porous Med.* 33 (1998), 29–63.
- [35] PHILLIPS, O. M. *Geological Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, New York, 2009.

- [36] POST, V. E. A., AND PROMMER, H. Multicomponent reactive transport simulation of the Elder problem: Effects of chemical reactions on salt plume development. *Water Resour. Res.* 43 (2007).
- [37] PRASAD, A., AND SIMMONS, C. T. Unstable density-driven flow in heterogeneous porous media: A stochastic study of the Elder [1967b] “short heater” problem. *Water Resour. Res.* 39 (2003), 1007.
- [38] RIAZ, A., HESSE, M., TCHELEPI, H. A., AND ORR, F. M. Onset of convection in a gravitationally unstable diffusive boundary layer in porous media. *J. Fluid Mech.* 548 (2006), 87–111.
- [39] RITCHIE, L. T., AND PRITCHARD, D. Natural convection and the evolution of a reactive porous medium. *J. Fluid Mech.* 673 (2011), 286–317.
- [40] SHERWOOD, J. D. Stability of a plane reaction front in a porous medium. *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987), 1823–1829.
- [41] VAN REEUWIJK, M., MATHIAS, S. A., SIMMONS, C. T., AND WARD, J. D. Insights from a pseudospectral approach to the Elder problem. *Water Resour. Res.* 45 (2009).
- [42] SZYMCZAK, P., AND LADD, A. J. C. Interacting length scales in the reactive-infiltration instability. *Geophys. Res. Lett.* 40 (2013), 3036–3041.
- [43] VASIL, G. M., BRUMMEL, N. H., AND JULIEN, K. A new method for fast transforms in parity-mixed PDEs: Part I. Numerical techniques and analysis. *J. Comp. Phys.* 227 (2008), 7999–8016.
- [44] ZIMMERMANN, S., BAUER, P., HELD, R., KINZELBACH, W., AND WALTHER, J. H. Salt transport on islands in the Okavango Delta: Numerical investigations. *Adv. Water Resour.* 29 (2006), 11–29.

Príloha A

A.1 Ortogonalita sínusovej a kosínusovej bázy

Goniometrické funkcie $\sin(k\pi x/2)$ a $\cos(k\pi x/2)$ tvoria ortogonálnu bázu v priestore spojitých periodických funkcií s $k/2$ periódami na intervale $[0, 2]$ vzhľadom na skalárny súčin

$$\int_0^2 \sin\left(\frac{k\pi}{2}x\right) \sin\left(\frac{l\pi}{2}x\right) dx = \begin{cases} 0, & k = l = 0, \\ 1, & k = l \neq 0, \\ 0, & k \neq l, \end{cases}$$

resp.

$$\int_0^2 \cos\left(\frac{k\pi}{2}x\right) \cos\left(\frac{l\pi}{2}x\right) dx = \begin{cases} 2, & k = l = 0, \\ 1, & k = l \neq 0, \\ 0, & k \neq l \end{cases}$$

pre $k, l = 0, 1, 2, \dots$

A.2 Ortogonalita Čebyševových polynómov

Čebyševove polynómy $T_k(\zeta)$ tvoria ortogonálnu bázu v priestore $\mathcal{P}_k$ na intervale $[-1, 1]$ vzhľadom na skalárny súčin s váhou $1/\sqrt{1-\zeta^2}$:

$$\int_{-1}^1 \frac{T_k(\zeta)T_l(\zeta)}{\sqrt{1-\zeta^2}} d\zeta = \begin{cases} \pi, & k = l = 0, \\ \frac{\pi}{2}, & k = l \neq 0, \\ 0, & k \neq l \end{cases}$$

