
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Studijní program: N 2612 – Elektrotechnika a informatika
Studijní obor: 3901T025 – Přírodovědné inženýrství

Model agregace nanočástic

Nanoparticle Aggregation Model

Diplomová práce

Autor: Bc. Dana Pelikánová
Vedoucí práce: Doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.

V Liberci 16. 5. 2008

Originál zadání

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Děkuji všem, kteří mi během řešení diplomové práce jakkoli pomohli a bez nichž by tato práce nemohla vzniknout. Především děkuji vedoucímu mé diplomové práce Docentu Janu Šemberovi, Docentu Miroslavu Černíkovi a mým rodičům.

Dana Pelikánová

Abstrakt

Tématem diplomové práce je studium modelu chování Fe^0 nanočástic v podzemní vodě. Práce se nejprve zabývá stanovením rychlosti transportu nanočástic. Následuje odvození koeficientů přestupu, určujících pravděpodobnost shlukování Fe nanočástic. Koeficienty přestupu jsou dále rozšířeny o vliv elektrostatických sil, které se vždy projeví snížením agregace. Za účelem simulace transportu a agregace částic byl studován problém přepočtu koeficientů přestupu pro klastry, obsahující částice o různých velikostech. Závěr práce obsahuje praktický příklad simulace transportu a agregace nanočástic.

Klíčová slova: Fe^0 nanočástice; agregace; transport

Abstract

The purpose of the thesis is the studying of zerovalent nanoiron behaviour in groundwater. First part of the work is dealing with transport velocity specification. Derivation of aggregation coefficients follows. These coefficients give probability of nanoparticle aggregation. Then They are extended by effect of electrostatic forces that always decreases probability of aggregation. Aggregation coefficients were converted to sections that include various sizes of nanoparticles. This problem was studied in order to simulation of transport and aggregation of nanoparticles. The last part of the work includes a practical example of this simulation.

Keywords: Fe^0 nanoparticle; aggregation; transport

Obsah:

Úvod.....	9
1. Transport částic porézním prostředím.....	11
1.1. Rychlost částic unášených kapalinou.....	11
1.2. Akcelerační koeficient.....	15
2. Agregace nanočástic.....	18
2.1. Koeficienty přestupu bez vlivu elektrostatických sil.....	18
Sedimentace.....	19
Rychlostní gradient.....	21
Brownův pohyb.....	24
Srovnání významu jednotlivých koeficientů přestupu.....	26
2.2.1. Teoretické odvození.....	31
Sedimentace.....	31
Rychlostní gradient.....	33
Brownův pohyb.....	34
2.2.2. Experimentální odvození.....	37
Srovnání významu jednotlivých koeficientů přestupu.....	37
4. Částice v porézním prostředí.....	46
4.1. Vliv elektrické dvojvrstvy na povrchový náboj částice.....	46
4.2. Vliv povrchového náboje na stěnách pórů na agregaci nanočástic.....	47
4.3. Vliv pH elektrolytu na agregaci nanočástic.....	48
5. Klastrování velikostí NZVI.....	50
5.1. Koeficienty přestupu pro třídy agregátů.....	50
5.2. Časová změna tříd agregátů.....	53
5.3. Průměrování jednotlivých klastrů.....	53
Počet částic.....	54
Objem částic.....	55
Povrch částic.....	56
6. Praktický příklad simulace transportu a agregace NZVI.....	59
6.1. Stanovení akceleračních koeficientů.....	61
6.2. Stanovení kinetických reakcí.....	62
6.3. Výsledky simulace, porovnání s experimentem.....	64
Závěr.....	68
Literatura.....	69
Příloha A.....	71
Příloha B.....	75
76	
Příloha C.....	77

Seznam použitých symbolů

Symbol	Jednotka	Význam
a	m	Efektivní poloměr
A	-	Akcelerační koeficient
a_c	m	Poloměr zrn půdy
c	g/l	Koncentrace
c^*	g/l	Koncentrace rozpuštěné látky v roztoku
D	m^2/s	Tenzor hydrodynamické disperze
d	m	Průměr částice
f	kg/s	Koeficient tření
F	$C \cdot mol^{-1}$	Faradayova konstanta
F_0	N	Odporová síla
F_B	N	Brownova síla
F_c	N	Coulombova síla
F_g	N	Gravitační síla
F_{vz}	N	Vztlaková síla
g	m/s^2	Gravitační zrychlení
G	s^{-1}	Rychlostní gradient kapaliny
I	M	Iontová síla
j	$m^{-2}s^{-1}$	Hustota toku látky
J	$kg \cdot m^2$	Moment setrvačnosti
K	-	Klastr
k_B	J/K	Boltzmanova konstanta
k_{i-1}	-	Dolní hranice sekce i
m	Kg	Hmotnost
M	-	Množství
n	m^{-3}	Hustota částic v roztoku
P	$m^{-3}s^{-1}$	Četnost
q	s^{-1}	Tok
Q	C	Náboj
r	m	Poloměr částice
r_c	m	Vzdálenost zrna od osy póru
r_p	m	Poloměr póru
R	m	Poloměr průřezu koule reprezentující sledovanou oblast
R_m	$J \cdot mol^{-1}K^{-1}$	Molární plynová konstanta
s	m	Poloměr setrvačnosti
S	m^2	Plocha
t	s	Čas
T	K	Teplota
U	-	Pravděpodobnost nevytvoření agregátu
V	m^3	Objem
v_c	m/s	Rychlost částice
v_k	m/s	Rychlost kapaliny
W	-	Pravděpodobnost vytvoření agregátu
X	-	Poměr
Z	-	Iontový náboj
α, λ	-	Proměnné vyjadřující kvantitu

β^1	m^3/s	Koeficient přestupu pro Brownův pohyb
β^2	m^3/s	Koeficient přestupu rychlostní gradient
β^3	m^3/s	Koeficient přestupu pro sedimentaci
δ	-	Diskretizační krok
ε	-	Porozita
ε_0	Fm^{-1}	Permitivita vakua
ε_r	-	Přesnost řešení
ε_v	-	Relativní dielektrická konstanta vody
η	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Dynamická viskozita
κ	m^{-1}	Debyeův parametr
ρ	kg/m^3	Hustota kapaliny
ρ_p	kg/m^3	Hustota částice
σ	C/m^2	Povrchový náboj
θ	-	Podmínka
ζ	V	Zeta-potenciál
Ψ_0	V	Elektrolytický potenciál na povrchu částice nebo póru

Seznam použitých zkratk

DCI, DCJ	Délka části klastru
IEB	Izoelektrický bod
ICH	Přípona pro definici chemických reakcí
NBN	Nulový bod náboje
NTI	Ústav nových technologií a aplikované informatiky
NZVI	Nanoscale Zerovalent Iron – nanočástice nulamocného železa
OKE	Přípona pro definici okrajových podmínek
PCI, PCJ	Počet částí klastru
POC	Přípona pro definici zúčastněných látek
POP	Přípona pro definici počátečních podmínek
STE	Přípona pro definici multielementů sítě
STM	Přípona pro definici hodnot materiálových koeficientů
STU	Přípona pro definici uzlů sítě
TUL	Technická univerzita v Liberci

Úvod

Nanomateriály jsou v současné době předmětem mnoha výzkumů. V oblasti životního prostředí se zkoumá například možnost využití Fe^0 nanočástic (NZVI). Jedná se o kulové částice s průměrem přibližně 50 nm, které mají velký měrný povrch.

Také na TUL probíhá experimentální výzkum možnosti užití NZVI, konkrétně aplikování NZVI pro sanaci kontaminovaných půd a podzemních vod. Mechanismus dekontaminace spočívá jednak v možnosti sorpce některých kontaminantů na povrch NZVI a jednak ve změně oxidačního stavu kontaminantu, která vede ke snížení toxicity, mobility nebo rozpustnosti nežádoucí látky.

Fe nanočástice nejsou rozpuštěné ve vodě, a proto se transportují jinou rychlostí než kapalina, která je unáší. Navíc u nich probíhá agregace. To je jev, při kterém přiblíží-li se k sobě částice na dostatečně malou vzdálenost, shluknou se a vytvoří agregát. Ten bude mít objem původních dvou částic a opět přibližně kulový tvar. K rozpadu agregátů nedochází. V průběhu času se tedy mění velikost unášených částic a tím se mění i jejich transport a měrný povrch.

Je tedy třeba vědět, co se s částicemi děje, když se vtlačejí do podzemních vod. Tato diplomová práce se proto zabývá teoretickým odvozením modelu chování Fe nanočástic unášených kapalinou.

V první kapitole se věnuji určení rychlosti proudění Fe nanočástic porézním prostředím. Je zde odvozen koeficient akcelerace, který vyjadřuje poměr mezi rychlostí částice a rychlostí kapaliny, která ji unáší.

Pravděpodobností agregace se zabírám v kapitole 2. Pravděpodobnost, že se dvě částice přiblíží na vzdálenost dostatečnou ke shluknutí, určují především tři procesy. Prvním je Brownův pohyb, který popisuje difúzní pohyb částic. Ten probíhá i ve volném prostředí. V podzemní vodě navíc určuje pravděpodobnost shluku částic sedimentace a rychlost, jakou jsou částice v kapalině unášeny.

Agregaci mohou ovlivnit také elektrostatické síly. Mají-li částice náboj o stejné polaritě, budou se odpuzovat, a to znatelně sníží možnost jejich agregace.

V porézním prostředí je třeba navíc uvažovat náboj na stěnách pórů a náboj iontů z kapaliny, které ovlivňují povrchový náboj částice. Toto je diskutováno v kapitolách 3 a 4.

V kapitole 5 je vyřešena otázka rozdělení agregátů do tříd velikostí a přepočtu koeficientů přestupu určujících agregaci pro tyto třídy.

V poslední kapitole je kinetika agregace převedena na chemické rovnice, které jsou spolu s koeficientem akcelerace zakomponovány do programu pro výpočet transportu rozpuštěných látek používaného na NTI. Byla provedena simulace praktického příkladu transportu a agregace Fe nanočástic, který je v této kapitole prezentován spolu s porovnáním výsledků simulace s výsledky z dostupných kolonových experimentů.

V příloze jsou uveřejněny tabulky nejdůležitějších výsledků vypočtených programem vytvořeným v jazyku Borland C++. Program je přiložen k diplomové práci v elektronické podobě.

V závěru je zhodnocen přínos této diplomové práce a navrhnuty další možnosti výzkumu této problematiky.

1. Transport částic porézním prostředím

1.1. Rychlost částic unášených kapalinou

Transport rozpuštěné látky porézním prostředím je řízen advekčně-disperzně-reakční rovnicí ve tvaru [1]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c\vec{v}) - \nabla \cdot (D\nabla c) = c^* q_s^+ + cq_s^- + r^l(c^l, c^i, K), \quad (1)$$

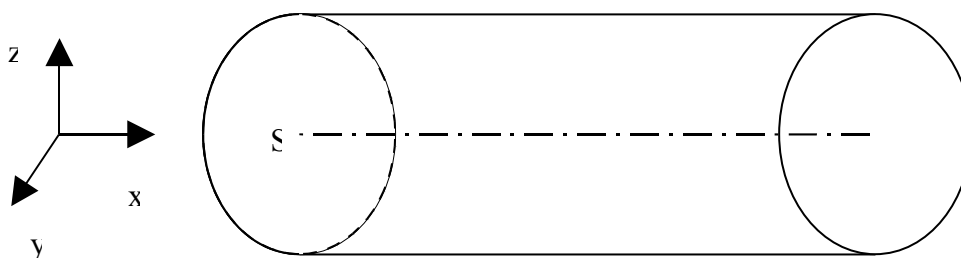
kde D je tenzor hydrodynamické disperze, $\vec{v}$ je průměrná rychlost kapaliny v pórech (je výsledkem řešení úlohy proudění kapaliny v porézním prostředí), c^* je koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, vtláčeného do porézního prostředí, q_s^+ je intenzita čerpání roztoku z podzemí a r^l vyjadřuje množství látky vstupující do roztoku vlivem probíhajících reakcí.

Pro popis transportu NZVI porézním prostředím je potřeba odvodit závislost mezi rychlostí kapaliny a rychlostí částic unášených touto kapalinou. To je provedeno na základě článku [2], ve kterém je odvozena rychlost obecných polymerů v kapalině.

Odvozené vztahy platí pro ustálené proudění v póru, který má tvar trubky s konstantním kruhovým průřezem. Proudění se uvažuje pouze ve směru osy x , a osy y a z určují průřez póru (Obr.1.1.1.). Poloměr průřezu označím r_p :

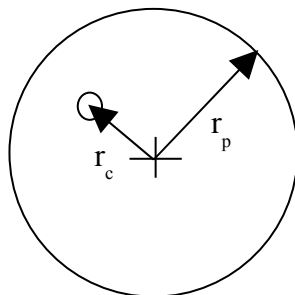
$$r_p^2 = y_p^2 + z_p^2$$

Počátek souřadnicových os y a z je dán do středu průřezu póru.



Obr. 1.1.1. Umístění souřadného systému v póru

$r_c(x,y,z)$ značí vektor vzdálenosti zrna od osy póru (Obr. 1.1.2.).



Obr. 1.1.2. Průřez pórem a označení vektoru vzdálenosti zrna od osy póru

Rychlost kapaliny si označím v_k a rychlost částice unášené kapalinou v_c .

Jelikož uvažujeme směr proudění ve směru osy x , pro popis rychlosti nám stačí pouze složka rychlosti ve směru x , která je závislá na poloze určené souřadnicemi y a z .

$$v_k^x = v_k^x(y, z)$$

$$v_k^y = v_k^z = 0$$

Okamžitá rychlost kapaliny je podle [3] dána vztahem:

$$v_f = \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot (y_p^2 + z_p^2 - y^2 - z^2), \quad (2)$$

kde η vyjadřuje viskozitu kapaliny a $\frac{\partial p}{\partial x}$ je tlakový spád na jednotku délky ve směru osy x .

Proudící kapalina předává částici energii, která se spotřebovává nejen na translaci, ale i na rotační pohyb. To způsobuje zpomalení translačního pohybu částice

oproti kapalině o $\frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{2}{3} s^2$, kde s je označení pro poloměr setrvačnosti neboli gyrační poloměr. Jedná se o parametr, který charakterizuje velikost částice libovolného tvaru a dá se interpretovat jako vzdálenost od osy rotace k bodu, ve kterém by musela být soustředěna veškerá hmotnost tělesa, aby moment setrvačnosti tohoto bodu byl roven momentu setrvačnosti celého tělesa.

Rychlost částice vyjádřím rovnicí:

$$v_{c,x} = \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot (r_p^2 - r_c^2 - \frac{2}{3} s^2), \quad r_c^2 = y_c^2 + z_c^2,$$

kde r_c vyjadřuje vzdálenost od osy válce ke středu těžiště částice.

Uvažujeme-li kulovou symetrickou částici o poloměru r , známe vztah pro

moment setrvačnosti J ,
$$J = \frac{2}{5}mr^2.$$

Neboť $s = \sqrt{\frac{J}{m}}$, je poloměr setrvačnosti kulové částice roven $s = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot r$, kde

m je hmotnost kulové částice a r je její poloměr.

Odtud
$$v_{c,x} = \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot (r_p^2 - r_c^2 - \frac{2}{3} \left(\sqrt{\frac{2}{5}} \cdot r \right)^2) = \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot (r_p^2 - r_c^2 - \frac{4}{15} r^2) \quad (3)$$

Částice obecného tvaru se nemohou přiblížit příliš blízko ke stěně póru. Proto byl v článku [2] definován efektivní poloměr, který je úměrný poloměru setrvačnosti

následujícím způsobem:
$$a = \frac{3}{\sqrt{\pi}} s \quad (4)$$

Jedná se o maximální vzdálenost, na kterou se může částice přiblížit ke stěně póru. V našem případě zkoumáme kulové částice, tedy $a=r$.

Průměrováním rovnic (2) a (3) získáme závislost střední rychlosti transportu částice na střední rychlosti proudění kapaliny.

$$v_{c,x} = \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot (r_p^2 - r_c^2 - \frac{4}{15} r^2) = \frac{R^2}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \left(1 - \left(\frac{r_c}{r_p} \right)^2 - \frac{4}{15} \left(\frac{r}{r_p} \right)^2 \right)$$

$$\langle v_{c,x} \rangle = \frac{\int_0^{r_p-a} v_{c,x} \cdot r_c \cdot dr_c}{\int_0^{r_p-a} r_c \cdot dr_c} = \frac{r_p^2}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \left[1 - \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{a}{r_p} \right)^2 - \frac{4}{15} \frac{r^2}{r_p^2} \right] \quad (5)$$

Výraz $\frac{r_p^2}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x}$ vyjadřuje maximální rychlost kapaliny.

Průměrná rychlost kapaliny má tento tvar:

$$\langle v_k \rangle = \frac{\int_0^R \frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot (r_p^2 - r_x^2) \cdot 2\pi r_x \cdot dr_x}{\pi r_p^2} = \frac{r_p^2}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2} v_{\max} \quad (6)$$

Ihned vidíme, že střední rychlost je polovina maximální rychlosti. To odpovídá typu laminárního proudění kapaliny trubkou.

Výsledná závislost střední rychlosti částice v kapalině na střední rychlosti kapaliny vypadá takto:

$$\langle v_{c,x} \rangle = \langle v_k \rangle \cdot \left[2 - \left(1 - \frac{a}{r_p} \right)^2 - \frac{8}{15} \frac{r^2}{r_p^2} \right]. \quad (7)$$

Člen $-\frac{8}{15} \frac{r^2}{r_p^2}$ vyjadřuje již dříve zmiňované zpomalení rychlosti částice

důsledkem spotřebování části energie na rotační pohyb. Oproti tomu člen $2 - \left(1 - \frac{a}{r_p} \right)^2$ je vždy větší nebo roven jedné a je důsledkem toho, že částice se nemůže přiblížit příliš blízko ke stěně póru. V krajním případě se může přiblížit maximálně na vzdálenost svého poloměru. Jelikož je tento člen významnější, bude výsledná rychlost

částice unášené kapalinou větší než je rychlost samotné kapaliny a člen $-\frac{8}{15} \frac{r^2}{r_p^2}$ je jen její drobná oprava.

1.2. Akcelerační koeficient

Nyní si rozebereme vliv efektivního poloměru na koeficient, který určuje rychlost transportu částice v závislosti na rychlosti proudění kapaliny. Tento koeficient si pojmenuji akcelerační koeficient A .

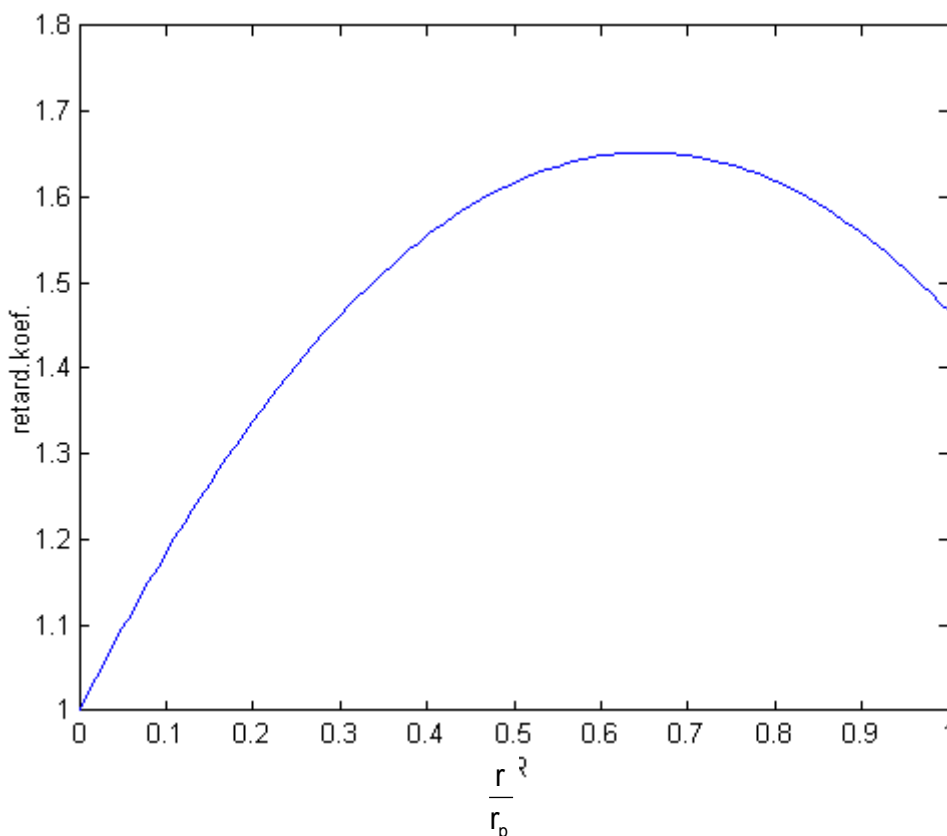
Budeme-li uvažovat částici tvaru koule, která se může přiblížit ke stěně trubky na velikost svého poloměru, nahradíme efektivní poloměr rovnou poloměrem částice. Tedy akcelerační koeficient získá tvar:

$$A = \left[2 - \left(1 - \frac{r}{r_p} \right)^2 - \frac{8}{15} \frac{r^2}{r_p^2} \right], \quad (8)$$

$$\langle v_{c,x} \rangle = \langle v_k \rangle \cdot A = \langle v_k \rangle \cdot \left[2 - \left(1 - \frac{r}{r_p} \right)^2 - \frac{8}{15} \frac{r^2}{r_p^2} \right] \quad (9)$$

Vidíme, že závisí na poměru poloměrů částice a póru. Graf této závislosti je znázorněn v Graf 1.2.1. Je nutné podotknout, že podle [2], má vztah (7) smysl pro

poměr $\frac{r}{r_p}$ od 0 do 0,5.



