

Transportní procesy

Zákon zachování hmoty

V principu může být osud chemických látek, nalezených v určitém místě a čase v prostředí, trojího druhu:

1. chemická látka může zůstat na místě
2. chemická látka může být transportována jinam
3. chemická látka může být odstraňována nebo vznikat chemickými přeměnami

Osud chemických látek se řídí zákony **hmotové bilance** – **zachování hmoty**.

Pro rezervoár o konstantním objemu:

$$\begin{aligned} \text{změna obsahu rezervoáru} &= \\ &= \text{množství transportované dovnitř} - \text{množství transportované ven} + \\ &\quad + \text{množství produkované ze zdrojů} - \text{množství spotřebované přeměnou} \end{aligned}$$

Nebo v podobě rychlostí (změna obsahu za jednotku času):

$$\begin{aligned} \text{rychlost změny obsahu rezervoáru} &= \\ &= \text{rychlost vstupu} - \text{rychlost výstupu} + \\ &\quad + \text{rychlost vzniku} - \text{rychlost přeměny} \end{aligned}$$

Difúze

Náhodný a spontánní proces míšení, který žene rozpuštěnou látku z oblasti vyšší koncentrace do oblasti nižší koncentrace.

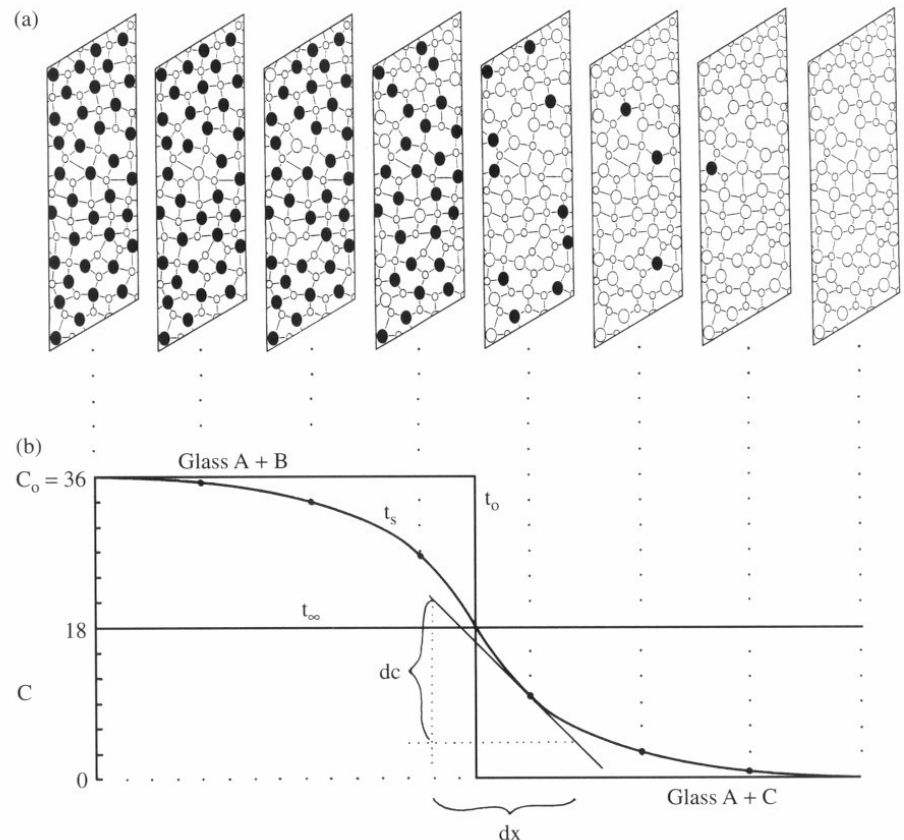
Fickův zákon tok látky přes chemické rozhraní za jednotku času je úměrný rozdílu koncentrací a konstantě úměrnosti (difúznímu koeficientu).