pre $k, l = 0, 1, 2, \dots$

Príloha B

B.1 Numerický kód v Pythone

V tejto časti je uvedený výpis z programu, ktorý sme vyvinuli a použili na realizáciu numerických výpočtov v programovacom jazyku Python.

```
1 """
2 Dedalus script for solving the reactive Elder problem with a SinCos
   basis in the horizontal direction on the interval [-2,2], a Chebyshev
   basis in the vertical direction on the interval [0,1], and a one-
   step Runge-Kutta scheme for time-stepping
3
4 To run using 4 processes, for instance, you could use:
5     $ mpiexec -n 4 python3 reactive_elder_problem.py
6
7 """
8
9 import numpy as np
10 import time
11 import h5py
12 import matplotlib.pyplot as plt
13
14 import dedalus.public as de
15 from dedalus.extras import flow_tools
16
17 import logging
18 logger = logging.getLogger(__name__)
19
20 # Input parameters
21 T = 1 # simulation time
22 Nx = 256 # number of collocation points in the x-direction
23 Nz = 64 # number of collocation points in the z-direction
24 Da = 1
25 Ra_c = 400
26 Ra_n = 0
27 alpha_m = 1
28 alpha_n = 1
29 delta = 1
```



```

30
31 # Create bases and domain
32 x_basis = de.Fourier('x', Nx, interval=(-2,2), dealias=1)
33 z_basis = de.Chebyshev('z', Nz, interval=(0,1), dealias=1)
34 domain = de.Domain([x_basis,z_basis], grid_dtype=np.float64)
35 x = x_basis.grid()
36 z = z_basis.grid()
37
38 def BoundaryForcing(*args):
39     """ This function applies its arguments and returns the forcing.
40     """
41     d = 0.005
42     x = args[0].data # this is an array; we use .data to get its values
43     return - np.tanh((x-1)/d)/2 - np.tanh((-x-1)/d)/2
44
45 def Forcing(*args, domain=domain, F=BoundaryForcing):
46     """This function takes arguments *args, a function F,
47     and a domain and
48     returns a Dedalus GeneralFunction that can be applied.
49     """
50     return de.operators.GeneralFunction(domain, layout='g', func=F, args
    =args)
51
52 # Now we make it parseable, so the symbol BF can be used in equations
53 # and the parser will know what it is.
54 de.operators.parseables['BF'] = Forcing
55
56 # Equations
57 problem = de.IVP(domain, variables=['c','cx','cz','m','n','nx','nz','psi
    ','psix','psiz'])
58
59 problem.meta[:,['z']]['dirichlet'] = True
60
61 problem.parameters['Da'] = Da
62 problem.parameters['Ra_c'] = Ra_c
63 problem.parameters['Ra_n'] = Ra_n
64 problem.parameters['alpha_m'] = alpha_m
65 problem.parameters['alpha_n'] = alpha_n

```

```

66 problem.parameters['delta'] = delta
67
68 problem.add_equation("dt(c) - dx(cx) - dz(cz) = psiz*cx - psix*cz - Da*c
    *m")
69 problem.add_equation("dt(m) = -alpha_m*Da*c*m")
70 problem.add_equation("dt(n) - (dx(nx) + dz(nz))/delta = psiz*nx - psix*
    nz + alpha_n*Da*c*m")
71 problem.add_equation("Ra_c*dx(c) + Ra_n*dx(n) + dx(psix) + dz(psiz) = 0"
    )
72 problem.add_equation("cx - dx(c) = 0")
73 problem.add_equation("cz - dz(c) = 0")
74 problem.add_equation("nx - dx(n) = 0")
75 problem.add_equation("nz - dz(n) = 0")
76 problem.add_equation("psix - dx(psi) = 0")
77 problem.add_equation("psiz - dz(psi) = 0")
78
79 # Dirichlet boundary conditions
80 problem.add_bc("left(c) = 0")
81 problem.add_bc("right(c) = right(BF(x))") # note that we apply the right
    () operator to the forcing
82 problem.add_bc("left(n) = 0")
83 problem.add_bc("right(n) = 0")
84 problem.add_bc("left(psi) = 0")
85 problem.add_bc("right(psi) = 0")
86
87 # Timestepping
88 ts = de.timesteppers.RK111
89
90 # Build solver
91 solver = problem.build_solver(ts)
92 logger.info('Solver built')
93
94 # Initial conditions
95 c = solver.state['c']
96 cx = solver.state['cx']
97 cz = solver.state['cz']
98 m = solver.state['m']
99 n = solver.state['n']