Graf 1.2.1. Graf závislosti zjednodušeného akceleračního koeficientu na poměru poloměrů částice a póru

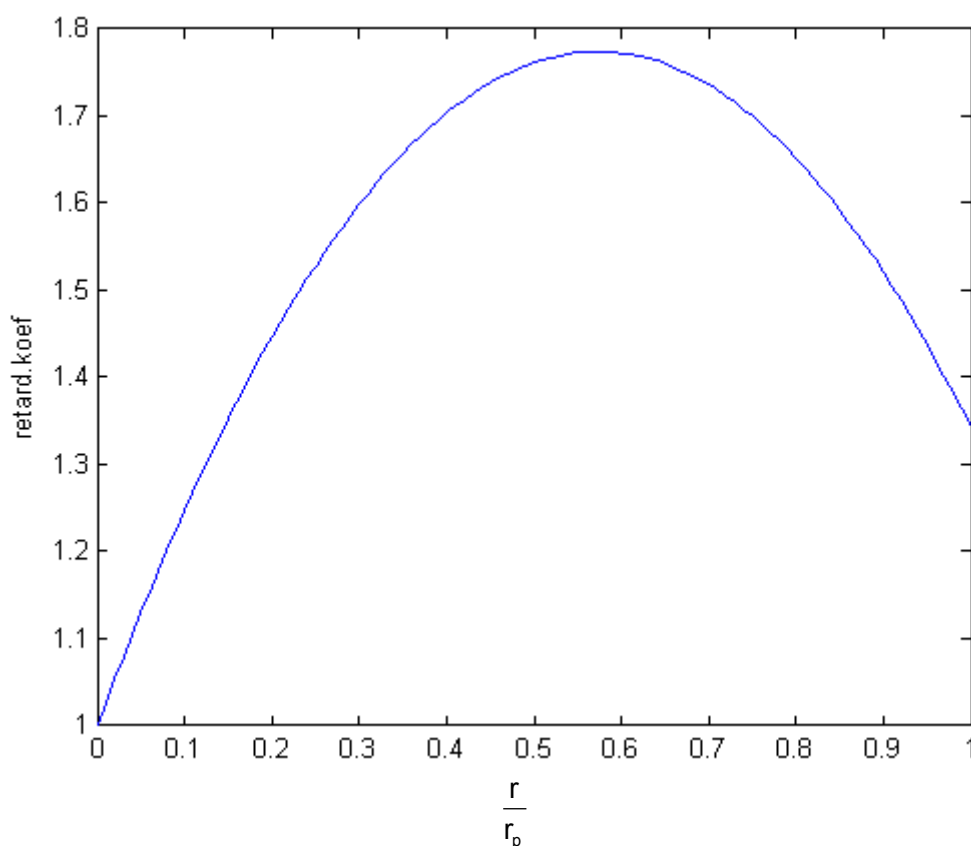
Pokud bychom vztah nezjednodušili a použili předpis (4) pro efektivní poloměr, uvidíme, že se nerovná poloměru kulové částice, ale velmi se mu přibližuje.

$$a = \frac{3}{\sqrt{\pi}} s = \frac{3}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{J}{m}} = \frac{3}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\frac{2}{5} m r^2}{m}} = \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{5\pi}} r \quad \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{5\pi}} \approx 1,07$$

Po dosazení předpisu pro efektivní poloměr (4) do rovnice (7) dostáváme:

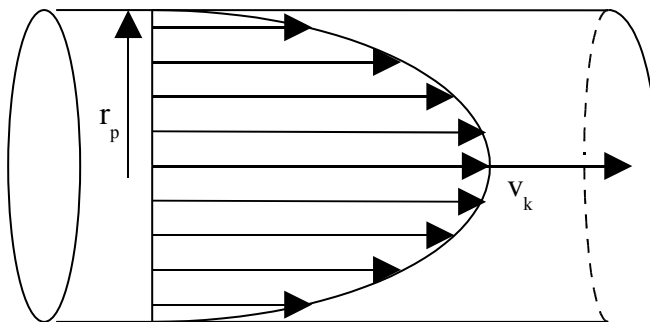
$$\langle v_{c,x} \rangle = \langle v_k \rangle \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{5\pi}} \frac{r}{r_p} \right)^2 - \frac{4}{15} \frac{r^2}{r_p^2} \right] \quad (10)$$

I když rozdíl není příliš patrný na první pohled, je nárůst velikosti akceleračního koeficientu u upraveného předpisu strmější (Graf 2).


Graf 1.2.2. Graf závislosti akceleračního koeficientu na poměru poloměrů částice a póru

Pro tyto výpočty uvažujeme válcové póry a symetricky kulové částice. V praxi ale takto ideální podmínky nikdy nezískáme. Proto lze vztahy (9) a (10) považovat za stejně přesné. Hlavním výsledkem je, že akcelerační koeficient se pohybuje v rozmezí 1 až 1,8. Průměrná rychlost transportu částic je tedy vždy větší nebo rovna střední rychlosti proudění kapaliny. Parabola, znázorňující graf závislosti koeficientu na poměru poloměrů, se zužuje se vzrůstajícím efektivním poloměrem částice a hodnota maxima koeficientu roste.

Z toho vyplývá, že čím méně se částice může přiblížit ke stěně póru, tím rychleji se podzemní vodou pohybuje. Je to logické, protože částice se nacházejí v místě, kde má kapalina vyšší okamžitou rychlost proudění, tedy blíže ke středu, kde je rychlost kapaliny největší (Obr. 1.2.1.).

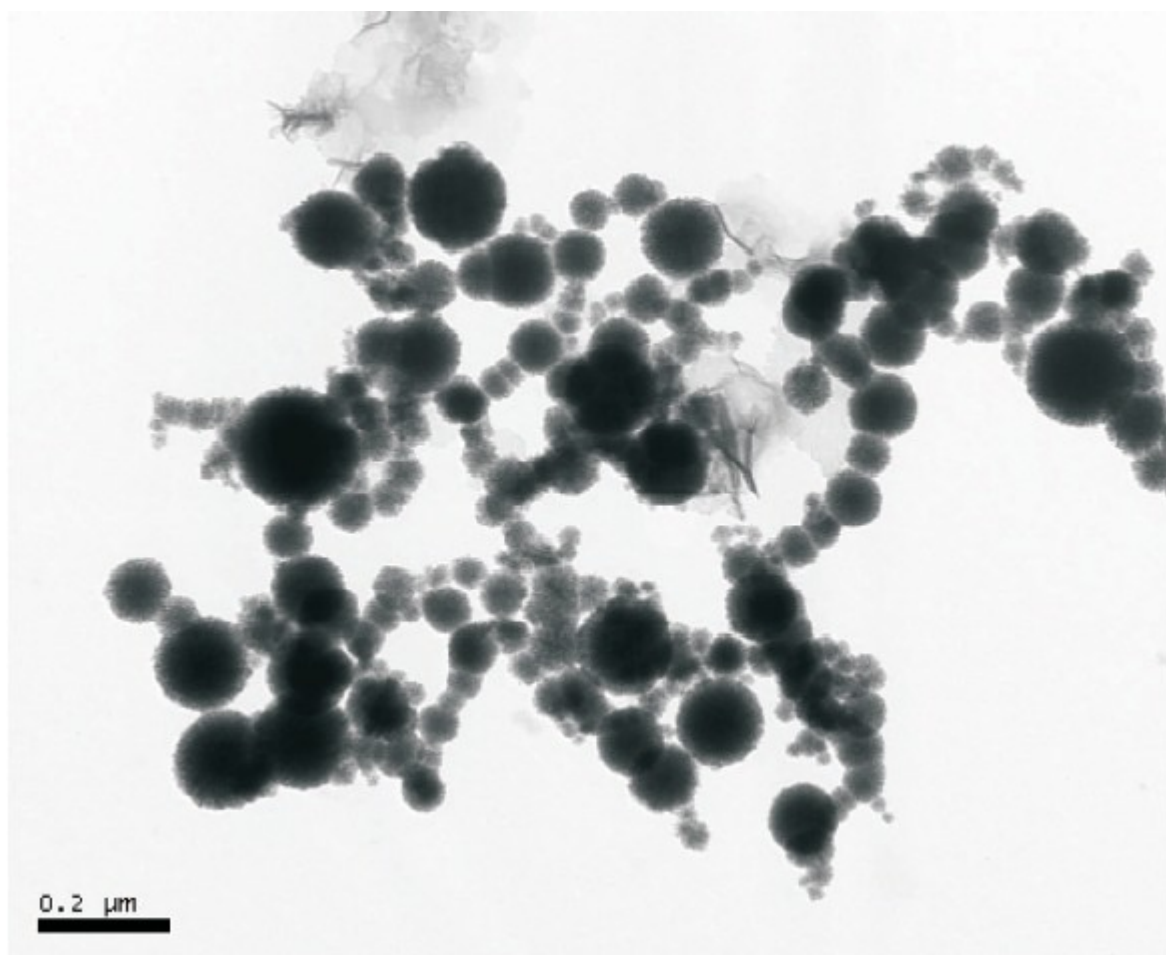


Obr. 1.2.1. Rychlostní profil kapaliny proudící pórem

2. Agregace nanočástic

2.1. Koeficienty přestupu bez vlivu elektrostatických sil

Uvažujme jev, při kterém se částice shlukují, dostanou-li se k sobě na dostatečně malou vzdálenost. Bez vlivu elektrostatických sil je tato vzdálenost rovna součtu poloměrů obou částic. Tedy ze dvou částic vznikne agregát, jestliže se dotknou. Vždy budeme uvažovat pouze agregaci dvou částic. Předpokladem je, že nedochází k rozkladu agregátů a že platí zákon zachování hmoty. Tedy vzniklý agregát má stejný objem jako částice, ze kterých agregát vznikl.



Obrázek 2.1.1. Ilustrační foto nanoželeza [14]

Jak bude agregace částic i a j probíhat, lze popsat pomocí pravděpodobnosti. Částic i, j rozumíme agregát s průměrem d_i, d_j složený z i, j nanočástic.

Pravděpodobnost, že se dvě částice unášené kapalinou shluknou, vztaženou k jednotkové hustotě látkového množství částic obou velikostí a času $1s$, vyjadřuje koeficient přestupu. Značí se β a má rozměr $\frac{m^3}{s}$.

Jeho tvary jsou popsány v práci [3]. Jedná se o koeficient přestupu pro Brownův pohyb β^1 , pro rychlostní gradient β^2 a pro sedimentaci β^3 .

Abychom v následující kapitole mohli do koeficientu přestupu zakomponovat vliv elektrostatických sil, zrekonstruovali jsme jejich odvození.

Sedimentace

Sedimentují-li dvě částice vlivem gravitačních sil, částice s větším průměrem padá rychleji než částice s menším průměrem. Zvyšuje se tedy pravděpodobnost, že se tyto dvě částice shluknou. Podstata odvození koeficientu pro sedimentaci proto spočívá v rovnováze sil [3].

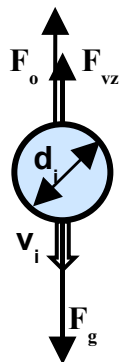
Na kulové částice působí tyto síly: gravitační F_g , vztlačová F_{vz} a odporová F_o . (Obrázek 1.1).

$$F_g = m \cdot g \quad (11)$$

$$F_{vz} = \rho V g \quad (12)$$

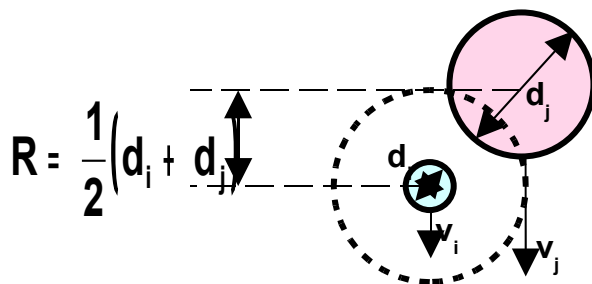
$$F_o = 6\pi\eta r_i v_i, \quad (13)$$

což je Stokesův vzorec pro pohyb částice, za předpokladu pomalého pohybu v oblasti s laminárním prouděním. η je dynamická viskozita vody [Pa.s], r je poloměr koule [m] a v je její rychlost [m.s⁻¹].



Obrázek 2.1.2. Rovnováha sil

Pravděpodobnost, že částice o průměru d_i vytvoří s částicí o průměru d_j agregát, můžeme chápat jako počet větších částic, které za daný časový okamžik padají kolem menší částice. Sledujme tedy tok částic s poloměrem $\frac{1}{2}d_j$ v blízkosti částice s poloměrem $\frac{1}{2}d_i$. Vytyčíme-li sledovanou oblast jako kouli s poloměrem $\frac{1}{2}(d_i + d_j)$, tedy součtem poloměrů obou částic, musí se tyto dvě částice dotknout a vytvořit agregát (Obrázek 2.1.3).

Obrázek 2.1.3. Oblast, ve které agregují částice s průměrem d_i a d_j

Velikost toku větších částic okolím jedné menší částice je dána rozdílem rychlostí obou částic průřezem oblasti, ve které tok sledujeme a hustotou počtu větších částic v roztoku.

Tedy $q = S \cdot \Delta v \cdot n_j$, kde S je průřez koule o poloměru $\frac{1}{2}(d_i + d_j)$, n_j značí hustotu částic j v roztoku a $\Delta v = v_i - v_j$.

Δv si vyjádříme z rovnováhy sil (z rovnic (11), (12) a (13)):

$$F_g = F_{vz} + F_o$$

$$m_i g = \rho V_i g + 6\pi\eta r_i v_i, \quad m_i = \rho_p \cdot V_i$$

$$v_i = V_i g (\rho_p - \rho) \cdot \frac{1}{3\pi\eta d_i} \quad V_i = \frac{1}{6} \pi d_i^3$$

$$\Delta v = v_i - v_j = \frac{g}{18\eta} \cdot (\rho_{castice} - \rho_{vody}) \cdot |d_i^2 - d_j^2|$$

kde ρ_p značí hustotu částice, ρ hustotu kapaliny.

Tok částic sledovanou oblastí je $q = S \cdot \Delta v \cdot n_i$. $S = \pi R^2$, kde $R = \frac{1}{2}(d_i + d_j)$ je poloměr průřezu koule, která reprezentuje sledovanou oblast.

Koeficient přestupu pro sedimentaci β_{ij}^3 vyjadřuje určitou pravděpodobnost, že se 1 větší částice vyskytne ve sledované oblasti kolem 1 menší částice v důsledku sedimentace.

$$\beta_{ij}^3 = \frac{\pi \cdot g}{72\eta} \cdot (\rho_p - \rho) \cdot (d_i + d_j)^2 \cdot |d_i^2 - d_j^2| \quad (14)$$

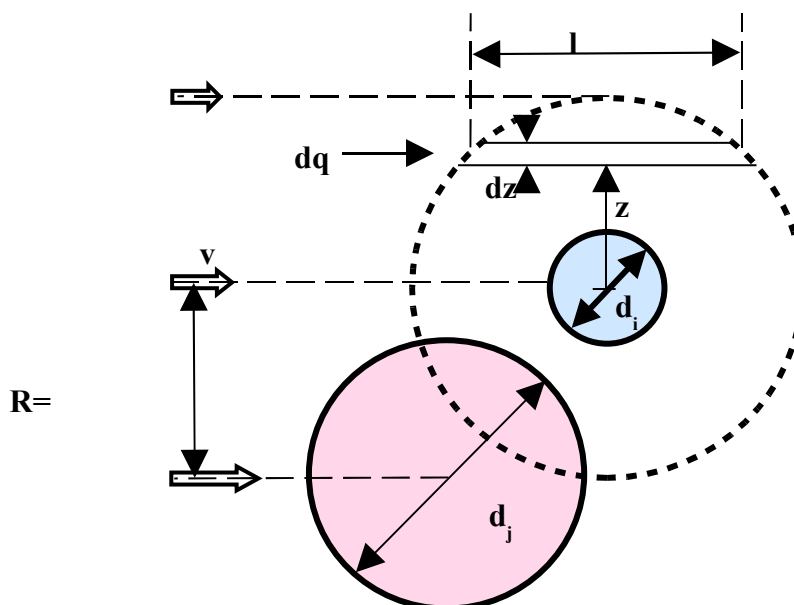
Četnost srážek částic i a j za 1 sekundu vlivem sedimentace je rovna toku částic q , vynásobenému hustotou počtu menších částic v roztoku:

$$P_{ij}^3 = \beta_{ij}^3 \cdot n_i \cdot n_j \quad (15)$$

Rychlostní gradient

Další faktor ovlivňující agregaci je poloha částice v kapalině, která ji unáší. Je to dáno rychlostním profilem, který má kapalina při proudění pórem. Kolem částice při okraji póru s menší rychlostí proteče vrstva kapaliny s vyšší rychlostí, která taktéž unáší částice. Budeme tedy zkoumat tok částic s vyšší rychlostí kolem částice s menší rychlostí. Opět je sledovanou oblastí koule kolem pomalejší částice

s poloměrem $\frac{1}{2}(d_i + d_j)$.



Obrázek 2.1.4. Oblast agregace částic s průměrem d_i a d_j unášených kapalinou

Označíme-li rychlost částice s průměrem d_i v , rychlost částice d_j , která je od částice d_i vzdálena o z ve směru kolmém ke směru proudění, má velikost $v + \frac{\partial v}{\partial n} z$.

Četnost srážek menší částice s většími částicemi opět určíme jako tok částic vynásobený hustotou větších částic $q = S \cdot \Delta v \cdot n_j$,

S je průřez sledované oblasti v proudící kapalině.

Předpokládejme, že pro malou oblast dS je $\frac{\partial v}{\partial n}$ přibližně konstantní (n je normála ke směru rychlosti).

$$dq = dS \cdot \Delta v \cdot n_j \quad \Delta v = \frac{\partial v}{\partial n} \cdot z \quad (16)$$

$$dS = l \cdot dz \quad l = 2 \cdot \sqrt{(r^2 - z^2)}$$

$$dq = \frac{\partial v}{\partial n} \cdot z \cdot 2 \cdot \sqrt{(r^2 - z^2)} \cdot n_j$$

Nyní integrujeme tok částic přes dva totožné polokruhy, které představují průřez sledované oblasti.

$$q = 2 \cdot \int_0^R \frac{\partial v}{\partial n} \cdot z \cdot 2 \cdot \sqrt{(r^2 - z^2)} dz \quad \text{substituce: } \begin{pmatrix} t = r^2 - z^2 \\ dt = -2zdz \end{pmatrix}$$

$$q = 4 \cdot \frac{\partial v}{\partial n} \cdot \int_{R^2}^0 \sqrt{t} \frac{z}{-2z} dt = -2 \cdot \frac{\partial v}{\partial n} \left[\frac{t^{\frac{3}{2}}}{\frac{3}{2}} \right]_{R^2}^0 = \frac{4}{3} \frac{\partial v}{\partial n} \cdot R^3$$

$\frac{\partial v}{\partial n}$ označíme jako G a vyjadřuje rychlostní gradient kapaliny (změna rychlosti kapaliny ve směru normály k rychlosti) [4].

Pravděpodobnost, že se sledovanou oblastí kolem menší částice i bude transportovat 1 větší částice j vyjadřuje koeficient přestupu pro rychlostní gradient β_{ij}^2 .

$$\beta_{ij}^2 = \frac{1}{6} G(d_i + d_j)^3 \quad (17)$$

Četnost srážek za 1 sekundu je opět dána nejenom koeficientem agregace, ale i hustotou částic i a j :

$$P_{ij}^2 = \beta_{ij}^2 \cdot n_i \cdot n_j \quad (18)$$

Nyní vyjádřím průměrnou velikost rychlostního gradientu G . Je-li profil proudící kapaliny přibližně parabolický, má funkce okamžité rychlosti kapaliny tvar:

$$v = ax^2 + bx + c.$$

Přitom:

$$v(0) = v_{\max}$$

$$v(R) = 0$$

$$v(-R) = 0$$

Po dosazení do předpisu pro parabolickou funkci:

$$v_{\max} = c$$

$$0 = aR^2 + bR + v_{\max}$$

$$0 = aR^2 - bR + v_{\max}$$

$$b = 0$$

$$a = -\frac{v_{\max}}{R^2}$$

$$\text{Okamžitá hodnota rychlostního gradientu je rovna: } G = \frac{\partial v}{\partial x} = 2a + b = -\frac{2v_{\max}}{R^2} x$$

Střední hodnota rychlostního gradientu:

$$\langle G \rangle = \frac{\int_R^0 \frac{\partial v}{\partial x} dx}{2R} = \frac{1}{2} \cdot \frac{v_{\max}}{R} = \frac{\langle v_k \rangle}{R} \quad (\text{z rovnice (6)}) \quad (19)$$

Průměrný rychlostní gradient G lze tedy vyjádřit jako poměr průměrné rychlosti kapaliny a poloměru póru, kterým kapalina proudí.

Brownův pohyb

Brownovým pohybem rozumíme neustálý neuspořádaný pohyb malých částic v kapalině nebo plynu. Tento pohyb je podmíněn fluktuacemi tepelného pohybu molekul prostředí. Čím je tepelný pohyb molekul prostředí větší, tím je vyšší pravděpodobnost, že dvě částice v prostředí agregují.

Pravděpodobnost agregace opět určíme z toku větších částic, které jsou transportovány sledovanou oblastí. Sledovanou oblastí rozumíme kouli kolem menší částice, jejíž poloměr je součtem poloměrů menší částice a větší částice, která bude sledovanou oblastí transportována.

Hustotu větších částic v roztoku označíme n_i .

Pravděpodobnost, že malá částice vytvoří agregát s větší částicí, je úměrná množství M velkých částic v uvažovaném objemu, které je dáno tokem těchto částic uvažovaným objemem za čas dt :

$$M = \int_0^t J dt, \text{ kde } J \text{ značí tok částic,} \quad J = \int_S j dS, \text{ kde } j \text{ je hustota toku částic.}$$

$j = D \cdot \nabla n$, kde ∇ značí gradient.