I. Pokud zůstává koncentrace v difúzním objemu konstantní ($F_{do} = F_z$), pak

$$F_{\text{difúze}} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

II. Pokud se koncentrace s časem mění

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right)$$

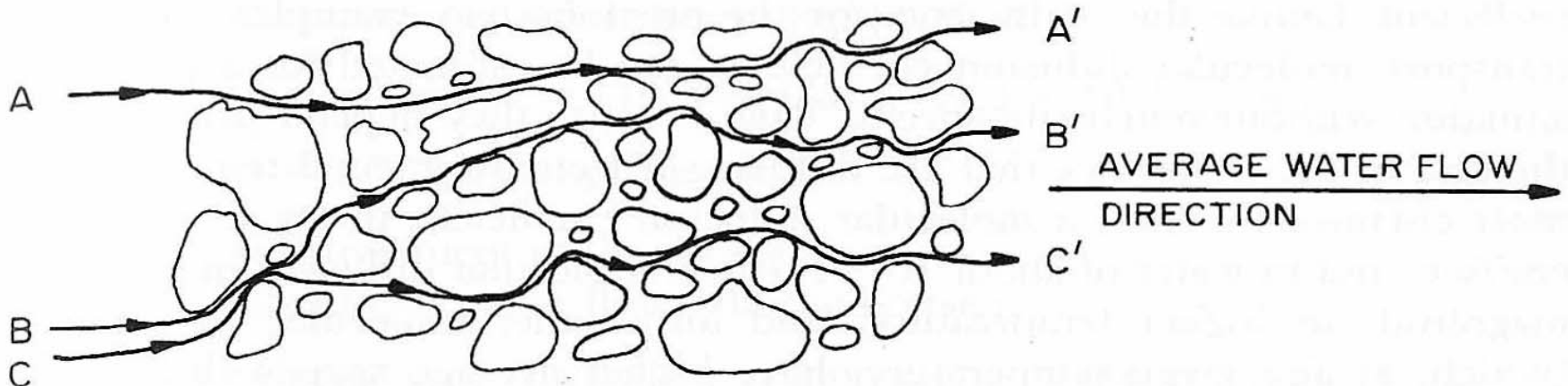


Difúze

Fickův zákon splňuje celá řada procesů:

- molekulární difúze
- difúze v malých vírech
- disperze tokem v porézním prostředí
- „biovychýlení“ v sedimentech

Náhodné míšení malými víry ve vzduchu nebo vodě vykazuje tendenci přenášet hmotu ve směru snižující se koncentrace za splnění Fickova zákona. Látka je dispergována ve směru toku, ale také kolmo k němu, protože tekutina musí obtékat zrna.



Advekce

Látka se pohybuje rychlostí stejnou jako médium, ve kterém se nachází.

Advektivní transport hmoty je nejvýznamnějším procesem, kterým jsou redistribuovány chemické látky v zemské kůře.

$$F_{\text{advekce}} = v (dc/dx)$$

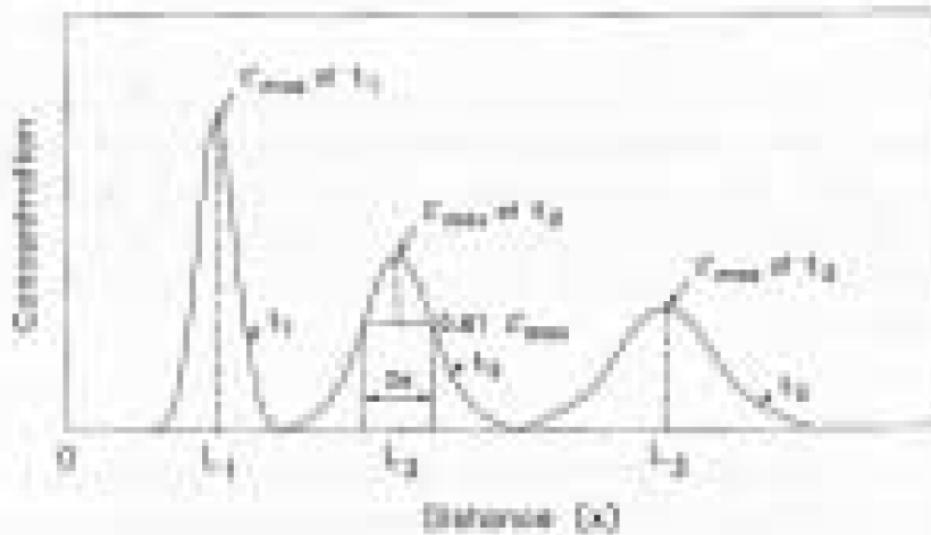
Pokud není rychlost funkcí x (rychlost je podél toku konstantní), pak

