

Oldott anyagok talajbani mozgásának leírása determinisztikus transzportmodellekkel

KREMPER RITA és FILEP GYÖRGY

Agrártudományi Egyetem, Debrecen

Az oldható komponensek – a vízben oldható sók, műtrágyák, szennyező anyagok – mozgása a talajban alapvetően *konvekció* (a folyadék áramlása) és *diffúzió* révén történik (WAGENET, 1984; ADDISCOTT & WAGENET, 1985; FILEP, 1988).

A transzportfolyamatok leírására és az elmozdulás mértékének becslésére különböző determinisztikus és sztochasztikus modelleket javasoltak. A determinisztikus modellekben az input paraméterek és a határfeltételek pontosan definiáltak, a sztochasztikus modellek viszont a jelenségeket matematikailag véletlenszerűnek tekintik, így a levont következtetések is csak valószínűségi jellegűek.

A transzport törvényszerűségeinek és a részfolyamatok *mechanizmusának tanulmányozása*, a laboratóriumi kísérletek eredményeit jól leíró, determinisztikus modellekkel lehetséges. Szabadföldi viszonyokra pedig (az áramlási feltételek és a talajtulajdonságok térbeli variabilitása, valamint a külső hatások folytonos változása miatt) a sztochasztikus modelleket lehet elsősorban alkalmazni (ADDISCOTT & WAGENET, 1985).

Munkánkban a leggyakrabban használt determinisztikus modelleket értékeljük laboratóriumi talajoszlop-kísérletek eredményei alapján.

Elmélet

Az anyagtranszportot leíró modellek többsége a klasszikus konvekciós-diszperziós egyenleten alapszik. Az eredeti modellben feltételezik, hogy adszorbeálódó anyagnál a szilárd fázis és az oldat között a szorpciós egyensúly azonnal beáll (*egyensúlyi modell*). Nagyobb áramlási sebességek esetén azonban az azonnali egyensúly létrejöttének fizikai, ill. kémiai akadályai lehetnek. Ezek figyelembevételét kísérlik meg a *nem egyensúlyi modellek*.

Egyensúlyi modell. – Adszorbeálódó, de nem bomló oldott anyagok vertikális mozgása esetén, ha a vízáramlás és az oldott anyagok mozgásának sebes-

sége térben/időben változik (*tranzienst áramlás*) a konvekciós-diszperziós egyenlet a következő (WAGENET, 1984):

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho q)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_h \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial(wc)}{\partial x}, \quad (1)$$

ahol c az oldott anyag koncentrációja a talajoldatban (mg/l), q az adszorbeálódott anyag mennyisége egységnyi szilárd anyagra vonatkoztatva (mg/g vagy mg/kg), D_h a mechanikai keveredés és a diffúzió összetett hatását mutató ún. *hidrodinamikai diszperziókoeficiens* (cm²/min), x a távolság az áramlás irányában (cm), t az idő (min), ρ a talaj térfogattömege (g/cm³), θ a talaj térfogatarányban kifejezett nedvességtartalma (cm³/cm³), w a mozgó víz térfogati sebessége (cm/cm²·min).

Ha az *áramlási sebesség és a talaj nedvességtartalma konstans*, s a nedvességtartalom egyforma az egész oszlopban, az (1) összefüggés az alábbi alakra egyszerűsíthető:

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \theta D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - w \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2a)$$

vagy θ -val osztva

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial q}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2b)$$

melyben v a lineáris áramlási sebesség (LT⁻¹ = cm/min), $v = w/\theta$.

Az (1), a (2a) és (2b) egyenlet jobboldali első tagja a diszperzív transzport, a második tagja pedig a konvektív transzport hatását veszi figyelembe.

Az adszorpciónak az adott komponens mozgására gyakorolt hatását a *retardációs faktor* (R_f) fejezi ki (HASHIMOTO et al., 1964; VAN GENUCHTEN & CLEARY, 1982).

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{\theta} k_d = \frac{\theta + \rho k_d}{\theta}, \quad (3)$$

ahol $k_d = q/c$ a megoszlási hányados. A megoszlási hányados, lineáris (vagy linearizálható) adszorpció izotermát adó komponenseknél nem függ az anyag oldatbeli koncentrációjától (mivel az izoterm egyenlet ekkor $q = k_d c$), nem lineáris izotermák esetén viszont a k_d koncentrációfüggő. Az adszorpció jellemzésére használt Freundlich egyenletből ($q = k_F c^n$) következően ekkor: $k_d = k_F c^{n-1}$, vagy végtelen kis (infinitezimális) változások esetén: $k_d = \partial q / \partial c = k_F n c^{n-1}$.