Předpokládejme kulovou symetrii sledované oblasti. Pak $\|\vec{\nabla} n\| = \frac{\partial n}{\partial r}$

Podle Einsteina je difúzní koeficient roven $\frac{k_B \cdot T}{f}$ [7], kde k_B označuje Boltzmanovu konstantu, T teplotu a f koeficient tření.

Známe tedy hustotu toku částic $j = \frac{k_B T}{f} \frac{\partial n}{\partial r}$.

Odtud $M = \int_0^t S \cdot j \cdot dt = S \cdot D \int_0^t \frac{\partial n}{\partial r} dt$, kde S značí povrch sledovaného objemu.

Z článku [7] je předpis pro hustotu větších částic ve zkoumaném objemu:

$$n = n_i \left[1 - \frac{R}{r_x} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r_x-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right], \text{ kde } R \text{ je poloměr sledované oblasti a } r_x \text{ je proměnná}$$

vzdálenost od středu sledované oblasti.

$$\frac{\partial n}{\partial r} = n_i \left[0 + \frac{R}{r^2} + \frac{2R}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(-\frac{1}{r^2} \right) \cdot \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \right].$$

$\frac{\partial n}{\partial r}$ vyjádříme na povrchu sledovaného objemu, tedy v bodě $r=R$.

$$\text{Odtud } M = S \cdot D \cdot n_i \left[\frac{1}{R} t + \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{D\pi}} \right]$$

Po vyjádření povrchu uvažované oblasti vyjde tento předpis: $M = 4\pi R D n_i \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{D\pi}} \right]$.

Tedy pravděpodobnost vytvoření agregátu $W = 4\pi R n_i \left(D \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{D\pi}} \right] \right)$.

Pravděpodobnost, že částice agregát nevytvoří, je $U=1-W$.

Je-li n_j počet menších částic v roztoku, které můžou vytvořit agregát s většími částicemi, pak $U = (1 - W)^{n_j}$ vyjadřuje pravděpodobnost, že se ani jedna malá částice neshlukne s žádnou jinou částicí.

Pravděpodobnost, že částice agregát neutvoří, lze vyjádřit vztahem:

$$U = e^{-n_j W} = e^{-4\pi R n_i n_j \left(D \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{D\pi}} \right] \right)}.$$

Za předpokladu, že $t \gg \frac{R^2}{D}$, lze výraz zjednodušit: $U = e^{-4\pi R n_i n_j D t}$.

Pravděpodobnost, že se částice shluknou, je tedy rovna $1-U$.

$$W = 1 - U = 1 - e^{-wt} \cong wt.$$

$$wt = 4\pi R n_i n_j \cdot Dt$$

$$w = 4\pi R n_i n_j \cdot D$$

w vyjadřuje četnost srážek částic i a j. Protože četnost srážek je stejně jako u předchozích koeficientů přestupu rovna:

$$P_{ij} = \beta_{ij} \cdot n_i \cdot n_j, \text{ pak}$$

$$\beta_{ij}^1 = 4\pi RD$$

Difúzní koeficient pro dvě částice i a j je $(D_i + D_j)$, vzdálenost jejich těžišť je $R =$

$\frac{1}{2}(d_i + d_j)$. Ze Stokesovy rovnice pro pomalý pohyb koule je třecí koeficient f_i roven

$3\pi\eta d_i$ (z rovnice (13): $F_o = f_i \cdot v_i$).

$$\beta_{ij} = 4\pi(D_i + D_j) \frac{(d_i + d_j)}{2}$$

$$D_i = \frac{k_B T}{f_i} = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_i}$$

Koeficient přestupu pro Brownův pohyb je tedy roven:

$$\beta_{ij}^1 = \frac{2k_B T}{3\eta} \cdot \frac{(d_i + d_j)^2}{d_i d_j} \quad (20)$$

A četnost srážek vlivem agregace je opět určena vztahem:

$$P_{ij}^1 = \beta_{ij}^1 \cdot n_i \cdot n_j \quad (21)$$

Srovnání významu jednotlivých koeficientů přestupu

Je zřejmé, že celková četnost srážek vlivem agregace mezi částicemi s průměrem d_i a d_j je dána hustotou těchto částic a součtem koeficientů přestupu:

$$P_{ij} = (\beta_{ij}^1 + \beta_{ij}^2 + \beta_{ij}^3) \cdot n_i \cdot n_j \quad (22)$$

Pro určení významu jednotlivých koeficientů přestupu byly vypočítány hodnoty koeficientů pro agregáty o průměru 50 nm až 5 μ m (tomu odpovídá agregát složený z 1 milionu nanočástic):

i	j	brown	sedimentace	rychlostní gradient
10	10	1,104000E-16	1,140134E-29	8,333333E-19
30	30	1,104000E-16	5,955351E-29	2,500000E-18
10	100	1,274732E-16	1,270432E-20	3,269591E-18
10	300	1,498421E-16	5,118914E-20	7,217331E-18
30	100	1,149053E-16	1,161763E-20	4,846584E-18
30	300	1,274732E-16	5,496841E-20	9,808771E-18
300	300	1,104000E-16	2,270323E-27	2,500000E-17
10	1000	1,892541e-16	2,292518e-19	1,870394e-17
100	1000	1,274732e-16	2,737063e-19	3,269591e-17
1000	1000	1,104000e-16	9,575694e-28	8,333333e-17
3000	30000	1,274732e-16	2,551408e-17	9,808772e-16
10000	10000	1,104000e-16	2,560059e-25	8,333334e-16
10000	30000	1,141429e-16	2,258682e-17	1,517396e-15
10000	100000	1,274732e-16	1,270432e-16	3,269591e-15
10000	300000	1,498421e-16	5,118914e-16	7,217331e-15
10000	1000000	1,892541e-16	2,292518e-15	1,870394e-14
100000	100000	1,104000e-16	7,779857e-24	8,333334e-15
100000	1000000	1,274732e-16	2,737064e-15	3,269591e-14
1000000	1000000	1,104000e-16	2,003308e-22	8,333333e-14

Tabulka 2.1.1. Velikosti jednotlivých koeficientů přestupu pro vybrané částice i a j

V tabulce vypočtených koeficientů 2.1.1 vidíme, že až do agregátu o velikosti 1 μm (tomu odpovídá agregát utvořený z 10 000 nanočástic) má největší vliv na agregaci koeficient přestupu pro Brownův pohyb. Od velikosti agregátu o průměru 1 μm se uplatňuje zejména koeficient přestupu pro rychlostní gradient. Naopak koeficient přestupu pro sedimentaci je téměř vždy menší o několik řádů, a proto se jeho vliv prakticky neprojeví.

Koeficient přestupu pro rychlostní gradient však závisí na velikosti pórů a rychlosti proudění kapaliny.

V tabulce 2.1.1 je β_{ij}^2 vypočítán pro hodnoty naměřené při kolonových zkouškách, prováděných na TUL. Jedná se o experiment se vzorkem půdy, do kterého se vtláčí kapalina s určitým množstvím NZVI.

Průtok byl nastaven na $2,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, písková kolona měla průřez o velikosti $75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ a hodnotu porozity 0,39.

Pro výpočet poloměru pórů písku použijeme interpolační vztah mezi velikostí zrna a velikostí póru, který byl definován v práci [17].

$$\text{Tento vztah má tvar: } r_p = (1,1969 \cdot \varepsilon - 0,1557) \cdot a_c,$$

kde r_p je poloměr póru, ε je porozita zrn a a_c je poloměr zrn.

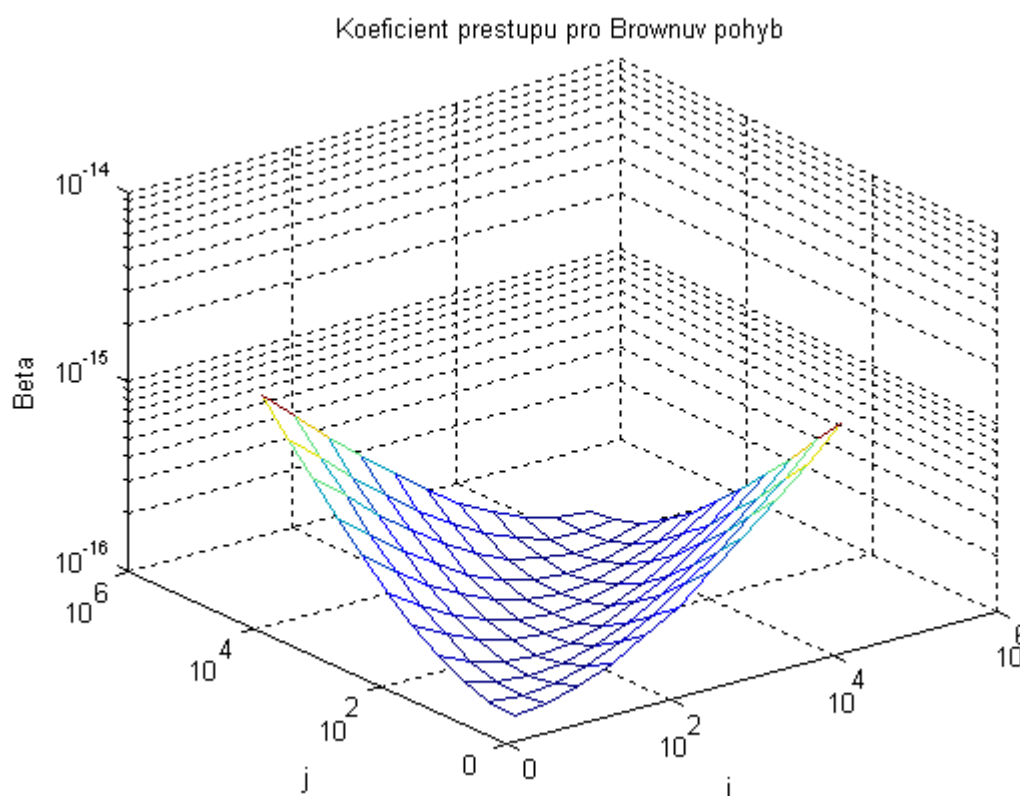
Pro poloměr zrn písku 0,025 až 1 mm a porozitu písku 39% se poloměr póru pohybuje v rozmezí 7 μm až 311 μm .

$$\langle G \rangle = \frac{\langle v_k \rangle}{r_p} = \frac{\text{prutok}}{\text{porozita} \cdot S \cdot r_p} \quad (23)$$

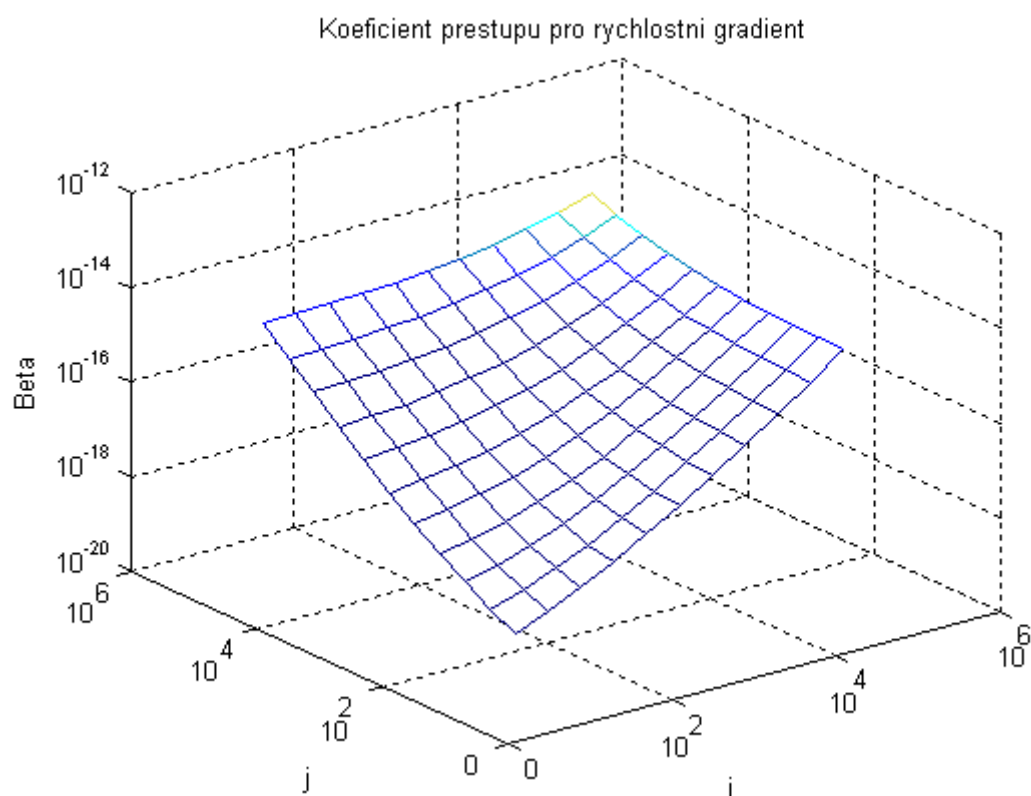
Průměrná velikost rychlostního gradientu je tedy 3 až 134 s^{-1} .

Do výpočtu, jehož výsledky jsou v tabulce 2.1.1, byla použita zvolená hodnota $G=50 \text{ s}^{-1}$.

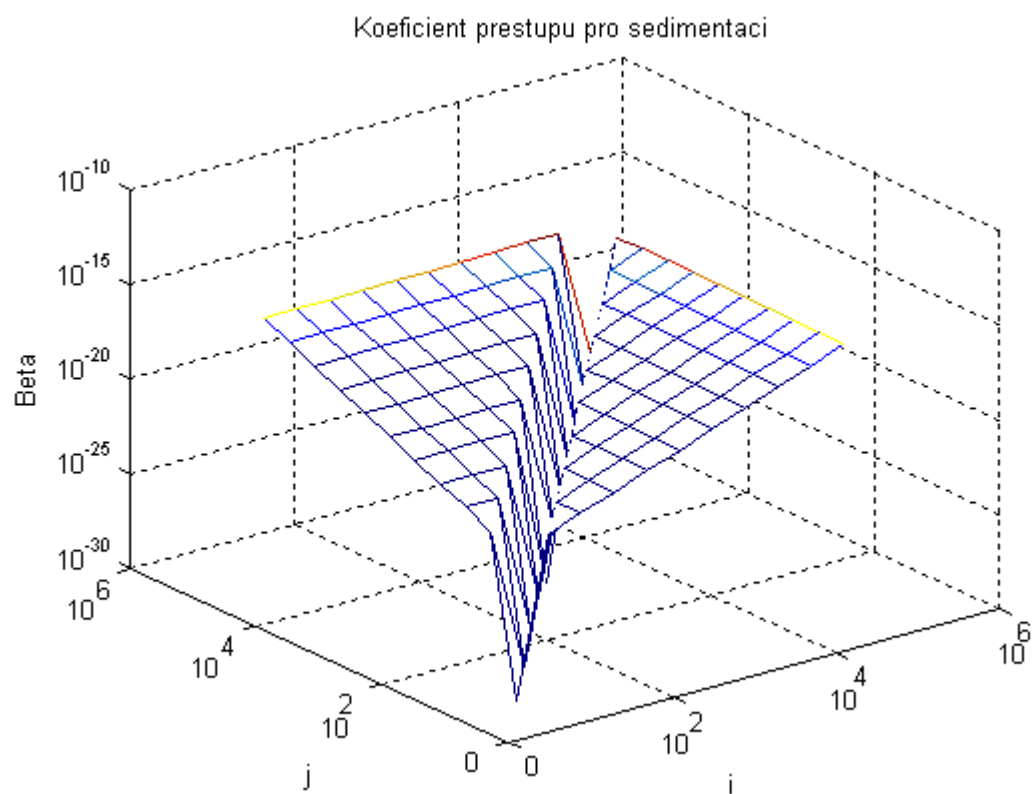
Při jiných hodnotách průtoku a velikostech póru může tedy nastat situace, kdy pro částice větší než 1 μm bude faktorem určující pravděpodobnost agregace sedimentace.



Graf 2.1.1. Graf koeficientu přestupu pro Brownův pohyb



Graf 2.1.2. Graf koeficientu přestupu pro rychlostní gradient



Graf 2.1.3. Graf koeficientu přestupu pro sedimentaci

Na grafech 2.1.1, 2.1.2 a 2.1.3 vidíme, že koeficient přestupu pro Brownův pohyb má největší hodnotu pro agregaci částic s největším rozdílem svých velikostí. Koeficient přestupu pro rychlostní gradient roste s rostoucí velikostí agregovaných částic a koeficient přestupu pro sedimentaci je nulový pro částice o stejné velikosti. Je to dáno tím, že tyto částice sedimentují stejnou rychlostí a proto pokud neagregovaly již předtím, nemohou se k sobě přiblížit na vzdálenost dostatečnou k tomu, aby agregace proběhla.

2.2. Koeficienty přestupu s vlivem elektrostatických sil

2.2.1. Teoretické odvození

Průběh agregace ovlivňuje více faktorů, než bylo řečeno doposud. Jedním z nich jsou elektrostatické síly působící mezi částicemi.

Je-li částice v elektricky nabitém prostředí, ustaví se mezi povrchem částice a prostředím rovnovážný stav. Při něm je na povrchu částice konstantní náboj. Ten označíme jako povrchový náboj σ s rozměrem $[C \cdot m^{-2}]$. Lze předpokládat, že všechny železné částice v tomtéž roztoku budou mít stejný povrchový náboj σ .

Velikost povrchového náboje na částicích pak určuje sílu, kterou se částice budou odpuzovat, a tím se sníží pravděpodobnost agregace.

Tuto sílu tedy zakomponujeme do výpočtu koeficientu přestupu pro všechny tři procesy (β^1 , β^2 a β^3). Značí se F_c a je určena Coulombovým zákonem:

$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_i Q_j}{R^2}, \quad (24)$$

kde ϵ_0 je permitivita prostředí. Budeme uvažovat prostředí s hodnotou permitivity přibližně $\epsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

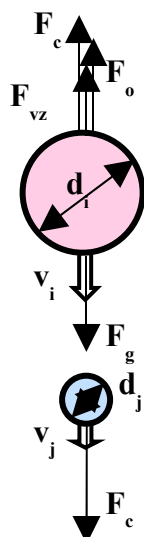
$R = \frac{1}{2}(d_i + d_j)$ je vzdálenost mezi těžišti částic i a j ,

$$Q_i = S_i \cdot \sigma = \pi d_i^2 \cdot \sigma \text{ je náboj částice } i [C] \quad (25)$$

Sedimentace

Koeficient přestupu pro sedimentaci β^3 byl odvozen z rovnováhy sil. Do ní tedy zakomponuji Coulombovu sílu.

Pro zjednodušení uvažujeme pouze 1D prostor. Pro dvojrozměrný prostor se rovnice pro výpočet koeficientu přestupu značně zkomplikuje, ale rozdíl v jeho hodnotě je zanedbatelný.



Obrázek 2.2.1.1. Rovnováha sil dvou částic při sedimentaci

$$F_g = F_c + F_o + F_{vz}$$

Odvození se provede stejně jako u odvození rovnice (15). Po dosazení a vyjádření rozdílu rychlostí částic vypadá předpis pro výpočet pravděpodobnosti agregace mezi částicemi i a j, která je ovlivněná elektrostatickými silami, takto:

$$\beta_{ij}^{3el} = \frac{\pi \cdot g}{72\eta} \cdot (\rho_P - \rho) \cdot (d_i + d_j)^2 \cdot |d_i^2 - d_j^2| - \frac{Q_i Q_j}{12\pi\eta\epsilon_0} \left| \frac{1}{d_i} - \frac{1}{d_j} \right|$$

Po dosazení z rovnice (24):

$$\beta_{ij}^{3el} = \frac{\pi \cdot g}{72\eta} \cdot (\rho_P - \rho) \cdot (d_i + d_j)^2 \cdot |d_i^2 - d_j^2| - \frac{\pi \cdot d_i^2 \cdot d_j^2 \cdot \sigma^2}{12\eta\epsilon_0} \left| \frac{1}{d_i} - \frac{1}{d_j} \right| \quad (26)$$

$$P_{ij}^{3el} = \beta_{ij}^{3el} \cdot n_i \cdot n_j \quad (27)$$

Vidíme, že původní koeficient přestupu částic i a j se snižuje, jakmile mezi částicemi působí elektrostatické síly. Pravděpodobnost agregace se snižuje kvadraticky se vzrůstajícím nábojem (částice mají stejnou polaritu náboje a tudíž se odpuzují).

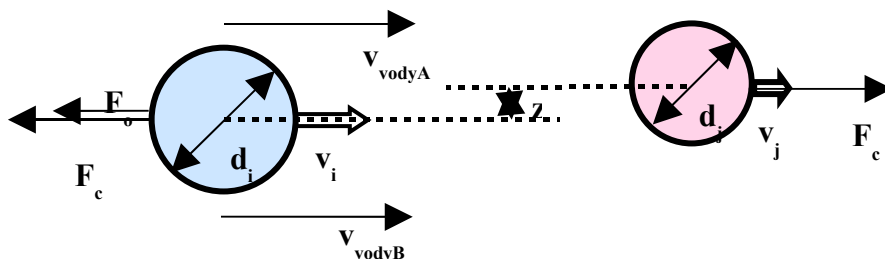
Je-li složka upravující koeficient přestupu větší než původní koeficient přestupu bez vlivu elektrostatických sil, pak četnost shluků částic i a j je rovna nule.

$$P_{ij}^{3el} = \tilde{\beta}_{ij}^{3el} \cdot n_i \cdot n_j$$

$$\tilde{\beta}_{ij}^{3el} = \max\{0, \beta_{ij}^{3el}\}. \quad (28)$$

Rychlostní gradient

Koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro rychlostní gradient β^{2el} odvodíme z rovnováhy odporové a Coulombovy síly. Opět uvažujeme pouze 1D prostor.