```

```

100 nx = solver.state['nx']
101 nz = solver.state['nz']
102 psi = solver.state['psi']
103 psix = solver.state['psix']
104 psiz = solver.state['psiz']
105
106 c['g'] = 0
107 m['g'] = 1
108 n['g'] = 0
109
110 c.differentiate('x',out=cx)
111 c.differentiate('z',out=cz)
112 n.differentiate('x',out=nx)
113 n.differentiate('z',out=nz)
114 psi.differentiate('x',out=psix)
115 psi.differentiate('z',out=psiz)
116
117 # Initial timestep
118 dt = 1e-4
119
120 # Integration parameters
121 solver.stop_sim_time = T
122 solver.stop_wall_time = np.inf
123 solver.stop_iteration = np.inf
124
125 # Analysis
126 analysis = solver.evaluator.add_file_handler('analysis', iter=10,
127                                             max_writes=10000)
128
129 analysis.add_system(solver.state, layout='g')
130
131 # Main loop
132 logger.info('Starting loop')
133 start_time = time.time()
134
135 while solver.ok:
136     solver.step(dt)
137     if solver.iteration % 10 == 0:

```

```

136         logger.info('Iteration: %i, Time: %e, dt: %e' %(solver.iteration,
            solver.sim_time, dt))
137 end_time = time.time()
138
139 # Print statistics
140 logger.info('Total time: %f' %(end_time-start_time))
141 logger.info('Iterations: %i' %solver.iteration)
142 logger.info('Average timestep: %f' %(solver.sim_time/solver.iteration))

```

Obr. B.1: Výpis z programu `reactive_elder_problem.py`.

Príloha C

C.1 Simulation of reactive groundwater flow and salinization in carbonate-rock aquifers

V tejto časti je uvedená reprodukcia článku [25].

*Proc. of the International Conference on Electrical, Computer and Energy Technologies (ICECET 2022)
20-22 July 2022, Prague-Czech Republic*

Simulation of reactive groundwater flow and salinization in carbonate-rock aquifers

Radoslav Hurtiš
Department of Applied
Mathematics and Statistics
Comenius University
Bratislava, Slovakia
radoslav.hurtis@fmph.uniba.sk

Peter Guba
Department of Applied
Mathematics and Statistics
Comenius University
Bratislava, Slovakia,
Earth Science Institute
Slovak Academy of Sciences
Bratislava, Slovakia
peter.guba@fmph.uniba.sk

Juraj Kyselica
Institute of Geophysics
Czech Academy of Sciences
Prague, Czech Republic
kyselica@ig.cas.cz

Abstract—This study focuses on computer simulations of groundwater flow and salinization with the presence of geochemical reaction processes in carbonate-rock aquifers. The mathematical model for this phenomenon is based on the fluid mass conservation equation, Darcy's equation and transport equations for reactive salt, dissolvable minerals and reaction products. The simulations are obtained by implementing a pseudospectral numerical method with the aid of parallelization, which reduces the total computational time to one-half the time needed for performing corresponding serial computations. This study is carried out for different cases depending on how the liquid density varies with the concentrations of the salt and products. For the case of the strong dependence of the liquid density on the salt concentration, the results show that the average salt flux from the source into the system significantly increases with the increasing salt reaction rate. Furthermore, when the liquid density is strongly dependent on the concentrations of both salt and products, the products generated by the reactive infiltration affect the flow structure and salt transport in the system. These results form the basis for further theoretical and computational research in more complex natural settings. The research findings can be used to enhance groundwater security and prevent widespread contamination of groundwater reserves in the carbonate-rock aquifers.

Index Terms—groundwater salinization, carbonate-rock aquifers, mineral dissolution, mathematical modelling, computer simulation

I. INTRODUCTION

Groundwater salinization is a phenomenon that causes contamination of fresh groundwater with salt. It typically occurs near seawater or other salt sources. To enhance groundwater security and prevent widespread contamination of groundwater reserves, it is desirable to design and improve mathematical models that can provide realistic simulations and predictions of flow and mass transport in such systems.