$$dc/dt = v (dc/dx)$$

Advekce a difuze

Kombinovaná advekce a difuze

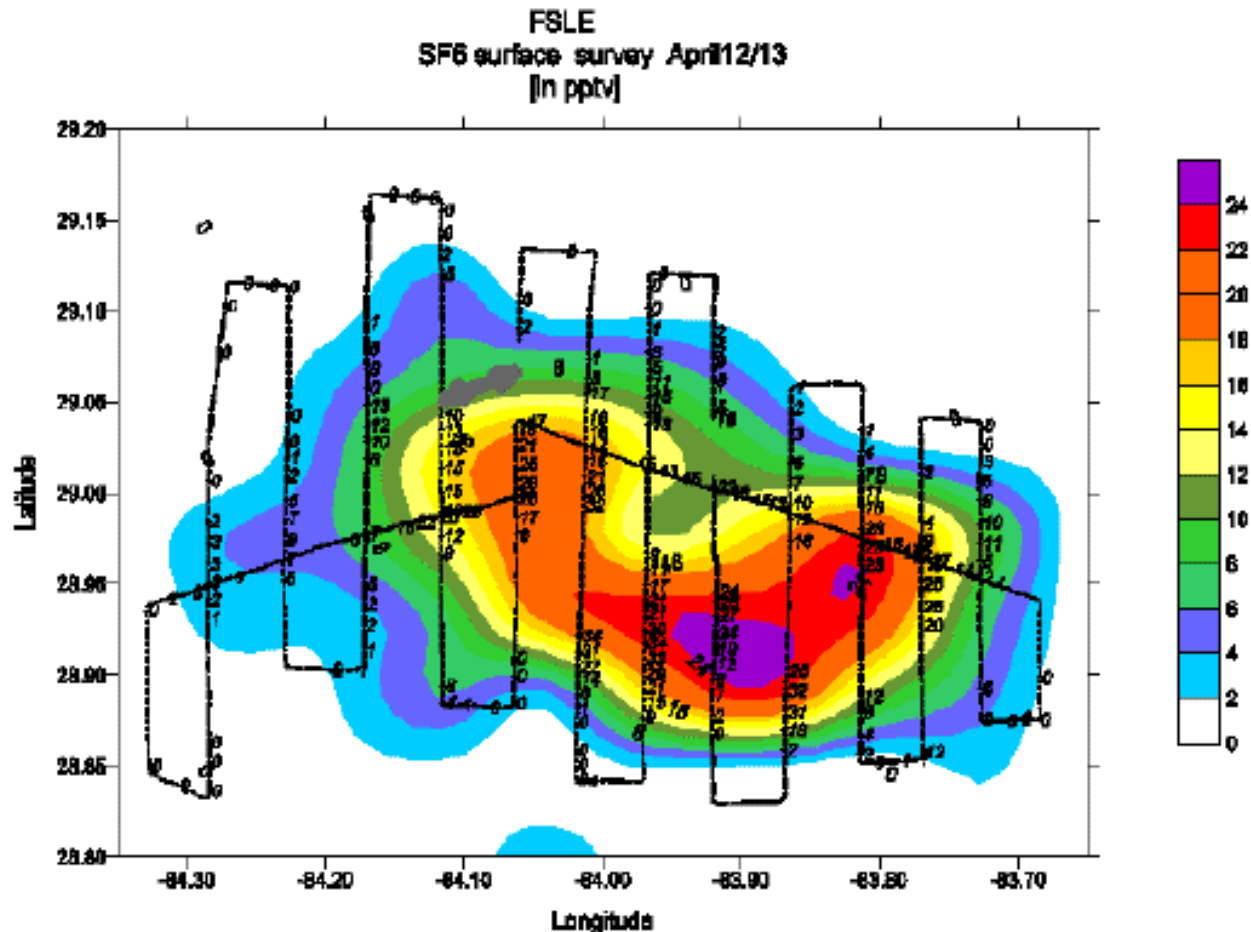
Střed kontaminačního mraku se pohybuje **advekcí** (teče) řekou stejnou rychlostí jako voda. Zároveň se **rozptyluje** působením náhodně mísícího procesu, který je možné modelovat jako **difuzi**.