A (3) egyenletet a (2)-be helyettesítve felírható, hogy

$$R_f \frac{\partial c}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad \text{vagyis} \quad (4a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{R_f} \left[D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (4b)$$

Nem adszorbeálódó anyagoknál $R_f = 1$, ezért a (4a) és (4b) összefüggés egyszerűsíthető. A konvektív-diszperzív egyenletnek számos analitikus és numerikus megoldása ismert (VAN GENUCHTEN & CLEARY, 1979). Az analitikus megoldásokban mindig lineáris izotermaegyenlet szerepel.

A nem egyensúlyi transzportmodellekben kémiai vagy fizikai gátló tényezőket is figyelembe vesznek.

A *two site (nem egyensúlyi kémiai) modellben* a szilárd fázis adszorpció helyeit két típusra osztják. Az 1. típusú aktív helyeken a reakció nagyon gyorsan, a 2. típusba tartozó helyeken viszont csak lassan (kinetikailag kontrolláltan) játszódik le (SELM et al., 1976). Egyensúlynál az összes adszorbeált mennyiség (q_{tot}) tehát, *lineáris izoterma* esetén,

$$q_{tot} = q_1 + q_2 = k_d c, \quad \text{és} \quad (5a)$$

$$q_1 = k_1 c = f k_d c \quad (5b)$$

$$q_2 = k_2 c = (1-f) k_d c, \quad (5c)$$

ahol az 1 és 2 index az 1. és 2. típusú adszorpció helyre vonatkozik; $k_d = k_1 + k_2 =$ a nettó megoszlási hányados, $f = k_1/k_d =$ az 1. típusú helyek részaránya.

Mivel az adszorpció az 1. típusú helyeken azonnal lejátódik, ezek mindig egyensúlyban vannak a folyadékfázissal, azaz

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = f k_d \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6a)$$

A 2. típusú helyeken elsőrendű kinetikai reakciót feltételezve, az adszorbeált mennyiség időbeni változása függ az adott pillanatban adszorbeált ($q_2(t)$) anyagmennyiségtől és a kinetikus helyeken összesen adszorbeálható mennyiségtől $[(1-f)k_d c]$, azaz

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = \alpha [(1-f)k_d c - q_2(t)], \quad (6b)$$

ahol α a kinetikai adszorpció elsőrendű sebességi állandója (min^{-1}).

A (6a) és (6b) egyenletet a (4a)-ba helyettesítve kapjuk, hogy:

$$\left(1 + f \frac{\rho}{\theta} k_d\right) \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \left\{ \alpha [(1-f)k_d c - q_2] \right\} = D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (7)$$

Mobilis-immobilis folyadékfázis (two region) modell. Nem egyensúlyi fizikai modell, melyben a folyadékfázist mobilis (a makropórusokban levő) és immobilis (a mikropórusokban tárolt) részből állónak tekintik. Konvektív-diszperzív transzport csak a mobilis fázisban lehetséges, az oldott anyagok átjutása az immobilis fázisba/fázisból pedig diffúzió útján történik. A modell alapegyenletei COATS és SMITH (1964) szerint:

$$\left(\theta_m + f^* \rho k_d\right) \frac{\partial c_m}{\partial t} + \left(\theta_m + (1-f^*) \rho k_d\right) \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} - w \frac{\partial c_m}{\partial x}, \quad \text{és (8)}$$

$$\left(\theta_{im} + (1-f^*) \rho k_d\right) \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha' (c_m - c_{im}), \quad (9)$$

ahol c_{im} és c_m , illetve θ_{im} és θ_m az immobilis és mobilis nedvesség koncentrációját és térfogatarányban kifejezett nedvességtartalmát jelöli, f^* a mobilis folyadékkal egyensúlyban levő szorpció helyek részaránya, α' a mobilis és az immobilis fázis közötti átmenetet jellemző elsőrendű sebességi állandó (T^{-1}), D_m a mobilis nedvesség áramlására jellemző diszperzió-koefficiens: $D_m = D_h \theta / \theta_m$.

Two site/two region modell. A következő, dimenzió nélküli paramétereket bevezetve, a nem egyensúlyi fizikai és kémiai modell azonos alakra hozható (NKEDI-KIZZA et al., 1984).

