



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

DISERTAČNÍ PRÁCE

STUDIUM MIGRACE MODIFIKOVANÝCH NANOČÁSTIC
NA BÁZI ELEMENTÁRNÍHO ŽELEZA

2018

Ing. Petr Parma

školitel: Prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat mému školiteli Prof. Dr. Ing. Miroslavu Černíkovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady při zpracování této práce.

Poděkování patří také mé rodině za trpělivost a podporu, mé manželce Katce a dceři Martině za pomoc s jazykovými korekturami textu, mému synovi Honzovi za sestavení regresního programu.

V neposlední řadě mé poděkování patří také Ing. Miloši Mrazíkovi za technickou pomoc a kooperaci při konstrukci zařízení a konzultaci fyzikální problematiky.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje Zákon č. 121 /200 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřeby.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL. V tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s využitím uvedených zdrojů a na základě konzultace se školitelem a dalšími odborníky v oboru.

Abstrakt

Předkládaná práce se zabývá problematikou migrace nanočástic železa v pórovém prostředí. Práce se zaměřuje zejména na pokrok v možnostech studia migrace nanočástic železa související se sestrojením nového měřicího zařízení na bázi měření magnetické susceptibility elementárního (α) Fe. Sestrojené zařízení bylo nejprve testováno, stanoveny možné chyby měření a poté využito pro realizaci řady experimentů za účelem posouzení vlivu vybraných parametrů na transport studovaných nanočástic. Konkrétně byl proměřen vliv koncentrace suspenze, rychlosti dávkování suspenze, způsobu přípravy suspenze, typu použitého nanoželeza a přítomnosti vybraných povrchově aktivních látek na transport nanočástic. Experimenty byly provedeny v koloně naplněném křemenným pískem i v koloně naplněné zeminou z lokality.

Řada experimentů byla provedena v kooperaci s pracovištěm VEGAS, University of Stuttgart a pracovištěm Fundació CTM Centre Tecnològic de Manresa ve Španělsku.

V rámci práce byla vypracována matematická regresní metoda nahrazující dekonvoluci. Díky použití této metody ve spojení s experimentálně nalezenou kalibrační závislostí je možno efektivním a nedestruktivním způsobem zjistit koncentraci nanočástic v koloně.

Experimentálně byla ověřena i možnost nedestruktivní analýzy obsahu elementárního železa ve vzorcích jader vrtů odebraných v místě sanace. Tato analýza může vést k optimalizaci sanací s využitím nanoželeza.

.

Klíčová slova:

Nanoželezo, migrace, transport, remediace, magnetická susceptibilita, kolonové experimenty.

Abstract

The proposed work is based on iron nanoparticles migration study in porous medium. New device, based on measurement of magnetic susceptibility, was developed for studying the migration of the nanoparticles in the 1-D laboratory column. The constructed device was first tested, potential experimental errors were identified and assessed and afterwards it was used for testing the influence of selected parameters on the nanoparticles transport. The influence of loading suspension concentration, way of suspension preparation, the type of iron nanoparticles and surfactants were included among the tested parameters, which can affect the transport of nanoparticles in a medium. Experiments were performed in columns filled with silicate sand as a model medium and in columns filled with soil from tested areas.

This work was based on the cooperation with VEGAS department, University of Stuttgart and Fundació CTM Centre Tecnològic de Manresa in Spain.

During this work the mathematical regressive method, replacing the deconvolution, was developed and applied. Via this method the effective and indestructible way of nanoparticles determination in column was allowed.

The possibility of method application on the real samples has been experimentally verified. This analysis can lead to optimization of environmental remediation with help of iron nanoparticles.

Keywords

Nanoiron, migration, transport, remediation, magnetic susceptibility, column experiments.

OBSAH

ÚVOD	3
1 TEORETICKÁ ČÁST	4
1.1 NANOČÁSTICE NULMOCNÉHO ŽELEZA	4
1.2 CHEMICKÉ SANACE	5
1.3 METODY PŘÍPRAVY A VÝROBY NANOŽELEZA	6
1.4 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI NZVI	8
1.5 REAKCE NZVI S VODOU A KONTAMINANTY	10
1.6 POUŽITÍ NANOŽELEZA PŘI SANACÍCH.....	14
1.7 MIGRACE NANOČÁSTIC ŽELEZA.....	16
1.8 METODY LABORATORNÍHO STUDIA MIGRACE NANOČÁSTIC.....	18
1.9 MOŽNOSTI DETEKCE PŘÍTOMNOSTI MIKRO A NANO ŽELEZA.	19
1.10 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ MIGRACI A JEJICH POPIS	23
1.10.1 Velikost částic	29
1.10.2 Povrchový náboj.....	30
1.10.3 Porozita a tvar pórů	32
1.10.4 Rychlost toku suspenze a pórová rychlost.....	32
2 PRINCIP A KONSTRUKCE ZAŘÍZENÍ	33
2.1 KONSTRUKCE NOVÉHO ZAŘÍZENÍ NA TUL.....	33
2.2 TEORETICKÉ POROVNÁNÍ ZAŘÍZENÍ S EXISTUJÍCÍM.	39
2.2.1 Sjednocení podmínek experimentu	47
2.2.2 Chyby měření.....	47
2.2.3 Metoda měření použitá na TUL	48
2.2.4 Vliv přírodních kabelů.....	51
2.2.5 Srovnání obou metod měření	53
2.3 DEKONVOLUCE NAMĚŘENÝCH DAT	54
2.4 MĚŘENÍ VZORKŮ VRTNÝCH JADER	56
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	57
3.1 MĚŘICÍ ZAŘÍZENÍ - KONSTRUKCE.....	57
3.2 PLNĚNÍ KOLON	61
3.3 CITLIVOST A STABILITA DETEKTORU	63
3.4 KALIBRACE DETEKTORU.....	65
3.5 EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA.....	71
3.6 PŘÍPRAVA SUSPENZE PŘED EXPERIMENTY	74
3.7 HLAVNÍ PARAMETRY EXPERIMENTŮ.....	76
3.7.1 Náplň kolony.....	76
3.7.2 Použitá pomocná zařízení	77
3.7.3 Testované typy nZVI	77

3.7.4	Koncentrace Fe v suspenzi.....	78
3.7.5	Rychlost dávkování suspenze.	78
3.7.6	Povrchová modifikace.....	79
3.7.7	Základní zpracování naměřených dat.....	79
3.8	KASKÁDOVÁ KOLONA	82
3.9	MĚŘENÍ VZORKŮ VRTNÝCH JADER	86
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	87
4.1	OPAKOVATELNOST EXPERIMENTŮ.....	87
4.2	VLIV TEPLoty	88
4.3	VLIV KONCENTRACE SUSPENZE	89
4.4	VLIV RYCHLOSTI DÁVKOVÁNÍ	90
4.5	VLIV MATERIÁLU LOŽE.....	91
4.6	VLIV VLASTNOSTÍ NANOČÁSTIC	94
4.7	VLIV PŘÍDAVKU POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK.....	97
4.8	MĚŘENÍ PRŮBĚHU MIGRACE	99
4.9	MĚŘENÍ TLAKU.....	100
4.10	PŘECHOD OD SIGNÁLU KE KONCENTRACI	101
4.11	KASKÁDOVÁ KOLONA	106
4.12	MĚŘENÍ VZORKŮ VRTNÝCH JADER	110
	ZÁVĚR	113
	LITERATURA.....	115
	PŘÍLOHY.....	122

Úvod

Následkem nejružnější lidské činnosti dochází ke znečištění životního prostředí. I přesto že zamezení dalšího znečištění životního prostředí je věnována v naší společnosti stále větší pozornost, i nadále k němu dochází, například následkem nejružnějších havárií. Mnohem větší je však rozsah znečištění přetrvávající z minulosti. Na jeho odstranění jsou stále vynakládány nemalé finanční částky, díky nimž mohou probíhat postupné sanační práce.

Techniky sanací se vyvíjejí po dlouhou dobu a jsou závislé na koncentraci a typu kontaminantu, dostupných finančních prostředcích a také na dostupných technologických možnostech.

S rozvojem vývoje, výzkumu a výroby nanomateriálů se v oblasti sanací objevilo nové redukční činidlo - nanoželezo. Používá se zejména při sanačních technikách *in situ*.

Přestože je již nyní cenově dostupné, jeho cena stále představuje významnou položku v celkových nákladech na sanační práce. Je tedy vhodné optimalizovat jeho dávkování tak, aby ošetření lokality bylo účinné a efektivní. Za tímto účelem je nutné určení vzdálenosti do které jsou nanočástice při aplikaci transportovány a také je třeba určit jejich koncentrační profil v ošetřené oblasti.

Problematikou transportu nanočástic se zabývá celá řada odborných prací jak teoretické, tak i praktické povahy. Předkládaná práce se zaměřuje na problematiku studia migrace zejména z pohledu experimentálního, nikoli z teoretického matematicko-fyzikálního pohledu. Zabývá se vývojem a testováním nového měřicího zařízení pro laboratorní studium migrace feromagnetických částic, mezi něž nanočástice elementárního železa patří. S využitím tohoto zařízení byla následně realizována řada experimentů, vedoucích k praktickému ověření vlivu vybraných parametrů na migrační schopnosti nanočástic a ve svém důsledku k optimalizaci podmínek jejich použití.

1 Teoretická část

1.1 Nanočástice nulmocného železa

Železo patří mezi nejvíce rozšířené prvky na zemi. Zemská kůra obsahuje cca 4,56 %hm. železa [1], což z něho činí čtvrtý nejrozšířenější prvek po kyslíku, křemíku a hliníku. Nejvyšší zastoupení železa lze sledovat v ultrabazických a bazických vulkanických horninách [2]. Jedná se o prvek s nejvyšší vazebnou energií jádra, a je tedy cílovým prvkem jak při jaderném štěpení, tak i při jaderné fúzi.

Jeho využití v technice je zcela zásadní a sahá hluboko do lidské historie. Na druhou stranu využití částic železa v nanorozměrech, tedy částic, jejichž alespoň jeden rozměr leží v intervalu cca 1nm - 100 nm, je předmětem výzkumu poslední doby. Termín nanočástice je poměrně nový a počátky jeho používání sahají do sedmdesátých let minulého století. Vývoj nanočástic železa byl z počátku motivován vývojem magnetických nosičů dat, jako páskové a diskové jednotky [3]. Z tohoto důvodu také výzkum nanočástic nejprve zaměřil na studium těchto částic z hlediska jejich magnetických vlastností, jako je koercivita, oblast superparamagnetického a feromagnetického chování apod.

Počátky využití železa (ve formě zrn či špon) v oblasti remediací životního prostředí sahají do devadesátých let dvacátého století. První aplikace byly prováděny formou konstrukce propustné reaktivní bariéry [4]. Nevýhodou těchto bariér byly nákladné zemní práce a také velké množství použitého železa. Díky rozvoji technologie výroby nanočástic železa došlo k poklesu jejich ceny a zvýšení dostupnosti nanočástic. Tento pokles ceny vedl k uskutečnění prvních pokusů aplikace nanočástic nulmocného železa (dále jen nZVI) v oblasti remediací životního prostředí [5] [6]. V současnosti je nanoželezo moderní a často používaný materiál schopný redukovat nejen anorganické kontaminanty jako Cr^{VI} ,

ale i organické látky typu halogenovaných uhlovodíků. Tento materiál je v současnosti dále vyvíjen a modifikován tak, aby se zlepšily jeho užité vlastnosti. Hlavní aplikační oblastí nZVI se jeví *in situ* chemické sanace.

1.2 Chemické sanace

Odstranění kontaminantů z životního prostředí, lze provádět řadou postupů závislých na množství, koncentraci, chemické a fyzikální povaze kontaminantu, hloubce kontaminace a velikosti kontaminované oblasti.

V případě malých kontaminovaných objemů lze zasaženou zeminu odtěžit a dekontaminaci řešit ve specializovaném zařízení, případně skládkováním za vhodných podmínek. V případě větších objemů je však tato možnost neekonomická, až nerealizovatelná. Zejména u starých ekologických zátěží postupem doby dochází vlivem probíhajících transportních procesů k rozmývání kontaminačního mraku a jeho postupné migraci, zpravidla ve směru proudění podzemních vod. Je-li koncentrace kontaminantů, zejména v centru zasažené oblasti, vysoká, je vhodné zahájit sanační práce pomocí fyzikálních metod. Mezi ně patří zejména čerpání znečištěné vody, příp. čerpání volné fáze organických látek nemísitelných nebo jen omezeně mísitelných s vodou (ropné uhlovodíky, chlorované uhlovodíky...). V případě těkavých látek pak také venting apod.

Pomocí fyzikálních metod lze efektivně odstranit velkou část kontaminantů, ale při poklesu jejich koncentrace pod určitou mez již se fyzikální metody stávají neefektivními. Současně velmi účinné a levné biologické metody ještě zpravidla nelze aplikovat, neboť koncentrace škodlivin je ještě příliš vysoká a toxická pro mikroorganismy používané při biologických metodách. Je tedy nutno volit další postupy, mezi které patří chemické metody.

Chemické metody sanace kontaminovaných lokalit v provedení *in situ* lze rozdělit dle mechanismu působení na kontaminanty na oxidační, redukční, srážecí, sorpční, případně další [7].

Oxidační metody jsou aplikovány zejména pro odstranění kontaminantů typu uhlovodíků, jako jsou, ropné, aromatické, polycyklické aromatické a také pesticidy. [8] [9] Oxidační prostředí v kontaminované zvodni lze realizovat pomocí vhodných činidel, jako jsou peroxodisíran, peroxid vodíku, manganistan či Fentonovo činidlo (směs peroxidu vodíku

a železnatých iontů doplněná o pomocné látky jako je např. kyselina citrónová přidávaná jednak za účelem optimalizace pH prostředí a jednak jako jednoduché chelatační činidlo). [7] [10].

Jako redukční činidlo v případě chemické redukce je stále více využívána suspenze nZVI ve vodě. Důvodem je jeho cenová dostupnost, účinnost a hlavně skutečnost, že finálním produktem jeho oxidace je směs oxidů a hydroxidů železa. Tyto produkty se běžně vyskytují v přírodě a tedy to jsou ekologicky šetrné látky. Redukční metody mohou být aplikovány zejména na odstranění organických kontaminantů, například chlorovaných ethenů, které jsou v redukčním prostředí postupně dehalogenovány až na ethen. Nebo anorganických kontaminantů představovaných zejména těžkými kovy, které těmito metodami nejsou odstraňovány, ale uplatňuje se tu několik mechanismů. Díky redukci dochází například ke snížení toxicity (Cr^{III} vs. Cr^{VI}) a ke snížení jejich rozpustnosti v prostředí, tedy mobility. Současně dochází k sorpci na produkty koroze železa. Těmito mechanismy je zamezeno následnému šíření kontaminantů do okolního kolektoru.

Chemické redukční (i oxidační) metody umožňují efektivně snížit koncentraci kontaminantů jen na určitou hranici. Další přídavky chemických činidel již vykazují jen malou účinnost. Další redukci cílových kontaminantů lze realizovat například s využitím vhodných mikroorganismů. K podpoře růstu vhodných mikroorganismů je používána injektáž roztoku živin (substrátu). Vzhledem k faktu, že vysoké koncentrace kontaminantů jsou často příliš toxické pro používané redukující mikroorganismy, je výhodné chemickou a biologickou metodu kombinovat. Částečná redukce s využitím nanoželeza v tom případě předchází následné finální biologické redukci. Touto kombinací lze dosáhnout vysoké efektivity a snížení nákladů na úplné odstranění kontaminace na lokalitě. [7], [11].

1.3 Metody přípravy a výroby nanoželeza

Pro přípravu nanočástic železa je v literatuře [12] popsána řada metod. Může se jednat o čistě fyzikální metody, jako je například technika kondenzace v inertním plynu, pomocí které byly vyrobeny oxidické nanočástice s průměrnou velikostí 33 nm [13]. Dále jsou to metody plastické deformace za nízkých teplot, vysokoenergetickým mletím byly připraveny nanočástice železa o velikosti 10 nm [14]. Pomocí ultrazvukové techniky byly vyrobeny částice Fe o průměrné velikosti 10 nm [15].

V rámci provedených experimentů byly testovány migrační schopnosti i produktů vyrobených mletím v kooperaci s pracovištěm Fundació CTM Centre Tecnològic de Manresa ve Španělsku, více v kapitole 3.7.3 této práce.

Mnohem rozšířenější jsou však chemické metody. V laboratorních podmínkách je nejpoužívanější chemická redukce roztoku vhodné železitě soli, např. chloridu železitého roztokem silného redukčního činidla, např. tetrahydroboritanu. Reakce probíhá podle rovnice:



Touto metodou lze připravit velmi malé nanočástice s malou rozměrovou disperzí. [16]. Zásadní výhodou této metody jsou minimální požadavky na experimentální vybavení. Reakce probíhá v roztoku a je nutné (zejména při přípravě větších množství nZVI) zajistit kvalitní odtah a nevýbušné prostředí s ohledem na vznikající plyný vodík.