Advekce a difuze

Kombinovaná advekce a difuze

SF₆ je antropogenní plyn, který se někdy užívá jako inertní stopovač pro sledování pohybu a míšení přírodních vod. Níže je uvedena mapa izolinií koncentrací SF₆ mělčiny West Florida dva týdny po injektáži podél 4 km dlouhé linie (šedá)



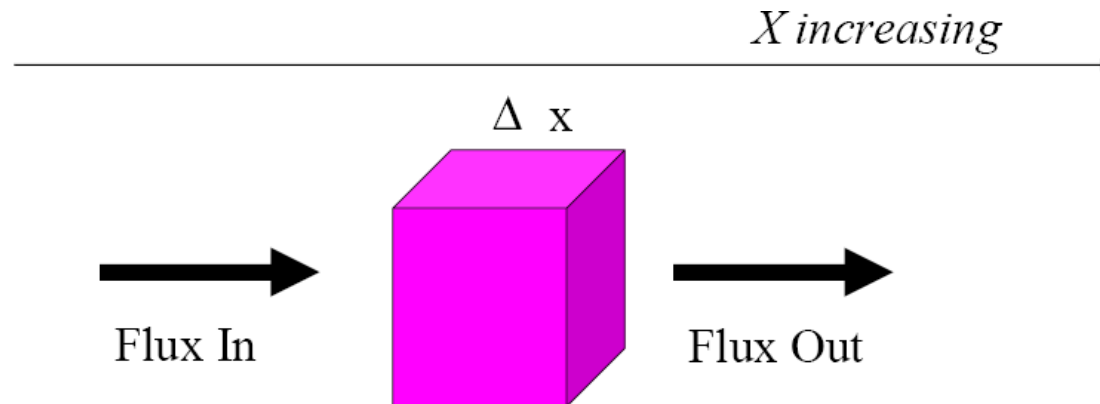
1-D advekce-difuze

Pro popis transportu hmoty v široké škále environmentálně důležitých prostředí – v pórových vodách sedimentů, při proudění podzemní vody, pro toky řek a v atmosféře – se používá diferenciálních rovnic druhého řádu

$$dc_i/dt = D_i (d^2c/dx^2) - v (dc_i/dx) \pm \text{reakční členy}$$

1. Hmotová bilance

$$dc_i/dt = - dF_i/dx = F_{i,z} - F_{i,do}$$



V krátkém časovém intervalu (a bez chemických reakcí) je změna koncentrace v kontrolním objemu určena tokem C na vtoku a výtoku z kontrolního objemu.