Kémiai modell:

$$V_p = V_{er} / V_o = vt / L$$

$$z = x / L$$

$$P_e = vL / D_h$$

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{\theta} k_d = (\theta + \rho k_d) / \theta$$

$$\beta = \frac{\theta + f \rho k_d}{\theta + \rho k_d}$$

$$\omega = \alpha(1 - \beta) R_f L / v$$

$$c_1 = \frac{c - c_i}{c_o - c_i}$$

$$c_2 = \frac{q_2 - (1-f)k_d c_i}{(1-f)k_d (c_o - c_i)}$$

Fizikai modell:

$$V_p = V_{er} / V_o = vt / L \quad (10)$$

$$z = x / L \quad (11)$$

$$P_e = v_m L / D_m \quad (12)$$

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{\theta} k_d = (\theta + \rho k_d) / \theta \quad (13)$$

$$\beta = \frac{\theta_m + f^* \rho k_d}{\theta + \rho k_d} \quad (14)$$

$$\omega = \alpha' L / w \quad (15)$$

$$c_1 = \frac{c_m - c_i}{c_o - c_i} \quad (16)$$

$$c_2 = \frac{c_{im} - c_i}{c_o - c_i} \quad (17)$$

V_p a talajoszlopon t idő alatt átáramlott folyadéknak a pórustérfogathoz viszonyított mennyisége; V_{er} az effluens térfogata; V_o a folyadék által kitöltött pórustérfogat; P_e a Pécelet szám; v a folyadék lineáris áramlási sebessége; v_m a mobilis nedvesség lineáris áramlási sebessége: $v_m = w_m / \theta_m$. A c az oszlopban levő oldat koncentrációja t időpontban, c_i az oszlopban eredetileg jelenlevő talajoldat koncentrációja, c_o az oszlopra vitt oldat koncentrációja.

Ezeket felhasználva, s a (7), (8) és (9) egyenletet dimenzió nélküli alakban felírva, a kémiai és fizikai modell matematikailag ekvivalens:

$$\beta R_f \frac{\partial c_1}{\partial V_p} + (1-\beta) R_f \frac{\partial c_2}{\partial V_p} = \frac{l \partial^2 c_1}{P_e \partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z}, \quad \text{és} \quad (18)$$

$$(1-\beta) R_f \frac{\partial c_2}{\partial V_p} = \omega(c_1 - c_2). \quad (19)$$

Anyagok és módszerek

Az anyagmozgás törvényszerűségeinek tanulmányozásához és a determinisztikus modellek verifikálásához laboratóriumi talajoszlop-kísérletekkel nyert adatokat használnak. Az oszlopban lejátszódó folyamatok hatását, a vizsgált komponens mozgékonyágát legegyszerűbben az *áttörési görbékkel* lehet jellemezni. Az áttörési görbék az oszlopból kifolyó oldat (effluens) koncentrációjának (vagy relatív koncentrációjának) változását mutatják az effluens térfogatának függvényében. A *relatív koncentráció* megadható, mint az oszlopból kifolyó oldat különböző részleteiben mért koncentrációk és a talajba kerülő oldat koncentrációjának hányadosa: $c_{rel} = c_{ki}/c_{be}$, de kifejezhető a talajoldat eredeti (c_i) koncentrációjával korrigált c_{ki} és c_{be} felhasználásával is: $c_{rel} = (c_{ki}-c_i)/(c_{be}-c_i)$. Az effluens térfogatát pedig ml-ben, literben, vagy az oszlopban levő talaj összes pórustérfogatához viszonyított aránnyal (V_{ef}/V_o) szokás kifejezni. Az áttörési görbék adataiból a D_n és R_f értéke is számítható.

Vizsgálatainkat mészeledékes csernozjom talaj 0–20 cm-es rétegéből vett bolygatott mintán végeztük laboratóriumi körülmények között.

A megfelelő átfolyási sebesség biztosítása végett a darált talajból elkülönítettük a 0,2–2 mm-es aggregátum-frakciót, majd 10 cm magas, 6 cm belső átmérőjű, alul szitával elzárt műanyag hengerbe helyeztük. Az oldatokat felülről, csepegtetve vittük fel az oszlopra. Az oszlop tetején többszörös rétegben szűrőpapírt helyeztünk el, mely a folyadék egyenletes eloszlását biztosította. A csernozjom talaj fontosabb jellemzői: térfogattömeg (ρ) = 1,12 g/cm³; Hu% = 2,49; kationcsere kapacitás (T-érték) = 34,23 me/100 g; Lr % (leiszapolható rész) = 52,12. A minta aggregátum-frakciójának méret szerinti összetétele az 1. táblázatban található.