Další velmi zajímavou technikou je technika reverzních micel či mikroemulze. Touto technikou byly například připraveny kompozitní polymetalické nanočástice sestávající ze zlatého jádra o průměru 3 nm, slupce železa o tloušťce 1 nm s finálním pokrytím zlatem o tloušťce 2 nm [17]. Metoda pulzní elektrodpozice [18] poskytuje sférické nanočástice s velmi dobrou možností řízení jejich velikosti.

Nanočástice různých prvků lze také vyrobit metodou rozprášené kapaliny v plameni. Touto metodou byly vyrobeny částice Ag, Pd a Fe [19]. V případě železa však metoda poskytuje směs Fe a jeho oxidů. Výhodou metody je nenáročnost na zdrojové chemikálie, k výrobě jsou potřeba pouze soli příslušných prvků rozpustné ve vodě.

Při průmyslové výrobě je upřednostňována vysokoteplotní redukce oxidických prekurzorů ve vodíkové atmosféře. Tato metoda je velmi vhodná i pro následnou modifikaci produktu, jako je řízená povrchová oxidace vedoucí k potlačení pyroforických vlastností a ke stabilitě výsledného produktu na vzduchu.

Nanoželezo lze v průmyslovém měřítku vyrábět např. odpařením svazkem elektronů s následnou kondenzací [20], rozkladem pentakarbonylu, dále i ultrazvukovým rozrušováním primárního materiálu apod. Nově se také rozvíjí výroba pomocí přímého vysokorychlostního mletí [21] ve vhodném médiu. Touto metodou jsou získávány částice

ve formě šupinek (nikoli sférické) Výsledný tvar nanočástic má vliv na některé jejich vlastnosti, např. migrační schopnost.

V souvislosti s výzkumem možností využití nanoželeza byly vyvinuty i produkty s neželezným nosiče, například uhlíkovým. U těchto typů je podstatně omezena sedimentace ve vodním sloupci. Uhlíkový nosič je dále využíván jako pomocné sorpční médium pro kontaminanty a případně mezi/produkty jejich redukce [22] [23].

Pro ovlivnění reaktivity či mobility bývají někdy vyráběny polymetalické nanočástice, kdy základem je železo, modifikujícím prvkem může být například paladium, nikl a další. Tyto částice jsou zpravidla připravovány pouze pro laboratorní využití na mokré cestě přímou redukcí se silným redukčním činidlem jako je tetrahydroboritan. Dále mohou být připravovány např. postupem s využitím prekurzorů kovů přechodných prvků v prostředí roztoku vhodných povrchově aktivních látek [24].

Další možností modifikace produktu je spojení mikro a nano částic v jednom produktu. Toto řešení využívá nízké ceny mikroželeza a vysoké reaktivity nanoželeza. výsledný produkt tedy na počátku rychle reaguje. Potřebné hodnoty fyzikálně chemických parametrů jako oxidačně redukční potenciál a pH v systému jsou dosaženy v krátkém čase po aplikaci. Pro udržení dosažených hodnot již postačuje méně reaktivní mikroželezo. díky tomu je pak prodloužena doba účinnosti aplikace produktu.

1.4 Základní vlastnosti nZVI

Zásadní výhodou nanočástic železa oproti mikro a makro částicím je právě jejich rozměr. S malým rozměrem částic souvisí jednak schopnost jejich transportu v proudu nosného média horninovým (pórovým či puklinovým) prostředím. S klesající velikostí částic stoupá měrný povrch. Jeden gram produktu obsahujícího hladké sférické částice stejné velikosti (1 μm) má teoretický povrch přibližně 0,51 m^2 . Při velikosti částic 10 nm má gram produktu výsledný teoretický povrch asi 51 m^2 .

Díky velmi malému rozměru mají tedy nanočástice velký povrch (řádově jednotky až desítky metrů čtverečních na jeden gram produktu), který mimo jiné umožňuje rychlejší průběh reakce. Tento fakt vyplývá z teorie reakční kinetiky díky existenci přímé úměry

mezi rychlostí heterogenní reakce a velikostí reakčního povrchu. S velkým povrchem částic souvisí i pyroforické vlastnosti nanoželeza.

Mezi základní charakteristiky nZVI s ohledem na jejich využití při chemických sanacích patří chemické složení, velikost částic, měrný povrch a existence ochranné slupky nanočástic, její složení a tloušťka.

V tabulce č. 1 jsou pro ilustraci uvedeny tyto parametry vybraných produktů nZVI a srovnání s některými mikročásticemi železa.

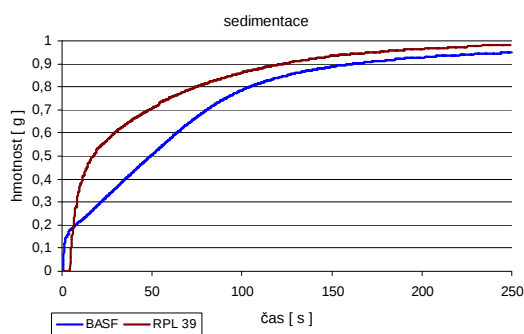
název	popis	složení	měrný povrch [m ² /g]
NANOFER 25	komerční produkt dodávaný ve formě prášku v ochranné atmosféře nebo ve formě vodné suspenze	70-90 % Fe ⁰ , 10-30 % magnetit	20 - 25
NANOFER 25 S	komerční produkt, dodávaný ve formě suspenze o koncentraci 20 %hm. Povrchová modifikace použitím 3% surfaktantu pro zamezení agregace částic.	70-90 % Fe ⁰ , 10-30 % magnetit	20 - 25
RPL 41	sintrované nanočástice, aglomeráty ~ 10 μm	89 % Fe ⁰ , 11 % magnetit	22
OPL 32	nanoželezo, řízená oxidace, síla oxidické slupky cca 5 nm	84 % Fe ⁰ , 16 % magnetit	17
OPL 44	nanoželezo, řízená oxidace, síla oxidické slupky cca 20 nm	68 % Fe ⁰ , 24 % magnetit, 6 % hematit	15
OPL23	kompozitní materiál nanoželezo - uhlík, průměr jádra 66 nm	39 % Fe ⁰ , 43 % Fe ₃ C, 18 % C	17
OPL 24	kompozitní materiál nanoželezo - uhlík, průměr jádra 65 nm	6 % Fe ⁰ , 46 % Fe ₃ C, 48 % C	4
OPL25	kompozitní materiál nanoželezo - uhlík, průměr jádra 61 nm	24 % Fe ⁰ , 14 % Fe ₃ C, 47 % C, 15% FeO	42
RLP39	mikročástice a nanočástice železa, průměr jádra cca 170 nm, síla slupky 46 nm	90 % Fe ⁰ 10 % Fe ₃ O ₄	2,07
RPL42	mikročástice a nanočástice železa, průměr 165 nm,	100 % Fe ⁰	2,2

Tabulka 1 - vybrané fyzikální a chemické parametry některých typů nZVI a mikroželez

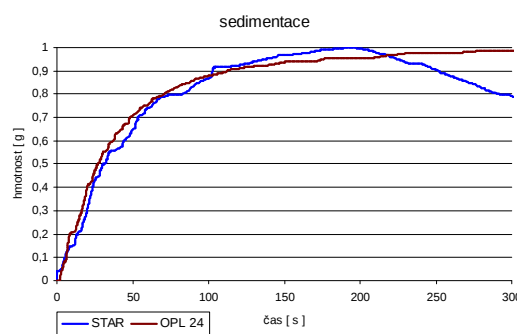
Protože železo má relativně velkou hustotu, v roztoku snadno sedimentuje. Rychlost sedimentace závisí mimo jiné na velikosti částic. Měření rychlosti sedimentace je další

základní metodou charakterizace nZVI. Sedimentaci je možné sledovat vizuálně. V laboratoři Technické univerzity v Liberci (dále jen TUL) je pro tento parametr používána sedimentační aparatura využívající gravimetrické měření. Typické záznamy z měření sedimentace jsou uvedeny na obrázku 1 a 2.

Na obrázku č. 2 se v sedimentační křivce vysoká reaktivita železa Nanofer STAR projevuje poklesem hmotnosti po dosažení maxima. Tento pokles je způsoben bublinkami plynného vodíku vznikajícího reakcí s vodou. Částice železa jsou plynným vodíkem postupně nadnášeny.



Obrázek 1 - porovnání sedimentace mikroželeza BASF a produktu kombinující mikro a nano železo



Obrázek 2 - porovnání sedimentace nanoželeza STAR a kompozitního železa s uhlíkem

1.5 Reakce nZVI s vodou a kontaminanty

Základem oxidačně redukčních reakcí železa je redoxní pár, tvořený elementárním železem a rozpuštěnými železnatými ionty.



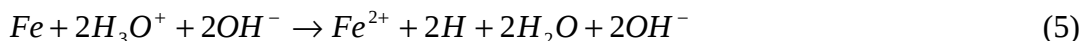
Standardní elektrodový potenciál dvojice Fe^{2+}/Fe^0 má hodnotu přibližně -440mV. Železo (jakožto prvek umístěný v Beketovově řadě vlevo od vodíku) může redukovat celou řadu látek. Mimo jiné reaguje, s vodou za jejího rozkladu. Mechanismus této reakce je v literatuře [16][25] popisován jako heterogenní reakce probíhající na fázovém rozhraní podle rovnice:



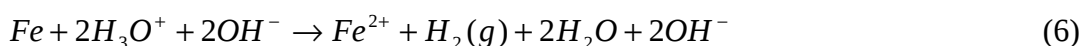
Reakce však také může probíhat mechanismem několika následných reakcí. První je autoprotolytická reakce vody:



železo následně reaguje s hydroxoniovými ionty:



Při této heterogenní reakci tedy dochází k uvolnění železnatých iontů do roztoku a vzniku atomárního vodíku. Tento atomární vodík, jakožto silné redukční činidlo může částečně dále reagovat s přítomnými redukovatelnými látkami, z velké části však systém opouští ve formě plynného H_2 a reakci lze tedy sumárně zapsat:



Vlivem výše uvedených reakcí, dochází k nárůstu hodnoty pH a poklesu hodnoty oxidačně redukčního potenciálu (ORP) v důsledku probíhajících oxidačně redukčních dějů až do dosažení rovnováhy. Železnaté ionty, uvolněné reakcí do roztoku jsou dále oxidovány na ionty železité za uvolnění elektron a jsou tedy dalším silným redukčním činidlem.

Je tedy patrné, že i jednoduchá reakce probíhající při redukci chromanových (dichromanových) iontů na ionty chromité může běžet podle několika mechanismů. Jednak jako kontaktní reakce na fázovém rozhraní, reakcí s železnatými ionty a reakcí s vodíkem ve stavu zrodu. Analogicky s mechanismy reduktivní dehalogenace halogenovaných uhlovodíků, popsány dále v této kapitole a ilustrovanými na obrázku 3.

Z kinetických experimentálních dat, získaných v průběhu studia redukce chromanových iontů v míchaných reaktorech lze usuzovat, že přímá, kontaktní redukce na povrchu částic, není dominantní. Tato reakce je sumárně popsána rovnicí (9) dále v této kapitole.

Je-li ve vodě přítomen rozpuštěný kyslík, stává se dominantním oxidačním činidlem. Jeho redukce probíhá podle rovnice (7). V tom případě pak dochází k rychlé korozi přítomného železa, probíhající podle rovnice (8) [25]. Přítomnost kyslíku, jako oxidačního činidla, vede k nárůstu hodnoty oxidačně redukčního potenciálu a snížení redukční kapacity železa. Podobně jako kyslík, celkovou bilanci ovlivňuje i přítomnost redukovatelných iontů jako

sírany, dusičnany. Vliv přítomnosti chloridů, síranů dusičnanů a fosforečnanů na redukci studoval Liu a kol. [26]



Často je tato reakce sumárně zapisována [27] pomocí rovnice :

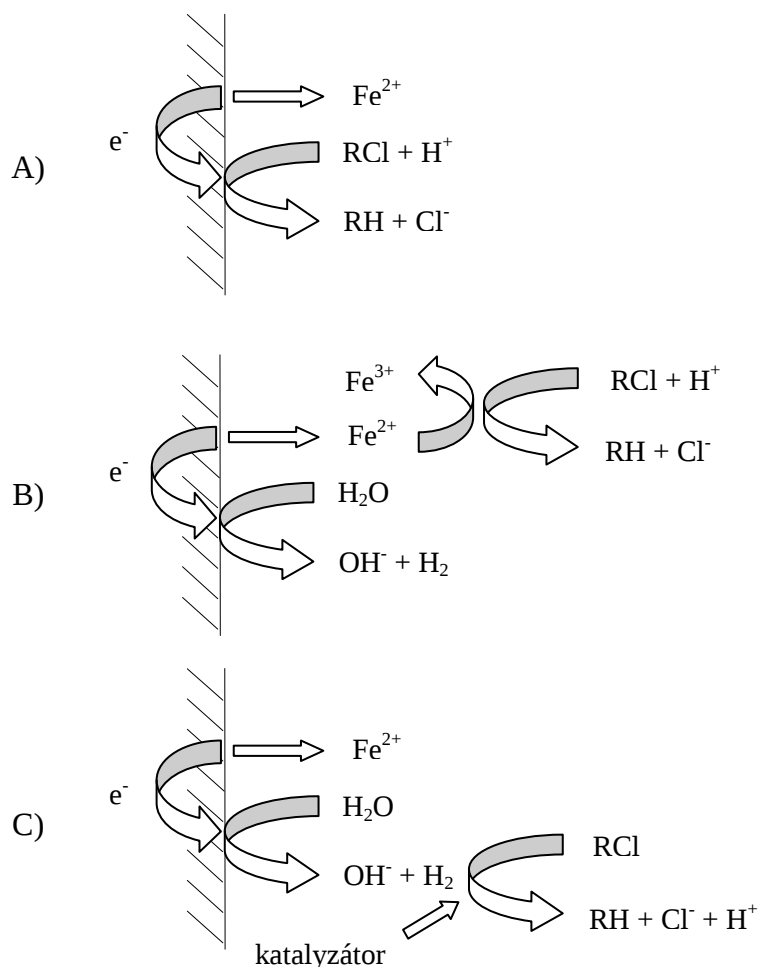


Těžiště aplikací nanoželeza při sanacích spočívá v redukci halogenovaných uhlovodíků. V případě reduktivní dehalogenace chlorovaných uhlovodíků, lze reakci sumárně zapsat rovnicí:



I tato reakce však může běžet různými mechanismy [25]. Uplatňuje se zde kontaktní heterogenní reakce ve formě přímého přenosu elektronu do molekuly uhlovodíku na kovovém povrchu za současného uvolnění železnatých iontů do roztoku. Dalším mechanismem je předání elektronu mezi železnatým iontem a molekulou uhlovodíku. Jako kontaktní heterogenní reakce pak probíhá přenos elektronu na kovovém povrchu do molekuly vody za vzniku hydroxylových iontů a atomárního vodíku. Atomární vodík představuje další, velmi silné redukční činidlo i když jeho životnost v systému je pouze krátkodobá. Další mechanismus představuje katalyzovaná hydrogenolýza halogenovaného uhlovodíku vodíkem vznikajícím při redukci vody. I s ohledem na koncentraci halogenovaných uhlovodíků ve vodě lze usoudit, že jejich redukce probíhající mechanismem přímé kontaktní reakce na povrchu nanočástic železa nebude v tomto systému převládající.

Obecně lze výše popsané mechanismy znázornit schémata uvedenými na obrázku 3.



Obrázek 3 - Schémata zobrazující mechanismy reduktivní dehalogenace v anoxickém systému $Fe^0 - H_2O$. (A) - přímý přenos elektronu na kovovém povrchu, (B) - redukce železnatými ionty produkovanými korozí železa, (C) - katalyzovaná hydrogenolýza vodíkem vznikajícím při redukci vody v průběhu anaerobní koroze železa. Převzato z [25]

Redukce vícenásobně chlorovaných uhlovodíků probíhá v jednotlivých krocích. Např. při reduktivní dehalogenaci trichlorethenu nejprve vznikají všechny tři izomery dichlorethenu a teprve potom monochlorethen (vinylchlorid) a nakonec ethen. Chlor z každého z těchto kroků vystupuje ve formě chlorovodíku. Kromě výše uvedených meziproduktů, vznikají také další látky, jako ethan, ethin (acetylen), butan, směs butenů a hexan [28].

Na rozdíl od redukce anorganických iontů jako je chroman se redukce halogenderivátů organických látek vyznačuje výrazně nižší reakční rychlostí. Lze tedy usuzovat, že přímá redukce na povrchu železa nebude dominantní. K přímému přenosu elektronu na povrchu

pravděpodobně dojde pouze u látek na tomto povrchu zachycených sorpcí. Mnohem pravděpodobnější je redukce produkty rozpuštění železa, tedy dvojmocnými ionty železa a nascentním vodíkem. Jako katalyzátor se mohou uplatňovat ionty dalších kovů, zejména v případě použití polymetalických nanočástic.