Obrázek 2.2.1.2. Rovnováha sil částic unášených kapalinou

$$F_o + F_c = 0$$

$$F_c = 3\pi\eta d_i (v_{vody} - v_i)$$

$$v_i = v_{ivody} - \frac{1}{12\pi^2\eta\epsilon_0 d_i} \frac{Q_i Q_j}{R^2}$$

$$v_j = v_{jvody} + \frac{1}{12\pi^2\eta\epsilon_0 d_j} \frac{Q_i Q_j}{R^2}$$

Jaký je rozdíl rychlostí kapaliny v místech, ve kterých unáší částice, jsme si již určili při odvozování koeficientu přestupu bez vlivu elektrostatických sil (rovnice (16)).

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial n} z - \frac{Q_i Q_j}{12\pi^2\eta\epsilon_0 R^2} \left| \frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right|$$

$$dq = \Delta v \cdot dS \cdot n_j$$

$$q = 2 \cdot \left(\int_0^R \frac{\partial v}{\partial n} z \cdot 2\sqrt{(R^2 - z^2)} dz - \int_0^R \frac{Q_i Q_j}{12\pi^2\eta\epsilon_0 R^2} \left| \frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right| \cdot 2\sqrt{(R^2 - z^2)} dz \right) \cdot n_j$$

$$q = \left(\frac{1}{6} \frac{\partial v}{\partial n} (d_i + d_j)^3 - \frac{Q_i Q_j}{12\pi\eta\epsilon_0} \left| \frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right| \right) \cdot n_j$$

Opět jsme zavedli předpoklad, že $\frac{\partial v}{\partial n}$ je na elementu konstantní a je rovno G.

Tedy koeficient přestupu pro rychlostní gradient G s vlivem elektrostatických sil má tvar:

$$\beta_{ij}^{2el} = \frac{1}{6} G (d_i + d_j)^3 - \frac{Q_i Q_j}{12\pi\eta\epsilon_0} \left| \frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right|$$

$$\beta_{ij}^{2el} = \frac{1}{6} G(d_i + d_j)^3 - \frac{\pi \cdot d_i^2 \cdot d_j^2 \cdot \sigma^2}{12\eta\epsilon_0} \left| \frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right| \quad (29)$$

$$\tilde{\beta}_{ij}^{2el} = \max\{0, \beta_{ij}^{2el}\} \quad (30)$$

$$P_{ij}^{2el} = \tilde{\beta}_{ij}^{2el} \cdot n_i \cdot n_j \quad (31)$$

Pravděpodobnost agregace se snižuje kvadraticky s rostoucím povrchovým nábojem částic. Je-li upravující člen větší než původní hodnota koeficientu přestupu bez vlivu elektrostatických sil, je pravděpodobnost agregace nulová.

Brownův pohyb

Pro odvození upraveného vzorce koeficientu přestupu pro Brownův pohyb nejprve provedeme následující úvahu:

$$\text{V Advekčně-difúzní rovnici } \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v} \cdot n) - \nabla \cdot (D \nabla n) = 0 \quad [19],$$

kde D je difúzní koeficient látky, v je rychlost transportu látky a n je hustota látky v roztoku, vystupují dva členy vyjadřující tok hmoty. Advekční tok, který označíme j_{adv} , a difúzní tok j_{dif} .

$$j_{adv} = v \cdot n$$

$$j_{dif} = D \cdot \nabla n$$

Pro odvození koeficientu přestupu pro Brownův pohyb bez vlivu elektrostatických sil (20) byl použit tok způsobený brownovým pohybem ve formě difúzního toku. Tentokrát ho vyjádříme ve formě ekvivalentního advekčního brownovského toku způsobeného teoretickou Brownovou rychlostí v_B takto:

$$j = v_B \cdot n = D \cdot \nabla n$$

$$\text{Pro kulově symetrickou oblast sledování je } \vec{v}_B = \frac{j}{n} = D \frac{\partial n}{\partial r} \frac{1}{n}$$

Opět zakomponujeme Coulombovu sílu do rovnováhy sil:

$$0 = F_B - F_0 - F_C, \text{ kde } F_B \text{ je Brownova síla, } F_0 \text{ je odporová síla, } F_C \text{ síla Coulombova}$$

Jelikož $F = v \cdot f$, kde v značí rychlost a f je koeficient tření,

$$\text{Pak: } 0 = v_B \cdot f - v_{nová} \cdot f - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_i Q_j}{R^2}.$$

Tedy opravená rychlost částice je rovna:

$$v_{\text{nová}} = v_B - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_i Q_j}{R^2 f}.$$

Opravená hustota toku částic vypadá takto: $j_{\text{nová}} = v_{\text{nová}} \cdot n$.

$$j_{\text{nová}} = v_B \cdot n - \frac{F_C}{f} \cdot n = D \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{F_C}{f} \cdot n$$

Dále je postup odvození stejný jako u odvození rovnice (20) pro β_{ij}^1 :

$$M_{\text{nová}} = \int_0^t J_{\text{nová}} dt,$$

$$M_{\text{nová}} = 4\pi R^2 \left(D \int_0^t \frac{\partial n}{\partial r} dt - \frac{F_C}{f} \int_0^t n dt \right),$$

n a $\frac{\partial n}{\partial r}$ vyjádříme na povrchu sledovaného objemu, tedy v bodě $r=R$:

$$M_{\text{nová}} = 4\pi R D n_i \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{D\pi}} \right] - 4\pi R^2 \frac{F_C}{f} n_i t$$

Za předpokladu $t \gg \frac{R^2}{D}$ je pravděpodobnost toho, že ani jedna malá částice j

nevytvoří agregát s částicí i , rovna: $U = e^{-4\pi R n_i n_j \left(D - R \frac{F_C}{f} \right) t}$.

Pravděpodobnost, že se částice shluknou, je rovna $1-U$.

$$W = 1 - U = 1 - e^{-wt} \cong wt.$$

$w = 4\pi R \cdot \left(D - R \frac{F_C}{f} \right) n_i n_j$, kde w vyjadřuje četnost srážek částic i a j .

$$\beta_{ij}^1 = 4\pi R \left(D - R \frac{F_C}{f} \right)$$

$$\text{Kde } R = \frac{1}{2}(d_i + d_j), \quad F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_i Q_j}{R^2} \quad \text{a} \quad f = 3\pi\eta(d_i + d_j).$$

Výsledný koeficient přestupu s elektrostatickými silami pro Brownův pohyb je tedy roven předpisu:

$$\beta_{ij}^{1el} = \frac{2k_B T}{3\eta} \cdot \frac{(d_i + d_j)^2}{d_i d_j} - \frac{Q_i Q_j}{3\pi\eta\epsilon_0(d_i + d_j)}.$$

$$\beta_{ij}^{1el} = \frac{2k_B T}{3\eta} \cdot \frac{(d_i + d_j)^2}{d_i d_j} - \frac{\pi \cdot d_i^2 \cdot d_j^2 \cdot \sigma^2}{3\eta \epsilon_0 (d_i + d_j)} \quad (32)$$

$$\tilde{\beta}_{ij}^{1el} = \max\{0, \beta_{ij}^{1el}\} \quad (33)$$

$$P_{ij}^{1el} = \tilde{\beta}_{ij}^{1el} \cdot n_i \cdot n_j \quad (34)$$

Opět je zřejmé, že pravděpodobnost srážky částic bude klesat kvadraticky s velikostí povrchového náboje částic.

2.2.2. Experimentální odvození

Na téma zkoumání vlivu elektrostatických sil na pravděpodobnost agregace proběhla také řada experimentů. V článku [9] se tuto závislost pokusili vyjádřit pomocí součinitele, který určuje poměr mezi koeficienty přestupu s vlivem a bez vlivu elektrostatických sil. Tento experimentálně určený předpis pro úpravu koeficientu přestupu o vliv elektrostatických sil platí pouze pro Brownův pohyb a částice v rozsahu velikostí 0.1 – 1.0 μm . Tedy popisuje pouze agregaci částic ve volném prostředí:

$$\beta_{ij}^{1el} = \frac{\xi_{ij}}{e^{\xi_{ij}} - 1} \cdot \beta_{ij}^1, \quad (35)$$

kde ξ_{ij} lze získat ze vzorce: $\xi_{ij} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{2\pi\epsilon_0 kT(d_i + d_j)}$,

$$\text{tedy } \xi_{ij} = \frac{\pi \cdot d_i^2 \cdot d_j^2 \cdot \sigma^2}{2\epsilon_0 kT(d_i + d_j)} \quad (36)$$

V případě, že povrchový náboj částic je dostatečně malý na to, aby agregace zůstala neovlivněna, je součinitel $\frac{\xi_{ij}}{e^{\xi_{ij}} - 1}$ roven 1. Naopak je-li povrchový náboj tak velký, že agregace částic je vyloučena, bude součinitel roven 0.

Jaký rozsah povrchového náboje má vliv na změnu agregace je ukázáno v následující kapitole.

Srovnání významu jednotlivých koeficientů přestupu

I zde provedeme srovnání jednotlivých koeficientů přestupu. Opět platí, že celková četnost agregace mezi částicemi s průměrem d_i a d_j je dána hustotou těchto částic a součtem koeficientů přestupu s vlivem elektrostatických sil:

$$P_{ij}^{el} = (\beta_{ij}^{1el} + \beta_{ij}^{2el} + \beta_{ij}^{3el}) \cdot n_i \cdot n_j \quad (22)$$

Pro určení významu jednotlivých koeficientů přestupu byly vypočítány hodnoty koeficientů pro agregáty o průměru 50 nm až 5 μm . Velikost povrchového náboje byla stanovena pomocí Zeta-potenciálu, o kterém se zmiňuji v kapitole 4.2., uveřejněného v článku [12] pro NZVI s podobným složením. NZVI totiž netvoří 100% železo, ale nanočástice jsou obalené vrstvou magnetitu.

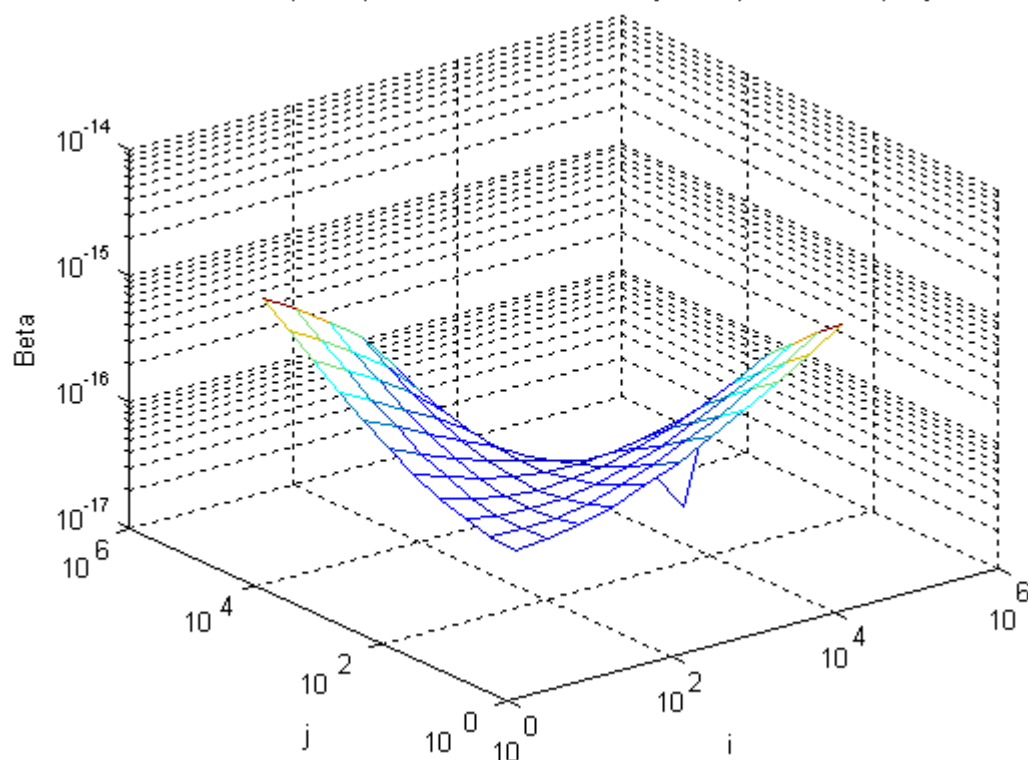
Hodnota Zeta-potenciálu pro podobné částice NZVI činí 35 mV. Podle rovnice (42) lze dopočítat povrchový náboj, který má pro čistou vodu velikost $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2$.

i	j	brown	sediment	grad
10	10	5,244576e-17	0,000000e+00	0,000000e+00
10	30	1,542267e-17	0,000000e+00	0,000000e+00
30	10	1,542266e-17	0,000000e+00	0,000000e+00
100	10	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
100	30	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
1000	1000	0,000000e+00	9,570682e-28	0,000000e+00
10000	100000	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
10000	300000	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
10000	1000000	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
100000	10000	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
100000	30000	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
100000	100000	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
100000	300000	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
1000000	300000	0,000000e+00	0,000000e+00	0,000000e+00
1000000	1000000	0,000000e+00	2,003299e-22	0,000000e+00

Tabulka 2.2.2: Velikosti jednotlivých koeficientů přestupu s vlivem elektrostatických sil pro vybrané částice i a j

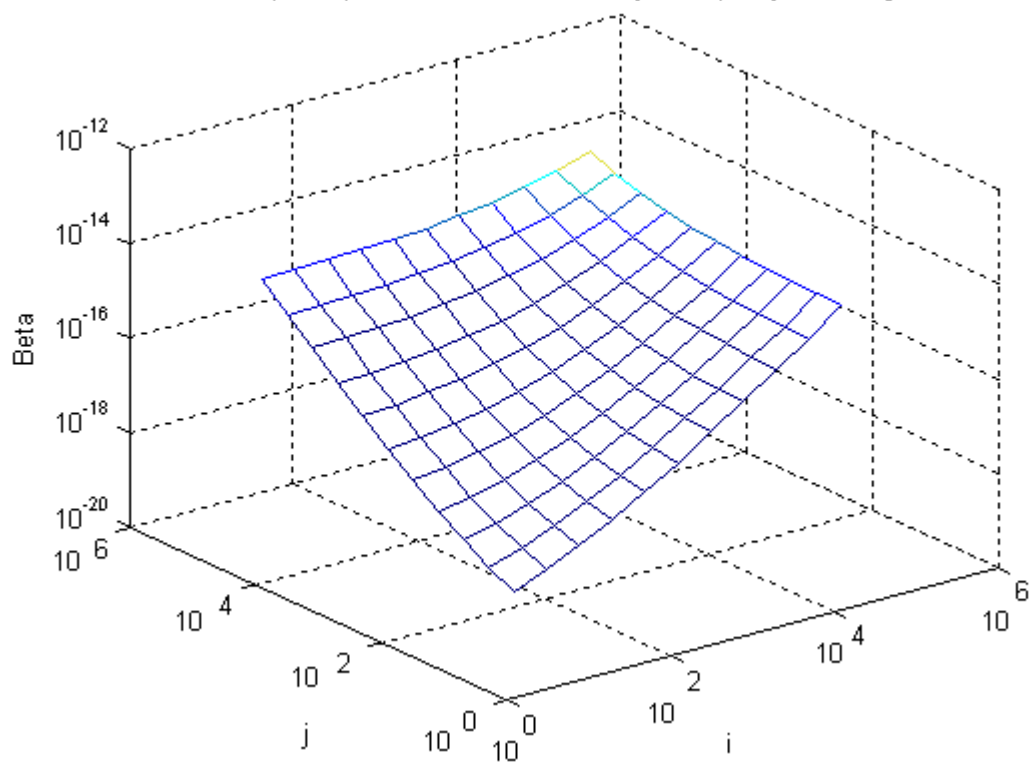
Jelikož je z tabulky 2.2.2 na první pohled patrné, že vypočítaný povrchový náboj je příliš velký na to, aby agregace zůstala zachovaná, grafy koeficientů přestupu s vlivem elektrostatických sil znázorním pro menší povrchový náboj $\sigma=10^{-6}$.

Koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro brownův pohyb

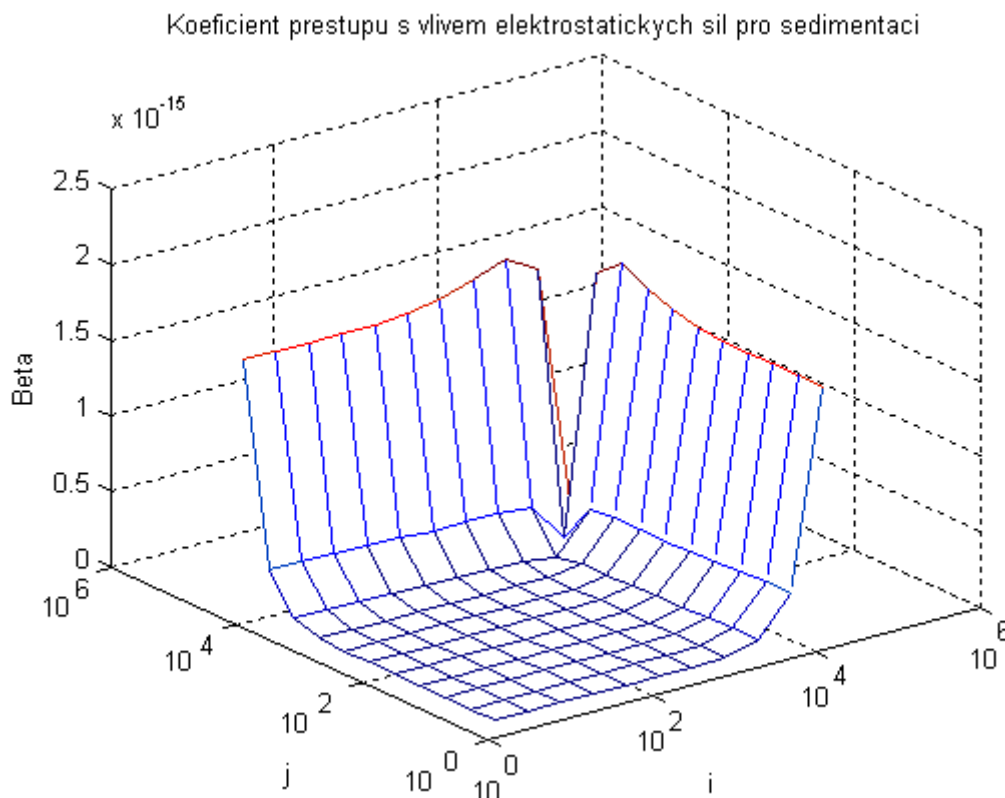


Graf 2.2.1. Koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro Brownův pohyb, pro vybrané částice i a j s povrchovým nábojem 10^{-6} C/m^2 .

Koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro rychlostní gradient



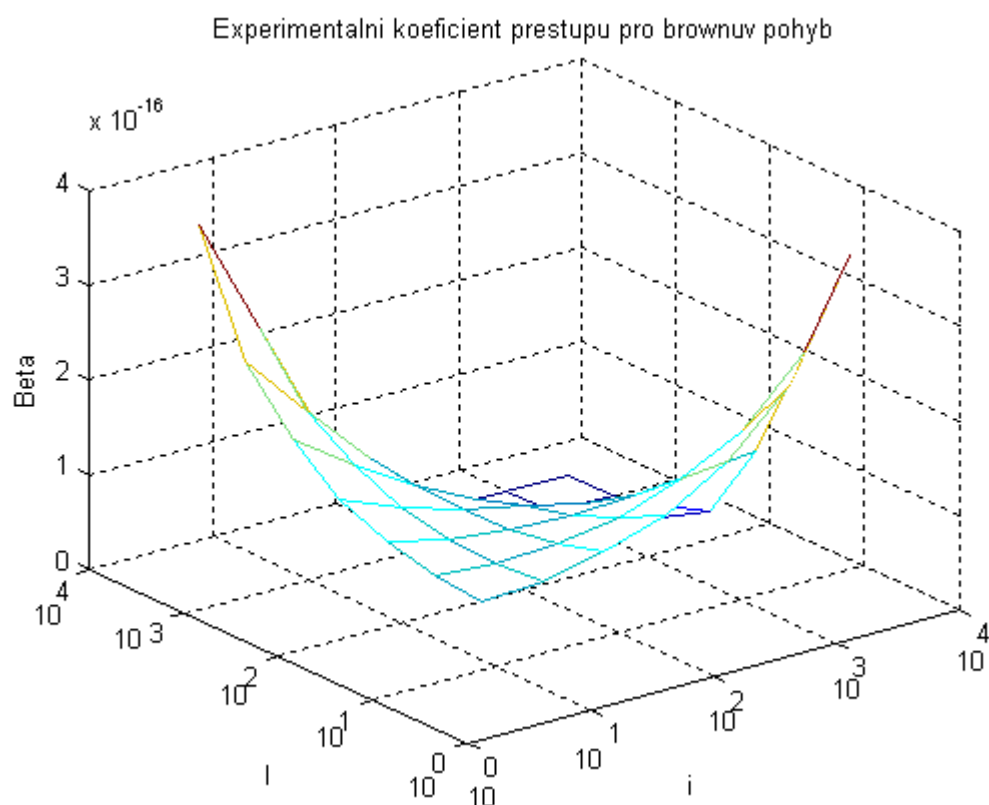
Graf 2.2.2. Koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro Rychlostní gradient, pro vybrané částice i a j s povrchovým nábojem 10^{-6} C/m^2 .