1. táblázat

A talajminta aggregátum-frakciójának %-os összetétele

(1) Aggregátum-frakció mérete (mm)			
0,2–0,5	1–0,5	1–1,5	1,5–2
(2) Az aggregátum-frakció %-os mennyisége			
28,6	25,9	30,1	15,4

Az oszlopban levő talajt először 0,02 normál (0,01 mólos) CaCl_2 -oldattal kezelve homoionos Ca-formává alakítottuk. Ezt követően CaCl_2 -ra, s NaCl-ra is 0,02 normál oldatot vittünk az oszlopra, majd a NaCl-oldat kiszorítása céljából ismét 0,02 normál CaCl_2 -oldatot folytattunk át rajta. A talajra vitt oldat-mennyiség az oszlop pórustérfogatának kétszerese volt.

A kifolyó oldat (effluens) Cl- és Na-ion-tartalmát 20 cm^3 -enként mértük. A Cl-iont ionszelektív elektróddal, a Na^+ -koncentrációt pedig (megfelelő hígítás után) lángfotométerrel határoztuk meg.

Az adszorpció izoterma felvétele. – Az R_f számításához szükséges Na-Ca csereizotermát egyensúlyi („batch”) kísérletek alapján, két ismétlésben határoztuk meg. A Ca-formára alakított talajt vízzel és alkohollal sómentesre mostuk, majd levegőn megszáritottuk. Az így előkészített minták 4–4 g-jához $20\text{--}20 \text{ cm}^3$ változó kation arányú, 6-tagú NaCl+ CaCl_2 -oldatsorozatot adtunk. Az oldatok koncentrációja NaCl-ra 0,05; 0,04; 0,033; 0,025; 0,012; 0,01 normál, CaCl_2 -ra pedig 0,02 normál volt. A szuszpenziókat 4 óra hosszat rázattuk, majd centrifugálás után a folyadékfázist dekantáltuk, s mértük a Na-tartalmát.

Kinetikai vizsgálat. – Az adszorpció időfüggésének vizsgálatakor 4–4 g darált talajhoz $20\text{--}20 \text{ cm}^3$ (NaCl-ra 0,02 normál; CaCl_2 -ra 0,02 normál) oldatot adtunk. Az oldatokat különböző ideig hagytuk a talajon, majd a kiindulási és a leszűrt oldatban mért Na-koncentráció különbségéből számítottuk az adott idő alatt megkötődött nátrium mennyiségét.

A transzportparaméterek becslése. – Az adatok kiértékeléséhez a PARKER és VAN GENUCHTEN (1984) által kidolgozott CXTFIT számítógépes programot használtuk, mely a fent említett egyensúlyi és nem egyensúlyi egyenletek analitikus megoldásait tartalmazza. A program (a legkisebb négyzetek módszerének felhasználásával) az *áttörési görbére* kapott legpontosabb illesztésből egyidejűleg több paraméter becslésére képes. Az illeszthető transzportparaméterek egy részét konstansnak vesszük, másik részének megfelelő kezdeti értéket állapítunk meg. Ezekből a program iterációval kiszámítja a becsült értéket.

Az egyensúlyi modell *bemeneti adatai*: az áttörési görbe adatai (koncentráció–idő–oszlophossz), a talajoldat kiindulási koncentrációja, a talajra vitt oldat koncentrációja. Az *illeszthető paraméterek*: az átlagos lineáris áramlási sebesség (v), az áramoltatás időtartama (t_0), a retardációs faktor (R_f) és a diszperzió-koefficiens (D_h). A two site, illetve a two region modell bemeneti paraméterei, a fentiekén kívül: az ω (15) és β (14 egyenlet). A kísérletre jellemző transzportparamétereket a 2. és 3. táblázatban összesítettük, ahol az illesztett paraméterek értékét dőlt számokkal jelöltük.

A CXTFIT program alkalmazásakor az egyensúlyi és a nem egyensúlyi modellnél az input paramétereket többféle lehetőség szerint illeszthetjük. Megfigyelésünk szerint, minél több paramétert számítunk egyidejűleg, az eredmény annál inkább függ a paraméter kezdeti értékétől, és annál nagyobb a veszélye annak, hogy a paraméterek fizikai jelentése elvész. Ezért az *egyidejűleg illesztett paraméterek számát minimálisra* (legfeljebb kettőre) redukáltuk.