Groundwater salinization in carbonate-rock aquifers can be modelled as density-driven flow with mass transport in fluid-saturated porous media because density differences between

salt and fresh water can drive the fluid flow [1], [2]. This approach is followed in many studies related to a salinization problem (e.g. [3]–[6]). A typical model geometry is a two-dimensional rectangular region with a salt source located at a portion of the upper boundary [7]. These problems are mostly treated by advanced numerical methods such as pseudospectral or finite volume methods [7]–[9].

Since the groundwater reserves are often stored in the carbonate-rock aquifers, the groundwater salinization can be accompanied by chemical reactions between salt water and solid minerals of carbonate rocks. These reactions in turn lead to the consumption of reactive salt and dissolvable minerals, and to the formation of reaction products. As a result, the presence of the geochemical reactions may significantly affect the flow and mass transport in these systems [10], [11].

In this study, computer simulations of the reactive groundwater flow and salinization in the carbonate-rock aquifers are presented. A mathematical model is based on the fluid mass conservation equation, Darcy's equation and transport equations for the salt, minerals and products. A resulting system of the equations is solved by a pseudospectral numerical approach suitable for performing parallel computations. Three different cases depending on how the liquid density varies with the concentrations of the salt and products are studied to investigate effects of the geochemical reaction processes on the flow and salt transport.

II. MATHEMATICAL MODEL

A homogeneous and isotropic fluid-saturated porous medium is considered. The flow and mass transport in the porous medium is described by a set of dimensionless equations for the concentration of the reactive salt c , the concentration of the dissolvable minerals m , the concentration of the

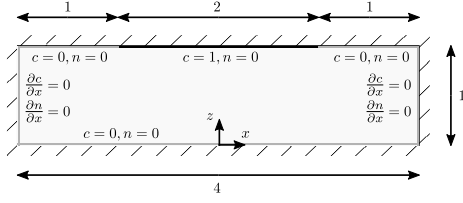


Fig. 1. Schematic diagram of the model geometry (in dimensionless units).

reaction products n , and the streamfunction ψ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = -Da cm, \quad (1)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\alpha_m Da cm, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial z} - \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = \alpha_n Da cm, \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -Ra_c \frac{\partial c}{\partial x} - Ra_n \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (4)$$

Here, the parameters α_m and α_n represent the concentration ratios for the minerals and products, respectively, and δ represents the molecular diffusion ratio of the salt to the products. The parameter Da is the Damköhler number and measures the salt reaction rate relative to the salt diffusion rate, and Ra_c and Ra_n are the concentration Rayleigh numbers for the salt and products, respectively.

Boundary conditions for the concentrations of the salt and products are specified in Fig. 1. For the streamfunction, zero Dirichlet conditions are prescribed on all edges. The initial concentrations of the salt and products are zero, and the initial concentration of the minerals is equal to unity.

III. COMPUTATIONAL METHOD

To obtain a numerical solution to the non-linear system (1)–(4), a pseudospectral method is used for spatial discretization. This method is based on sine and cosine series expansions in the horizontal direction and Chebyshev series expansions in the vertical direction. The pseudospectral method is suitable for avoiding truncation errors arising from spatial discretization [1]. For time-stepping, a one-step implicit–explicit Runge–Kutta scheme is used by applying implicit time-stepping to linear terms and explicit time-stepping to non-linear terms [12].

Unlike the Chebyshev series, the sine and cosine series represent a separable basis in which derivatives do not couple separate modes. The choice of the sine and cosine series thus allows parallelization of modal computations in the horizontal direction. All computations have been performed on multiple CPUs with the aid of an MPI-parallelized computational framework [13].