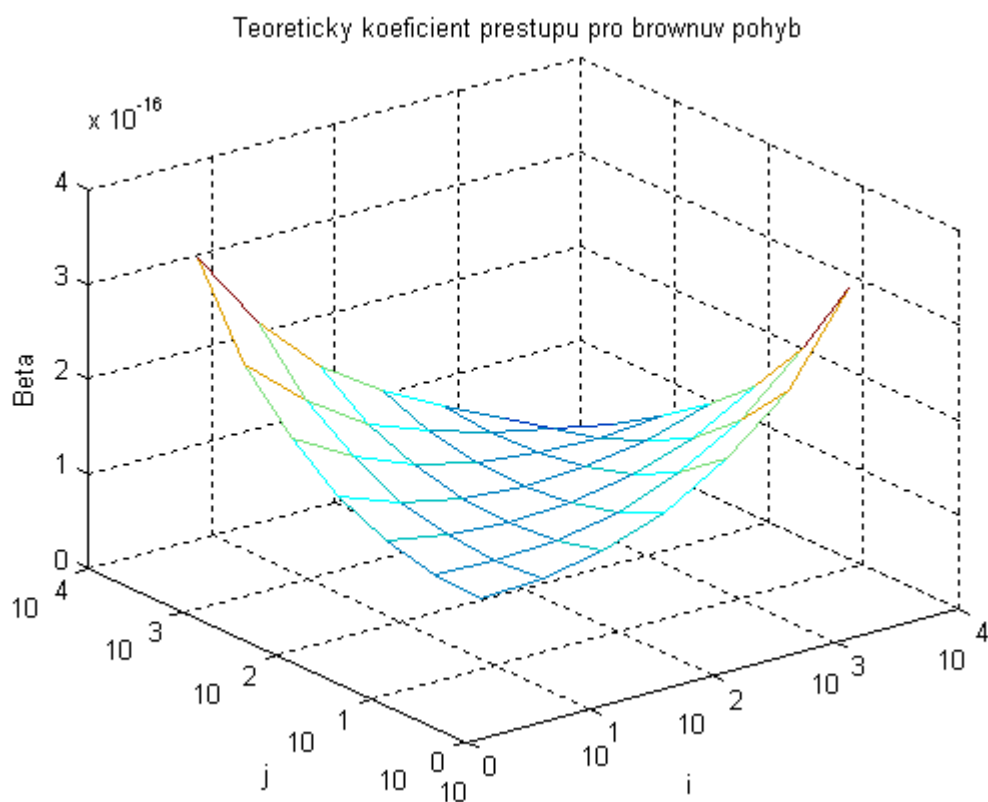
Graf 2.2.3. Koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro Rychlostní gradient, pro vybrané částice i a j s povrchovým nábojem 10^{-6} C/m^2 .

Vidíme, že koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro Brownův pohyb je omezen hlavně pro velké agregáty. Koeficient přestupu pro rychlostní gradient vypadá neovlivněn povrchovým nábojem. K omezení pravděpodobnosti agregace je pro tento koeficient potřeba náboj větší. Koeficient přestupu pro sedimentaci není na rozdíl od ostatních grafů v logaritmickém měřítku, protože jeho velká část je rovna nule. Agregace je omezena pro menší částice, pro velké agregáty zůstává takřka zachována.

Grafy teoretického a experimentálního koeficientu přestupu s vlivem elektrostatických sil pro Brownův pohyb můžeme porovnávat pouze pro částice do velikosti $1 \mu\text{m}$.



Graf 2.2.4. Experimentální koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro brownův pohyb, pro vybrané částice i a j s povrchovým nábojem 10^{-6} C/m^2 .



Graf 2.2.5. Teoretický koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil pro brownův pohyb, pro vybrané částice i a j s povrchovým nábojem 10^{-6} C/m^2 .

Rozdíly mezi grafy 2.2.4 a 2.2.5 pro experimentální a teoretický koeficient přestupu pro Brownův pohyb jsou způsobeny tím, že pro velké agregáty je velká hodnota ξ_{ij} u experimentálního koeficientu. Jelikož v součiniteli (35) je ξ_{ij} v exponentu, součinitel prudce klesá a program hlásí matematickou chybu. V tomto případě program vrací hodnotu 0.

3. Míra vlivu náboje NZVI na agregaci

Aby bylo možno určit, jestli povrchový náboj ovlivní probíhající agregaci, zhodnotíme rozsah náboje, který má vliv.

Pro tyto účely byl vytvořen program. Po zadání poměru mezi pravděpodobnostmi agregace bez vlivu a s vlivem elektrostatických sil X a velikostí částic i a j , které se mají odpuzovat, vypočítá přibližný náboj, jaký by částice musely mít, aby pravděpodobnost agregace byla podle zadaného poměru.

$$\text{Řeší tedy rovnici } X = \frac{\beta_{ij}^{el}(\sigma)}{\beta_{ij}}, \quad (37)$$

Výpočet byl realizován pomocí Newtonovy numerické metody, jejímiž parametry jsou diskretizační krok odhadu derivace δ , přesnost řešení ε_r a počáteční odhad povrchového náboje σ_0 .

Newtonovou metodou pak hledáme kořen funkce $F(\sigma)$, který pro teoreticky odvozený koeficient přestupu definujeme:

$$F(\sigma) = \frac{(\beta_1^{el} + \beta_2^{el} + \beta_3^{el})}{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3} - X, \quad (38)$$

pro experimentální koeficient přestupu:

$$F(\sigma) = \frac{\xi}{e^\xi - 1} - X, \quad (39)$$

tak, aby kořen $F(\sigma) = 0$ odpovídal řešení rovnice (37).

Newtonova metoda je iterační algoritmus hledání kořene funkce $F(\sigma)$:

$$\sigma_{i+1} = \sigma_i - \frac{F(\sigma_i)}{F'(\sigma_i)}, \text{ kde } F'(\sigma_i) = \frac{F(\sigma_i + \delta) - F(\sigma_i)}{\delta}.$$

Iterace se provádějí, dokud $|F(\sigma_i)| > \varepsilon_r$.

Tato metoda funguje správně, pokud se vhodně zvolí počáteční odhad σ_0 . Určité problémy se vyskytují ve výpočtu pro experimentálně odvozený koeficient přestupu s elektrostatickými silami. Pokud je náboj velký, pak je velké i ξ . V programu se vyskytuje ξ v exponentu e^ξ , a pokud je velké, program nahlásí matematickou chybu a dále nepočítá. K tomuto problému dochází přibližně od velikosti povrchového náboje $\sigma=1e^{-7}$. Pro tyto případy se proto rovnou vypíše $\sigma=1e^{-7}$.

3.1. Výsledky pro teoretický koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil

Výsledky prezentuji v příloze A pomocí krajních hodnot povrchových nábojů. Tyto hodnoty reprezentují náboj tak malý, že nemá vliv na agregaci (Poměr=1) a tak velký, že shluku částic úplně zabrání (Poměr=0).

Vypočítaný náboj závisí na velikosti částic. Proto byl určen pro kombinaci částic o velikosti mocnin desíti až do maximální velikosti agregátu, který je složen z 1 milionu nanočástic.

Výsledkem je, že nad povrchový náboj 10^{-5} Cm^{-2} nedochází k agregaci ve volném prostředí, naopak náboj pod 10^{-10} Cm^{-2} už na agregaci nebude mít vliv.

3.2. Výsledky pro experimentální koeficient přestupu s vlivem elektrostatických sil

Opět prezentuji vypočítané povrchové náboje v příloze A pro krajní případy. Zde také v případě, že povrchový náboj je nad 10^{-5} Cm^{-2} , nedochází k agregaci ve volném prostředí a naopak náboj pod 10^{-10} Cm^{-2} už na agregaci nebude mít vliv.

3.3. Porovnání teoretického a experimentálního koeficientu přestupu s vlivem elektrostatických sil

Nyní obě metody pro výpočet koeficientu přestupu s přihlédnutím k vlivu elektrostatických sil pro částice ve volném prostředí porovnáme.

Nejjednodušší způsob, jak porovnat teoretický a experimentální koeficient přestupu je porovnání vypočtených povrchových nábojů σ_{exp} a σ_{teor} pro částice i, j a pro zadanou míru agregace neboli poměr X (37).

Provedla jsem jednoduchou statistiku, která spočívala ve spočítání rozdílu hodnot povrchových nábojů pro stejně velké částice vyděleným součtem těchto hodnot:

$$\text{Odchylka} = \frac{|\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{\text{teor}}|}{\sigma_{\text{exp}} + \sigma_{\text{teor}}}.$$

Bylo tedy určeno procento rozdílu mezi hodnotami. Z nich jsem vypočítala průměr pro všechny zadané míry agregace X (od případu, že agregace probíhá stejně jako bez vlivu elektrostatických sil, až do případu, kdy nedochází k agregaci vůbec). Tyto průměrné odchylky jsou vypsány v tabulce 3.3. Největší průměrná odchylka je pro poměr 0,8, která činí 69%, nejmenší pak pro poměr roven 1,0, a to 34%. Obecně tedy odchylka výsledků teoreticky určené metody od metody experimentálního výpočtu činí půl řádu. To je pro hodnoty koeficientů přestupu pro Brownův pohyb přijatelná odchylka. Tyto hodnoty se totiž pohybují v řádu $10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$, kde chyba 50% není příliš patrná. Navíc je-li koeficient (35) odvozen experimentálně, je možné, že do něj byly zahrnuty i nežádoucí jevy, které při experimentech nastávají, ale nejsou zahrnuty do teoretického předpisu.

Poměr X	0,000001	0,00001	0,2	0,5	0,8	1
Průměrný rozdíl povrchových nábojů	34,001	37,739	62,596	66,639	68,709	36,342

Tabulka 3.3. Tabulka vypočtených odchylek povrchových nábojů pro experimentální a teoretický koeficient přestupu

Porovnání povrchových nábojů vypočtený oběma přístupy pro různou agregaci je v příloze B. Opět je vypočten pro velikost částic od nejmenší, složené jen z jedné nanočástice, do maximální, složené z 10000 nanočástic. Pro jednoduchost je výpočet proveden pro mocniny desítky nanočástic.

4. Částice v porézním prostředí

4.1. Vliv elektrické dvojvrstvy na povrchový náboj částice

Tato diplomová práce se zabývá případem, kdy jsou částice unášeny proudem vody. Uvažujeme-li případ transportu částic v podzemí, je třeba brát v úvahu vliv nabitých iontů z podzemní vody na povrchový náboj částic. V takovémto prostředí povrch částice s elektrolytem zreaguje. Jednak dojde k tomu, že různé ionty s různým nábojem vytvoří vazby s povrchem částice a jsou tam pevně uchyceny. Tím částice samozřejmě získá jiný náboj a to takový, který převažuje u uchycených iontů.

Dále se vytvoří druhá vrstva, difúzní, která je vytvořena z iontů a těžkých kovů z roztoku, které nejsou k povrchu částice či stěny póru pevně uchyceny, ale jsou přitahovány opačným nábojem.

Tomuto jevu se říká elektrická dvojvrstva a je jasné, že v různém místě této vrstvy je různý náboj. Tedy částice jsou jinak přitahovány či odpuzovány podle toho, na jakou vzdálenost se k sobě dostanou.

Podle článku [10] lze šířku dvojvrstvy vypočítat pomocí Debyeova parametru κ :

$$\kappa = \left(\frac{2F^2 I \cdot 10^3}{\epsilon \epsilon_0 R T} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (40)$$

kde I je iontová síla [M] a F je Faradayova konstanta s hodnotou $F=9,6481 \cdot 10^4$ C.mol⁻¹. Šířka elektrické dvojvrstvy [m] je definována jako převrácená hodnota Debyeova parametru κ^{-1} (40). Závisí tedy na roztoku, přesněji na iontové síle roztoku, a řádově vychází v jednotkách nanometru. Například pro mořskou vodu je $\kappa^{-1} \approx 0,4$ nm, pro roztok obsahující ionty těžkých kovů (Zn^{2+}) je $\kappa^{-1} \approx 3$ nm. Tyto hodnoty jsou zanedbatelné vůči velikosti Fe nanočástic.

Na druhou stranu může hodnota šířky dvojvrstvy pro kapilární vodu přesáhnout 50 nm. To už by mělo význam pro námi zkoumané částice. Pro nejmenší agregáty nanoželeza ($d \approx 50$ nm) to již není zanedbatelná hodnota. Z toho vyplývá, že částice

se nemusí k sobě přiblížit až na vzdálenost $R = \frac{1}{2}(d_i + d_j)$, ale stačí, aby se dostaly do oblasti elektrické dvojvrstvy a může dojít k agregaci.

4.2. Vliv povrchového náboje na stěnách pórů na agregaci nanočástic

Vliv elektrostatických sil působících mezi částicemi jsme již uvážili. V porézním prostředí je třeba navíc uvážit vliv elektrostatických sil, působících mezi částicemi a stěnami pórů. Proudí-li totiž porézním prostředím elektrolyt, může se působením iontů z elektrolytu ustavit povrchový náboj i na stěnách pórů. V takovém případě by došlo k omezení agregace v případě, že by měl náboj stěn pórů opačnou polaritu než povrchový náboj částic a ty by sorbovaly na stěnu póru. Za předpokladu, že by povrchový náboj stěn pórů měl stejnou polaritu, vlivem odpuzivých sil by se částice soustředily do středu pórů a tím by se zvýšila četnost srážek jednotlivých částic.

Povrchový náboj lze podle [10] vypočítat, známe-li elektrolytický potenciál na povrchu částice nebo póru Ψ_0 [V].

$$\sigma_p = (8RT\varepsilon_v\varepsilon_0c \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}} \sinh(Z\Psi_0 \frac{F}{2}R_mT), \quad (41)$$

kde R_m je molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ε_v je relativní dielektrická konstanta vody (78,5 při 25°C), c je molární koncentrace elektrolytu [M] a Z je iontový náboj.

Pokud je potenciál malý, lze rovnici upravit do tvaru:

$$\sigma_p = \varepsilon\varepsilon_0K\Psi_0. \quad (42)$$

V elektrické dvojvrstvě potenciál se vzdáleností od povrchu částice exponenciálně klesá:

$$\psi = \psi_0 \exp(-kd). \quad (43)$$

Definujme vzdálenost, kterou nazveme rovinou smyku. Jedná se o minimální vzdálenost, na kterou se k sobě dostanou dvě částice. V této rovině je potenciál ζ , který se nazývá Zeta-potenciál. Obvykle se pohybuje pod 100 mV.

Tento potenciál na povrchu póru či částice je měřitelný, ale bohužel zařízení pro takováto měření prozatím nejsou součástí laboratoří TUL. V rámci diplomové práce jsme tedy vliv dvojvrstvy nezkoumali, ale obecně nemusí být zanedbatelný.

Sílu popisující vliv dvojvrstvy mám v úmyslu přidat do výpočtu transportu částic v některé z následujících prací.

4.3. Vliv pH elektrolytu na agregaci nanočástic

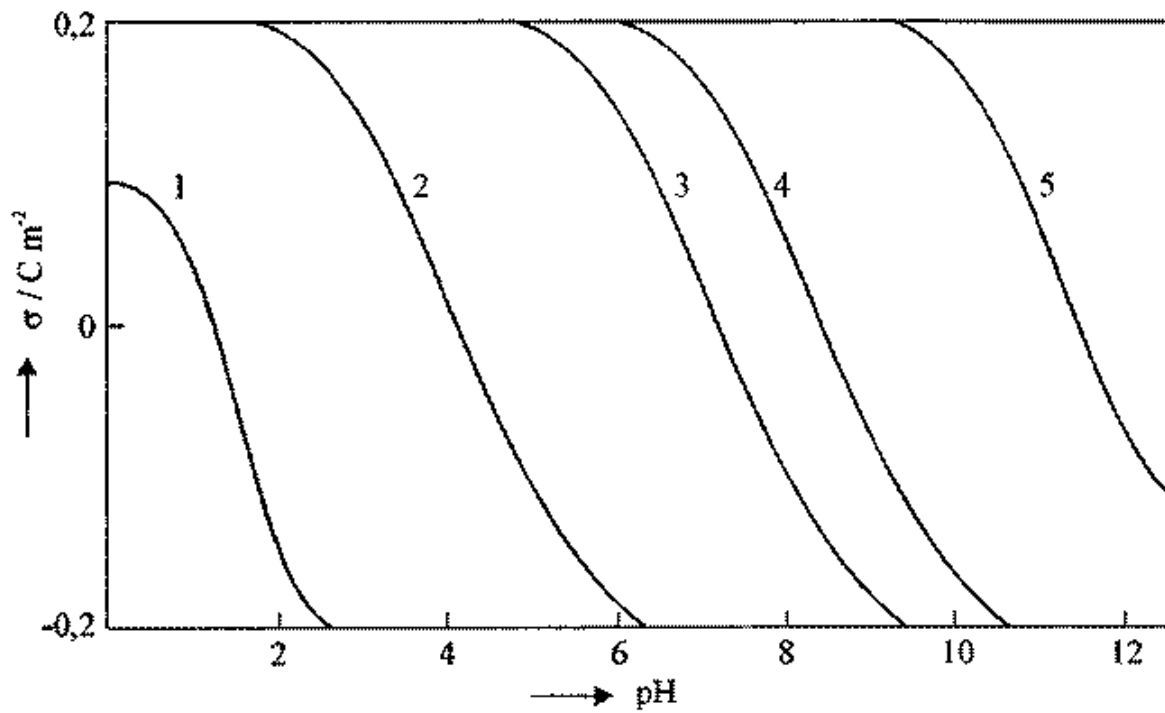
Plošná hustota náboje σ je závislá také na hodnotě pH elektrolytu. Byla definována hodnota pH, při které je Zeta-potenciál roven nule. Tento bod se nazývá izoelektrický bod (IEB). Pokud se na náboji povrchu podílejí pouze ionty H^+ a OH^- , potom se tento bod nazývá nulový bod náboje (NBN).

V práci [11] jsou uvedeny hodnoty pH nulového bodu náboje pro některé adsorbenty. Pro náš případ je důležité pH_{NBN} $FeO(OH)$, které je v rozmezí 6,7-7,6 (Tabulka 4.3). V článku [12], ze kterého jsme čerpali hodnotu Zeta-potenciálu pro podobné NZVI, používali roztok s hodnotou pH 7.4.

Adsorbent	pH_{NBN}	Adsorbent	pH_{NBN}
$\alpha-Al_2O_3$	9,1	$\alpha-SiO_2$	1,5 - 3,0
$\gamma-Al_2O_3$	8,1	SiO_2 hydrat.	1,8 - 3,0
$\alpha-Al(OH)_3$	4,9 - 5,2	$\beta-MnO_2$	7,2
$\gamma-Al(OH)_3$	7,5 - 9,2	$Pb(OH)_2$ amorfni	9,8 - 11,0
$\gamma-AlO(OH)$	7,7 - 9,4	$Mg(OH)_2$	12,0
$Fe(OH)_3$ amorfni	6,0 - 8,5	$CaCO_3$ kalcit	8,0 - 9,5
$\gamma-Fe_2O_3$	6,7	albit	2,0
$\alpha-FeO(OH)$	6,7 - 7,6	kaolinit	4,6
$\gamma-FeO(OH)$	7,4	montmorillonit	2,5
$Fe(OH)_2$	12	živce	2,0 - 2,4

Převzato z [11]: Tabulka 4.3. Hodnoty pH nulového náboje některých adsorbentů

Na obrázku 4.3 vidíme, že při hodnotě pH vzdalující se od pH_{NBN} hustota náboje roste. Tím klesá pravděpodobnost agregace.



Převzato z [11]: Obrázek 4.3. Přibližný průběh závislosti plošné hustoty náboje na hodnotě pH
1-SiO₂; 2-kaolinit; 3-kalcit; 4- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5-MgO

5. Klastrování velikostí NZVI

Výpočet transportu železných nanočástic v podzemní vodě bude prováděn pomocí počítačového programu. Jednotlivé Fe nanočástice se shlukují v útvary kulového tvaru, tzv. agregáty, které mohou mít velikost až 5 μm (tedy až 10^6 jednotlivých nanočástic). Jelikož počítačový program by nebyl schopen počítat reakce pro 10^6 různých látek, rozdělila jsem agregáty do velikostních tříd.

Pro tyto třídy pak bylo potřeba upravit koeficienty přestupu tak, aby odpovídaly pravděpodobnostem srážek částic mezi třídami. Pro zjednodušení výpočtů je potřeba, aby volba sekcí byla podle geometrického omezení, které vypadá takto:

$k_i > 2k_{i-1}$, kde k_{i-1} je dolní hranice sekce i , a k vyjadřuje z kolika nanočástic je agregát vytvořen.

Toto omezení tedy vyžaduje, aby agregát vytvořený srážkou částic z jedné třídy přešel maximálně do třídy bezprostředně následující.

5.1. Koeficienty přestupu pro třídy agregátů

Pravděpodobnosti srážek částic z různých sekcí je vhodné si rozdělit podle toho, co se bude se vzniklým agregátem dít. Zda zůstane ve stejné sekci jako byla větší ze sražených částic nebo bude patřit již do třídy vyšší. To záleží na tom, jak velké částice se srazí.

Zaměříme se na jednu sledovanou sekci l . Aby do ní přibyl agregát ze sražených částic, které jsou ze sekcí r , p menších než l , musí součet jejich velikostí být minimálně dolní hranice sekce l tj. k_{l-1} . Tedy pravděpodobnost srážky částice ze sekce i s částicí ze sekce j , ze které vznikne částice ze sekce l , vztažená na jednotkovou látkovou hustotu částic ze sekci i i částic ze sekce j a jednu sekundu je:

$${}^1\beta_{r,p,l}^+ = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{p-1}+1}^{k_p} \frac{\beta_{i,j} \cdot \theta(k_{l-1} \leq i+j < k_l)}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})}, \quad (44)$$

kde funkce θ znamená podmínku. Je-li splněna, její hodnota je 1, jinak je rovna 0.

Je pravděpodobné, že nebude potřeba sledovat pouze změny počtu částic, ale i jiná hlediska, např. objem nebo povrch. Je tedy vhodné zavést si proměnou, za jejíž dosazení získám přímo vzorec pro výpočet chtěné veličiny [14].

Chceme-li například objem, stačí jím počet částic vynásobit. Jestliže objem jedné nanočástice je V_1 , objem agregátu i je V_i .

Povrch je na objemu závislý takto: $S = \sqrt[3]{\pi} \cdot \sqrt[3]{6^2} \cdot \sqrt[3]{i^2}$, je tedy potřeba objem částice i umocnit a vynásobit konstantou.

Platí: $\frac{dn_i}{dt} = \beta_{ij} \cdot n_i n_j$.