2. táblázat

A Cl-ion áttörési görbéjét jellemző transzportparaméterek az egyensúlyi (A) és two region (B) modellekben

(1) Modell	v cm/min	D _h cm ² /min	t ₀ min	R _f (-)	β (-)	ω (-)	r ²
A	0,2	0,493	144	1	-----	-----	0,984
B	0,2	0,389	144	1	0,78	0,986	0,987

3. táblázat

A Na-ion áttörési görbéjére vonatkozó transzportparaméterek az egyensúlyi (A), two region (B) és two site (C) modellekben

(1) Modell	v cm/min	D _h cm ² /min	t ₀ min	R _f (-)	β (-)	ω (-)	r ²
A	0,2	0,493	144	3,4	-----	-----	0,806
B	0,2	0,389	144	3,4	0,59	0,64	0,990
C	0,2	0,493	144	3,4	0,66	0,46	0,990

A diszperziókoeficiens számítása. Az egyensúlyi modell alkalmazásakor a Cl-ion áttörési görbéjéből a diszperziókoeficiens (D_h) úgy optimalizáltuk, hogy a retardációs faktor értékét egynek rögzítettük (nem adszorbeálódó anyag), a two site modellhez pedig az egyensúlyi modellel optimalizált D_h értéket használtuk fel. A two region modellnél a Cl-ion áttörési görbéje alapján a D_h és ω értékét egyidejűleg számítottuk. (Nem adszorbeálódó anyagnál a β értéket, a mobilis nedvesség és az oszlop összes nedvességtartalmának hányadosa adja). Ezt a pF = 2,5 tenzióhoz tartozó nedvességérték alapján számítottuk ($\theta_{pF=2,5} = 0,09$; $\theta_s = 0,43 \Rightarrow \beta = (0,43 - 0,09) / 0,43$).

A retardációs faktort a (3) és (13) egyenlet alapján becsültük, az egyensúlyi kísérletekből kapott k és n értékek felhasználásával.

A Na-ion áttörési görbéjét jellemző β és ω paramétereket pedig egyidejűleg illesztettük mind a two site, mind a two region modellnél.

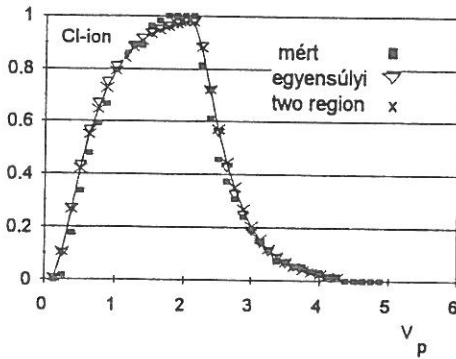
Az eredmények értékelése

Nem adszorbeálódó komponenseknél: q = 0, ezért k_d = 0 és R_f = 1. Ebből következően a (2b), (4b), (7) és (8) egyenletből kiesnek az adszorpció mértékét kifejező tag(ok), s a two site modell az egyszerűsített egyensúlyi modellnek, a two region pedig egy módosított, egyszerű modellnek felel meg.

A kloridionok mozgásának számításához szükséges transzportparamétereket a 2. táblázatban, a mért és számított áttörési görbéket pedig az 1. ábrán közöl-

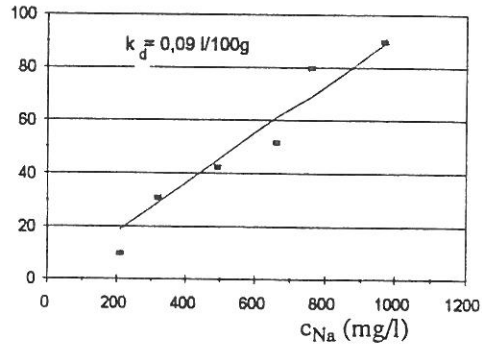
jük. Az ábrából kitűnik, hogy a kísérleti és a számított eredmények csaknem megegyeznek, tehát a Cl^- áttörési görbe mindkét vizsgált modellel jól leírható.