The parallelized computations have been run on a workstation with an Intel® Core™ i5-6400 CPU @ 2.70 GHz

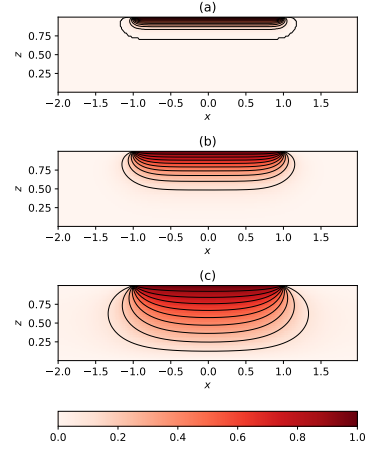


Fig. 2. Salt concentration fields for $Da = 1$, $Ra_c = 0$ and $Ra_n = 0$ at (a) $t = 0.005$, (b) $t = 0.05$ and (c) $t = 0.5$. The other parameters are fixed at $\alpha_m = 1$, $\alpha_n = 1$ and $\delta = 1$.

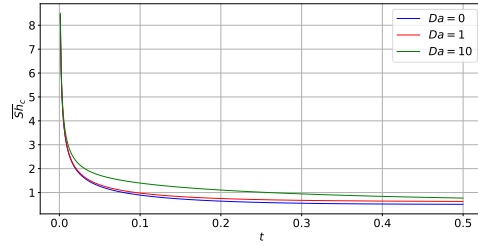


Fig. 3. The average Sherwood number as a function of time for $Da = 0$ (blue line), $Da = 1$ (red line) and $Da = 10$ (green line).

(4 CPUs) processor and 8 GB RAM. For the pseudospectral method with 256×64 modes and a time step of 10^{-4} , it takes about 1.5 min to run 5 000 iterations, which corresponds to the simulation time of 0.5 dimensionless time units. For serial computations, it would take at least twice as long.

IV. RESULTS

A. $Ra_c = 0$ and $Ra_n = 0$

First, a reactive case with no density-driven flow is considered. The only mass transport process in such a system is diffusion. Fig. 2 shows how the salt from the source progressively contaminates distant areas as time proceeds.

The average vertical salt flux at the upper boundary, referred to as the average Sherwood number, is defined as

$$\overline{Sh}_c(t) = \frac{1}{2} \int_0^2 \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=1} dx.$$

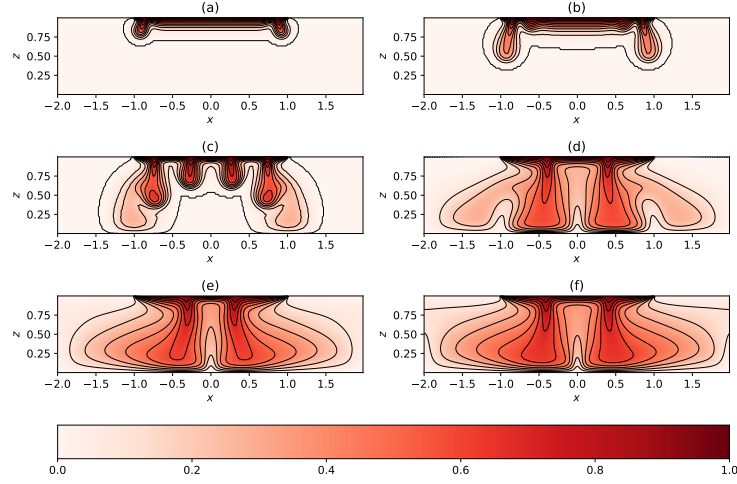


Fig. 4. Salt concentration fields for $Da = 1$, $Ra_c = 400$ and $Ra_n = 0$ at (a) $t = 0.005$, (b) $t = 0.01$, (c) $t = 0.02$, (d) $t = 0.05$, (e) $t = 0.1$ and (f) $t = 0.5$.