Hledáme C tak, aby $\frac{dK_i}{dt} = (\beta_{ij} \cdot C) \cdot K_i K_j$,

kde $K_i = \alpha \cdot I^\lambda \cdot n_i$,

K vyjadřuje kvantitu částic, tedy počet částic, objem nebo povrch.

Pak: $\alpha I^\lambda \cdot \frac{dn_i}{dt} = (\beta_{ij} \cdot C) \cdot \alpha i^\lambda \cdot n_i \cdot \alpha j^\lambda \cdot n_j$,

tedy $C = \frac{\alpha I^\lambda}{\alpha i^\lambda \cdot \alpha j^\lambda}$

Konstanta α je rovna 1 pro počet částic a objem a $\sqrt[3]{\pi} \cdot \sqrt[3]{6^2}$ pro povrch částic.

Konstanta λ je rovna 0 pro počet, 1 pro objem a $\frac{2}{3}$ pro povrch.

Odtud ${}^1\beta_{r,p,l}^+$ (44) vztažená k jednotkové hustotě obecné kvantitativy K a jedné sekundy je:

$${}^1\beta_{r,p,l}^+ = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{p-1}+1}^{k_p} \frac{\beta_{i,j} \cdot \theta(k_{l-1} \leq i+j < k_l)}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \cdot \frac{I^\lambda}{\alpha i^\lambda \cdot \alpha j^\lambda}.$$

Jelikož I vyjadřuje objem agregátu, týkající se sledované sekce, pak agregát utvořený z částic i, j ze sekcí r, p , který do sledované sekce přibude, má objem roven součtu objemů částic $(i+j)$. Je tedy $I=i+j$

Nyní :

$${}^1\beta_{r,p,l}^+ = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{p-1}+1}^{k_p} \frac{\beta_{i,j} \cdot \theta(k_{l-1} \leq i+j < k_l) \cdot (i+j)^\lambda}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1}) \cdot \alpha i^\lambda \cdot \alpha j^\lambda} \quad (45)$$

Dále budeme uvažovat srážky částic způsobující úbytek částic ze sekce I, tj. těch, z nichž alespoň jedna je ze sledované sekce I. Tedy druhá částice může být z libovolné sekce.

Průměrnou pravděpodobnost srážky částice ze sekce I s částicí ze sekce r vztaženou k jednotkovým látkovým hustotám a jedné sekundě je:

$$B_{r,I} = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{I-1}+1}^{k_I} \frac{\beta_{i,j}}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_I - k_{I-1})}$$

Opět zavedeme konstanty upravující jednotky pro obecnou kvantitu K. Tentokrát se sledované sekce týká pouze kvantita částice j, jelikož sledujeme-li kvantitu, která ubude ze sekce I srážkou částic ze sekcí r a I, kvantita částice i ze sekce r nemá na úbytek kvantitu ze sledované sekce vliv:

$$B_{I,I} = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{I-1}+1}^{k_I} \frac{\beta_{i,j} \cdot j^\lambda}{(k_I - k_{I-1}) \cdot (k_I - k_{I-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}, r \neq I \quad (46)$$

Výjimku tvoří případ, kdy obě sražené částice jsou se sekce I:

$$B_{I,I} = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{I-1}+1}^{k_I} \frac{\beta_{i,j} \cdot (i^\lambda + j^\lambda)}{(k_I - k_{I-1}) \cdot (k_I - k_{I-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}. \quad (47)$$

Dále definujeme $\beta_{r,I}^-$, vyjadřující úbytek v sekcích, neboli kolik částic, objemu nebo povrchu z dané sekce za čas Δt přešlo do sekce jiné. $\beta_{r,I}^- = B_{r,I} - \beta_{r,I,I}^+$, přičemž

$\beta_{r,I,I}^+$ je pravděpodobnost srážky částic z r a I, jejichž agregát zůstane v I.

$$\beta_{r,I,I}^+ = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{I-1}+1}^{k_I} \frac{\beta_{i,j} \cdot \theta(i+j < k_I) \cdot (i+j)^\lambda}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_I - k_{I-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}. \quad (48)$$

Názorný přehled koeficientů přestupu pro třídy agregátů je v tabulce Tabulka 5.1.

$r, p < l$	${}^1\beta_{r,p,l}^+ = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{p-1}+1}^{k_p} \frac{\beta_{i,j} \cdot \theta(k_{l-1} \leq i+j < k_l) \cdot (i+j)^\lambda}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}$
$r < l$ $p = l$	${}^2\beta_{r,l}^- = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{\beta_{i,j} \cdot j^\lambda}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_l - k_{l-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda} - \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{\beta_{i,j} \cdot \theta(i+j < k_l) \cdot (i+j)^\lambda}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_l - k_{l-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}$
$r, p = l$	${}^3\beta_{r,l}^- = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{\beta_{i,j} \cdot (i^\lambda + j^\lambda)}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda} - \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{\beta_{i,j} \cdot \theta(i+j < k_l) \cdot (i+j)^\lambda}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}$
$r > l$ $p = l$	${}^4\beta_{r,l}^- = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{\beta_{i,j} \cdot j^\lambda}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_l - k_{l-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}$

Tabulka 5.1. Přehled přestupových koeficientů pro třídy agregátů v diskrétní formě

5.2. Časová změna tříd agregátů

Předpisy pro koeficienty přestupu tříd agregátů poslouží k určení změn zastoupení částic určitých velikostí v sekcích v čase. To umožní odhadnout jejich transport a reakce v podzemní vodě.

V sekci l je kvantita částic K_l . Na kvantitu nejčastěji pohlížíme jako na počet částic v dané sekci, velikost jejich objemu nebo velikost povrchu. Předpis pro určení této kvantity je roven [14]:

$$K_l(t) = \sum_{i=k_{l-1}+1}^{k_l} \alpha i^\lambda n_i(t), \text{ kde } n_i \text{ je látková hustota částice } i \text{ ze sekce } l.$$

Časová změna je tedy rovna:

$$\frac{dK_l}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{l-1} \sum_{p=1}^{l-1} {}^1\beta_{r,p,l}^+ K_r K_p - \sum_{r=1}^{l-1} {}^2\beta_{r,l}^- K_r K_l - \frac{1}{2} {}^3\beta_{l,l}^- K_l K_l - \sum_{r=l+1}^m {}^4\beta_{r,l}^- K_r K_l \quad (49)$$

$l=1,2,\dots,m$, kde m je celkový počet sekcí.

V rovnici (49) je v prvním a třetím členu součinitel $\frac{1}{2}$ z toho důvodu, že suma probíhá přes stejné sekce, tedy sčítá dvakrát stejné reakce.

5.3. Průměrování jednotlivých klastrů

Nyní máme částice rozděleny do jednotlivých tříd velikostí a pro tyto třídy upraveny koeficienty přestupu. Výpočet koeficientů ale stále probíhá pro všechny částice i a j z daných klastrů. Tedy počet reakcí, které se musí vypočítat, se nijak nezmenšil. Proto klastry zprůměrujeme.

Každý klastř rozdělíme na určitý počet stejně velkých částí a pro každou část určíme střední velikost agregátu. Koeficienty přestupu vyjádřené pomocí sum (tabulka 5.1) integrujeme přes části jednotlivých klastrů.

Toto je potřeba udělat zvlášť pro počet částic, objem i povrch, protože každá integrace bude jiná.

Mějme tedy koeficient přestupu, vyjadřující četnost srážek částic i a j . Klastř p obsahující částice i rozdělíme na části, které označíme I . Části klastru r obsahující částice j označíme J .

$$I=1,\dots,PCI$$

$$J=1,\dots,PCJ,$$

kde PCI značí počet částí klastru p , PCJ značí počet částí klastru r .

$$DCI = \frac{(k_p - k_{p-1})}{PCI},$$

$$DCJ = \frac{(k_r - k_{r-1})}{PCJ},$$

kde DCI značí délku části klastru p , PCJ značí délku části klastru r .

Počet částic

Budeme upravovat rovnice (45), (46) a (47). Jedná se o počet částic, tedy v rovnicích je $\alpha=1$, $\lambda=0$.

$$\beta_{r,p,l}^+ = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{p-1}+1}^{k_p} \frac{\beta_{i,j} \cdot \theta(k_{l-1} \leq i + j < k_l) \cdot (i+j)^\lambda}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}$$

$$\hat{\beta}_{r,p,l}^+ = \frac{1}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{p-1}+1}^{k_p} \beta_{i,j} \cdot \theta(k_{l-1} \leq i + j < k_l) =$$

$$\frac{1}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \sum_{I=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left[\sum_{i=k_{i,l-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{j,l-1}+1}^{k_p} \beta_{i,j} \cdot \theta(k_{l-1} \leq i + j < k_l) \right]$$

Vnitřní sumy nahradíme přibližným řešením pomocí integrálů:

$$\hat{\beta}_{r,p,l}^+ \equiv \frac{1}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left[\beta_{ls,js} \cdot \theta(k_{l-1} \leq I_s + J_s < k_l) \int_{i=k_{l,l-1}+1}^{k_{l,l}} \int_{j=k_{j,j-1}+1}^{k_{j,j}} 1 dj di \right]$$

$$\hat{\beta}_{r,p,l}^+ \equiv DCI \cdot DCJ \cdot \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left[\frac{\beta_{ls,js} \cdot \theta(k_{l-1} \leq I_s + J_s < k_l)}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \right] \quad (50)$$

kde $\beta_{ls,js}$ je koeficient přestupu pro reprezentativní agregáty I_s a J_s z části klastru I a části klastru J . V našem případě se jedná o agregáty o střední velikosti.

Obdobně provedeme odvození přibližného vzorce pro řešení koeficientů přestupu pro $B_{r,l}$.

pro $r=l$:

$$B_{r,l} = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{\beta_{i,j} \cdot (i^\lambda + j^\lambda)}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda},$$

$$\hat{B}_{r,l} = \frac{1}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{p-1}+1}^{k_p} 2 \cdot \beta_{i,j} = \frac{1}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left[\sum_{i=k_{l,l-1}+1}^{k_{l,l}} \sum_{j=k_{j,j-1}+1}^{k_{j,j}} 2 \cdot \beta_{i,j} \right]$$

$$\hat{B}_{r,l} \equiv \frac{1}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left[\beta_{ls,js} \int_{i=k_{l,l-1}+1}^{k_{l,l}} \int_{j=k_{j,j-1}+1}^{k_{j,j}} 2 dj di \right]$$

$$\hat{B}_{r,l} \equiv 2 \cdot DCI \cdot DCJ \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left(\frac{\beta_{ls,js}}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \right) \quad (51)$$

pro $r \neq l$:

$$B_{r,l} = \sum_{i=k_{r-1}+1}^{k_r} \sum_{j=k_{l-1}+1}^{k_l} \frac{\beta_{i,j} \cdot j^\lambda}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_l - k_{l-1}) \cdot \alpha i^\lambda j^\lambda}$$

$$\hat{B}_{r,l} \equiv DCI \cdot DCJ \cdot \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left(\frac{\beta_{ls,js}}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \right) \quad (52)$$

Objem částic

Opět budeme upravovat rovnice (45), (46) a (47), ale tentokrát se jedná o objem částic, tedy v rovnicích je $\alpha, \lambda = 1$.

Nahrazení vnitřních sum integrály se provede stejně jako u odvozování koeficientů přestupu pro počet částic, proto tuto úpravu již nebudeme vypisovat.

$$\hat{\beta}_{r,p,l}^+ \equiv \frac{1}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left[\beta_{ls,js} \cdot \theta(k_{l-1} \leq I_s + J_s < k_l) \int_{i=k_{l,l-1}+1}^{k_{l,l}} \int_{j=k_{j,j-1}+1}^{k_{j,j}} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right) dj di \right]$$

$$\hat{\beta}_{r,p,l}^+ \cong \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left\{ \left[DCI \cdot \ln \left(\frac{J_{\max}}{J_{\min}} \right) + DCJ \cdot \ln \left(\frac{I_{\max}}{I_{\min}} \right) \right] \cdot \frac{\beta_{Is,Js} \cdot \theta(k_{l-1} \leq I_s + J_s < k_l)}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \right\} \quad (53)$$

pro $r=l$:

$$\begin{aligned} \hat{B}_{r,l} &\cong \frac{1}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left[\beta_{Is,Js} \int_{i=k_{l,l-1}+1}^{k_{l,l}} \int_{j=k_{l,j-1}+1}^{k_{l,j}} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right) dj di \right] \\ \hat{B}_{r,l} &\cong \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left\{ \left[DCI \cdot \ln \left(\frac{J_{\max}}{J_{\min}} \right) + DCJ \cdot \ln \left(\frac{I_{\max}}{I_{\min}} \right) \right] \cdot \frac{\beta_{Is,Js}}{(k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \right\} \end{aligned} \quad (54)$$

pro $r \neq l$:

$$\begin{aligned} \hat{B}_{r,l} &\cong \frac{1}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left[\beta_{Is,Js} \int_{i=k_{l,l-1}+1}^{k_{l,l}} \int_{j=k_{l,j-1}+1}^{k_{l,j}} \frac{1}{i} dj di \right] \\ \hat{B}_{r,l} &\cong \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left\{ \left[DCJ \cdot \ln \left(\frac{I_{\max}}{I_{\min}} \right) \right] \cdot \frac{\beta_{Is,Js}}{(k_r - k_{r-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \right\} \end{aligned} \quad (55)$$

Povrch částic

Pro povrch částic je $\alpha = \sqrt[3]{\pi} \sqrt[3]{6^2}$, $\lambda = \frac{2}{3}$.

pro $r=l$:

$$\begin{aligned} \hat{B}_{r,l} &\cong \frac{1}{\sqrt[3]{\pi} \sqrt[3]{6^2} (k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left[\beta_{Is,Js} \int_{i=k_{l,l-1}+1}^{k_{l,l}} \int_{j=k_{l,j-1}+1}^{k_{l,j}} \left(\frac{1}{i^{\frac{2}{3}}} + \frac{1}{j^{\frac{2}{3}}} \right) dj di \right] \\ \hat{B}_{r,l} &\cong \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left\{ \left[3DCI \cdot \left(J_{\max}^{\frac{1}{3}} - J_{\min}^{\frac{1}{3}} \right) + 3DCJ \cdot \left(I_{\max}^{\frac{1}{3}} - I_{\min}^{\frac{1}{3}} \right) \right] \cdot \frac{\beta_{Is,Js}}{\sqrt[3]{\pi} \sqrt[3]{6^2} (k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \right\} \end{aligned} \quad (56)$$

pro $r \neq l$:

$$\begin{aligned} \hat{B}_{r,l} &\cong \frac{1}{\sqrt[3]{\pi} \sqrt[3]{6^2} (k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left[\beta_{Is,Js} \int_{i=k_{l,l-1}+1}^{k_{l,l}} \int_{j=k_{l,j-1}+1}^{k_{l,j}} \left(\frac{1}{i^{\frac{2}{3}}} \right) dj di \right] \\ \hat{B}_{r,l} &\cong \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{J=1}^{PCJ} \left\{ \left[3DCJ \cdot \left(I_{\max}^{\frac{1}{3}} - I_{\min}^{\frac{1}{3}} \right) \right] \cdot \frac{\beta_{Is,Js}}{\sqrt[3]{\pi} \sqrt[3]{6^2} (k_l - k_{l-1}) \cdot (k_l - k_{l-1})} \right\} \end{aligned} \quad (57)$$

$$\hat{\beta}_{r,p,l}^+ \equiv \frac{1}{\sqrt[3]{\pi} \sqrt[3]{6^2} (k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left[\beta_{ls,js} \int_{i=k_{i,l-1}+1}^{k_{i,l}} \int_{j=k_{j,j-1}+1}^{k_{j,j}} \left(\frac{(i+j)^{\frac{2}{3}}}{i^{\frac{2}{3}} \cdot j^{\frac{2}{3}}} \right) dj di \right]$$

Bohužel pro integrál: $\int_{i=k_{i,l-1}+1}^{k_{i,l}} \int_{j=k_{j,j-1}+1}^{k_{j,j}} \left(\frac{(i+j)^{\frac{2}{3}}}{i^{\frac{2}{3}} \cdot j^{\frac{2}{3}}} \right) dj di$ neexistuje analytické řešení.

Proto jsme tento integrál nahradili přibližným řešením:

$$\hat{\beta}_{r,p,l}^+ \equiv \sum_{l=1}^{PCI} \sum_{j=1}^{PCJ} \left\{ \left[\left(\frac{1}{I_p} + \frac{1}{J_p} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot DCI \cdot DCJ \right] \cdot \frac{\beta_{ls,js}}{\sqrt[3]{\pi} \sqrt[3]{6^2} (k_r - k_{r-1}) \cdot (k_p - k_{p-1})} \right\}, \quad (58)$$

$$\text{Kde: } I_p = I_{\min} + \left(\frac{I_{\max} - I_{\min}}{3} \right), \quad J_p = J_{\min} + \left(\frac{J_{\max} - J_{\min}}{3} \right).$$

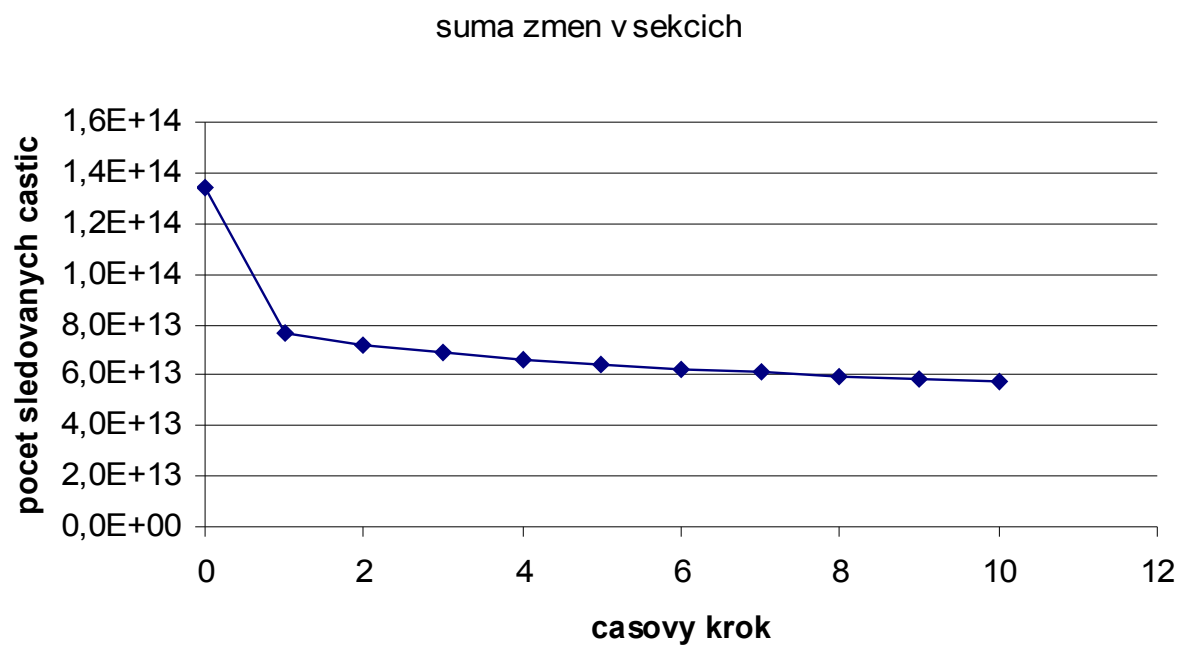
Nyní je program vytvořený v jazyku C++ schopen počítat reakce pro agregáty od velikosti 1 nanočástice až do velikosti 10^6 nanočástic.

Příklady výsledků z programu jsou uvedeny v příloze C.

Ukázka vypočteného úbytku nanočástic vlivem agregace ze všech sekcí za 10 sekund pro 5 klastrů. Součet nanočástic všech klastrů v čase 0s byl $1,339268e+14$. Povrchový náboj částic byl nastaven na 1 e-11 C/m^2 :

čas. krok	suma sekcí	suma změn v sekcích
1	7,653500e+13	-5,739175e+13
2	7,189450e+13	-4,640500e+12
3	6,891030e+13	-2,984199e+12
4	6,655125e+13	-2,359047e+12
5	6,453363e+13	-2,017625e+12
6	6,274982e+13	-1,783810e+12
7	6,114606e+13	-1,603757e+12
8	5,968914e+13	-1,456921e+12
9	5,835558e+13	-1,333555e+12
10	5,712752e+13	-1,228068e+12

Tabulka 5.3. Tabulka vypočtených hodnot úbytku nanočástic ze všech klastrů v průběhu 10ti sekund

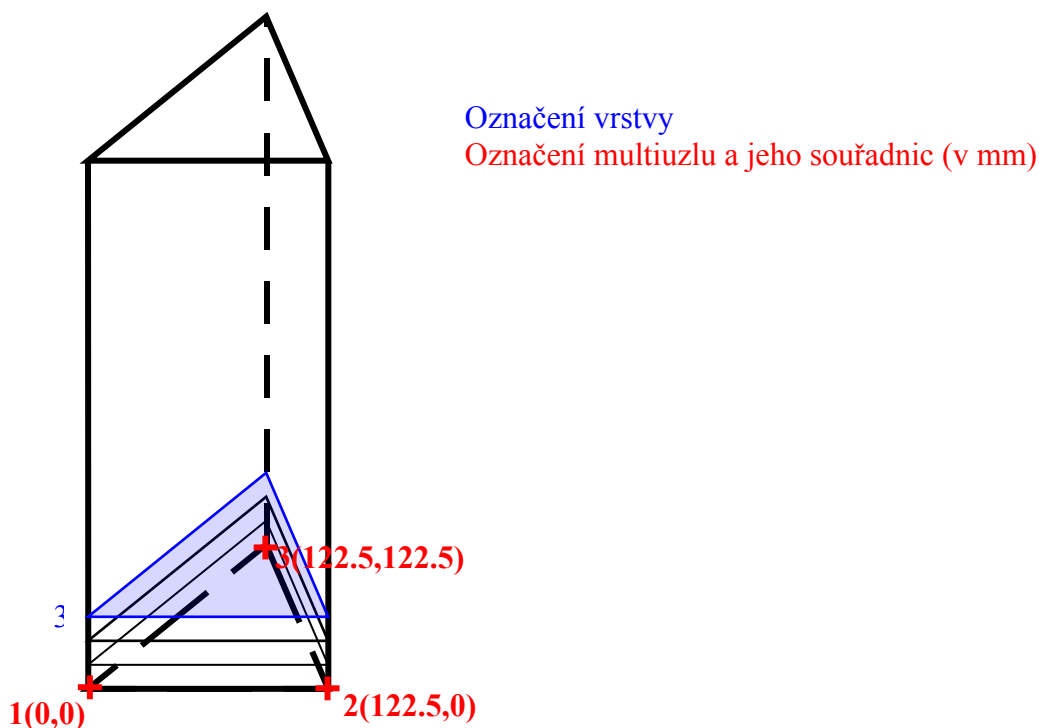


Graf 5.3. Graf znázorňující úbytek nanočástic vlivem agregace za 10 sekund

Tedy při klesajícím počtu nanočástic v roztoku klesá také hodnota úbytku nanočástic vlivem agregace za 1 sekundu.