Při dlouhodobém kontaktu železa s podzemní anoxickou vodou (a případně za přítomnosti vhodných mikroorganismů) dochází k redukci síranů až na sulfidy. Takto vytvořené sulfidy se mohou dehalogenace zúčastnit jako další katalyzátory. Problematika sulfidických katalyzátorů byla studována např. v práci Frimmela [29] (i když zde se jednalo o reakce za vysokých teplot).

1.6 Použití nanoželeza při sanacích

Jak již bylo řečeno, původní využití železa jako redukčního agens při chemických sanacích bylo realizováno formou průtočných bariér, které byly realizovány formou výkopů provedených zpravidla napříč směru toku podzemních vod z kontaminovaných oblastí. Výkop je následně vyplněn vhodným materiálem, nejčastěji odmaštěnými železnými šponami, zakryt geotextilií a zahrnut. Objem výkopových prací, respektive objem konstruované stěny musí odpovídat minimální potřebné době zdržení kontaminované vody pro snížení hodnoty ORP a následnou redukci kontaminantu. Ustavení rovnováhy mezi nanočásticemi železa a podzemní vodou nebo alespoň dosažení dostatečně silného redukčního prostředí, zejména v anoxických podmínkách, probíhá poměrně rychle. Avšak v případě použití makroskopického železa, kdy je povrch o několik řádů menší se tato doba úměrně prodlužuje.

Je třeba také vzít v úvahu, že doba potřebná k redukci některých kontaminantů, jako jsou halogenderiváty organických látek, může dosahovat i několika týdnů [31] [57]. Pro konstrukci bariéry je nutno vzít v potaz také rychlost proudění podzemní vody [4] [30]. Proto je nutno konstruovat úměrně široké bariéry. Současně spotřeba železa pro tento účel dosahuje řádu tun.

Při využití nanočástic železa lze tyto náročné práce nahradit sadou aplikačních vrtů. Vzájemná vzdálenost vrtů je pak volena tak, aby prostory ošetřené nanoželezem kolem jednotlivých vrtů splynuly v jeden kompaktní celek nahrazující svou funkcí standardní reaktivní bariéru. Tato technika byla například v ČR úspěšně vyzkoušena na lokalitě ve

Svratce v rámci řešení projektu „Vývoj a použití difúzních reaktivních bariér na bázi mikroFe a nanoFe pro sanace“ [31]. Předmětem sanačních prací byla kontaminace chlorovanými ethyleny. Reaktivní difúzní bariéra byla konstruována pro ochranu okolních podzemních vod před šířením kontaminačního mraku situovaného pod výrobní halou.

Rozšířenější (a starší) způsob použití nanoželeza při *in situ* podzemních sanacích je aplikace železa přímo do kontaminačního mraku.

Jak plyne z výše uvedeného, pro efektivní aplikaci nanočástic nulmocného železa v oblasti in-situ sanačních metod je nutno znát migrační schopnosti těchto nanočástic za daných podmínek.

Vodná suspenze nanoželeza je zasáknuta do vrtů v ohnisku kontaminace. Vlastní zásak může být buď gravitační nebo tlakový. Obě varianty mají své výhody a nevýhody.

Gravitační zásak bývá někdy kombinován s čerpáním podzemní vody v okolí aplikačních vrtů, za účelem snížení hladiny podzemní vody v okolí, zvýšení gravitačního spádu. Vhodnou volbou čerpání v okolí lze ovlivnit i směr proudění suspenze v kolektoru. Gravitační zásak ošetří v podstatě pouze saturovanou oblast, tedy nedochází k aplikaci nanoželeza nad hladinu podzemní vody a tím ke ztrátám činidla jeho migrací mimo ošetřovanou oblast [7].

Tlakový zásak umožňuje dosažení vyššího tlaku a tím vyšší rychlosti aplikace. Důsledkem jsou vyšší hodnoty Darcyho rychlosti a ovlivnění velikosti ošetřené oblasti. Při tlakovém zásaku však může dojít ke zvýšení hladiny podzemní vody a aplikaci nanoželeza i nad saturovanou zónu kolektoru. Tím může dojít ke ztrátám činidla (suspenze nanoželeza) a také ke vzniku preferenčních cest.

V podzemí dochází k migraci nanočástic železa do okolí vrtu a následným reakcím s podzemní vodou a kontaminanty. Velikost oblasti takto „preparované“ nanoželezem v okolí jednoho vrtu je závislá na vlastnostech podloží (propustnost, hydraulická vodivost, hydraulický spád, apod.), množství vtlačeného železa a v neposlední řadě také na jeho vlastnostech, zejména na velikosti částic, případně jejich povrchové modifikaci (povrchovém náboji).

Pro úspěšnou aplikaci železa, je nutné na sanované lokalitě připravit potřebnou suspenzi nZVI ve vodě. Základním a nejstarším komerčně dostupným typem nanoželeza, jsou

nanočástice ve formě suchého prášku skladované a přepravované v inertní atmosféře (např. NANOFER 25P firmy Nanoiron). Před jejich použitím je nutno tyto částice dispergovat ve speciálním zařízení (dispergátoru) v odkysličené vodě. Nevýhodou tohoto řešení je nutnost dopravy a použití dispergátoru. Proto je suspenze dodávána také již v koncentrované podobě, kdy koncentrace Fe^0 se pohybuje kolem 20%hm. (např. NANOFER 25 firmy Nanoiron). Na lokalitě je suspenze před aplikací již jen ředěna na potřebnou koncentraci. Nevýhodou tohoto řešení je přeprava velkých objemů vody (80% hmotnosti suspenze) a také skutečnost, že suspenze časem postupně stárne a dochází k agregaci nanočástic do větších celků. Suspenze je někdy dodávána již s povrchovou modifikací částic, pro zpomalení výše zmíněných nežádoucích procesů (např. NANOFER 25S a NANOFER 25DS firmy Nanoiron).

Pro lepší eliminaci výše uvedených nevýhod, byl vyvinut nový produkt, kdy jsou nanočástice v průběhu výroby pasivovány řízenou částečnou oxidací. Tento produkt je možno skladovat a přepravovat ve formě prášku, bez nutnosti inertní atmosféry. Před aplikací je však nutno produkt aktivovat kontaktem s vodou minimálně po dobu 24 hodin. V průběhu této aktivace dojde k rozrušení oxidické slupky a oddělení částečně sintrovaných nanočástic. Tím získá produkt na reaktivitě a významným způsobem stoupne jeho migrační schopnost. Příkladem je STAR firmy Nanoiron.

Protože je cena nanoželeza vyšší než cena mikroželeza a také s ohledem na vysokou reaktivitu nanoželeza, byly vyvinuty i produkty kombinující mikro a nano částice. Tento kombinovaný produkt má na počátku vysokou reaktivitu nutnou k rychlému dosažení potřebných redukčních podmínek díky nanočásticím. Mikročástice pak reagují pomaleji a tím přispívají k prodloužení účinnosti aplikace.

V současné době existuje velké množství různých produktů nanoželeza, stále nové jsou předmětem intenzivního vývoje a výzkumu.

1.7 Migrace nanočástic železa

Při vlastní aplikaci na lokalitě („zásaku suspenze“) dochází k transportním dějům ve více směrech. Hlavní směr šíření v izotropním prostředí je směr radiální na osu aplikačního vrtu. Dochází tak k tvorbě ošetřené oblasti ve tvaru válce. Na obou koncích pak oblast

nabývá polokulovitého tvaru. Hnací silou tohoto transportu je tok aplikační kapaliny, v níž jsou nanočástice železa suspendovány. K tomuto toku dále přispívá tok podzemní vody.

Další hnací sílu transportu představuje gravitace. Železo má téměř 8x vyšší hustotu než je hustota vody a díky tomu ve vodním sloupci sedimentuje. Rychlost sedimentace je závislá na tvaru a velikosti částic a současně také na stupni jejich agregace. Při nárůstu ORP a poklesu hodnoty pH oproti hodnotě ustálené v aplikačním roztoku (např. po jeho naředění vodou zvodně) se obnovuje reakce s vodou a dochází ke vzniku plynného vodíku. Mikroskopické bublinky vodíku jsou částečně zachyceny na povrchu částic železa nebo na jejich agregátech s nejjemnějšími jílovitými částicemi podloží a tím dochází k jejich nadnášení a migraci proti směru sedimentace. Rychlost obou těchto transportů je mnohem pomalejší, než transport v důsledku aplikace, ale není možné je zcela zanedbat. Oba tyto procesy se projeví po ukončení aplikace, kdy jsou částice, jež neulpěly na znech kolektoru, pouze unášeny prouděním podzemní vody.

Difúze je další hnací silou migrace v případě pravých nanočástic (nikoli jejich agregátů).

Migrace nanočástic a jejich agregátů je dále ovlivněna Brownovým pohybem, který do jisté míry zabraňuje sedimentaci dostatečně malých neagregovaných částic, které pak díky tomu zůstávají v suspenzi. V případě transportních procesů probíhajících v průběhu aplikace nZVI příspěvky difúze a Brownova pohybu mohou být zanedbatelné ve vztahu k ostatním procesům.

Tyto jevy nelze zcela pominout, avšak řídicími procesy migrace nanočástic při jejich aplikaci jsou vlastní konvence, disperze na straně jedné a interakce s prostředím na straně druhé.

Reálné prostředí v oblasti aquiferu je však velmi často anizotropní. Problematikou matematického modelu migrace částic v anizotropním prostředí se zabývá Salama a kolektiv [32]. V reálných podmínkách však k problematice anisotropie dále přistupuje možnost existence preferenčních cest (přítomnost preferenčních cest byla experimentálně potvrzena proměřením obsahu železa v jádrech průzkumných vrtů na lokalitě po aplikaci nanoželeza). Tím se stává problematika transportu nanočástic natolik komplexní, že přesahuje možnosti laboratorního studia. Výsledky reálného transportu při aplikaci lze monitorovat po ukončení aplikace pomocí testovacích vrtů s následnou vhodnou analýzou vrtných jader.

1.8 Metody laboratorního studia migrace nanočástic

Transport nanočástic v laboratorních podmínkách je ve velké většině případů omezen na jednorozměrný problém. K těmto experimentům lze s výhodou použít nejrozličnější kolony naplněné vhodným materiálem, jímž může být modelový, zpravidla monodisperzní materiál, který je chemicky stejnorodý, jako například tříděný a praný či speciálně čištěný křemenný písek, skleněné či plastové kuličky apod. Tyto testy výrazně zjednodušují celý systém a lze tak snáze celou problematiku popsat a matematicky modelovat. Jsou velmi vhodné pro porovnání různých typů nanočástic nebo srovnání jejich povrchových modifikací.

Na druhou stranu komplexnější pohled, více se blížící reálným podmínkám v ošetřovaném aquiferu, přináší náplň kolony sestávající z materiálu odebraného pomocí vrtů na studované lokalitě. V tomto případě se jedná o polydisperzní materiál, který je navíc chemicky heterogenní.

Ve většině prací se jedná o krátké kolonky, umístěné vertikálně. Experimentální provedení se dále liší tím, zda se jedná o vyplavovací nebo průrazové testy. Při vyplavovacích testech je materiál před naplněním do kolony smíchán se studovanými částicemi. Kolony jsou poté vymývány vhodným médiem, např. odkysličenou vodou. Přítomnost a koncentrace částic jsou sledovány na výstupu z kolony. Tyto testy poskytují informaci o schopnosti nanočástic (případně mikročástic) odolat vymývání proudící podzemní vodou [33].

Průrazové (zásakové) testy se naopak používají pro studium transportu částic v průběhu jejich aplikace. Při kterých je kolona naplněna čistým materiálem a na její patu je přivedena suspenze studovaných částic. Na výstupu z kolony je opět sledována přítomnost částic. Na základě takto získaných výsledků jsou pak sestavovány průrazové křivky.

Po ukončení experimentů, jsou kolony obvykle vhodným způsobem rozebrány (např. zamrazeny a následně rozřezány) a jejich jednotlivé části (patra) jsou podrobeny chemické analýze, s cílem stanovit koncentraci částic v jednotlivých úsecích.

Nevýhodou výše popsaných experimentů je skutečnost, že neposkytují informaci o vývoji koncentrace nanočástic v jednotlivých úsecích kolony v průběhu experimentu.

Mnohem komplexnější pohled poskytují experimenty prováděné na pracovišti VEGAS, University of Stuttgart. Zde je realizován velkoobjemový experiment spočívající

v laboratorní simulaci aplikace na lokalitě. V tomto případě je velký kontejner postupně naplněn zeminou z vybrané lokality. V průběhu plnění je do této zeminy v předem definovaných místech umístěna řada čidel, monitorujících migraci nanočástic. Zemina je reprodukovatelným způsobem zhutněna, kontejner zavodněn poté následuje aplikační zásak suspenze. Nevýhodou tohoto experimentu je jeho velká časová, prostorová, materiální a finanční náročnost. Není tedy vhodný např. pro porovnání produktů nebo modifikací v průběhu jejich vývoje.

Pro rutinní testování stále zůstávají první volbou 1D kolonové experimenty. Zásadním problémem však při těchto experimentech zůstává způsob detekce přítomnosti částic železa v jednotlivých úsecích kolon v průběhu experimentu.

Aby bylo možno získat doposud chybějící informaci o časovém vývoji koncentrace v jednotlivých částech kolony, je nezbytné volit nové metody detekce (a kvantifikace) přítomnosti nanočástic železa uvnitř kolony.

1.9 Možnosti detekce přítomnosti mikro a nano železa.

Ke stanovení koncentrace nanočástic železa lze využít celou řadu metod. Tyto metody využívají jak fyzikální, tak i chemické vlastnosti železa.

A. Optická detekce železa v koloně

Je to nejjednodušší způsob indikace transportovaných nanočástic. Využívá se černé barvy suspenze nanoželeza. V nejjednodušším uspořádání je pomocí fotoaparátu nebo kamery zaznamenán posun rozhraní černé zóny v koloně. Pro tyto účely musí být kolona z průhledného materiálu. Vhodným materiálem, často používaným pro tyto účely je například sklo nebo polymethylmethakrylát (plexisklo). Křehké skleněné trubice jsou vhodné pro krátkodobé testy s krátkými kolonkami. Pro experimenty s dlouhými kolonami je vhodnější použít kolony z plexiskla.

Metoda optické detekce neposkytuje další informaci o koncentrační distribuci uvnitř černé zóny, neboť již poměrně brzy dochází k saturaci - intenzita zabarvení zóny se s narůstající koncentrací dále nemění.

B. Separace jednotlivých pater kolony s následnou chemickou analýzou

Tento přístup spočívá ve zmrazení kolony po ukončení experimentu a následném rozřezání na jednotlivé, předem definované úseky. Tyto segmenty jsou dále louženy pomocí HCl (případně s přidavkem peroxidu vodíku). V získaném roztoku je stanovena koncentrace železa buď fotometricky např. s 1,10-fenantrolinem nebo vhodnou instrumentální technikou, jako ICP-OES či FL-AAS [34], [35].

Nevýhodou tohoto postupu je vysoká pracnost zpracování vzorků kolon a skutečnost, že tato metoda neposkytuje informace o vývoji koncentrace železa v průběhu migračního experimentu a jen na konci definovaného časového intervalu. Při studiu migrace bývá často kombinována s dalšími metodami, např. s měřením výstupu z kolony.

C. Analýza kapaliny na výstupu z kolony

Používá se při testech studujících proražení kolony nebo při testech studujících vyplavování nanoželeza z kolon. Kapalina na výstupu z kolony je sbírána po frakcích vhodné velikosti, (po rozpuštění nanočástic pomocí kyselin) analyzována dostupnou analytickou technikou. V případě fotometrického stanovení s 1,10-fenantrolinem není předcházející rozpuštění nanočástic nezbytné, neboť při vhodném pH a poměru roztoku a činidla je rozpouštění nanočástic a tvorba komplexu dostatečně rychlá [34].

Výše uvedenými chemickými metodami nelze odlišit, zda se jedná o původní, elementární železo nebo zda se jedná o stanovení železnatých a železitých iontů jako produktů reakce železa s nosnou vodou. Vzhledem k tomu, že transport iontů, zejména železnatých, je řízen jinými mechanismy než transport nano a mikro částic, nejsou metody založené na chemickém stanovení železa příliš vhodné, protože nejsou schopny odlišit chemickou formu železa v analyzovaném vzorku.