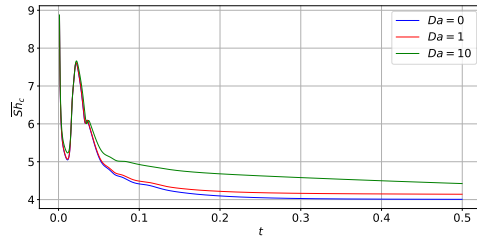


Fig. 5. The average Sherwood number as a function of time for $Da = 0$ (blue line), $Da = 1$ (red line) and $Da = 10$ (green line).

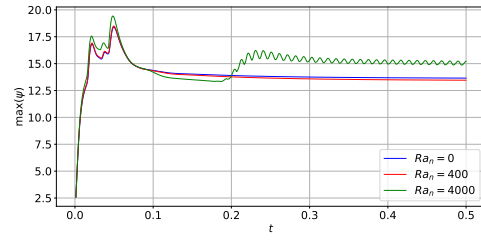


Fig. 6. Temporal development of the streamfunction maximum for $Ra_n = 0$ (blue line), $Ra_n = 400$ (red line) and $Ra_n = 4000$ (green line).

Fig. 3 shows the temporal development of $\overline{Sh}_c$ for different values of Da . In all reactive cases ($Da > 0$), $\overline{Sh}_c$ converges to a value of 0.5 as $t \rightarrow \infty$. This behaviour is very similar to the non-reactive case ($Da = 0$). However, the rate of the convergence decreases with increasing Da .

B. $Ra_c = 400$ and $Ra_n = 0$

In the second case, the liquid density is strongly dependent on the salt concentration ($Ra_c = 400$) while is independent of the concentration of the products ($Ra_n = 0$). Spatio-temporal development of the salt concentration for $Da = 1$, $Ra_c = 400$ and $Ra_n = 0$ is shown in Fig. 4, where two vertical salt plumes are formed due to the occurrence of the density-driven flow in the porous medium.

Temporal development of the average Sherwood number is shown in Fig. 5. It can be seen that $\overline{Sh}_c$ decreases first when the boundary layer is formed at the top (cf. Fig. 4a and b). The

following sudden increase in the average Sherwood number is related to the development of both plumes until they touch the bottom (Fig. 4c). The second decrease in values of $\overline{Sh}_c$ occurs when the denser parts of the plumes reach the bottom (Fig. 4d). From this point, mass diffusion is dominant in the system (Fig. 4e and f).

The average Sherwood number for the reactive salt significantly differs from the non-reactive case in the late mass-transport stage (Fig. 5). However, it should tend to a value of 4 with increasing time, as in the non-reactive case.

C. $Ra_c = 400$ and $Ra_n \geq 0$

Finally, the influence of the products on the density-driven flow is investigated by quantifying the temporal development of the streamfunction maximum. Variations in the maximum of ψ can be suggestive of a change in the flow regime [1].

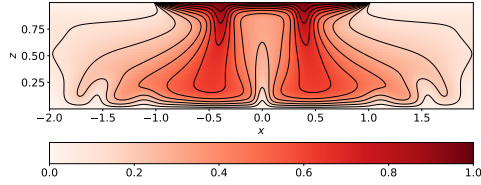


Fig. 7. The salt concentration field for $Da = 1$, $Ra_c = 400$ and $Ra_n = 4000$ at $t = 0.5$.

Fig. 6 shows the temporal development of the streamfunction maximum for different Ra_n . The initial rapid increase in the maximum of ψ for $Ra_n = 0, 400$ and 4000 is due to the onset of convection. Further variations are followed by a large decrease after the denser parts of the plumes reach the bottom. However, at $t \approx 0.2$, the streamfunction maximum for $Ra_n = 4000$ begins to change appreciably. There is a noticeable increase resulting in periodic oscillations with a decreasing amplitude. These oscillations also affect the salt concentration field, as illustrated by a numerical simulation for $Da = 1$, $Ra_c = 400$ and $Ra_n = 4000$ at $t = 0.5$ in Fig. 7. In particular, there is the presence of salt tongues in the lower part of the region (cf. Fig. 4f).