6. Praktický příklad simulace transportu a agregace NZVI

Vstupní soubory programu gen-tran pro transport rozpuštěných látek a transport koloidů užívaného na NTI, jejichž struktura je popsána v [16], byly upraveny pro transport nanočástic v pískové koloně. Byla vytvořena síť ze tří multiuzlů (Obr.6.1) a 1 multielementu, který substituoval válcovou kolonu.



Obrázek 6.1. Obr. znázorňující síť aplikovanou na pískovou kolonu

Vstupní soubory programu jsou k diplomové práci přiloženy v elektronické podobě.

Soubor s příponou STU popisuje uzly sítě. Zde bylo zadáno očíslování multiuzlů, jejich souřadnice x a y, výška kolony a výšky jednotlivých vrstev. Výška kolony, použité pro zkoumání transportu nanočástic, byla 40 cm, vrstev jsme zvolili 100 a průřez kolonou byl 75 cm². Kvůli omezení programu, kdy výška vrstvy nesmí být v jednotkách užívaných programem menší než 0,29, byly všechny veličiny přepočítány na jednotky mm a den.

Soubor s příponou STE popisuje seznam multielementů. Zde se zadává označení jednotlivých multielementů, seznam multiuzlů ze kterých se skládají, čísla

prvního a posledního elementu (podle počtu vrstev) a nakonec koeficienty, patřící multielementu. My jsme zadali jeden koeficient s hodnotami nula.

Materiálové vlastnosti jako je propustnost a pórovitost jsou zaznamenány v souboru s příponou STM. Pórovitost byla určena na 39 %, propustnost vypočítána jako koeficient filtrace s velikostí $7,38 \cdot 10^{-4}$ m/s. Dále je zde možnost zadání čísla materiálu pro volnou hladinu. Tu my neuvažujeme a proto jsme zadali číslo 1. Materiálové vlastnosti se zadávají pro všech 100 vrstev, propustnost navíc ve všech 3 směrech (x,y,z). Lze zde zadat i odlišnou celkovou a aktivní pórovitost pro případ dvojí porozity. Tyto hodnoty byly nakalibrované v práci [20]. Aktivní pórovitost má hodnotu 0,37, celková pak 0,39.

Zbývá zadat počáteční a okrajové podmínky. Počáteční podmínky, zapsané v souboru POP, spočívají ve stanovení koncentrací všech zúčastněných látek (resp. tříd agregátů) ve všech vrstvách multielementu. V našem případě je na počátku koncentrace všech tříd agregátů v koloně nulová. Počet látek, jejich názvy a jednotky jsou zadány v souboru s příponou POC.

Okrajové podmínky se zadávají do souboru OKE a většinou se jedná o Dirichletovu okrajovou podmínku, kdy se stanoví tlak na stěny. Jelikož ale známe tok kolonou (160 ml/min), je vhodné si zadat okrajovou podmínku Neumannovu. Tedy určit tok stěnou v multielementu pro spodní i horní vrstvu. Vtékající kapalina do kolony má označení voda 1, naopak vytékající voda 2. Aby úloha byla stabilizována, je nutné si místo jedné Neumannovy podmínky stanovit podmínku Dirichletovu, tedy místo toku zadat tlak na stěnu. Ten může být libovolný.

V souboru s příponou mmf lze zapnout aplikaci NANO. Tato aplikace přiřazuje jednotlivým třídám agregátů zadaný akcelerační koeficient.

Kinetiku agregace pomocí chemických rovnic lze zakomponovat do souboru s příponou ich. Zde jsme zadali počáteční molalitu tříd agregátů a vytvořili typy reakcí, pro které jsme stanovili stechiometrii, kinetické konstanty a kinetické mocniny.

Stanovení akceleračních koeficientů a kinetických konstant je předvedeno v následujících kapitolách.

6.1. Stanovení akceleračních koeficientů

Pro simulaci transportu Fe nanočástic jsme zvolili tři třídy agregátů. První třída Nano_0, pro jejíž velikosti agregátů je vzájemný koeficient přestupu v řádu 10^{-16} , obsahuje nanočástice od počtu 1 do počtu 1000 (to jsou agregáty o průměru 50 nm až 0,5 μm). Druhá třída Nano_1 má agregáty se vzájemným koeficientem přestupu o velikosti v řádu 10^{-15} a s počtem nanočástic 1000 až 100 000 (agregáty o průměru 0,5 až 2,5 μm). V posledním klastru Nano_2 jsou agregáty o velikostech 2,5 až 5 μm , čemuž odpovídají počty nanočástic 100 000 až 1 milion. Jejich průměrná hodnota koeficientu přestupu je v řádu 10^{-14} .

Předpis pro výpočet akceleračního koeficientu dle rovnice (8):

$$A = \left[2 - \left(1 - \frac{r}{r_p} \right)^2 - \frac{8}{15} \frac{r^2}{r_p^2} \right]$$

Při odvozování velikosti rychlostního gradientu (23) jsme již určili rozmezí velikostí poloměru póru pro pískovou kolonu. Pro určení akceleračních koeficientů A pro tři třídy agregátů použijí střední hodnotu poloměru pórů, která činí 152 μm .

Poloměr agregátů jednotlivých tříd určím také jako průměrnou hodnotu.

Tedy: $r_1 = 250 \text{ nm}$ $A_1 = 1,003$

$r_2 = 1,2 \text{ } \mu\text{m}$ $A_2 = 1,016$

$r_3 = 2,4 \text{ } \mu\text{m}$ $A_3 = 1,031$

Vidíme, že střední rychlost transportu všech tří klastrů agregátů je o málo větší než střední rychlost proudění kapaliny.

6.2. Stanovení kinetických reakcí

Pro tři třídy klastrů stanovíme 6 druhů reakcí podle následující tabulky:

Reakce	Stechiometrie			Popis reakce
	Nano_0	Nano_1	Nano_2	
R1	-1500	1500	0	K1+K1 → K2
R2	-750	750	0	K1+K2 → K2
R3	-750	-100 000	100 750	K1+K2 → K3
R4	0	-150 000	150 000	K2+K2 → K3
R5	-750	0	750	K1+K3 → K3
R6	0	-80 000	80 000	K2+K3 → K3

Tabulka 6.2.1. Tabulka kinetických reakcí znázorňující agregaci mezi klastry

Tabulka 6.2.1 znázorňuje úbytek a přírůstek objemu agregátu o jakémisi průměrném počtu nanočástic vlivem agregace. Například u reakce R1 se srazí dvě částice z klastru 1 a přejdou do klastru 2, což v tabulce značí Popis reakce. Těmto agregátům z klastru 1 jsme stanovili počet nanočástic na hodnotu 750.

Změna koncentrace c [g/l] klastru i za čas je dána:

$$\frac{dc_i}{dt} = \text{stechiometr.koef.}_i \cdot \text{rychlost} \quad (59)$$

$$\text{rychlost} = \text{kinetická konstanta} \cdot \prod_j c_j^{\text{Kinet.mocnina}} \quad (60)$$

Kinetická mocnina má hodnotu 1 pro reakci mezi různými klastry a hodnotu 2 pro srážku částic ze stejného klastru (tj. pro R1 a R4).

Hodnotu stechiometrických koeficientů volíme dle tabulky 6.2.1.

Kinetická konstanta odpovídá koeficientům přestupu pro klastry s částicemi o koncentraci c . Jelikož známe jen koeficienty přestupu pro četnost nanočástic n (z rovnic (51), (52)), které označím B^n a koeficienty přestupu pro objemovou hustotu nanočástic V (z rovnic (54), (55)), které označím B^v , je potřeba tyto koeficienty přepočítat. Koeficienty přestupu pro koncentrace částic označím B^c .

$$\frac{dc}{dt} = B^c \cdot c_A \cdot c_B, \quad (61)$$

kde c_A značí koncentraci částic z klastru A v jednotkách $\left[\frac{g}{l} \right]$.

$$\frac{dn}{dt} = B^n \cdot n_A \cdot n_B, \quad (62)$$

kde n_A značí četnost částic z klastru A v 1m^3 roztoku v jednotkách $\left[\frac{1}{\text{m}^3}\right]$.

$$\frac{dV}{dt} = B^v \cdot V_A \cdot V_B, \quad (63)$$

kde V_A značí objemovou hustotu částic z klastru A v jednotkách $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$.

$$V_A = n_A \cdot v_A, \quad (64)$$

kde v_A je objem agregátu z klastru A

$$c_A = \rho_p \cdot V_A \quad (65)$$

Po dosazení (64) do (63):

$$\frac{dc}{dt} = \frac{B^v}{\rho_p} \cdot c_A \cdot c_B \quad (66)$$

Po dosazení (64) a (65) do (62):

$$\frac{dc}{dt} = \frac{B^n}{\rho_p} \cdot \frac{v}{v_A \cdot v_B} c_A \cdot c_B \quad (67)$$

Nyní je $\frac{dc}{dt}$ v jednotkách $\left[\frac{\text{g/l}}{\text{s}}\right]$.

Aby jednotky kinetické konstanty odpovídaly programu pro výpočet transportu,

je potřeba $\frac{dc}{dt}$ převést na $\left[\frac{\text{g/l}}{\text{den}}\right]$ a vydělit stechiometrických koeficientem i .

Není přesně stanoveno, jaká je velikost agregátu vzniklého sražením částic z klastrů A a B, která odpovídá stechiometrickému koeficientu i . Zvolili jsme jakousi střední velikost stechiometr.koef. $_i$, kterou označíme agregat $_s$. Jejich velikosti jsou vypsány v tabulce 6.2.2:

Reakce	Hodnota $B_{r,l}^n$	agregat $_s$
R1	8,694588e-17	1500
R2	1,141355e-15	50 750
R3	1,000986e-17	100 750
R4	2,805347e-15	150 000
R5	1,141400e-15	500 750
R6	4,049014e-15	580 000

Tabulka 6.2.2. Stanovení koeficientů přestupu B_n a střední velikosti agregátu pro jednotlivé reakce

Výpočet kinetických konstant odvodím pro rovnici (67):

$$\text{Kinetická konstanta} = B_{r,l}^n \cdot \left(\frac{1}{\rho_p} \right) \cdot \left(\frac{v}{v_A \cdot v_B} \right) \cdot \left(\frac{\text{den}}{s} \right) \cdot \left(\frac{1}{\text{agregat}_s} \right), \quad (68)$$

kde $\left(\frac{\text{den}}{s} \right)$ značí počet sekund za 1 den.

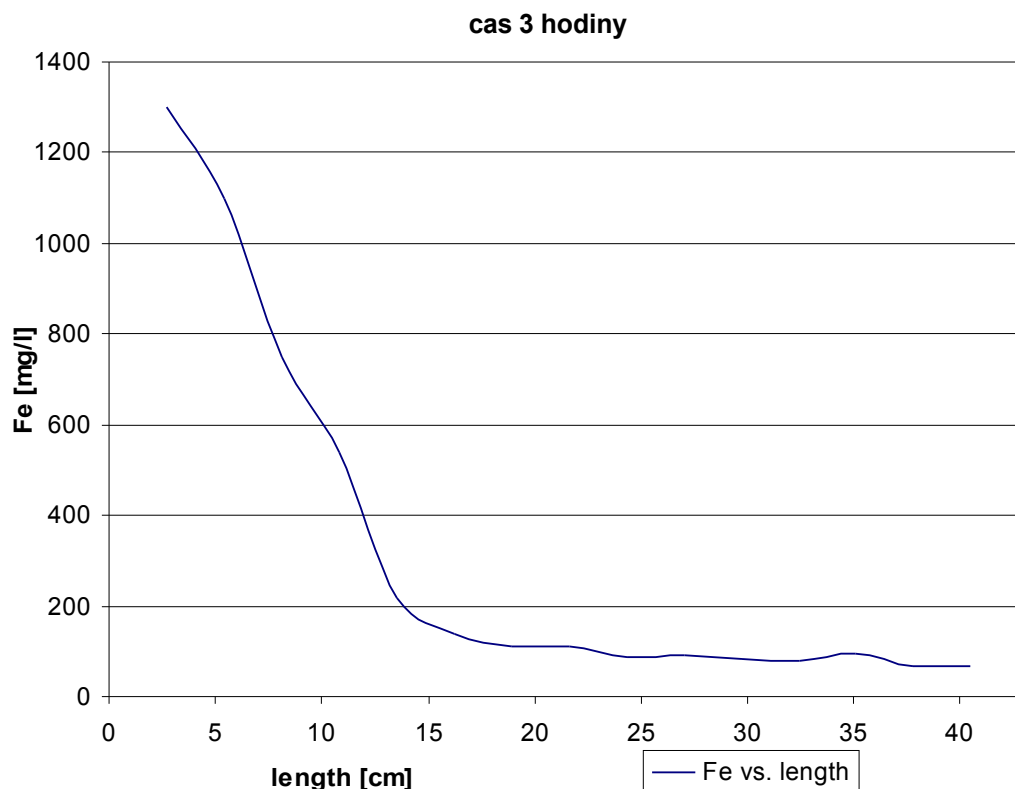
Reakce	Hodnota $B_{r,l}^n$	Kinetická konstanta
R1	8,694588e-17	22,1
R2	1,141355e-15	25,6
R3	1,000986e-17	0,056
R4	2,805347e-15	0,057
R5	1,141400e-15	2,6
R6	4,049014e-15	0,035

Tabulka 6.2.3. Stanovení hodnot kinetických konstant pro jednotlivé reakce

Hodnoty kinetických konstant, kinetických mocnin a akceleračních koeficientů můžeme zadat do vstupních souborů programu pro výpočet transportu. V následující kapitole jsou tyto koeficienty použity pro simulaci ukázkového příkladu.

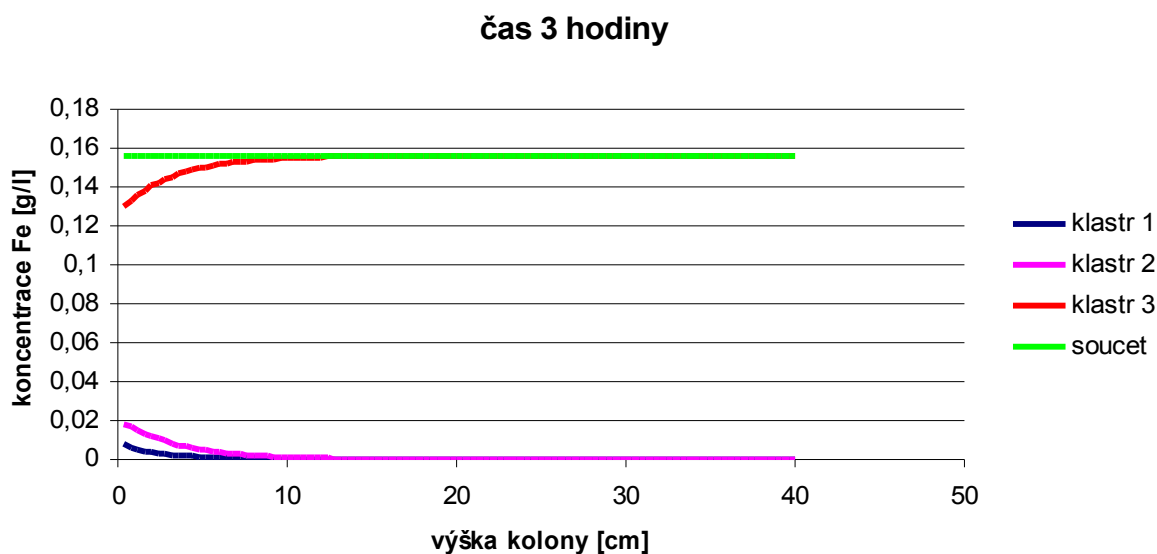
6.3. Výsledky simulace, porovnání s experimentem

Výsledky simulace budeme porovnávat s experimentem provedeným na ústavu NTI. Kolonová zkouška proběhla následujícím způsobem. Do kolony byla vtláčena voda průtokem 160ml/min s koncentrací NZVI 0,15625 g/l. Po 3 hodinách byl celý systém zastaven a ponechán v klidu. Z kolony byla vypuštěna voda, ve které byl určen obsah železa, které z kolony vyteklo. Odkapání zbytkové vody z kolony probíhalo přibližně 4 dny. Poté byla kolona rozdělena na 15 vrstev a v každé vrstvě byl stanoven obsah celkového železa. Koncentrace celkového železa v miligramech na 1 litr písku v jednotlivých vrstvách kolony je zobrazena na následujícím grafu 6.3.1.



Graf 6.3.1. Graf koncentrace celkového železa v jednotlivých vrstvách kolony stanovené z kolonových experimentů

S nastavenými vstupními soubory podle kapitol 6.1 a 6.2 jsme provedli simulaci transportu tří klastrů částic s probíhající agregací. Výsledkem je následující graf 6.3.2.



Graf 6.3.2. Graf koncentrace celkového železa v jednotlivých vrstvách kolony stanovené pomocí simulace v programu pro výpočet transportu rozpuštěných látek

V tomto případě je koncentrace Fe určena v gramech na 1 litr vody.

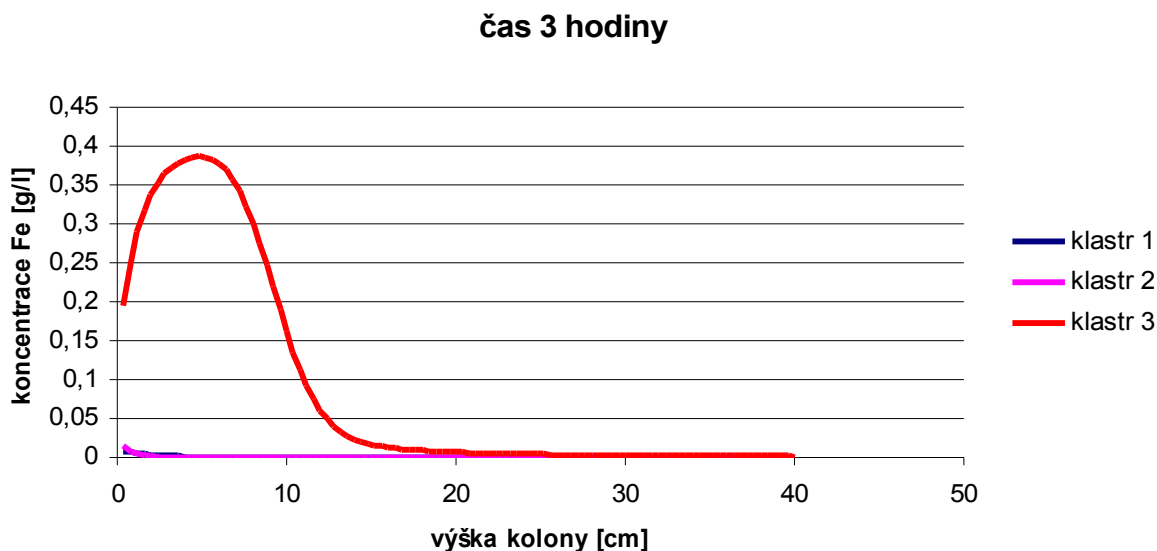
Při simulaci jsou všechny tři klastry Fe nanočástic transportovány přes celou kolonu. Při transportu dochází k agregaci, tedy mění se koncentrace částic z jednotlivých klastrů, ale součet koncentrací zůstává konstantní.

Na první pohled vidíme, že grafy 6.3.1 a 6.3.2. jsou neporovnatelné. Je to tím, že při simulaci stanovujeme obsah železa při probíhajícímu transportu kolonou. Při experimentech se tato kolona musí nejprve vysušit, aby obsah železa bylo možno stanovit. Při vypouštění vody ventilem na spodu kolony se samozřejmě určitá část NZVI z horních vrstev kolony vyplaví s vodou zpátky do dolních vrstev. Část obsahu nanoželeza vyteče s vodou z kolony úplně. Dále je problém se stanovením počáteční koncentrace jednotlivých klastrů NZVI. Je totiž velmi pravděpodobné, že nanočástice jsou při vtlačení do kolony již zagregované, a tím jejich velká část uvízne v pórech hned na začátku experimentu. Toto se pokusíme zahrnout do simulace kalibrací rychlosti větších klastrů, tedy upravením akceleračních koeficientů:

$$A_1=1,003, A_2=0,27, A_3=0,055$$

Akcelerační koeficienty pro klastry Nano_1 a Nano_2 jsou nyní menší než 1.

Na následujícím grafu 6.3.3 vidíme tu samou simulaci, ale s upravenými akceleračními koeficienty:



Graf 6.3.3. Graf koncentrace celkového železa v jednotlivých vrstvách kolony stanovené pomocí simulace v programu pro výpočet transportu rozpuštěných látek

Velká část NZVI zůstává v koloně ve spodních 10ti vrstvách jako na grafu experimentálních výsledků 6.3.1. Opět při transportu dochází ještě k agregaci částic. Součet koncentrací by již nebyl konstantní, jelikož klastr největších agregátů se transportuje menší rychlostí než ostatní klastry.