1-D advekce-difuze

2. Advekce

$$F_{\text{advekce}} = vC$$

3. Difuze

$$F_{\text{difuze}} = -D (dC/dx)$$

4. Celkový tok

$$F_{\text{celkový}} = -D (dC/dx) + vC$$

5. Dosazením do 1.

$$dc_i/dt = -dF/dx = d(D dC)/dx^2 - d(vC)/dx$$

Pro D a v konstantní v rámci kontrolního objemu

$$dc_i/dt = D (d^2C/dx^2) - v d(C/dx)$$

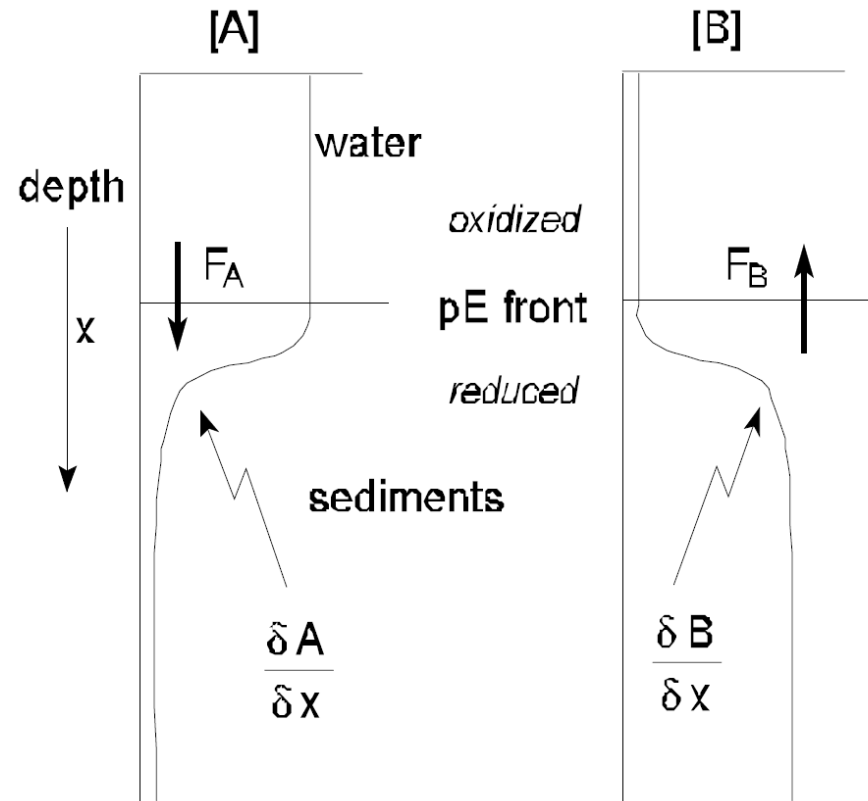
1-D advekce-difuze: příklady

Eh podmínky se v sedimentech směrem do hloubky rychle mění zvláště při vysokém obsahu org. látek. Mikrobiálně asistovaný rozklad DOC/POC vede k rychlé spotřebě O_2 a vzniku anoxického prostředí v několika cm na rozhraní voda-sediment. Vzniká chemická „fronta“ mezi dvěma oblastmi s kontrastními podmínkami (oxické a anoxické).

Vířivá difúze \pm advekce vede ke koncentračnímu gradientu O_2 a dalších složek, které jsou citlivé na Eh, přičemž dochází k „vyhlazení“ koncentračního profilu na rozhraní. Rozpuštěná složka A s vysokou koncentrací ve vodě je spotřebovávána v sedimentu – rovnice hmotové bilance ukazuje, že bude docházet k toku složky A z vody do sedimentu a vyvine se typický profil, jako je na obr. A. Za situace, kdy se složka B pohybuje ze sedimentu do vody, se vyvine koncentrační profil, jako je na obr. B.

A je charakteristické pro složky, které jsou dobře rozpustné za oxických podmínek, ale jsou spotřebovávány nebo nerozpustné za redukčních podmínek (O_2 , U, Cr, Re).

B je charakteristické pro složky, které jsou rozpustnější v redukovaném stavu (Fe, Mn, DIP, DIN).