D. Značení nanočástic radioizotopem

Tato metoda se na první pohled jeví jako velmi výhodná varianta využívající nanočástic značených vhodným radioaktivním izotopem železa. Poskytuje informaci o časovém vývoji koncentrace železa v koloně v průběhu experimentu i o finálním stavu. Při podrobnějším rozboru této metody však narazíme na celou řadu omezujících faktorů:

1. Železo nemá radioaktivní izotop s vhodnými vlastnostmi. Existující izotopy mají buď dostatečnou energii a pro praktické použití mají příliš krátký poločas rozpadu nebo, pokud mají akceptovatelný poločas rozpadu, emitují záření o příliš nízké energii. [36] Takto měkké záření není schopné ani ložem kolony ani jejími stěnami k detektoru. Přehled vlastností hlavních izotopů železa je uveden v tabulce č. 2

izotop	poločas rozpadu	energie záření
^{52}Fe	8,275 h	2,37 MeV ($\beta +$)
^{53}Fe	8,51 min	3,74 MeV ($\beta +$)
$^{53\text{m}}\text{Fe}$		
^{54}Fe	stabilní izotop	
^{55}Fe	2,73 y	0,231 ($\beta +$)
^{56}Fe	stabilní izotop	
^{57}Fe	stabilní izotop	
^{58}Fe	stabilní izotop	
^{59}Fe	44,5 d	1,56 MeV ($\beta -$)
^{60}Fe	10^6 y	0,237 MeV ($\beta -$)
^{61}Fe	5,98 min	3,98 MeV ($\beta -$)
^{62}Fe	68 s	2,53 MeV ($\beta -$)

Tabulka. 2 - přehled hlavních izotopů železa. Převzato z [53]

2. Při označení železa vhodným izotopem jiného prvku, se již nejedná o čistě železnou částici a přítomnost dalšího prvku může výrazně ovlivnit reaktivitu studovaných částic, nebo migrační vlastnosti.
3. Hlavním omezením je ale skutečnost, že přímo při výrobě by bylo možno označit pouze preparáty nanoželeza vyrobené na mokré cestě v laboratoři a nebylo by možno takto označit standardní, komerčně vyráběné produkty. Tento problém je možné eliminovat následnou aktivací vyrobeného produktu například tokem neutronů v experimentálním jaderném reaktoru, ale při tomto kroku opět vznikají izotopy jiných prvků zejména kobaltu.

4. Další problémy pak představuje radiační bezpečnost experimentů, poměrně značné množství radioaktivního odpadu a náročná dekontaminace experimentální aparatury. Omezením jsou také legislativní a odborné nároky na laboratoř pro práci s ionizujícím zářením, v níž by tyto experimenty musely probíhat.
5. Posledním nezanedbatelným problémem této extrémně citlivé metody je skutečnost, že při vlastním měření není možné odlišit značkovací radioizotop přítomný v nanočásticích železa od radioizotopu ve formě iontů uvolněných do roztoku v průběhu chemických reakcí železa s vodou. Tedy opět se objevuje stejný nedostatek, jako při metodách chemického stanovení, který byl zmíněn výše.

Některé z výše uvedených problémů lze odstranit nahrazením radioaktivních izotopů stabilním izotopem. V tom případě, však není možná přímá detekce železa uvnitř kolony v průběhu experimentu. Během experimentu můžeme analyzovat pouze roztok na výstupu a po jeho ukončení jednotlivé úseky kolony. Pro určení izotopového složení lze s výhodou použít např. hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plasmou (ICP-MS). Základním problémem však zůstává velmi vysoká cena takovýchto preparátů.

Tuto metodu lze s výhodou využít v případě studia migrace nanočástic fosforečnanu železnatého (vivianitu) jehož výzkumem se zabývá např. Liu [37]. Při syntéze těchto částic je možno využít vhodný izotop fosforu (např. ^{32}P s poločasem rozpadu 14,29 dne). Stejně tak lze tuto metodu využít v případě studia polymetalických nanočástic, u nichž lze využít existenci vhodných radioizotopů doplňkového kovu.

E. Využití feromagnetických vlastností Fe

Po zvážení výše uvedených možností bylo rozhodnuto přistoupit ke konstrukci zařízení využívající vhodné vlastnosti železa odlišující jej od materiálu lože kolony. Jednou z takových vlastností je hustota, která je cca 3x vyšší než hustota většiny silikátových materiálů. a téměř 8x vyšší než hustota vody. Tento přístup praktického využití dané skutečnosti pro studium transportu nanočástic doposud nebyl nalezen.

Železo se však od materiálů tvořících náplň experimentální kolony liší hodnotou magnetické susceptibility (resp. relativní permeability) o více než 3 řády. Díky tomu je tato vlastnost velmi vhodná pro detekci (a kvantifikaci) přítomnosti železa uvnitř kolony.

Zařízení pracující na principu měření změn magnetické susceptibility bylo vyvinuto a použito pro experimenty uvedené v této práci.

1.10 Faktory ovlivňující migraci a jejich popis

Studium migrace nanočástic železa, i pevných koloidních částic obecně, je předmětem celé řady prací již po dlouhou dobu. K problematice migrace lze přistoupit ze dvou protilehlých pohledů. Z pohledu aplikace nanočástic při sanacích se jedná o problematiku transportu částic v pórovém prostředí aquiferu. Na druhou stranu je tato problematika dlouhou dobu studována ve velké řadě prací s ohledem na procesy filtrace ve filtračním loži. V oblasti filtrace pak existuje nepřeberné množství prací sahajících až do první poloviny dvacátého století.

Pro vlastní matematický model lze použít klasickou konvekčně-difúzní rovnici v literatuře [38] uváděnou ve tvaru:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (D \nabla c) + \nabla \cdot (vc) = 0 \quad (10)$$

Kde $c(\mathbf{x}, t)$ je koncentrace studovaných částic (obecně transportované látky) $\mathbf{v}$ je rychlost ustáleného proudění v koloně a D je difúzní koeficient. Pro studovaný 1D problém pak je možné rovnici (10) přepsat do tvaru

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (11)$$

Tento jednoduchý model popisuje konvenci (přenos látky s proudícím nosným médiem) a postupné rozmývání koncentračního rozhraní vlivem difúze, neboli samovolným prouděním látky z místa o vyšší koncentraci, do místa s koncentrací nižší.

Poměr příspěvku konvekce a difúze k vlastnímu transportu charakterizuje tzv. Pécletovo číslo. Obecně jej lze vyjádřit jako poměr přenosu látky konvekcí a difúzí.

$$Pe = \frac{vL}{D} \quad (12)$$

kde L je tzv. charakteristická délka. Ta charakterizuje rozměr pozorování. Konvekčně difúzní rovnici pak lze napsat [38] ve tvaru:

$$\frac{\partial C}{\partial T} - \nabla \left(\frac{1}{Pe} \nabla C \right) + \nabla \left(C \frac{v}{|v|} \right) = 0 \quad (13)$$

kde

$$T = \frac{|v|t}{L} \quad C = \frac{c}{C_0}$$

L je charakteristická délka a C_0 je charakteristická koncentrace.

K rozmývání koncentračního rozhraní však nedochází pouze vlivem difúze, ale i dalšími vlivy. Pokud transport probíhá v trubici s rovnými hladkými stěnami, dojde k rozmývání např. vlivem nestejné rychlosti proudění v celém profilu trubice (laminární tok). Je-li trubice naplněna materiálem (kuličky, písek, zemina,...) kapalina proudí jednotlivými otevřenými póry. Tyto póry však mají různý průměr i směr (vzhledem k ose kolony). Dochází k dalšímu rozmytí, které je mnohem větší než rozmytí vlivem čisté difúze. Dalším faktorem podílejícím se na rozmytí je také Brownův pohyb. Všechny tyto mechanismy se podílejí na rozmytí koncentračního rozhraní. Při popisu problému jsou obecně nazývané disperzí.

V pórovém prostředí jsou dané mechanismy rozdělené [38] na molekulární difúzi a mechanickou disperzi. Pro molekulární difúzi je hnací silou zejména nárůst entropie systému. Mechanická disperze je způsobená právě rozdílnou rychlostí proudění v pórech (ve směru osy pozorování). V literatuře zabývající se transportními procesy od Hokra M. je uveden následující popis „Mechanická disperze se objevuje jako důsledek přechodu od mikroskopického popisu k makroskopickému. Na mikroskopické úrovni by šlo pouze o advekci a molekulární difúzi, ale v mnohem složitějším rychlostním poli (případně o „jinou“ disperzi vlivem turbulencí v proudění)“ [38].

Celková disperze skládající se z molekulární difúze a mechanické disperze se v uvedené literatuře nazývá hydrodynamická disperze a je charakterizována tenzorem hydrodynamické disperze [38]. Současně s ním je v literatuře zaváděn tenzor molekulární

difúze a tenzor mechanické disperze. Vzájemný poměr vlivu molekulární difúze a mechanické disperze závisí nejen na podmínkách v prostředí (rychlost proudění, velikost difúzního koeficientu, tvar pórů apod.), ale zejména na velikosti reprezentativního elementárního objemu (REV)

Je nutno mít na paměti, že molekulární difúze probíhá i v případě nulové rychlosti proudění podzemní vody.

Ani takto doplněný model však zcela nepopisuje transportní proces. Při reálném transportu je nutné ještě zahrnout interakci studovaných částic (látky) s prostředím. Do modelu jsou pak zaváděny zdroje a propady, jako procesy zvyšující či naopak snižující koncentraci studovaných částic v nosném proudícím médiu. Propady jsou představovány zejména sorpcí studované látky na zrnech kolektoru, dále také úbytek částic způsobený reakcí s vodou. Zdroje jsou pak v našem případě představovány zejména desorpcí dříve sorbovaných částic. Jak již bylo řečeno, na problematiku transportu nanočástic v pórovém prostředí lze také pohlížet jako na problematiku filtrace koloidů na pískovém filtru. Z tohoto pohledu je patrné, že dominantní interakcí částic se zrny kolektoru je jejich sorpce.

S ohledem na skutečnost, že depozice částic na povrch náplně kolony je z velké části nevratná, je vhodné transportní rovnici doplnit o členy popisující tuto interakci. V případě transportu koloidních částic saturovaným pórovým prostředím, při uvažování interakce koloidů s částicemi prostředí ve 3D systému [39] je možné transportní rovnici (11) zapsat ve tvaru:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \nabla C - \nabla(D \nabla c + mc \nabla \Phi) = 0 \quad (14)$$

pro jednorozměrný případ a difúzní (resp. disperzní) koeficient prostorově nezávislý pak můžeme psát:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - mc \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \quad (17)$$

kde m je pohyblivost částic a Φ představuje celkovou energii interakce koloidů [39]. Získáváme tak sice poměrně jednoduchou rovnici, avšak veličina Φ je opět funkcí mnoha

parametrů. Elimelech uvažuje jako hlavní složku van der Waalsovy síly mezi nabitými koloidními částicemi a částicemi prostředí. Náboj koloidních částic lze stanovit měřením zeta potenciálu [39].

V případě částic prostředí je však situace složitější, neboť s výjimkou laboratorních experimentů s použitím homogenní náplně (např. skleněné kuličky, tříděný a speciálně upravený křemenný písek, apod.) se v praxi setkáváme s výraznou heterogenitou prostředí. Obecně můžeme zeminu charakterizovat jako směs silikátové matrice (křemenná zrna), organického materiálu (obsah pevné organické hmoty s narůstající hloubkou klesá a v hloubkách do nichž bývá prováděna aplikace lze obsah organické hmoty z tohoto pohledu zanedbat) a směs oxidů a hydroxidů železa a manganu. Povrchový náboj křemenných zrn je v běžné oblasti hodnot pH (>2) záporný, pro oxidy železa a manganu však platí, že mají kladný zeta potenciál již pro hodnoty pH nižší než cca 6,5.

V praxi lze předpokládat, že křemenná zrna jsou sekundárně potažena právě oxidy manganu a železa vyloučenými v průběhu přírodních hydrochemických procesů. Vytvoření této vrstvy vede ke změně povrchového náboje při hodnotách ve slabě kyselé oblasti. Povrchový náboj pak má významný vliv na průběh sorpčních procesů. V případě rozdílného náboje povrchu nanočástic a zrn kolektoru dochází k intenzivní sorpci a tím k poklesu migrace nanočástic. Problematice sorpce se ve svých pracích věnuje Johnson, který transportní rovnici (17) doplnil o další člen a lze ji psát ve tvaru:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_p \frac{\partial c}{\partial x} - D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - mc \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{f}{\pi a_p^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (18)$$

kde D_h je koeficient hydrodynamické disperze, v_p je intersticiální (pórová) rychlost částic, a_p je poloměr koloidních částic, f je specifický povrch a θ je proměnná korespondující s koncentrací suspendovaných částic v dané frakci pórového prostředí (je funkcí souřadnic a času) [40] [41].

Přičemž uvádí, že rychlost transportu koloidních částic je nepatrně vyšší, než rychlost transportu roztoku (rozpuštěné látky), neboť koloidní částice v důsledku své konečné velikosti nemohou přijít do kontaktu s pomalu se pohybující kapalinou na rozhraní pórů. Tento nárůst rychlosti je závislý na velikosti částic a velikosti pórů. Pro kulové částice a ideální, válcové póry lze rychlost částic vypočítat podle vztahu (19):

$$v_p = \frac{U}{\varepsilon} \left[2 - \left(1 - \frac{a_p}{r_0} \right)^2 \right] \quad (19)$$

kde U je Darcyho rychlost, r_0 je poloměr pórů a ε je porozita.

Pro koeficient hydrodynamické disperze pak zavádí vztah (20):

$$D_h = \frac{D_\infty}{\tau} + \alpha_L v_p \quad (20)$$

kde D_∞ je difúzní koeficient částic, τ je koeficient tortuosity pórového prostředí a α_L je parametr disperzivity.

S ohledem na předpoklad, že depozice (sorpce) koloidních částic je kineticky popsitelný proces, pak pro člen $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ rovnice (18) zavádí vztah (21):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \pi a_p^2 k c \quad (21)$$

kde k je koeficient přenosu částic. Tento koeficient popisuje počáteční kinetiku. Takto doplněná rovnice tedy platí pouze v situaci, kdy zrna kolektoru nejsou pokryta částicemi. Jakmile začne docházet k depozici částic na zrnech kolektoru, začne být část povrchu zrn pro další sorpci blokována. Vztah (21) je tedy upraven na tvar (22):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \pi a_p^2 k c B(\theta) \quad (22)$$

kde $B(\theta)$ je dynamická blokační funkce, vyjadřující pravděpodobnost, že částice přijde do styku s místem na povrchu kolektoru, které již bylo před tím obsazeno. Tvar této funkce odpovídá funkci Langmuirovy sorpční izotermy (23):

$$B(\theta) = 1 - \beta \theta \quad (23)$$

Mají-li částice povrchový náboj, existují mezi nimi elektrostatické odpudivé síly a povrch bude v konečném výsledku pokryt monovrstvou částic. Blokována plocha je normalizovaný povrch zrn kolektoru obsazený jednou částicí a odpovídá hodnotě (πa_p^2) .

Parametr θ_{max} představuje maximální pokrytí povrchu zrn kolektoru. Pro podmínky irreverzibilní sorpce tento parametr nepřekračuje hodnotu 0,546.

Tato teorie je v práci [41] ještě dále rozvíjena a blokační funkce je doplněna o vlivy sférické geometrie nejen koloidních částic, ale i zrn kolektoru. Výraz (23) pak přechází na mnohem složitější tvar (24):

$$B(\theta) = 1 - 4\theta_{\infty}\beta\theta + \frac{6\sqrt{3}}{\pi}(\theta_{\infty}\beta\theta)^2 + \left(\frac{40}{\sqrt{3}\pi} - \frac{176}{3\pi^2}\right)(\theta_{\infty}\beta\theta)^3 \quad (24)$$

V případě modelu popisujícího geochemické heterogenní pórové prostředí jsou uvažovány příznivé a nepříznivé frakce kolektoru. Pro každou z těchto frakcí je samostatně vyjádřen vztah (22).

Model uvažující depozici částic dle principu Langmuirovy izotermy velmi dobře koresponduje s průběhem nárůstu koncentrace nanoželeza v jednotlivých úsecích experimentální kolony.

Analytickým řešením komplexní transportní rovnice se zabývá Abdel-Salam [42] na zjednodušeném případě transportu koloidů v jedné ose mezi dvěma paralelnímu horninovými deskami s puklinami. V tomto modelovém případě se jedná o jednorozměrný ustálený tok suspenze, přičemž koloid se usazuje nevratně na puklinovém povrchu. Model uvažuje i penetraci koloidních částic do puklin v ose kolmé na osu transportu. Transportní rovnice pak nabývá tvar:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{2}{b} \frac{\partial c^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - U \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{2\theta D_e}{b} \frac{\partial c_m}{\partial z} \Big|_{z=\frac{b}{2}} \quad (26)$$

kde z je osa kolmá na směr proudění, c je koncentrace koloidních částí (funkce času a souřadnice x), θ je porozita horninové matrice, D_e je efektivní difúzní koeficient koloidních částic definovaný jako:

$$D_e = \frac{D_b}{\tau^*} \quad (27)$$

D_b je koeficient Brownovské difuze a τ^* je tortuosita horninové matrice. V tomto modelu je na levé straně rovnice (26) hmotnostní tok koloidů rozdělen na dva členy, přičemž druhý

člen popisuje irreverzibilní depozici koloidů ovlivněnou Brownovým pohybem a Van der Waalsovými interakcemi nabitých částic.