Účelem této simulace nebylo dosažení stejných výsledků jako z experimentu, ale ukázka toho, že kalibrací jednotlivých parametrů se lze přiblížit skutečným přírodním procesům.

Závěr

Tato práce se zabírala stanovením parametrů transportu železných nanočástic horninovým prostředím.

Nejprve byla stanovena rychlost částic unášených kapalinou. Bylo zjištěno, že průměrná rychlost částic bude záviset na průměrné rychlosti kapaliny a tuto závislost lze vyjádřit pomocí akceleračního koeficientu, jehož velikost se pohybuje od 1 do 1,8.

Dále bylo potřeba stanovit parametry určující model agregace železných nanočástic. Tyto parametry byly stanoveny pro procesy difúze, sedimentace a rychlostního gradientu kapaliny a následně byly rozšířeny o vliv elektrostatických sil mezi částicemi. Bylo dokázáno, že tento vliv snižuje pravděpodobnost agregace.

Kvůli simulaci agregace NZVI byly agregáty rozděleny do velikostních tříd a pro tyto třídy byly přetransformovány parametry určující pravděpodobnost agregace mezi částicemi.

V práci byly také diskutovány další procesy, které by mohly mít také vliv na transport NZVI porézním prostředím. Vliv těchto procesů by v budoucnu mohl být zahrnut do koeficientů určujících pravděpodobnost agregace NZVI.

Nakonec byly stanovené parametry použity pro praktickou ukázkou simulace transportu železných nanočástic pískovou kolonou s probíhající agregací.

Tato práce je tedy základem teoretického modelu chování Fe nanočástic při transportu porézním prostředím. Pomocí stanovených parametrů transportu a agregace je možno simulovat procesy odehrávající se v porézním prostředí při užívání NZVI pro dekontaminaci půd a podzemních vod.

V práci je také navržen způsob, jak tyto parametry dále rozšiřovat.

Literatura

- [1] Petr Tomek: *Matematické modelování migrace a interakce nanočástic*, Rešeršní práce na Fakultě mechatroniky a mezipředmětových inženýrských studií Technické univerzity v Liberci.
- [2] DiMarzio, E.A., Guttman, C.M.: *Separation by Flow*, Macromolecules 3(2), str. 131-146, 1970.
- [3] J. Buffle, H. Van Leeuwen, (EDS.): *Environmental particles*, Lewis publishers, Vol 2., str. 353-360, New York, 1993.
- [4] B. Thomas, R. Camp: *Velocity gradients and internal work in fluid motion*, Journal of the Boston society of civil engineers, Vol 30, No. 4, str. 219-237, October 1943.
- [5] Y. Xiong, S. E. Pratsinis: *Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering-Part I. a two-dimensional solution of the population balance equation*, J. Aerosol Sci, Vol 24, No. 3, str. 283-300, 1993.
- [6] Y. Xiong, S. E. Pratsinis: *Gas phase production of particles in reactive turbulent flows*, J. Aerosol Sci, Vol 22, No. 5, str. 637-655, 1991.
- [7] M. v. Smoluchowski: *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*, Zeitschrift f. physik. Chemie, XCII, str. 129-168, Krakau, Juli 1916.
- [8] D. Pelikánová: *Rešerše modelu agregace nanočástic*, Rešerše, 2007.
- [9] Kari E. J. Lehtinen: *Theoretical studies on aerosol agglomeration processes*, Technical research centre of Finland, VTT Publications 304. 45 p. +app. 89 p.
- [10] D. A. Dzombak, F. M. M. Morel: *Surface complexation modeling, Hydrous Ferric Oxide*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons.
- [11] P. Pitter: *Hydrochemie*, Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999, str. 54-63.
- [12] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. D. Tilton, G. V. Lowry: *Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions*, Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 284-290.
- [13] D. Pelikánová: *Zkoumání vlivu velikosti částic na jejich transportní vlastnosti v horninovém prostředí*, Semestrální projekt, 2006.

-
- [14] Y. Tambour, J. H. Seinfeld: *Sectional representations for simulating aerosol dynamics*, Journal of Colloid and interface science, Vol 76, No. 2, str. 541-556, August 1980.
- [15] Miroslav Černík: *Použití nanočástic elementárního železa pro redukce kontaminantů in-situ*, Habilitační práce na Fakultě mechatroniky a mezioborových inženýrských studií Technické univerzity v Liberci, 2006.
- [16] M. Hokr: *Implementace modelu transportu s vlivem dvojí porozity*, Technická univerzita v Liberci, 1.listopadu 2001.
- [17] P. R. Johnson, M. Elimelech.: *Dynamics of colloid deposition in porous media: Blocking based on random sequential adsorption*, Langmuir 1995, Vol 11., 801-812
- [18] S. C. Garrick, M. R. Zachariah, K. E. J. Lehtinen.: *Modeling and simulation of nanoparticle coagulation in high Reynolds number incompressible flows*, Proceedings of the Joint U.S Section Meeting of the Combustion Institute, Oakland, CA, 2001.
- [19] M. Hokr: *Model of flow and solute transport in dual-porosity media*, Dizertační práce, Technická univerzita v Liberci, 2003.
- [20] Radek Žák: *Srovnání vybraných softwarů pro simulaci kolonových experimentů*, Bakalářská práce, Technická univerzita v Liberci, 2008.

Příloha A

Povrchový náboj pro zadaný poměr mezi teoretickým koeficientem přestupu pro Brownův pohyb bez vlivu a s vlivem elektrostatických sil:

Poměr = 0.000001

i	j	sigma	počet kroků iterace
1	1	8,938709E-05	8
1	10	5,087517E-05	8
1	100	3,894870E-05	7
1	1000	2,476098E-05	6
1	10000	2,080010E-05	6
1	100000	1,744842E-05	6
1	1000000	2,159336E-05	6
1	10000000	5,087516E-05	8
10	10	3,038273E-05	7
10	100	1,814350E-05	6
10	1000	1,303209E-05	5
10	10000	9,883111E-06	5
10	100000	1,013029E-05	5
10	1000000	1,303209E-05	5
10	10000000	2,097104E-05	6
100	1	3,894870E-05	7
100	10	1,814350E-05	6
100	100	1,170666E-05	5
100	1000	6,858996E-06	4
100	10000	5,386883E-06	4
100	100000	6,654219E-06	4
100	1000000	8,287571E-06	5
100	10000000	1,303209E-05	5
1000	1	2,476098E-05	6
1000	10	1,303209E-05	5
1000	100	6,858996E-06	4
1000	1000	3,629912E-06	4
1000	10000	3,609998E-06	3
1000	100000	3,609997E-06	3
1000	1000000	6,073042E-06	4
1000	10000000	8,838307E-06	5
10000	1	2,080010E-05	6
10000	10	9,883111E-06	5
10000	100	5,386883E-06	4
10000	1000	3,609998E-06	3
10000	10000	3,358857E-06	3
10000	100000	3,278171E-06	3
10000	1000000	3,609997E-06	3
10000	10000000	6,651052E-06	4
100000	1	1,744842E-05	6
100000	10	1,013029E-05	5
100000	100	6,654220E-06	4
100000	1000	3,609997E-06	3
100000	10000	3,278171E-06	3
100000	100000	3,005353E-06	3
100000	1000000	3,305362E-06	3

100000	10000000	3,703673E-06	4
1000000	1	2,159336E-05	6
1000000	10	1,303209E-05	5
1000000	100	8,287571E-06	5
1000000	1000	6,073041E-06	4
1000000	10000	3,609997E-06	3
1000000	100000	3,305362E-06	3
1000000	1000000	2,970055E-06	3
1000000	10000000	3,564174E-06	3
10000000	1	2,922062E-05	7
10000000	10	2,097104E-05	6
10000000	100	1,303209E-05	5
10000000	1000	8,838307E-06	5
10000000	10000	6,651052E-06	4
10000000	100000	3,703673E-06	4
10000000	1000000	3,564174E-06	3
10000000	10000000	2,966477E-06	3

Poměr = 1.0

i	j	sigma	počet kroků iterace
1	1	1,000001E-09	3
1	10	1,379965E-08	3
1	100	3,480976E-09	4
1	1000	5,071963E-09	5
1	10000	2,829560E-09	7
1	100000	2,420778E-09	8
1	1000000	5,919210E-09	7
1	10000000	8,548238E-09	7
10	1	3,814698E-09	3
10	10	1,000001E-09	3
10	100	3,970905E-09	3
10	1000	1,185034E-09	5
10	10000	1,495500E-09	6
10	100000	1,399016E-09	7
10	1000000	1,276247E-09	9
10	10000000	5,047489E-09	8
100	1	6,486135E-09	4
100	10	4,032998E-09	3
100	100	1,000001E-09	3
100	1000	7,421976E-10	4
100	10000	1,256416E-10	6
100	100000	3,193172E-10	7
100	1000000	1,639368E-09	8
100	10000000	2,601459E-09	8
1000	1	5,306368E-09	5
1000	10	1,194200E-09	5
1000	100	7,421976E-10	4
1000	1000	1,000001E-10	4
1000	10000	5,342100E-10	4
1000	100000	1,357406E-10	6
1000	1000000	9,016897E-10	7
1000	10000000	1,430617E-09	8

10000	1	2,829560E-09	7
10000	10	1,527783E-09	6
10000	100	1,256416E-10	6
10000	1000	5,342100E-10	4
10000	10000	2,842121E-10	4
10000	100000	4,987705E-11	5
10000	1000000	1,184428E-10	6
10000	10000000	7,531167E-10	7
100000	1	4,350639E-09	8
100000	10	1,602600E-09	7
100000	100	5,583211E-10	7
100000	1000	1,175183E-10	6
100000	10000	5,063197E-11	5
100000	100000	1,000001E-10	4
100000	1000000	4,413409E-11	5
100000	10000000	3,116071E-10	6
1000000	1	4,024989E-09	7
1000000	10	1,632860E-09	9
1000000	100	2,196558E-10	8
1000000	1000	2,515532E-10	7
1000000	10000	1,114258E-10	6
1000000	100000	5,266625E-10	4
1000000	1000000	1,000001E-10	4
1000000	10000000	5,392189E-10	4
10000000	1	6,122827E-10	8
10000000	10	4,856520E-09	8
10000000	100	2,601459E-09	8
10000000	1000	1,773790E-10	8
10000000	10000	7,531625E-10	7
10000000	100000	7,396802E-10	6
10000000	1000000	5,051090E-11	5

Povrchový náboj pro zadaný poměr mezi experimentálním koeficientem přestupu pro Brownův pohyb bez vlivu a s vlivem elektrostatických sil:

Poměr = 0.000001

i	j	sigma	počet kroků iterace
1	1	7,877735E-05	19
1	10	4,591858E-05	18
1	100	2,850294E-05	17
1	1000	1,847698E-05	17
1	10000	1,227592E-05	16
10	1	4,591858E-05	18
10	10	2,490986E-05	17
10	100	1,452045E-05	16
10	1000	9,015335E-06	16
10	10000	5,842425E-06	15
100	1	2,850294E-05	17
100	10	1,452045E-05	16
100	100	7,877173E-06	15
100	1000	4,592812E-06	15

100	10000	2,850716E-06	14
1000	1	1,847697E-05	17
1000	10	9,015335E-06	16
1000	100	4,592812E-06	15
1000	1000	2,491513E-06	14
1000	10000	1,452304E-06	10
10000	1	1,227592E-05	16
10000	10	5,842425E-06	15
10000	100	2,850716E-06	14
10000	1000	1,452304E-06	10
10000	10000	7,877173E-07	16
100000	1	8,265127E-06	16
100000	10	3,881836E-06	14
100000	100	1,847270E-06	12
100000	1000	9,015336E-07	17
100000	10000	4,592812E-07	16

Poměr = 1.0

i	j	sigma	počet kroků iterace
1	1	3,643535E-08	...NEDOITEROVALO...
1	10	1,641022E-08	...NEDOITEROVALO...
1	100	2,891109E-08	...NEDOITEROVALO...
1	1000	2,695895E-08	...NEDOITEROVALO...
1	10000	1,684946E-08	...NEDOITEROVALO...
10	1	1,126411E-08	...NEDOITEROVALO...
10	10	3,990368E-08	...NEDOITEROVALO...
10	100	6,176832E-09	...NEDOITEROVALO...
10	1000	1,211438E-08	...NEDOITEROVALO...
10	10000	2,260454E-09	...NEDOITEROVALO...
100	1	4,496590E-08	...NEDOITEROVALO...
100	10	1,582353E-08	...NEDOITEROVALO...
100	100	2,837376E-09	...NEDOITEROVALO...
100	1000	2,195512E-09	...NEDOITEROVALO...
100	10000	1,364189E-09	...NEDOITEROVALO...
1000	1	3,567367E-09	...NEDOITEROVALO...
1000	10	5,991406E-09	...NEDOITEROVALO...
1000	100	4,217932E-09	...NEDOITEROVALO...
1000	1000	1,244472E-09	...NEDOITEROVALO...
1000	10000	6,523937E-10	...NEDOITEROVALO...
10000	1	6,218844E-09	...NEDOITEROVALO...
10000	10	2,655164E-09	...NEDOITEROVALO...
10000	100	2,843909E-09	...NEDOITEROVALO...
10000	1000	1,334916E-09	...NEDOITEROVALO...
10000	10000	2,581038E-10	...NEDOITEROVALO...

Příloha B

Porovnání výsledků z teoreticky a experimentálně odvozených koeficientů přestupu s uvažováním elektrostatických sil, působících mezi částicemi

Poměr = 0.000001

i	j	Sigma Ksi	Sigma Teor.	chyba (v procentech)	průměr pro jednotlivé poměry
1	1	7,877735E-05	1,282156E-04	23,88	34,301
1	10	4,591858E-05	8,577877E-05	30,27	
1	100	2,850294E-05	5,914199E-05	34,96	
1	1000	1,847698E-05	4,992948E-05	45,98	
1	10000	1,227592E-05	4,704586E-05	58,61	
10	1	4,591858E-05	8,577877E-05	30,27	34,301
10	10	2,490986E-05	4,252952E-05	26,13	
10	100	1,452045E-05	2,476098E-05	26,07	
10	1000	9,015335E-06	1,937349E-05	36,49	
10	10000	5,842425E-06	1,604770E-05	46,62	
100	1	2,850294E-05	5,914199E-05	34,96	34,301
100	10	1,452045E-05	2,476098E-05	26,07	
100	100	7,877173E-06	1,303209E-05	24,65	
100	1000	4,592812E-06	7,700633E-06	25,28	
100	10000	2,850716E-06	6,446255E-06	38,67	
1000	1	1,847697E-05	4,992947E-05	45,98	34,301
1000	10	9,015335E-06	1,937348E-05	36,49	
1000	100	4,592812E-06	7,700633E-06	25,28	
1000	1000	2,491513E-06	3,873411E-06	21,71	
1000	10000	1,452304E-06	2,491714E-06	26,35	
10000	1	1,227592E-05	4,704586E-05	58,61	34,301
10000	10	5,842425E-06	1,604770E-05	46,62	
10000	100	2,850716E-06	6,446255E-06	38,67	
10000	1000	1,452304E-06	2,491714E-06	26,35	
10000	10000	7,877173E-07	1,246624E-06	22,56	

Poměr = 0.5

i	j	Sigma Ksi	Sigma Teor,	chyba (v procentech)	průměr pro jednotlivé poměry
1	1	2,165905E-05	8,641418E-05	59,92	66,639
1	10	1,262559E-05	5,412804E-05	62,17	
1	100	7,837154E-06	4,093946E-05	67,87	
1	1000	5,079497E-06	3,524756E-05	74,81	
1	10000	3,375280E-06	3,270367E-05	81,29	
10	1	1,262559E-05	5,412804E-05	62,17	66,639
10	10	6,849192E-06	2,732656E-05	59,92	
10	100	3,992563E-06	1,711679E-05	62,17	
10	1000	2,478326E-06	1,294619E-05	67,87	
10	10000	1,606278E-06	1,114626E-05	74,81	
100	1	7,837154E-06	4,093946E-05	67,87	66,639
100	10	3,992563E-06	1,711679E-05	62,17	
100	100	2,165905E-06	8,641417E-06	59,92	

100	1000	1,262559E-06	5,412804E-06	62,17
100	10000	7,837154E-07	4,093946E-06	67,87
1000	1	5,079497E-06	3,524756E-05	74,81
1000	10	2,478326E-06	1,294620E-05	67,87
1000	100	1,262559E-06	5,412804E-06	62,17
1000	1000	6,849192E-07	2,732656E-06	59,92
1000	10000	3,992563E-07	1,711679E-06	62,17
10000	1	3,375280E-06	3,270367E-05	81,29
10000	10	1,606278E-06	1,114626E-05	74,81
10000	100	7,837154E-07	4,093946E-06	67,87
10000	1000	3,992563E-07	1,711679E-06	62,17
10000	10000	2,165905E-07	8,641417E-07	59,92

Poměr = 1.0

i	j	Sigma Ksi	Sigma Teor,	chyba (v procentech)	průměr pro jednotlivé poměry
1	1	3,643535E-08	1,157891E-08	51,77	36,342
1	10	1,641022E-08	2,526499E-08	21,25	
1	100	2,891109E-08	7,118903E-09	60,48	
1	1000	2,695895E-08	8,154196E-09	53,55	
1	10000	1,684946E-08	7,332542E-09	39,36	
10	1	1,126411E-08	1,409740E-08	11,17	36,342
10	10	3,990368E-08	6,392407E-10	96,85	
10	100	6,176832E-09	4,914090E-09	11,39	
10	1000	1,211438E-08	2,428453E-10	96,07	
10	10000	2,260454E-09	2,054074E-09	4,78	
100	1	4,496590E-08	8,857874E-09	67,09	36,342
100	10	1,582353E-08	5,999443E-09	45,02	
100	100	2,837376E-09	2,235742E-09	11,86	
100	1000	2,195512E-09	2,112346E-09	1,93	
100	10000	1,364189E-09	1,092056E-09	11,08	
1000	1	3,567367E-09	8,482867E-09	40,79	36,342
1000	10	5,991406E-09	3,393179E-10	89,28	
1000	100	4,217932E-09	1,964837E-09	36,44	
1000	1000	1,244472E-09	7,842755E-10	22,68	
1000	10000	6,523937E-10	5,724513E-10	6,53	
10000	1	6,218844E-09	7,332539E-09	8,22	36,342
10000	10	2,655164E-09	2,479568E-09	3,42	
10000	100	2,843909E-09	9,235965E-10	50,97	
10000	1000	1,334916E-09	5,244321E-10	43,59	
10000	10000	2,581038E-10	1,616379E-10	22,98	

Příloha C

Ukázka výpočtu změn v sekcích za daný časový okamžik

Počet částic, malý náboj

Suma sekcí v čase 0s: 1.339268e+14

Zadaná délka časového kroku: 1 s

Zadaný náboj: 1.000000e-11

čas. krok	suma sekcí	suma změn v sekcích
1	7.653500e+13	-5.739175e+13
2	7.189450e+13	-4.640500e+12
3	6.891030e+13	-2.984199e+12
4	6.655125e+13	-2.359047e+12
5	6.453363e+13	-2.017625e+12
6	6.274982e+13	-1.783810e+12
7	6.114606e+13	-1.603757e+12
8	5.968914e+13	-1.456921e+12
9	5.835558e+13	-1.333555e+12
10	5.712752e+13	-1.228068e+12

Počet částic, velký náboj

Suma sekcí v čase 0s: 1.339268e+14

Zadaná délka časového kroku: 1 s

Zadaný náboj: 1.000000e-06

čas. krok	suma sekcí	suma změn v sekcích
1	7.887384e+13	-5.505291e+13
2	7.824734e+13	-6.264959e+11
3	7.763189e+13	-6.154553e+11
4	7.702718e+13	-6.047058e+11
5	7.643294e+13	-5.942375e+11
6	7.584890e+13	-5.840402e+11
7	7.527480e+13	-5.741048e+11
8	7.471037e+13	-5.644224e+11
9	7.415539e+13	-5.549845e+11
10	7.360961e+13	-5.457828e+11

Objem částic, velký náboj

Suma sekcí v čase 0: 1.010520e+10

Zadaná délka časového kroku: 1 s

Zadaný náboj: 1.000000e-06

časový krok	suma sekcí	suma změn v sekcích
1	1.010520e+10	-1.190599e+01
2	1.010520e+10	-1.190599e+01
3	1.010520e+10	-1.190599e+01
4	1.010520e+10	-1.190599e+01
5	1.010520e+10	-1.190599e+01

Objem částic, malý náboj

Suma sekcí v čase 0: 1.010520e+10

Zadaná délka časového kroku: 1 s

Zadaný náboj: 1.000000e-11

časový krok	suma sekcí	suma změn v sekcích
1	1.010520e+10	-1.252216e+01
2	1.010520e+10	-1.252216e+01
3	1.010520e+10	-1.252216e+01
4	1.010520e+10	-1.252216e+01

5 1.010520e+10 -1.252216e+01

Povrch částic, velký náboj

Suma sekcí v čase 0: 7.250175e+17

Zadaná délka časového kroku: 1 s

Zadaný náboj: 1.000000e-04

časový krok	suma sekcí	suma změn v sekcích
1	7.250044e+17	-1.309611e+13
2	7.249913e+17	-1.309549e+13
3	7.249782e+17	-1.309487e+13
4	7.249651e+17	-1.309425e+13
5	7.249519e+17	-1.309362e+13

Povrch částic, malý náboj

Suma sekcí v čase 0: 7.250175e+17

Zadaná délka časového kroku: 1 s

Zadaný náboj: 1.000000e-11

časový krok	suma sekcí	suma změn v sekcích
1	2.785464e+17	-4.464711e+17
2	1.641046e+17	-1.144418e+17
3	1.264566e+17	-3.764799e+16
4	1.094715e+17	-1.698508e+16
5	9.890281e+16	-1.056874e+16