1-D advekce-difuze: příklady

Prvky, které běžně vykazují koncentrační gradient v pórových vodách sedimentů

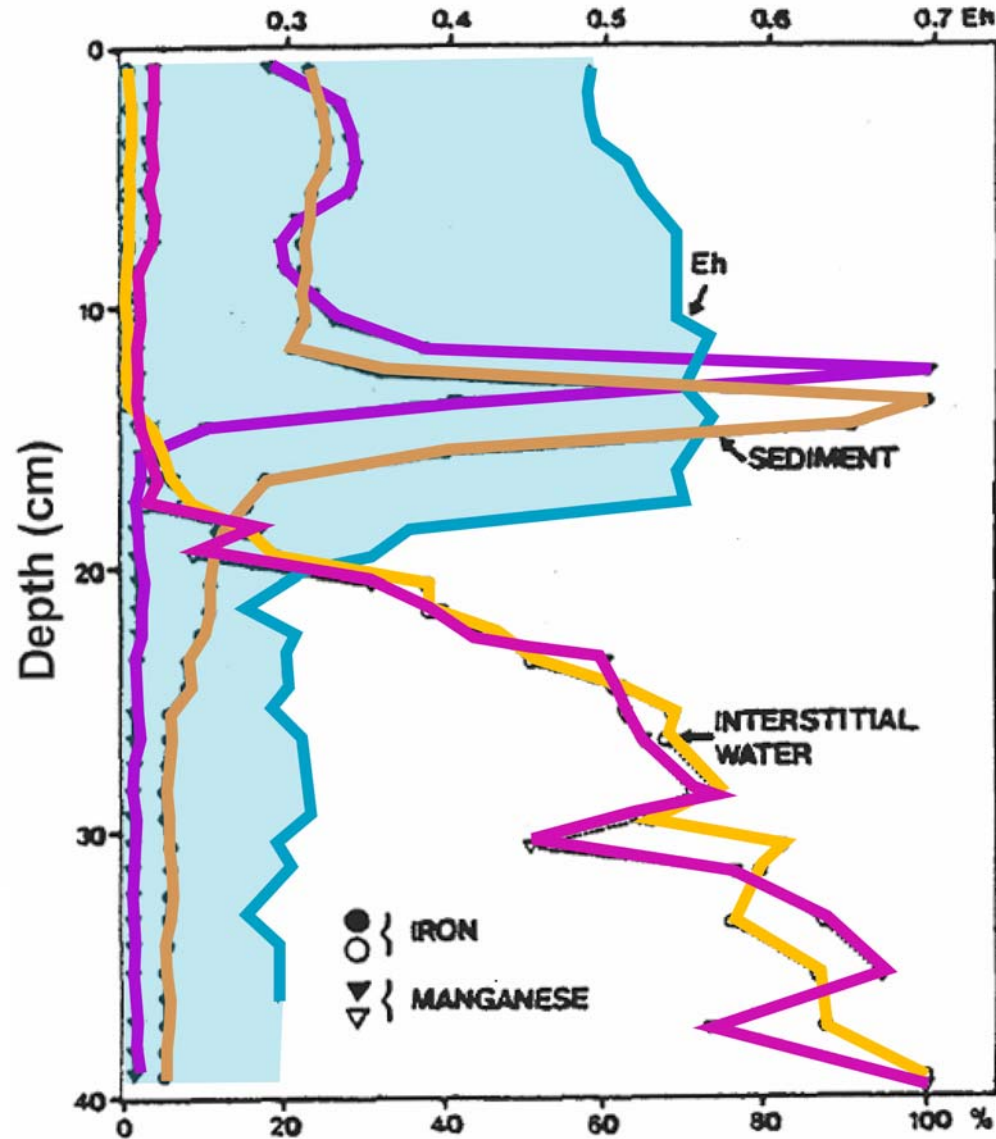
| [X] | oxidované | | reduované | |
|-----|-----------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------|-------------|
| Mn | Mn ^{+IV} jako MnO ₂ | nerozpustný | Mn ^{+II} jako Mn ²⁺ | rozpustný |
| Fe | Fe ^{+III} (různé formy) | nerozpustný | Fe ^{+II} jako Fe ²⁺ | rozpustný |
| U | U ^{+VI} jako UO ₂ (CO ₃) ₂ | rozpustný | U ^{+IV} jako UO ₂ (s) | nerozpustný |
| Cr | Cr ^{+VI} jako Cr ₂ O ₇ ²⁻ | rozpustný | Cr ^{+III} jako Cr ₂ O ₃ | nerozpustný |
| Re | Re ^{+VII} jako ReO ₄ ⁻ | rozpustný | Re ^{+IV} jako ReO ₂ | nerozpustný |

Další prvky, které jsou rozpustné v oxidovaném i redukovaném stavu, mohou vykazovat také koncentrační gradient v důsledku reakcí, kterými se přeměňují (například S jako SO₄²⁻ a H₂S).

1-D advekce-difuze: příklady

Redistribuce Fe a Mn v recentních sedimentech jezera Feldsee v Německu jako funkce Eh

V sedimentech dochází k silnému nabohacení obsahu Fe a Mn právě nad prudkým poklesem Eh a pH. Rozpusťné formy těchto prvků se nacházejí ve vysokých koncentracích v hlubších zónách v pórové vodě. Difundují z hlubších zón vzhůru a při vyšším Eh se oxidují a srážejí. Na tyto oxidy jsou často vázány další polutanty jako například těžké kovy (sorpcce).



Výměna plynů

- aerace – transport O_2 do kyslíkem ochuzených vod
- transport těkavých kontaminantů přes rozhraní vzduch-voda

$$A_g \leftrightarrow A_{aq}$$

Henryho zákon

$$K_H = [A_{aq}] / p_A$$

$$[O_{2\ aq}] = K_H p_{O_2}$$

Pokud

$$[O_{2\ aq}] < K_H p_{O_2}$$

pak bude docházet k transportu O_2 ze vzduchu do vody.