Jak plyne z výše uvedených (i celé řady dalších publikovaných) modelů, transport nano a mikro částic železa představuje velmi komplexní problematiku. Hlavní faktory ovlivňující migraci představují velikost migrujících částic, náboj (zeta potenciál) částic a zrn kolektoru, porozita (a tvar pórů), rychlost toku suspenze (resp. pórová rychlost).

1.10.1 Velikost částic

Závislost transportu na velikosti částic je zcela zásadní a v případě nanočástic je jednou z jejich hlavních charakteristik. Tato závislost vyplývá již z klasické filtrační teorie. Vlivem velikosti částic na účinnost filtrace se zabývá např. práce [43]. Pro interakci transportovaných částic se zrny kolektoru je zde zaváděn parametr η jako účinnost kontaktu jedné částice s kolektorem (28):

$$\eta = \frac{\text{rychlost nárazu částice}}{v_0 C_0 \left(\frac{\pi d^2}{4} \right)} \quad (28)$$

Kde v_0 a C_0 je rychlost proudící kapaliny a koncentrace suspendovaných částic před kolektorem a d je průměr zrna kolektoru.

Za podmínek studovaných v této práci (hloubka lože 61 cm, náplň filtrační písek o velikosti zrn 0,6 mm, porozita 40%) se ukazuje, že nejnižší účinnost filtrace na filtračním loži, tedy nejvyšší schopnost migrace tímto ložem mají částice o velikosti přibližně jednoho μm .

Velikost částic studovaných preparátů nano a mikro železa je na pracovišti TUL měřena na přístroji Zetasizer firmy Malvern. Měření je založeno na principu dynamického rozptylu světla. Měřicí rozsah je od 1nm do cca 1 μm . V posledních letech se objevuje nová možnost měření velikosti nanočástic metodou SP-ICP-MS (Single Particle Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry) vyvinutou firmou Perkin Elmer. Jedná se metodu využívající velmi rychlého čtení signálu na nových ICP-MS přístrojích. Suspenze měřených částic je naředěna ve vhodném poměru tak, aby nedošlo k překryvu signálu od jednotlivých částic v čase. Přístroj měří signál se vzorkovací frekvencí cca 10 μs . Rozpuštěná forma měřeného

prvku poskytuje signál konstantní v čase. Na tomto pozadí jsou pak měřeny píky iontů pocházející od jednotlivých suspendovaných částic.

V průběhu experimentů je velikost primárních částic neměnná, (pokud rychlost jejich rozpouštění je zanedbatelná v průběhu experimentu) avšak dochází k jejich postupné agregaci do větších celků. Agregace nanočástic může ovlivnit zejména dlouhodobé experimenty. V důsledku agregace nanočástic v průběhu experimentu v zásobní suspenzi dochází v průběhu experimentu ke změně velikosti migrujících částic. K agregaci dochází i při průběžném míchání zásobní suspenze.

Tento jev lze částečně ovlivnit vhodnou povrchovou modifikací částic. Touto problematikou se zabývá například Kocur [44]. Do transportní rovnice je v této práci dosazena velikost částic d_p jako funkce času, zohledňující průběh změny velikosti částic v důsledku jejich agregace. Byla sledována rychlost agregace nanočástic a pro matematický model je použit vztah (29):

$$d_p = d_p^{initial} + (d_p^{final} - d_p^{initial})e^{K_{dp}t} \quad (29)$$

Kde $d_p^{initial}$ a d_p^{final} jsou průměry nanočástic v okamžiku jejich syntézy a na konci sledování procesu agregace. Částice byly modifikovány 2% karboxymethylcelulózou (CMC) - sodnou solí. Transportní experimenty byly provedeny v kolonách o délce 10 cm naplněných pískem o zrnitosti 0,46 mm.

Další možností, jak zajistit stabilní velikost částic v průběhu experimentu je jejich opakovaná či kontinuální dispergace za použití vysokootáčkového dispergátoru po celou dobu experimentu.

1.10.2 Povrchový náboj

Povrchový náboj hraje zcela zásadní roli při uvažování Van der Waalsových interakcí. Jeho velikost (a znaménko) je silně závislá na hodnotě pH. Požadavek na povrchový náboj částic nanoželeza je, aby stejného znaménka, jako povrchový náboj zrn kolektoru. Tím dojde k jejich vzájemnému odpuzování a nanočástice neulpívají na horninovém prostředí vlivem elektrostatických interakcí. Povrchový náboj nanočástic může být modifikován jednak prostřednictvím polymerů nebo prostřednictvím vhodných povrchově aktivních látek. Vlivem změny povrchového náboje na jejich agregaci se zabývá práce

Raychoudhuryho [45]. I v této práci je jako modifikátor použita karboxymethylcelulóza. Experimenty jsou prováděny v kolonkách o délce 9 cm s porozitou lože 0,32.

Mimo nejčastěji používané CMC nebo škrobu, lze k modifikaci povrchového náboje využít i řadu povrchově aktivních látek (tenzidů). Tyto látky ve své molekule obsahují jak hydrofobní, tak hydrofilní část. Hydrofobní část je zpravidla tvořena dlouhým uhlovodíkovým řetězcem tvořeným zpravidla více než osmi atomy uhlíku. Podle vlastností hydrofilní části se pak tensidy dělí na aniontové, kationtové, neionogenní a amfolytické. [54]

Mezi aniontové tensidy jsou řazeny zejména alkylsulfáty, alkylsulfonany, alkensulfonany a alkylbenzensulfonany. Typickým představitelem je SDS (dodecylsírán sodný). Tato látka je dostupná v akceptovatelných cenových relacích (i pro průmyslovou aplikaci) a vyznačuje se i nízkou toxicitou. Dalším představitelem je skupina látek označovaná jako mýdla.

Představitelem kationtových tenzidů je například skupina kvartérních amoniových solí s jedním dlouhým alkylovým řetězcem, dále pak pyridiniové sloučeniny, které mají v molekule alespoň jeden dlouhý hydrofobní řetězec. Některé z těchto látek však mají baktericidní účinky nebo vykazují vyšší toxicitu.

Amfolytické tensidy mají ve své molekule dvě hydrofilní skupiny, jednu kyselou a jednu bazickou. v kyselém prostředí pak vykazují vlastnosti kationtových a v alkalickém prostředí vykazují vlastnosti aniontových tenzidů. Do této skupiny patří např. aminokyseliny, betainy apod. Vyznačují se vysokou cenou a díky tomu je jejich průmyslové využití problematické.

Neionogenní tensidy, ve vodě nepodléhají disociaci. Jejich rozpustnost ve vodě je dána přítomností alespoň jedné skupiny, která má vysokou afinitu k vodě. Mezi neionogenní tensidy jsou řazeny např. estery nebo ethery polyethylenglykolu, alkylpolyglykosidy, vyšší alkoholy, monoacylglyceroly a saponiny. V laboratoři je velmi často jako neionogenní tensid využíván 4 - (1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl - polyethylene glycol (nebo také t-octylphenoxypolyethoxyethanol) prodáváný pod obchodním názvem Triton X-100.

Při vyšší koncentraci (vyšší než kritická micelární koncentrace) jsou tensidy schopny vytvářet micely kolem částic přítomných ve vodě (nejen pevné částice, ale i molekuly

organických látek rozpuštěných ve vodě). Na povrchu těchto micel je pak parciální náboj vlastní molekulám tenzidu.

1.10.3 Porozita a tvar pórů

Porozita a s ní související tvar a velikost pórů silně závisí na tvaru a velikostní distribuci zrn kolektoru. V případě ideálních monodisperzních kulových zrn není celková porozita závislá na velikosti zrn. Velikost pórů však na velikosti zrn závisí. V případě polydisperzního materiálu pak porozita klesá. Důvodem je umístění malých zrn v pórech mezi velkými zrny kolektoru. Většina materiálů odebraných přímo na studované lokalitě představuje polydisperzní materiály.

Se snižující se velikostí zrn roste velikost celkového povrchu a tím suma vzájemných interakcí mezi těmito zrny a migrujícími nanočásticemi. Tato skutečnost je nejlépe ilustrována na případě kolony naplněné frakcionovaným polydisperzním materiálem. V oblasti menších částic prudce narůstá koncentrace deponovaných nanočástic. Hodnota porozity také závisí na celkovém zhutnění náplně kolony.

1.10.4 Rychlost toku suspenze a pórová rychlost

Rychlost toku suspenze a pórová rychlost jednak ovlivňují celkový látkový tok kolektorem, dále také tlakový gradient. Tento tlakový gradient je dále funkcí času a souřadnice x v průběhu experimentu. Celkový tlak na vstupu do kolony roste s nárůstem deponovaného nanoželeza, neboť dochází ke snížení porozity a zmenšení pórů.

Současně rychlost toku ovlivňuje pórovou rychlost. Jestliže z makroskopického hlediska má tok kolonou s náplní charakter pístového toku (rychlost je v celém průřezu kolony stejná), v případě toku v pórech již toto zjednodušení není možné. Zde je nutné uvažovat klasický laminární tok (případně i turbulentní, v závislosti na parametrech experimentu). Tedy v mikroskopickém měřítku je nutno uvažovat tenký nepohyblivý film na povrchu zrn kolektoru a dále od povrchu pak rychlostní gradient ve směru k centrální ose póru. Tloušťka tohoto filmu je do určité míry ovlivněna rychlostí toku, dále také reologickými vlastnostmi kapaliny. Vlivem rychlosti proudění na transport částic se ve své práci zabývá mimo jiné i Yao a kolektiv [43].

2 Princip a konstrukce zařízení

2.1 Konstrukce nového zařízení na TUL

V rámci prací souvisejících se studiem migrace nanoželeza bylo navrženo a sestrojeno zařízení měřící změny magnetické susceptibility prostředí, tedy i uvnitř kolony. Umožňující sledování změn přímo uvnitř kolony.

Konstrukci zařízení navrhl a vlastní výrobu zařízení realizoval Ing. Miloslav Mrazík, specialista v oboru fyzikální elektroniky (absolvent FJFI ČVUT).

Pro 1D experimentální uspořádání (kolony) je vhodné využít cívku, neboť její indukčnost se mění na základě změn magnetické susceptibility prostředí, v němž je cívka umístěna.

Základem konstrukce je cívka s malou délkou (cca 8 mm), volně obepínající kolonu s možností posunu ve směru osy kolony.

Tato cívka je zapojena v rezonančním obvodu. Toto zapojení využívá závislosti indukčnosti (L) cívky na susceptibilitě (χ) prostředí v němž se cívka nachází. Tato závislost je popsána vztahem (30):

$$L(\chi) = L_0 \cdot (1 + \chi) \quad (30)$$

Detekční cívka je součástí rezonančního obvodu s **konstantní kapacitou** C_0 a frekvence tohoto obvodu je dána vztahem (31):

$$f(\chi) = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(\chi) \cdot C_0}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 \cdot C_0} \cdot \sqrt{1 + \chi}} \quad (31)$$

Pro malé hodnoty χ lze výraz rozvinout do Taylorovy řady (32):

$$f(\chi) = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(\chi) \cdot C_0}} \approx \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 \cdot C_0}} \cdot \left(1 - \frac{\chi}{2} + 3\frac{\chi^2}{8} - 5\frac{\chi^3}{16} + O\chi^4\right) \quad (32)$$

Při zanedbání členů od druhého řádu výše, pak vztah (31) přechází na vztah (33):

$$f(\chi) \approx \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 \cdot C_0}} \cdot \left(1 - \frac{\chi}{2}\right) \quad (33)$$

Porovnáním rezonanční frekvence ve vzduchu a v prostředí s přítomností feromagnetického materiálu dostáváme vztah (34):

$$\frac{f(\chi)}{f(0)} = \left(1 - \frac{\chi}{2}\right) \quad (34)$$

a vztah (34) lze upravit na konečný tvar (35):

$$\chi = -2 \frac{f(\chi) - f(0)}{f(0)} \quad (35)$$

Přístroj vyvinutý v rámci studia migrace nZVI je schopen měřit hodnoty v čitateli a jmenovateli rovnice (35).

Vlivem magnetického pole může dojít k magnetizaci feromagnetických částic a takto získané magnetické vlastnosti mohou ovlivnit shlukování částic. Magnetické síly mohou významným způsobem působit proti odpudivým elektrostatickým silám (v případě stejně nabitých částic) a tím podpořit jejich shlukování. Takto vzniklé agregáty vykazují jiné migrační vlastnosti než samotné částice.

Za účelem potlačení tohoto vlivu bylo záměrem konstruovat zařízení tak, aby výsledné magnetické pole uvnitř cívky mělo co nejmenší intenzitu.

Pro odhad (znalost přesné hodnoty není nutná) magnetické indukce ve vnitřním prostoru cívky bylo za použití literatury [46] postupováno následovně:

Pro magnetický tok Φ tekoucí plochou S platí vztah (36):

$$\Phi = \oint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} \quad (36)$$

Je-li magnetická indukce konstantní a ve všech bodech kolmá na plochu, v níž počítáme magnetický tok (přiblížení pro dlouhou jednovrstvou cívku, v jejímž středu je homogenní magnetické pole rovnoběžné s osou cívky a tím kolmé na příčný řez – jde o odhad velikosti indukce), můžeme integrál ve vztahu (36) nahradit součinem (37):

$$\Phi = B \cdot S \quad (37)$$

Podmínka kolmosti je z důvodu symetrie dodržena, magnetická indukce je však závislá na vzdálenosti od cívky. Pro orientační výpočet (odhad), byla v další úvaze indukce považována za konstantní v celém průřezu. Magnetický tok v cívce je úměrný proudu a konstantě = indukčnosti cívky L . Je proto možné dále uvažovat vztahy (38):

$$\Phi = B \cdot S = L \cdot I \quad \text{a odtud} \quad B = \frac{L \cdot I}{S} \quad (38)$$

Je-li proud v cívce proměnný, objevuje se na ní indukované napětí podle vztahu (39):

$$u(t) = -d\Phi = -L \frac{di(t)}{dt} \quad (39)$$

kde i je funkce proudu v čase. Protože se v případě popisovaného zařízení jedná vlastní kmitů LC obvodu, má proud harmonický průběh a platí (40):

$$i(t) = I \cdot \sin(\omega t) \quad (40)$$

Vztah mezi $u(t)$ a $i(t)$ je dán Ohmovým zákonem (41):

$$i(t) = \frac{u(t)}{Z} \quad (41)$$

kde Z je komplexní impedance závislá na frekvenci. Máme-li monofrekvenční případ a nezabýváme se fázovými posuvy, můžeme místo Z počítat s absolutní hodnotou ve tvaru (42):

$$Z = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L \quad (42)$$

a místo časových průběhů $i(t)$ a $u(t)$ můžeme počítat s jejich amplitudami U a I . Po dosazení do Ohmova zákona pak dostáváme konečný výraz pro odhad magnetické indukce (43):

$$B = \frac{L \cdot I}{S} = \frac{L \cdot \frac{U}{2\pi L f}}{\pi \cdot r^2} = \frac{U}{2 \cdot \pi^2 \cdot f \cdot r^2} \quad (43)$$

Pro přepočet amplitudy na efektivní hodnotu B je výsledek ještě nutné vydělit $\sqrt{2}$. Vnitřní průměr měřicí hlavy je 30 mm, konstrukční tloušťka vnitřní stěny je 1 mm, frekvence oscilátoru (za nepřítomnosti feromagnetických materiálů) je cca 4350 Hz, amplituda napětí je 0,2 V. Po dosazení výše parametrů byla odhadnuta **velikost magnetické indukce na 6 mT**.

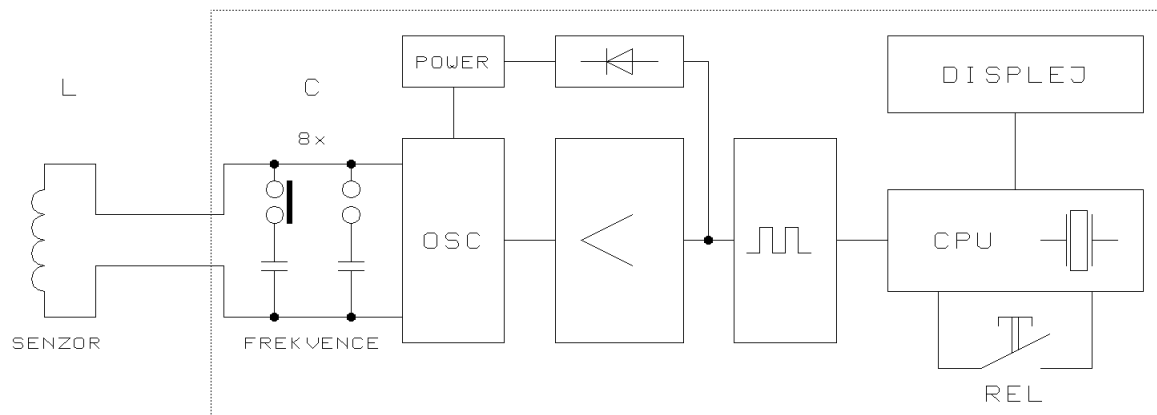
Dalším požadavkem byla vysoká citlivost a stabilita a opakovatelnost měření při použití dostatečně krátké doby měření.