A Na -ionok mozgásának modellezéséhez, az adszorpciós paraméterek számításának alapjául szolgáló Na - Ca kationcsere izoterma ismerete is szükséges. Az izoterma (kis Na^+ -koncentrációknál mért) kezdeti szakaszát a 2. ábra mutatja. Ez a szakirodalmi adatokkal (FILEP & HARGITAINÉ, 1976; BOND & PHILLIPS, 1990; s mások eredményeivel) egybehangzóan azt bizonyítja, hogy kis Na -koncentrációk esetén lineáris izotermával közelíthető összefüggés van az adszorbeált Na^+ mennyisége és az egyensúlyi oldat Na^+ koncentrációja között. A továbbiakban ezért lineáris izotermát vettünk figyelembe.



1. ábra

A Cl -ion áttörési görbéje ($c_{\text{rel}} = (c_{\text{ki}} - c_i) / (c_{\text{be}} - c_i)$). Függőleges tengely: relatív Cl -koncentráció



2. ábra

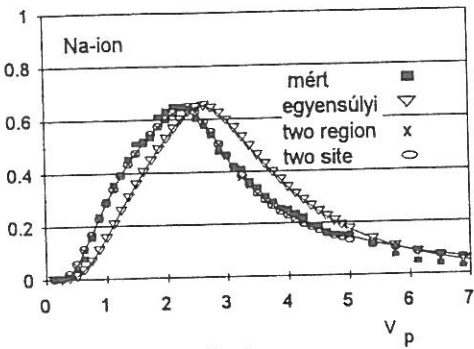
A vizsgált csemozzom talaj Na - Ca csereizotermájának kezdeti szakasza. Függőleges tengely: q , $\text{mg}/100 \text{ g}$

Az adott rendszerre jellemző Na^+ transzportparamétereket (3. táblázat) használva, kiszámítottuk a vizsgált determinisztikus modellel leírható Na^+ áttörési görbéket (3. ábra). Az eredmények azt bizonyítják, hogy a two site és a two region modellel kapott görbék pontosan követik a kísérleti adatokat. Az egyensúlyi modellel számított görbe viszont ezektől jobbra (a nagyobb effluenstérfogatok felé) tolódott el, ami azt mutatja, hogy a kísérlet során nem állt be a Na - Ca csereegyensúly.

A mobilis/immobilis folyadékfázis (two region) modell β és ω paraméterét nem lehet közvetlenül mérni, ezért az optimalizált paraméterek értéke (fizikai tartalma) kísérletileg nem becsülhető.

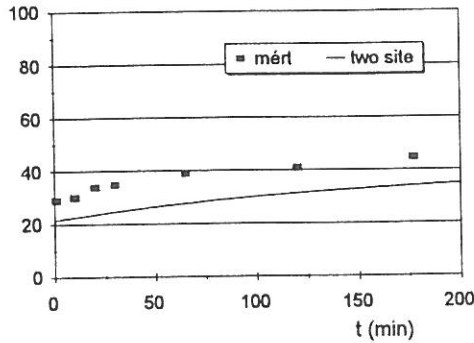
A two site modell β és ω paraméterének számított értéke viszont ellenőrizhető kinetikai vizsgálatokkal. Az α és f számított értékéből kiindulva ($\alpha = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $f = 0,52$) megszerkesztettük a $q - t$ kinetikai görbét (4. ábra). Először kiszámítottuk az összesen adszorbeált Na^+ mennyiségét ($q = k_d \cdot c = 41,4 \text{ mg}/100 \text{ g}$), majd becsültük az egyensúlyi adszorpciós helyeken (q_1) és a

kinetikailag kontrollált helyeken kötődő (q_2) mennyiségeket. Mivel $t = 0$ időpontban $q_2(t) = 0$, a q_1 -et kinetikai görbe tengelymetszete adja. Az előzőek alapján, $q_1 = f \cdot q$, s az egyensúly elérésekor $q_2 = (1-f)q$, azaz $q_1 = 0,52 \cdot 41,4 = 21,53$ mg/100 g, ill. $q_2 = 0,48 \cdot 41,4 = 19,87$ mg/100 g. A különböző időpontokig a kinetikai helyeken adszorbeálódott Na^+ mennyiséget [$q_2(t)$] pedig a következőképpen számítottuk. A kísérleti görbén a $t = 0$ időponthoz húzott érintő segítségével becsülni lehet a $t = 1$ min-hoz tartozó $q(t_1)$ értéket. A kapott függvényérték érintőjét kiszámítva, megállapítható a $t = 2$ időponthoz tartozó $q(t_2)$. A számításokat a további időpontokra is hasonlóan, percenkénti lépésekre bontva végeztük.