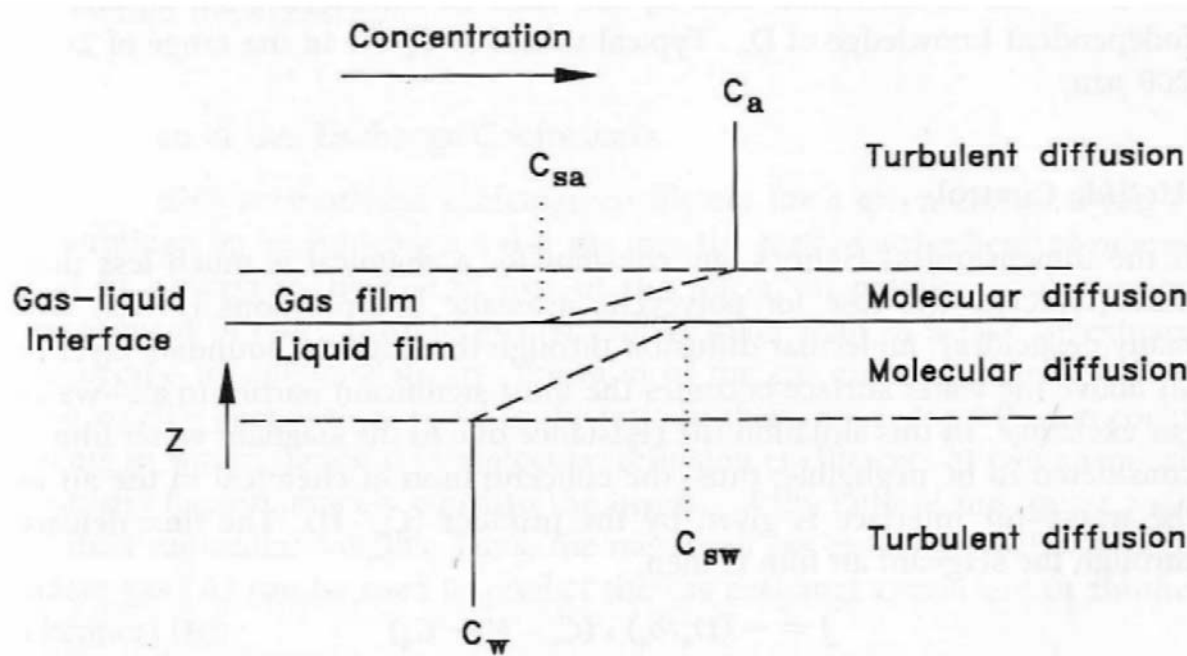
Tok na rozhraní vzduch-voda

$$F_{\text{vzduch-voda}} = K_{gx} [O_{2\ aq}] - K_H p_{O_2}$$

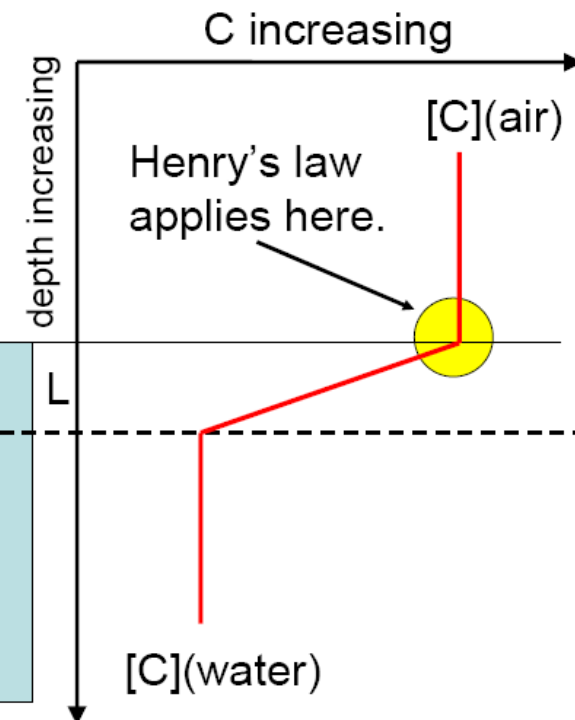
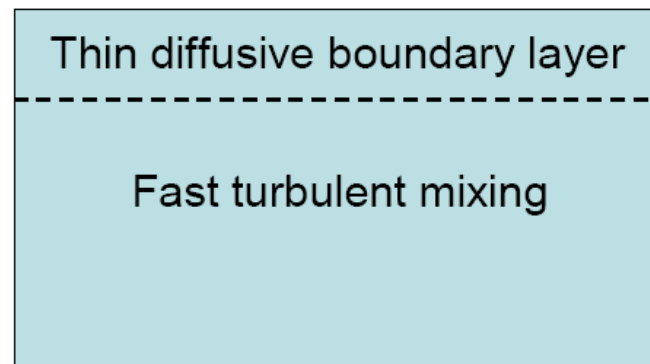
kde K_{gx} je koeficient výměny plynu (cm/s), někdy označován jako pístová rychlost.