Původní varianta zařízení představovala LC obvod s cívkou rozměrově dimenzovanou dle vnějšího průměru experimentální kolony a sady kondenzátorů za účelem volby optimální frekvence detektoru. Frekvenční rozsah zařízení byl 600Hz až 30kHz. Toto konstrukční řešení však vykazovalo příliš velkou závislost na kolísání teploty v laboratoři.

Na základě prvních zkušeností byla konstrukce upravena tak, že celý LC obvod je integrován přímo v měřicí hlavici i za cenu ztráty možnosti volby základní frekvence analyzátoru. Schéma zařízení je uvedeno na obrázku 4.

Tvarovaný signál je měřen pomocí jednočipového mikropočítače, jehož hodinový kmitočet je řízen krystalovým oscilátorem. Díky tomu je dosaženo maximální stability měření frekvence. Měření spočívá v měření času mezi dvěma náběžnými hranami měřeného signálu. Ty jsou od sebe vzdáleny přibližně jednu sekundu. Rozlišení měření času je $1 / 6 \times 10^6$ sekundy, časová základna má stabilitu krystalového oscilátoru. Z času mezi dvěma náběžnými hranami signálu a z počtu period signálu mezi hranami se vypočítá délka jedné periody signálu a jeho frekvence s vysokou přesností. Oba údaje (čas periody a frekvence) se zobrazují na displeji. Po stabilizaci měřicího zařízení je přístroj přepnut do

měřicího režimu, kdy je na displeji měřidla zobrazována odchylka od frekvence před přepnutím. Stejný údaj je přenášen do řídicího PC.



Obrázek 4 - blokové schéma vyvinutého měřicího zařízení

Přístroj je doplněn řídicím a sběrným software. Ten umožňuje řídit jednotku pohonu měřicí hlavy dle zvoleného programu, opakování měření v předem stanovených intervalech, měnit pojezdovou rychlost měřicí hlavy, sbírat a ukládat data z analyzátoru. Dále je schopen sbírat a ukládat data z manometru na vstupu do experimentální kolony a ze sondy pH metru.

V průběhu aplikace suspenze nZVI dochází k postupnému nárůstu tlaku na vstupu do kolony. V některých případech může dojít k překročení tlakového limitu soustavy. Následkem vysokého tlaku dojde k rozpojení hadiček před kolonou. V tom případě dochází k předčasnému ukončení experimentu a znehodnocení připravené suspenze. Pro zamezení této události umožňuje software nastavit horní tlakový limit. Při jehož překročení jsou peristaltická čerpadla zastavena a experiment je ukončen ještě před rozpojením hadiček a vylitím suspenze mimo kolonu. Dále je možno nastavit i dolní tlakový limit indikující porušení těsnosti aparatury na vstupu do kolony. Při poklesu tlaku pod tuto mez jsou opět čerpadla zastavena a experiment ukončen. Tuto funkci lze v případě potřeby vypnout.

Pohonná jednotka je vybavena krokovým motorem s možností kalibrace pohonu (počet kroků motoru na jeden mm posunu hlavy). V programu lze nastavit hustotu měřicích bodů na koloně. Pro kalibraci a testování zařízení je zpravidla používán krok o velikosti

1 mm. Při vlastním měření pak z časových důvodů krok 10 mm. Při experimentech také není nutno provádět měření s krokem 1 mm, neboť detektor má jen omezené prostorové rozlišení. Toto omezení souvisí s intenzitou magnetického pole v měřeném objemu. Pro odhad rozdělení magnetické indukce je možné pro zjednodušení uvažovat distribuci $\mathbf{B}(\mathbf{x})$ v ose cívky. Vzhledem k tomu, že prostorová distribuce bude stejná v případě stacionárního i proměnného magnetického pole, je možné uvažovat kruhový závit (proudovou smyčku) se stejnosměrným proudem. Pro magnetickou indukci v ose závitu [46] platí vztah (44):

$$B = \frac{\mu_0 IR}{2\pi x^3} \int_0^R dl = \frac{1}{2} \mu_0 I \frac{R^2}{(R^2 + z^2)^{3/2}} \quad (44)$$

kde R je poloměr závitu, I je proud protékající závitem, z je vzdálenost bodu na ose od středu závitu μ_0 je permeabilita vakua. Ze vztahu (44) lze odvodit, že pro cívku s průměrem 30 mm nalezneme poloviční intenzitu (než ve středu závitu) ve vzdálenosti cca 11,5 mm od cívky ve směru osy. Tedy v případě proudové smyčky a měření pouze v ose lze očekávat pološířku píku (šířka píku v polovině výšky) cca 23 mm. (Pološířka píku znamená šířku píku v polovině výšky. Je užitečným parametrem popisujícím rozlišení, jak prostorové, tak i spektrální. Tento parametr je běžně používán ve spektrometrii).

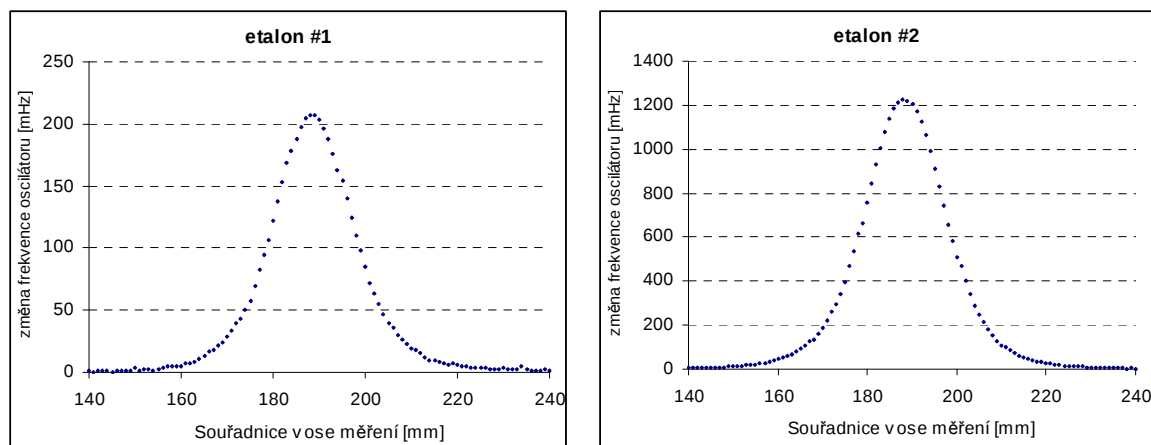
Ve skutečnosti je situace složitější, neboť se nejedná o proudovou smyčku, ale o cívku (solenoid) s malou délkou a velkým počtem závitů. Pak magnetickou indukci na ose cívky, jíž protéká stejnosměrný proud, lze počítat ze vztahu (45):

$$B = \frac{1}{2} \mu_0 In \cdot \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \sin \alpha \cdot d\alpha = \frac{1}{2} \mu_0 In \cdot (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) \quad (45)$$

kde n je počet závitů, a α_1 , α_2 jsou úhly, které svírá osa cívky se spojnicí okrajů cívky v daném bodě.

Navíc měření probíhá ve vnitřním válcovitém objemu o poloměru 10 mm, nikoli pouze na ose a celý výpočet se tedy dále komplikuje. Experimentálně však byla nalezena hodnota pološířky píku velmi blízká hodnotě vypočtené z rovnice (44). Výsledek proměření profilu

bodových železných tělísek o různé hmotnosti je uveden na obrázku 5a a 5b. Z profilů je patrné, že pološířka signálu detektoru není závislá na měřené intenzitě.



Obrázek 5a a 5b - Porovnání profilu signálu v ose měření pro různé etalony. Etalon # 1 představovalo železné tělísko o hmotnosti 0,035 g, etalon # 2 představovalo železné tělísko o hmotnosti 0,208 g.

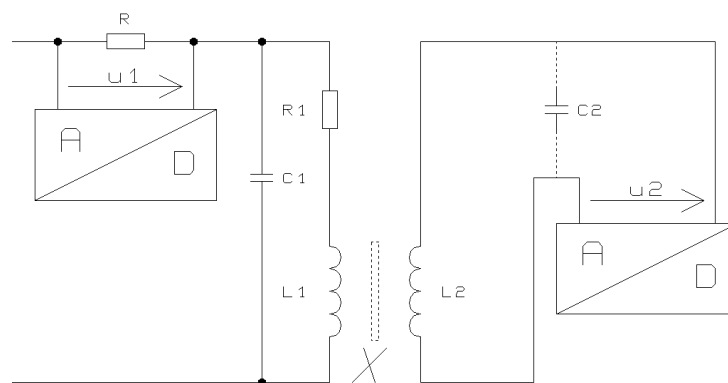
2.2 Teoretické porovnání zařízení s existujícím.

Ve sborníku [47] je popsáno zařízení používané pro podobné experimenty na pracovišti VEGAS, University of Stuttgart (dále v textu jen VEGAS).

Pro provedení porovnání byl osloven specialista v oboru fyzikální elektroniky Ing. Miloslav Mrazík, který zařízení použité v této práci vyrobil. Z jeho analýzy plyne následující:

Velikost susceptibility je v korelaci s koncentrací nZVI. V nízkých koncentracích lze předpokládat přímou úměru mezi oběma parametry. Funkční závislost $c \text{ nZVI} = s(\chi)$ může být získána při laboratorním měření. Tato základní úvaha je společná oběma metodám měření. Metody se však liší přístupem, jak určit susceptibilitu daného vzorku materiálu (náplň kolony, vrtné jádro a pod).

Elektrické schéma měřicí aparatury VEGAS je znázorněno na obrázku 6 (obrázek převzat z [47]). Zdroj harmonického napětí o frekvenci 10 kHz je připojen přes snímač proudu realizovaný odporem R pomocí koaxiálního kabelu k cívce o indukčnosti $L1$. Přestože to není v [47] uvedeno, lze předpokládat, že odpor $R1$ má představovat odpor vinutí cívky $L1$ a kapacita $C1$ má představovat kapacitu koaxiálního kabelu a mezizávitovou kapacitu. Použitý koaxiální kabel RG58 má kapacitu cca 100 pF/m [48].



Obrázek 6 - blokové schéma zřízení používaném na pracovišti VEGAS, převzato z [47].

Protože parametrem, na kterém závisí měření, je proud tekoucí cívkou L_1 a ten je měřen pomocí snímacího odporu R a A/D převodníku, nemá na měření vliv velikost vnitřního odporu cívky představovaná odporem R_1 v náhradním schématu. Vliv však bude mít proud tekoucí kapacitou C_1 , neboť tento proud je měřen, ale nepřispívá k vytváření magnetického pole v cívce L_1 . Cívka L_1 tvoří spolu s cívkou L_2 transformátor.

Napětí indukované na cívce L_2 je přenášeno koaxiálním kabelem stejného typu zpět do měřicího přístroje prezentovaného A/D převodníkem. Připojovací kabel má stejnou délku jako napájecí kabel prezentovaný kapacitou C_1 , ale jemu odpovídající kapacita (naznačená jako C_2) ve zdroji [47] chybí. Tato kapacita by mohla mít relevantní vliv na měřené napětí u_2 , neboť L_2 vytváří spolu s C_2 netlumený rezonanční obvod. Díky silné vzájemné vazbě mezi L_1 a L_2 a nízké impedanci zdroje pro buzení (pouze logický předpoklad, o hodnotě R a vlastnostech budicího zdroje se [47] nezmiňuje) se tato impedance transformuje do sekundárního vinutí L_2 a tím rezonanční obvod dostatečně tlumí. Navíc je (odhadnutá) rezonanční frekvence více než o řád vzdálena od pracovní frekvence 10 kHz, takže neuvedení kapacity C_2 do náhradního schématu měření je zřejmě oprávněné.

Konstrukce měřicích cívek je v [47] popsána v textu poměrně podrobně, takže lze konstatovat, že budicí cívka L_1 má tvar solenoidu s poměrem $l/d > 3$ ($l = 108$ mm, $d = 35$ mm). Při zanedbání jevů na okrajích cívky lze pole uvnitř cívky popsat jako pole uvnitř ideálního solenoidu, které je charakterizováno dvěma aspekty. Magnetické pole je na kolmém řezu solenoidem homogenní (uvnitř solenoidu) a vektory intenzity magnetického pole na tomto řezu jsou rovnoběžné s osou solenoidu. První aspekt je příznivý pro vlastní měření, neboť měřený vzorek, který je uvnitř solenoidu, je vybuzeným

kde I_1 je proud tekoucí každým ze závitů cívky (počet N_1), které jsou obepnuty křivkou c . Z křivky c , se uplatní pouze úsek 3 délky l , neboť

- úsek 1 je v prostředí bez pole (vně ideálního solenoidu je magnetické pole nulové),
- úseky 2 a 4 se neuplatní, neboť pole $\mathbf{B}$ je kolmé k úsekům a $\mathbf{B} \cdot \mathbf{l} = 0$,
- v úseku 3 je $\mathbf{B} \parallel d\mathbf{l}$ a tedy $\int_3 \mathbf{B} \cdot \mathbf{l} \cdot d\mathbf{l} = B \cdot l$

Z toho plyne, že magnetická indukce uvnitř solenoidu délky l tvořeným N_1 závitů v prostředí s permeabilitou μ má velikost :

$$B = \frac{\mu \cdot N_1 \cdot I_1}{l} \quad (49)$$

Rovnice (49) představuje magnetickou indukci uvnitř solenoidu. Odvozený vztah je platný pro úsek ideálního solenoidu, který má nekonečnou délku a jednu vrstvu závitů. Skutečný solenoid má podle [47] délku 108 mm a čtyři vrstvy vinutí o celkovém počtu 640 závitů. Protože je tloušťka vinutí (0,6 mm) velmi malá ve srovnání s průměrem solenoidu (35 mm), je možno skutečný solenoid aproximovat jednovrstvým solenoidem o čtyřnásobné hustotě závitů se stejnými fyzickými rozměry. Výsledný charakter závislosti magnetické indukce na fyzickém provedení solenoidu se nebude příliš lišit od skutečnosti. Předpoklad homogenního pole je pro solenoid s poměrem $l/d > 3$ v blízkém okolí středu, kde probíhá měření cívku L_2 šířky 14 mm [47], také splněn.

Magnetický tok Φ procházející plochou S , která je vystavena magnetické indukci $\mathbf{B}$ je roven:

$$\Phi = \oiint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = L \cdot I \quad (50)$$

Rovnice (50) představuje magnetický indukční tok, kde $d\mathbf{S}$ je normálový vektor k ploše S v integračním bodě.

Parametr L je zde zaveden jako koeficient mezi proudem I vytvářejícím pole $\mathbf{B}$ a magnetickým tokem Φ procházejícím plochou S (plocha jednoho závitu cívky). Parametr L se nazývá indukčnost. Protože závity uvažovaných cívek (budicí i měřicí) jsou kolmé na osu solenoidu (budicí cívky) a normálové vektory v každém bodě plochy každého závitu

jsou rovnoběžné s vektorem magnetické indukce $\mathbf{B}$, je možno rovnici (50) přepsat na tvar (51), představující magnetický indukční tok závitem cívky.

$$\Phi = B \cdot S = L \cdot I \quad (51)$$

Měřicí soustava je tvořena solenoidem s N_1 závity, na jehož střední část je navinuta sekundární cívka L_2 s počtem N_2 závitů. Magnetický tok vytvořený průchodem proudu I_1 cívkou L_1 prochází rovněž cívkou L_2 . Plocha cívky L_2 je sice větší než plocha S cívky L_1 (sekundární cívka je navinuta na povrchu primární cívky, takže její plocha je minimálně o průřez vinutí primární cívky větší), ale mimo vnitřní prostor primární cívky je magnetické pole nulové, takže v integrálu v rovnici (50) se fakticky větší plocha neprojeví. Je tedy možno uvažovat plochy kolmých řezů obou cívek shodné o velikosti S .