3. ábra

A Na-ion áttörési görbéje. Függőleges tengely: relatív Na-koncentráció



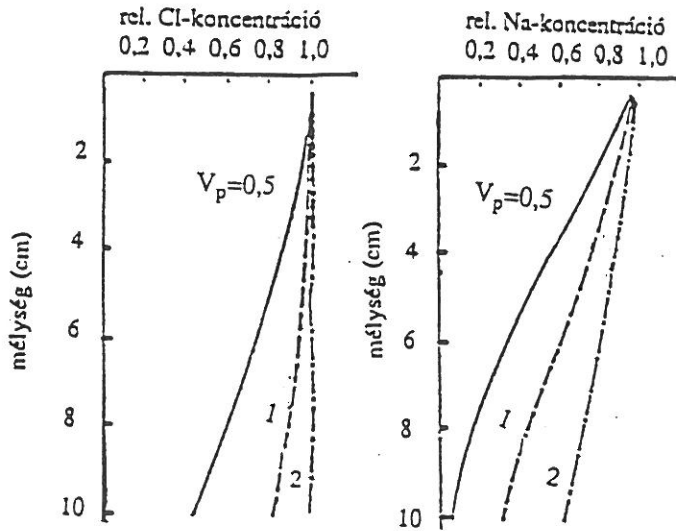
4. ábra

Az adszorbeálódott Na mennyisége az idő függvényében, 460 mg/l kiindulási Na-koncentráció mellett. Mért és a two site modellel számított adatok

A 4. ábra arra utal, hogy a two site modell a valóságnál lényegesen lassabb adszorpciót jelez, ezért az optimalizált β és ω csak formai paraméternek tekinthető.

A vizsgált modellekkel kapott eredményeket összehasonlítva megállapítható, hogy a transzportfolyamatot mind a fizikai, mind a kémiai gátló hatások befolyásolták. Az egyensúly elsősorban a mobilis és immobilis fázis közötti lassú transzport miatt nem állt be a vizsgált rendszerben. A Na^+ diffúzió és adszorpció mértékét a mobilis/immobilis fázis közötti anyagátmenetre jellemző sebességi állandó ($\alpha = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), valamint a mobilis fázissal egyensúlyban lévő adszorpció helyek részaránya ($f^* = 0,50$) fejezi ki.

Bár a vizsgált modelleket többnyire az áttörési görbék leírására használják, megoldható a talaj folyékony fázisában lévő Na^+ - és Cl^- -koncentráció (valamint az adszorbeált Na^+ -mennyiség) idő és hely szerinti változásának számítása is. Az 5. ábrán a talajoldat kloridion- és Na^+ -koncentrációjának mélységbeli elosz-



5. ábra

A talajoldat Cl- és Na-ion-tartalma az oszlopon belül 0,5; 1 és 2 pórustérfogatnyi átfolyt oldatmennyiséghez tartozó időpontokban, a two region modellel számítva

lását tüntették fel különböző mennyiségű effluens keletkezése után. Látható, hogy a nem adszorbeálódó kloridionok koncentrációja a talaj felső részén, már 0,5 pórustérfogatnyi effluensnél eléri a bemenő oldatét, s ez $V_p = 2$ -nél már az oszlop teljes hosszában érvényesül. A Na-ionok relatív koncentrációja ezzel szemben – a Na^+ adszorpció miatt – még $V_p = 2$ esetén is csak az oszlop tetején lesz 1, s alul ekkor is csak 0,58 körüli az értéke.

Összefoglalás

Az egyensúlyi, valamint a „two site” és a „two region” modelleket laboratóriumi modellkísérletek eredményeinek felhasználásával teszteltük.

Azt találtuk, hogy a nem adszorbeálódó komponensek mozgásának számítása mind az egyensúlyi, mind a two region modellel jól megoldható (1. ábra). A talajkolloidokon adszorbeálódó ionok (pl. a Na-ionok) talajbeli mozgását viszont csak a two site és a two region modell írja le kielégítően. (Vizsgálataink szerint a kísérleti adatok értelmezéséhez a two region modell használata előnyösebb.) Az egyensúlyi modellel Na-ionra számított értékek jelentősen eltértek a kísérleti eredményektől (3. ábra), ami azt mutatja, hogy az adott körülmények között nem állt be a Na–Ca kationcsere egyensúlya.

A two region modellt eredményesen alkalmaztuk a Cl^- és a Na^+ -koncentráció mélységbeli változásának számítására is (5. ábra).