V. CONCLUSION

This study dealt with the simulations of the reactive groundwater flow and salinization in the carbonate-rock aquifers. The mathematical model for this phenomenon was designed to capture the density-driven flow and mass transport with the presence of the geochemical reactions between the salt and minerals in the porous carbonate rocks. The results were numerically computed using the pseudospectral spatial discretization with the separable basis functions. The choice of these functions allowed the parallelization of the modal computations, which reduced the total computational time.

In this study, the salt concentration fields for various liquid-density functions were presented, and the effects of the geochemical reaction processes on the flow and mass transport were assessed using the average Sherwood number and the streamfunction maximum. For the system with no density-driven flow, the propagation of the groundwater contamination with the salt was simulated. The relation between the average Sherwood number and the Damköhler number showed that the geochemical reaction processes did not significantly affect the behaviour of the average salt flux from the source into the system. For the strong dependence of the liquid density on the salt concentration, the development of two vertical salt plumes at various times was demonstrated. The average Sherwood number indicated that the average vertical salt flux increased with the increasing Damköhler number when mass diffusion in the system was dominant. For the liquid density which was strongly dependent on the concentrations of both salt and products, the effect of the reaction products on the flow and salt transport in the system was identified.

These results form the basis for further theoretical and computational research on the reactive groundwater flow and infiltration in more complex natural settings.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract no. APVV-18-0308 (PG), and the VEGA projects no. 1/0339/21 (RH, PG) and 2/0085/21 (PG).

REFERENCES

- [1] E. Holzbecher, *Modeling Density-Driven Flow in Porous Media*. Berlin: Springer, 1998.
- [2] O. M. Phillips, *Geological Fluid Dynamics*. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [3] J. Bear, A. H.-D. Cheng, S. Sorek, D. Ouazar, and I. Herrera, *Seawater Intrusion in Coastal Aquifers – Concepts, Methods and Practices*. Dordrecht: Springer, 1999.
- [4] A. Gilman and J. Bear, "The influence of free convection on soil salinization in arid regions," *Transp. Porous Med.*, vol. 23, pp. 275–301, 1996.
- [5] S. Zimmermann, P. Bauer, R. Held, W. Kinzelbach, and J. H. Walther, "Salt transport on islands in the Okavango Delta: Numerical investigations," *Adv. Water Resour.*, vol. 29, pp. 11–29, 2006.
- [6] J. Lin, J. B. Snodsmith, C. Zheng, and J. Wu, "A modeling study of seawater intrusion in Alabama Gulf Coast, USA," *Environ. Geol.*, vol. 57, pp. 119–130, 2009.
- [7] M. van Reeuwijk, S. A. Mathias, C. T. Simmons, and J. D. Ward, "Insights from a pseudospectral approach to the Elder problem," *Water Resour. Res.*, vol. 45, 2009.
- [8] P. Frolkovič and H. De Schepper, "Numerical modelling of convection dominated transport coupled with density driven flow in porous media," *Adv. Water Resour.*, vol. 24, pp. 63–72, 2000.
- [9] K. Johannsen, "On the validity of the Boussinesq approximation for the Elder problem," *Comput. Geosci.*, vol. 7, pp. 169–182, 2003.
- [10] V. E. A. Post and H. Prommer, "Multicomponent reactive transport simulation of the Elder problem: Effects of chemical reactions on salt plume development," *Water Resour. Res.*, vol. 43, 2007.
- [11] E. Laabidi and R. Bouhlila, "Reactive Henry problem: effect of calcite dissolution on seawater intrusion," *Environ. Earth Sci.*, vol. 75, p. 655, 2016.
- [12] U. M. Ascher, S. J. Ruuth, and R. J. Spiteri, "Implicit-explicit Runge-Kutta methods for time-dependent partial differential equations," *Appl. Num. Math.*, vol. 25, pp. 151–167, 1997.
- [13] K. J. Burns, G. M. Vasil, J. S. Oishi, D. Lecoanet, and B. P. Brown, "Dedalus: A flexible framework for numerical simulations with spectral methods," *Phys. Rev. Res.*, vol. 2, p. 023068, 2020.