Pro získání indukčnosti L_1 (vlastní indukčnost cívky L_1) se vypočítá magnetický indukční tok plochami všech N_1 závitů cívky L_1 . Dosazením rovnice (49) do rovnice (51) dostáváme po zahrnutí počtu závitů vztah (52) představující magnetický indukční tok cívkou L_1 .

$$\Phi_1 = B \cdot N_1 \cdot S = \frac{\mu \cdot N_1^2 \cdot S}{l} \cdot I_1 \quad (52)$$

Pro vlastní indukčnost cívky L_1 pak platí vztah (53)

$$L_1 = \frac{\mu \cdot N_1^2 \cdot S}{l} \quad (53)$$

Indukčnost L_1 není důležitá pro rozbor metody měření podle [47], neboť vypovídá o odezvě budicí cívky na budicí proud (hodnota L_1 byla důležitá při návrhu zdroje budicího proudu). Uplatňuje se však při měření na TUL, proto byla vyjádřena.

Vlastní indukčnost L_2 sekundární cívky L_2 není pro rozbor metody měření podle [47] důležitá, neboť cívkou neteče žádný proud (cívka nevytváří vlastní magnetické pole). Hodnota její vlastní indukčnosti nehraje v měřicí metodě roli.

Měřicí metoda je založena na vzájemné indukčnosti, kdy napětí na cívce L_2 je závislé na proudu tekoucím cívkou L_1 (princip transformátoru). Vzájemná indukčnost se značí M . Pro vyjádření vzájemné indukčnosti je možno postupovat obdobně jako u rovnice (52). Vypočítá se magnetický indukční tok plochami všech N_2 závitů cívky L_2 . Tok každým

závitem L_2 je shodný s tokem každým závitem L_1 vyjádřeným rovnicí (51). Dosazením rovnice (49) do rovnice (51) dostáváme po zahrnutí počtu závitů vztah popisující magnetický indukční tok cívkou L_2 :

$$\Phi_2 = B \cdot N_2 \cdot S = \frac{\mu \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot S}{l} \cdot I_1 \quad (54)$$

Pro vzájemnou indukčnost cívek pak platí vztah (55)

$$M = \frac{\mu \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot S}{l} \quad (55)$$

Primární cívkou protéká harmonický proud, jehož průběh je možno vyjádřit jako

$$i_1(t) = I_1 \sin(\omega t) \quad (56)$$

kde I_1 je amplituda budicího proudu a $\omega = 2\pi f$ je úhlová frekvence buzení.

Frekvence $f = 10$ kHz tato hodnota je zřejmě konstantní i přesto, že tento fakt není explicitně uveden v publikaci [47]. Z dalšího textu vyplývá vhodnost udržení frekvence na velmi stabilní hodnotě, protože její hodnota se přímo promítá do výsledku měření. Případné fluktuace frekvence by mohly zcela znehodnotit výsledek měření.

Podle obrázku (6) se měří napětí na sekundární cívce L_2 . Hodnotu indukovaného napětí je možno určit z 2. Maxwellovy rovnice (Zákon elektromagnetické indukce), která popisuje indukované napětí na cívce v proměnném magnetickém poli:

$$u(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt} = -L \frac{di(t)}{dt} \quad (57)$$

Dosazením harmonického budicího proudu $i_1(t)$ do rovnice (57) přejde rovnice pro měřené napětí u_2 na tvar

$$u_2(t) = -M \frac{di_1(t)}{dt} = -M \cdot \omega \cdot I_1 \cdot \cos(\omega t) \quad (58)$$

Protože napětí $u_2(t)$ je také harmonické, lze pro jeho amplitudu psát

$$U_2 = M \cdot \omega \cdot I_1 = 2\pi \cdot f \cdot M \cdot I_1 \quad (59)$$

Budicí proud je snímán pomocí měření úbytku napětí na odporu R (viz obrázek 6), tedy

$$U_2 = \frac{I_1}{R} \quad (60)$$

Nyní je možno dosadit za M výraz z rovnice (55), rozepsat plochu $S = \pi r^2$, permeabilitu $\mu = \mu_0 \mu_r$ a dosadit za I_1 . Rovnice 10 přejde na tvar

$$U_2 = 2\pi f \mu_0 \mu_r \frac{N_1 N_2 \pi r^2}{l} \cdot \frac{U_1}{R} = \mu_r \frac{2\pi^2 \mu_0 N_1 N_2 r^2}{lR} f U_1 = \mu_r C f U_1 = (1 + \chi) C f U_1 \quad (61)$$

kde $C = \frac{2\pi^2 \mu_0 N_1 N_2 r^2}{lR}$ je geometrická konstanta.

Výraz před zlomkovou čarou je konstantní, neboť $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ a N_1 a N_2 jsou neměnné počty závitů cívek L_1 a L_2 . Zlomek však obsahuje poloměr r a délku l cívky L_1 , která je navinuta měděným vodičem, jehož rozměr podléhá teplotním změnám. Snímací odpor R vykazuje také teplotní závislost. Snímací odpor R je umístěn ve skříni signálové elektroniky (viz obrazová část [47]). O konstrukčním řešení signálové elektroniky není v [47] podrobnější zmínka, takže se lze jen domnívat, že byl použit kvalitní odpor s obvyklým teplotním koeficientem 50 ppm/K.

Při měření susceptibility se podle [47] postupuje tak, že se soustava měřicích cívek umístí do prostředí s nulovou susceptibilitou a odečtou se hodnoty U_{10} , U_{20} a f_0 . (index 0 naznačuje slepé (referenční) měření. Rovnici (61) lze psát ve tvaru (62) pro slepé měření:

$$U_{20} = (1 + 0) \cdot C_0 f_0 U_{10} \quad (62)$$

Po umístění soustavy měřicích cívek do prostředí s neznámou susceptibilitou χ se naměří druhá sada hodnot U_1 , U_2 a f . Rovnici (61) lze psát ve tvaru rovnice měření v daném prostředí (63)

$$U_2 = (1 + \chi) \cdot C \cdot f \cdot U_1 \quad (63)$$

Jestliže se geometrický parametr C změnil v čase (např. vlivem změny teploty) mezi měřeními o činitel k , $C = k \cdot C_0$, a $k \approx 1$, je možno vyjádřit hledanou susceptibilitu dosazením rovnice (62) do rovnice (63) a dostáváme vztah pro výpočet metodou VEGAS (64)

$$\chi = \frac{U_2 \cdot U_{10} \cdot f_0}{U_1 \cdot U_{20} \cdot f \cdot k} - 1 \quad (64)$$

Výpočetní vztah uvedený v [47] neuvažuje změnu parametru C , takže neobsahuje hodnotu k . Na druhou stranu však obsahuje dvě rozdílné frekvence f a f_0 , což znamená, že budicí zdroj zřejmě není konstruován jako frekvenční normál. Přitom lze s výhodou použít krystal pracující na použité frekvenci 10 kHz a zkonstruovat spektrálně velmi čistý a frekvenčně stabilní generátor. O tomto aspektu se [47] nezmiňuje. Výpočetní rovnice by pak přešla na nejjednodušší možný tvar (65):

$$\chi = \frac{U_2 \cdot U_{10}}{U_1 \cdot U_{20}} - 1 \quad (65)$$

Do rovnice (65) je třeba dosadit amplitudy napětí. Na obrázku 6 pocházejícího z [47] je pouze naznačeno měření pomocí A/D převodníků. V textu [47] je uvedeno, že se jedná o 16bitové převodníky. Změření amplitudy střídavého napětí je možno realizovat dvěma způsoby.

První způsob je usměrnit střídavé napětí přesným usměrňovačem a filtrací získat střední hodnotu, která může být změřena A/D převodníkem. Přímé získání amplitudy špičkovým detektorem je nevhodné kvůli velké citlivosti na šum, který filtr střední hodnoty eliminuje. Takto lze sice teoreticky využít plného rozsahu A/D převodníku, prakticky je však velmi obtížné zkonstruovat přesný usměrňovač na frekvenci 10 kHz, neboť přesné operační zesilovače s interní modulací signálu nemají takovou šířku pásma a dostatečně rychlé zesilovače zase nemají potřebnou teplotní stabilitu vstupní napěťové nesymetrie. Při očekávané úrovni vstupního signálu řádově 100 mV nelze očekávat menší chybu signálové trasy než 10^{-3} . Nelze tudíž ani využít plný dynamický rozsah A/D převodníku.

Druhý způsob změření amplitudy je prosté zesílení střídavého signálu na úroveň vhodnou pro A/D převodník. Takový zesilovač může dosáhnout přesnosti 10^{-4} metodami běžně

používanými v signálové elektronice. Amplitudu signálu je nutno získat navzorkováním řady bodů (převodník bude mít 15 bitů + znaménko) a jejich numerickým proložením sinusovkou (např. metodou nejmenších čtverců). Amplituda se pak získá jako koeficient u proložené sinusovky. O skutečně použité metodě se [47] nezmiňuje.

2.2.1 Sjedení podmínek experimentu

Aby bylo možno srovnat metodu měření susceptibility metodou VEGAS a TUL, je třeba sjednotit podmínky měření. Cívky mají v obou případech podobnou indukčnost ($L_1 \approx 4,6$ mH, cívka použitá na TUL $L \approx 3,7$ mH). Pracovní frekvence na TUL je cca 2,6 kHz, což je asi čtvrtina z 10 kHz, takže při stejném budicím proudu bude na cívce L_1 zhruba čtyřnásobné napětí. Měřicí transformátor má transformační poměr $L_2/L_1 = 0,25$. Sekundární napětí na L_2 bude tedy přibližně stejné jako napětí na cívce při měření na TUL. Přibližná shoda budicích proudů je předpoklad, který dovolí srovnání obou metod. Skutečný budicí proud tekoucí do L_1 není v [47] uveden a může se ve skutečnosti od výše uvedeného předpokladu značně lišit.

Za výše uvedeného předpokladu je při amplitudě budicího proudu 3,25 mA napětí na L_2 dáno vztahem (66):

$$U_2 = \frac{1}{4} \omega \cdot L_1 \cdot I_1 = \frac{1}{4} \cdot 2\pi \cdot 10^4 \cdot 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot 3,25 \cdot 10^{-3} = 0,235V \quad (66)$$

Koeficient $\frac{1}{4}$ je transformační poměr. Amplituda napětí na měřicí cívce při metodě použité na TUL je cca 0,2 V (hodnota je dána zapojením měřicího obvodu).

2.2.2 Chyby měření

Chyba výsledné hodnoty susceptibility je dána zčásti systematickou chybou vzniklou zejména v důsledku teplotní závislosti měřicí aparatury a zčásti chybami vlastního měření potřebných veličin.

Jak bylo uvedeno výše, je teplotní závislost těžko popsitelná, neboť souvisí s geometrií měřicího transformátoru (soustavy cívek L_1 a L_2). Teplotní závislost v důsledku roztažnosti mědi byla určena jako $16,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ s tím, že daleko větší a obtížně popsitelný vliv má

vlastní provedení samonosné konstrukce cívek. Konstrukce měřicí cívky použité na TUL je sice jiná (cívka je navinutá na hliníkové příčně přerušené kostře a umístěná v tepelně izolujícím pouzdře), nicméně teplotní vlivy na hodnotu indukčnosti budou s největší pravděpodobností srovnatelné.

Přesný výpočet susceptibility je dán rovnicí (64). Vztah obsahuje dvě hodnoty frekvence (při slepém měření a při měření vzorku). Protože frekvenci je možno změřit s vysokou přesností (bez velkých nákladů lze dosáhnout přesnosti a stability na úrovni jednotek ppm [49]), lze považovat měření frekvence za minimálně o dva řády přesnější než měření napětí. V případě krystalem řízeného nebo na frekvenci krystalu fázově zavěšeného budicího oscilátoru je možno v rovnici (64) obě frekvence zkrátit. Koeficient k popisující změnu geometrie nelze kvantifikovat. Rovnice (64) pak přejde z pohledu chyby měření na tvar rovnice (65).

Rovnice (65) obsahuje součiny a podíl čtveřice napětí pomocí A/D převodníku. Jak bylo uvedeno výše, je možno relativní chybu jednoho dílčího měření odhadnout na $\xi = 10^{-4}$. Relativní chybu zlomku je pak možno vyjádřit jako:

$$\xi_z = \sqrt{4 \cdot \xi^2} = 2\xi \quad (67)$$

Aby bylo možno srovnat obě metody měření, je třeba zvolit rozsah měření susceptibility. Z grafu publikovaném v [47] vyplývá, že byly měřeny řádově vyšší koncentrace nZVI ve srovnání s měřením prováděným na TUL. Za kompromis lze zvolit $\chi_{\max} = 0,005$. Chybu zlomkové části rovnice 65 je možno odhadnout na $2 \cdot 10^{-4}$ (čili 2ξ , viz rovnice 67), takže zlomková část rovnice 65 může pro maximální susceptibilitu měřeného vzorku $\chi_{\max}$ nabývat hodnotu 1,0052. Relativní chyba měření susceptibility ξ_χ pak bude mít hodnotu vypočtenou ze vztahu (68)

$$\xi_\chi = \frac{\chi}{\chi_{\max}} - 1 = \frac{1,0052 - 1}{0,005} - 1 = 1,04 - 1 = 0,04 \quad (68)$$

tedy 4 % z rozsahu měření.

2.2.3 Metoda měření použitá na TUL

Metoda měření použitá na TUL byla popsána výše (viz kapitola 2.1.).

Rovnice (35) má podobný tvar jako rovnice (65) - od zlomku se odečítá jednička. Při ustálené teplotě krystalu čítače měřicího frekvenci je možno dosáhnout přesnosti a stability měření na úrovni jednotek ppm (jak bylo uvedeno výše). Relativní chyba zlomku ξ_{zf} je pro chybu ξ_f měření frekvence vyjádřena vztahem (69):

$$\xi_{zf} = \sqrt{4 \cdot \xi_f^2} = \sqrt{2} \cdot \xi_f \quad (69)$$

Pro maximální rozsah měření je hodnota zlomku v rovnici (35) rovna 0,9975. Pokud se zvolí pro jednoduchost relativní chyba zlomku $\xi_{zf} = 2,5 \cdot 10^{-6}$, může zlomek nabývat pro χ_{max} hodnoty 0,9975025.

Potom vychází relativní chyba měření ξ_{zf} výpočtem shodným s rovnicí (68) pro metodu použitou na TUL:

$$\xi_{\chi} = \frac{\chi}{\chi_{max}} - 1 = \frac{-2(0,9975025 - 1)}{0,005} - 1 = 0,999 - 1 = -0,001 \quad (70)$$

tedy 0,1 % z rozsahu měření. Chybu měření susceptibility způsobenou chybou měření frekvence je možno zanedbat.

Do výpočtu susceptibility se však přenáší chyba systematická, která vzniká nepřesným převodem susceptibility na frekvenci zejména v důsledku teplotních změn. Rezonanční frekvence LC obvodu je dána Thomsonovým vztahem:

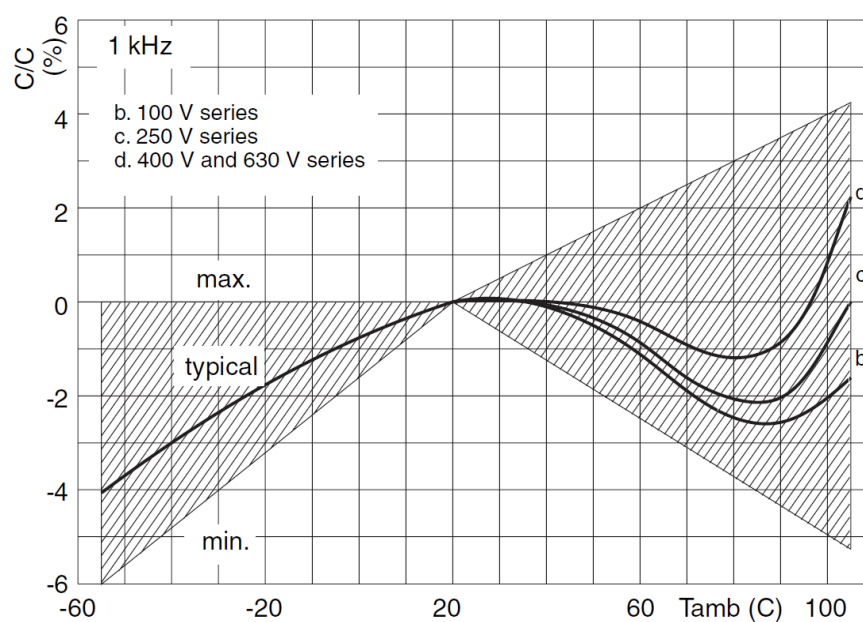
$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}} \quad (71)$$

Na hodnotu frekvence mají vliv dvě veličiny. První veličinou je indukčnost cívky. Přes rozdílnou konstrukci cívek v obou metodách měření se lze domnívat, že teplotní vlivy na indukčnost budou mít podobný charakter. Projeví se zejména teplotní změny geometrie cívky a změny způsobené mechanickým napětím. Proti krátkodobým fluktuacím teploty je cívka chráněna pěnovým tepelně izolačním pouzdrem.