Výměna plynů

Schématický model tenkých filmů pro výměny plynů. Předpokládá se, že veškerý odpor k výměně plynů je v tenké vrstvě (filmu) vody a vzduchu kolem rozhraní.



Schématický model tenkých filmů, kde je zanedbán film na straně vzduchu.



Výměna plynů

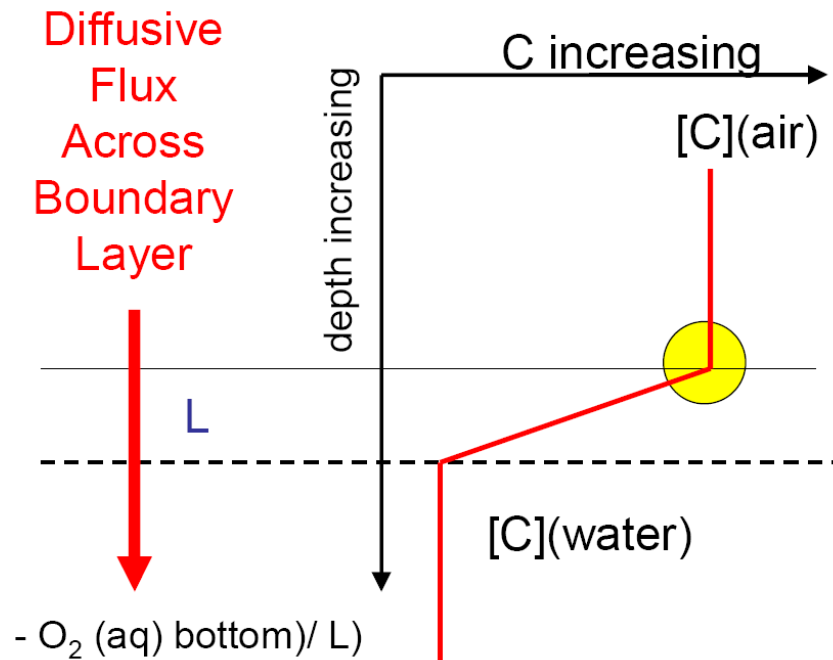
V klidné vodě se L typicky pohybuje mezi 100 a 200 μm .

$$\text{tok}_{\text{vzduch-voda}} = -D \, dc/dx$$

$$\text{tok}_{\text{vzduch-voda}} = -D ([\text{O}_2]_{\text{aq}}^{\text{vršek}} - [\text{O}_2]_{\text{aq}}^{\text{spodek}})/L$$

$$\text{tok}_{\text{vzduch-voda}} = D/L ([\text{O}_2]_{\text{aq}}^{\text{spodek}} - K_H p_{\text{O}_2})$$

$$K_{\text{gx}} = D/L$$



Příklad

Těkání TCE z vody jezera kontaminovaného 1 ppb TCE.

Koeficient výměny TCE je $1,7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$.

$$\text{tok}_{\text{voda-vzduch}}^{\text{TCE}} = -K_{\text{gx}}^{\text{TCE}} (c_w^{\text{TCE}} - K_H p_{\text{TCE}}) \quad p_{\text{TCE}} = 0$$

$$\text{tok}_{\text{voda-vzduch}}^{\text{TCE}} = -K_{\text{gx}}^{\text{TCE}} c_w^{\text{TCE}}$$

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ ng/g} = 1 \text{ ng/cm}^3$$

$$\text{tok}_{\text{voda-vzduch}}^{\text{TCE}} = -1,7 \times 10^{-3} \text{ cm/s} \times 1 \text{ ng/cm}^3 = 1 \text{ ng/cm}^2/\text{s}$$