A különböző matematikai modellek alapján lehetőségek nyílnak – többek között – a tápanyagdinamikával, a szikesedéssel, a talajszennyeződéssel kapcsolatos folyamatok törvényszerűségeinek pontosabb leírására, s az összefüggések kvantifikálására.

Irodalom

- ADDISCOTT, T. M. & WAGENET, R. J., 1985. Concepts of solute leaching in soils: a review of approaches. *J. Soil Sci.* **36.** 411–424.
- BOND, W. J. & PHILLIPS, I. R., 1990. Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible displacement techniques. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **54.** 722–728.
- COATS, K. H. & SMITH, B. D., 1964: Dead end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.* **4.** 73–84.
- FILEP GY., 1988. Talajkémia. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- FILEP GY. & HARGITAI I-NÉ, 1976. Kationcserélődési folyamatok termodinamikai értékelése talaj-oldat rendszerekben. *Agrokémia és Talajtan.* **25.** 231–252.
- HASHIMOTO, I., DESPANDE, K. B. & THOMAS, H. C., 1964. Péclet numbers and retardation factors for ion exchange columns. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **3.** 213–218.
- NKEDI-KIZZA, P. et al., 1984: On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol. *Water Resources Research.* **20.** 1123–1130.
- PARKER, J. C. & VAN GENUCHTEN, M. TH., 1984. Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. *Virginia Agric. Exp. Stn. Bull.* **84.** 3.
- SELIM, H. M., DAVIDSON, J. M. & MANSELL, R. S., 1976. Evaluation of a two site adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. In: *Proc. 1976 Summer Computer Simul. Conf., Washington D. C., 12–14 July, 1976.* 444–448.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. & CLEARY, R. W., 1979. Movement of solutes in soils: computer simulated and laboratory results. In: *Soil Chemistry. B. Physico Chemical Models.* (Ed.: BOLT, G. H.) 349–386. Elsevier. Amsterdam.
- WAGENET, R. J., 1984. Movement and accumulation of salts in soils. In: *Soil Salinity Under Irrigation.* (Eds.: SHAINBERG, I. & SHALHEVET, J.) 100–114. Springer Verlag. Berlin.

Érkezett: 1999. január 11.

Description of the Movement of Dissolved Materials in the Soil Using Deterministic Transport Models

R. KREMPER and G. FILEP

University of Agricultural Sciences, Debrecen (Hungary)

Summary

Equilibrium, two-site and two-region models were tested using the results of laboratory model experiments.

It was found that the calculation of the movement of non-adsorbed components could be carried out satisfactorily with either the equilibrium or the two-region model (Fig. 1). The movement of ions (e.g. Na ions) adsorbed on soil colloids, however, could only be adequately described using the two-site and two-region models. (The studies indicated that the experimental data could be interpreted better using the two-region model.) The values calculated for Na ions using the equilibrium model differed considerably from the experimental results (Fig. 3), indicating that under the given conditions no equilibrium developed in the Na-Ca cation exchange.

The two-region model was successfully applied in calculations on changes in the Cl⁻ and Na⁺ concentrations with depth (Fig. 5).

Using various mathematical models it is possible, among other things, to give a more accurate description of processes involving nutrient dynamics, salinization and soil pollution, and to quantify the correlations.

Table 1. Percentage composition of the aggregate fraction of the soil sample.

(1) Size of the aggregate fraction, mm. (2) Quantity of the aggregate fraction, %.

Table 2. Transport parameters characteristic of the intersection curve of the Cl ion.

(1) Model. a) Equilibrium; b) Two-region.

Table 3. Transport parameters characteristic of the intersection curve of the Na ion.

(1) Model. a)-b): see Table 2. c) Two-site.

Fig. 1. Intersection curve of the Cl ion [$c_{rel} = (c_{out} - c_i) / (c_{in} - c_i)$]. Vertical axis: relative Cl concentration.

Fig. 2. Initial phase of the Na-Ca exchange isotherm for the chernozem soil examined. Vertical axis: q, mg/100 g soil.

Fig. 3. Intersection curve of the Na ion. Vertical axis: relative Na concentration.

Fig. 4. Quantity of Na adsorbed as a function of time, for an initial Na concentration of 460 mg/l. Measured data, and data calculated using the two-site model.

Fig. 5. Cl and Na ion contents of the soil solution within the column when the quantity of solution flowing through the column had reached 0.5, 1 and 2 pore volumes, calculated using the two-region model.