Frekvence je nepřímo úměrná odmocnině z hodnoty indukčnosti. Relativní chyba hodnoty indukčnosti se tedy v hodnotě frekvence projeví jako polovina chyby indukčnosti. Protože je ve výsledném vztahu pro výpočet susceptibility (rovnice 35) faktor 2, projeví se geometrická chyba indukčnosti v obou metodách stejnou měrou.

Frekvence je také nepřímo úměrná odmocnině z hodnoty kapacity kondenzátoru tvořícího rezonanční obvod. Kapacita je dána součtem kapacity fyzického kondenzátoru (polyesterový kondenzátor 1 μF), parazitních kapacit mezi závity cívky a parazitních kapacit elektroniky oscilátoru. Teplotní závislost parazitních kapacit je těžko odhadnutelná, jejich hodnota je však v porovnání s kapacitou fyzického kondenzátoru zanedbatelná (maximálně řádu desítek pF). Kapacita přívodu k cívce je prakticky nulová, oscilátor je umístěn v těsné blízkosti cívky.

Hlavní vliv na měření má teplotní závislost polyesterového kondenzátoru. Je obtížné získat číselný údaj, v katalogových listech se hodnota neuvádí. Katalog firmy Vishay (Document Number: 28110, Revision: 21-Nov-05) uvádí graf teplotní závislosti.



Obrázek 8 - graf teplotní závislosti kondenzátoru (převzato z katalogu firmy Vishay).

V oblasti mezi 20 °C a 30 °C lze odhadnout typickou směrnici 0,1 %/5 °C, neboli 200 ppm/K. Kondenzátor je umístěn společně s cívkou (a oscilátorem v SMD provedení) v tepelně izolačním pouzdře, aby se minimalizovala teplotní změna indukčnosti a kapacity určujících prvků LC oscilátoru v době mezi slepým a měřením a měřením vzorku. Vliv odchylky kapacity na frekvenci je stejný jako bylo popsáno u vlivu odchylky indukčnosti (viz rovnice 71).

Pokud se modifikuje numerický výpočet relativní chyby susceptibility v důsledku chyby měření frekvence (Rovnice 70) na výpočet chyby způsobené teplotní změnou kapacity kondenzátoru (chyba měření frekvence bude nulová, chyba frekvence vznikne promítnutím změny kapacity přes Thomsonův vztah), přejde rovnice 70 na tvar

$$\xi_{\chi_C} = \frac{\chi}{\chi_{\max}} - 1 = \frac{-2(0,9975 + 100 \cdot 10^{-6})}{0,005} - 1 = 0,996 - 1 = -0,04 \quad (72)$$

Vnesená odchylka $100 \cdot 10^{-6}$ je polovinou teplotní závislosti kondenzátoru kvůli odmocnině v Thomsonově vztahu. Chyba měření susceptibility vlivem teplotní změny kapacity je asi 4 %/K. Z toho vyplývá, že před měřením je třeba nechat ustálit teplotu měřicí hlavy a v průběhu měření ji udržet s přesností na úrovni desetin °C.

2.2.4 Vliv přívodních kabelů

Měřicí systém použitý při metodě měřicího transformátoru je připojen koaxiálními kabely RG58 s měrnou kapacitou cca 100 pF/m. Každá z cívek transformátoru je připojena samostatným kabelem. Kapacita kabelu vedoucího k L_1 spolu s transformovanou kapacitou kabelu vedoucího k L_2 způsobuje, že část proudu, který je měřicím systémem považován za proud tekoucí L_1 , teče touto (parazitní) kapacitou. Pro přívodní kabely délky 3 m je jejich parazitní kapacita

$$C_p = \left(3 + \frac{3}{16}\right) \cdot 100 \approx 318 \text{ pF} \quad (73)$$

Koeficient 1/16 je kvadrát transformačního poměru. Při frekvenci 10 kHz je poměr proudu tekoucího C_p a L_1 lze chybu primárního proudu vyjádřit ze vztahu (74):

$$\xi_k = \frac{\chi_{L1}}{\chi_{Cp}} = \frac{2\pi \cdot f \cdot L_1}{1} = 4\pi^2 f^2 L_1 C_p \approx 5,8 \cdot 10^{-3} \quad (74)$$

Pokud zůstane parazitní kapacita kabelů C_p mezi slepým měřením a měřením se vzorkem konstantní, výsledná hodnota vypočítané susceptibility se kapacitním proudem neovlivní (odchylky se vyruší, podíl U_1/U_{10} v rovnici 14 zůstane konstantní). Pokud dojde ke změně

C_p mezi měřeními, promítne se chyba do výpočtu hodnoty susceptibility. Protože je změna kapacity promítnuta do výpočetního zlomku faktorem ζ_k , lze předpokládat, že teplotní podmínky nutné k omezení teplotních chyb měření zaručí i dostatečně stabilní teplotu kabelů, takže se na výsledku měření nebude změna jejich kapacity citelně podílet.

Při měření susceptibility metodou měření rezonanční frekvence se kabel na přesnosti měření nepodílí, neboť vlastní oscilátor je umístěn v bezprostřední blízkosti cívky. Kabely slouží jen pro napájení a přenos frekvence z výstupu zesilovače.

2.2.5 Srovnání obou metod měření

Výsledky srovnání obou metod jsou přehledně shrnuty v tabulce 3.

Měřicí transformátor	Metoda rezonanční frekvence
Vliv změny geometrie měřicí cívky (cívek) v důsledku teplotních změn a mechanického namáhání je u obou metod srovnatelný.	
Vliv teplotní změny přívodních kabelů je řádově nižší než vliv teplotní změny geometrie měřicího transformátoru. Za předpokladu umístění měřicího transformátoru i měřicí elektroniky ve stejné místnosti je vliv kabelů zanedbatelný.	Teplotní změny přívodních kabelů nemají na přesnost měření vliv.
Součástí měřicího obvodu není kapacita s obdobným vlivem.	Součástí měřicího obvodu je kondenzátor se stejným vlivem na měření jako měřicí cívka. Vliv teplotní závislosti na měření je popsán v textu.
Měřený vzorek se nachází v homogenním magnetickém poli, takže nehomogenita vzorku se ve směru kolmém na osu měřicí cívky průměruje.	Měřený vzorek se nachází v nehomogenním magnetickém poli, takže měření předpokládá ve směru kolmém na osu měřicí cívky homogenní vzorek.
S rostoucí měřenou susceptibilitou se snižuje chyba měření.	S rostoucí měřenou susceptibilitou se zvyšuje chyba měření v důsledku zanedbání vyšších členů Taylorova rozvoje (Rovnice 20). Chybu lze odstranit matematicky zahrnutím dalších členů rozvoje do výpočtu.
S klesající měřenou susceptibilitou rostou nároky na stabilitu měřicích zesilovačů a rozlišení A/D převodníků pro dosažení přijatelné relativní chyby měření.	Čítač měřicí frekvenci má dostatečnou přesnost i pro malé hodnoty měřené susceptibility při zachování přijatelné relativní chyby měření.
Prostorové rozlišení podél osy měřicího transformátoru je dáno šířkou sekundární cívky (14 mm). Primární cívka má délku 108 cm.	Prostorové rozlišení podél osy měřicí cívky je dáno šířkou cívky (8 mm).

Tabulka 3 - výsledek porovnání metod měření TUL a VEGAS.

Z výše uvedené analýzy tedy vyplývá, že metoda měření popisovaná a použitá v této práci je vhodnější pro měření malých hodnot susceptibilit a díky tomu malých koncentrací nZVI.

Lépe se proto uplatňuje v měření okrajových zón ošetřované oblasti. Použití kratší cívky a také menšího průměru kolony a cívky dále zlepšuje prostorové rozlišení měření. Nízká hodnota magnetické indukce zajišťuje malou magnetizaci studovaných částic, a proto neovlivňuje výrazně průběh experimentu.

2.3 Dekonvoluce naměřených dat

Při měření bodově lokalizovaného elementárního železa nalézáme prostorovou distribuci signálu uvedenou na obrázku 5a a 5b. Za použití vhodných etalonů simulujících část náplně kolony, lze sestavit kalibrační křivku mezi změnou frekvence oscilátoru a množstvím elementárního železa. Pro její aplikaci je však nutno vzít v potaz fakt, že při reálném měření spojitého prostředí naměřený signál neodpovídá koncentraci železa v místě měření, ale jde o konvoluci „elementárních“ signálů. Proto naměřený signál odpovídá součtu signálu železa v bodě měření i v jeho okolí. Aby bylo možné od této obalové křivky přejít k „elementárnímu“ signálu, je nutno provést vhodným způsobem dekonvoluci.

Signál naměřený měřicím zařízením je ve své podstatě funkcí mnoha proměnných. Funkční závislost lze vyjádřit vztahem

$$y(x) = y(f_r(l(\mu_r(c(x,t))), T)) \quad (75)$$

kde y je měřená výstupní difference frekvence rezonančního obvodu, x je souřadnice bodu měření ve směru osy kolony, f_r je rezonanční frekvence LC obvodu, l je vlastní indukčnost cívky v měřicím obvodu, μ_r je relativní permeabilita prostředí, v němž je cívka umístěna, c je koncentrace měřeného feromagnetického materiálu (železa), t je čas od počátku experimentu a T je teplota v laboratoři v místě měření. Některé části této funkční závislosti byly popsány výše v kapitole 2.1.

Nalezením vhodného algoritmu dekonvoluce se ve své práci v rámci projektu inženýrské informatiky na Vysoké škole chemicko technologické v Praze, zabývá pan Lukáš Mrazík. Z jeho práce plyne následující:

Protože signál detektoru má v 1D prostorové rozlišení charakterizované experimentálně měřitelnou distribuční funkcí, signál naměřený na detektoru odpovídá konvoluci signálů poskytnutých jednotlivými prostorovými elementy kolony.

K získání hodnot těchto elementárních signálů lze využít vhodné matematické nástroje. Jako nejvhodnější se jevila Wienerova dekonvoluce. Ta je schopna aproximovat hledané funkce na základě znalosti průběhu jedné z konvolujících funkcí a poměru spektrálních hustot výkonu signálu a aditivního šumu.

Na základě komutativity konvoluce lze využít referenčního měření o známém průběhu koncentrace k získání aproximace odezvy systému na jednotkový impuls. Stejnou metodou pak lze získat aproximaci průběhu koncentrace v systému s použitím již známé odezvy. Posledním nezpracovaným členem tohoto procesu je právě poměr spektrálních hustot výkonu. Vzhledem k tomu, že referenční měření má jemnější vzorkování než všechna další měření, je třeba měřená data převzorkovat vhodnou interpolační metodou.

Lze dokázat, že hodnota hustoty výkonu je invariantní proti Fourierově transformaci. Autor uvažuje distribuci P jako lineární spojitý funkcionál na prostoru testovacích funkcí $\phi(x)$ přiřazující testovací funkci hodnotu celkového výkonu funkce $\Phi(x)$. V citované práci je hledána aproximace odezvy systému na jednotkový impuls definovanou jako Wienorovu dekonvoluci měřeného vektoru indukčnosti a známého vektoru průběhu koncentrace, ve spektrální oblasti definovanou jako podíl součinů spekter rozšířený o poměr hustot výkonu optimalizující míru filtrace šumu. Měřený vektor indukčnosti sestavíme jako průměr z řady měření jednoho tělíska, upravených do oblasti indukčnosti se srovnanou základnou. Oproti běžnému vyhodnocení jednoho měření je nutné vzít v úvahu vlastnost aditivního šumu, jehož výkon po sečtení více měření je třeba normovat odmocninou počtu měření. Normováním na jednorozměrnou hustotu je získána normovaná odezva.

Pro dobrou funkčnost této metody je nutno provést řadu opakovaných měření prázdné kolony, za účelem získání hodnoty spektrálního výkonu šumu. Do výpočtu lze zahrnout pouze taková měření, která nejsou ovlivněna nelineárním driftem signálu způsobeným změnou teploty v průběhu měření.

Po sestavení vyhovujícího algoritmu bude možno převést naměřená data v podobě změny frekvence oscilátoru na informaci o koncentraci Fe^0 v daném místě kolony.

Od metody dekonvoluce lze očekávat i zaostření průběhu signálu. Práce na této metodě dále probíhají.

2.4 Měření vzorků vrtných jader

Měřicí zařízení se ukázalo jako velmi vhodné pro měření koncentrace Fe^0 ve vzorcích vrtných jader odebraných na lokalitě po zásahu suspenze nanoželeza. Na základě zkušeností získaných v rámci této práce byla pro externí firmu vyrobena modifikovaná měřicí aparatura. Modifikace měla za cíl urychlení měření. Toho bylo dosaženo úpravou elektroniky a řízení detektoru, kdy měření se spouštělo vždy až po najetí detektoru na měřicí pozici a nebylo tedy nutno čekat na ukončení předchozího měření.

V případě aparatury vyrobené na zakázku bylo využito možnosti vkládání vzorků linerů do silnostěnné skleněné trubky o dostatečném průměru, umístěné horizontálně. Pro tuto aparaturu byl současně zcela přepracován pohon detektoru. Stejně technické řešení pohonu bylo následně využito i v případě laboratorní aparatury používané v TUL.

3 Experimentální část

V průběhu provádění experimentů byla na základě postupně získaných zkušeností prováděna celá řada konstrukčních změn. Tyto změny se týkaly postupného vývoje vlastního měřicího zařízení včetně řídicího software, vlastního experimentálního uspořádání (vertikální vs. horizontální kolony), dávkování suspenze (průtočné ředění vs. přímé dávkování), dispergace suspenze (od počáteční ke kontinuální), plnění kolon (do vodního sloupce vs. suchá zemina do prázdné kolony) a řada dalších, méně významných. Z toho důvodu nejsou experimentální data naměřená v počátečních experimentech zcela porovnatelná s pozdějšími daty.

Vývoj experimentů včetně změn je popsán v další části textu.

3.1 Měřicí zařízení - konstrukce

Před začátkem práce bylo nutno rozhodnout, v jakém uspořádání budou experimenty probíhat. S ohledem na zvolený princip měření, nebylo možno použít jakýkoli kovový materiál pro konstrukci kolon. Navíc bylo požadováno, aby byly kolony z průhledného materiálu za účelem vizuální kontroly přípravy a průběhu experimentu. Z běžně dostupných materiálů přicházelo v úvahu sklo a polymethylmetakrylát (plexisklo). Na základě dostupnosti vhodných materiálů a polotovarů, byly vybrány trubice z plexiskla o vnějším průměru 30 mm, tloušťce stěn 5 mm a délce 2 m. Tyto kolony vykazují dostatečnou pevnost a současně jsou odolnější než skleněné.

Původní prototyp zařízení byl sestaven ve formě měřicí cívky opatřené madlem. Další součásti elektroniky byly umístěny ve skřínce přístroje. V této skřínce byla také umístěna sada kondenzátorů umožňující přepínání měřicího rozsahu od 600 Hz do 30 kHz. Prototyp

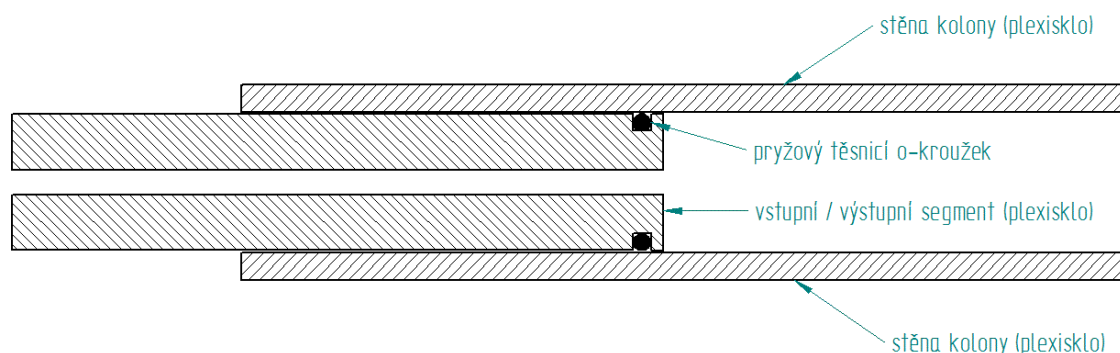
prokázal vhodnost zvoleného principu měření pro studovanou problematiku, avšak současně vykazoval příliš vysokou citlivost na změny teploty. Tato závislost byla natolik významná, že signál se významně vychýlil již pouhým přiblížením obsluhy. Pro praktické použití se prototyp ukázal jako nepoužitelný.

Na základě předchozích skutečností byl přístroj upraven tak, že celý LC obvod byl integrován do měřicí hlavičky s využitím SMD technologie. Byla zrušena možnost volby měřicí frekvence a pro všechna následující měření byla zvolena frekvence 4,35 kHz. Hlavička byla doplněna tepelnou izolací a celé zařízení bylo doplněno pohonnou jednotkou pro pohyb ve směru osy kolony. Současně s tím byl přístroj doplněn o software pro sběr a ukládání naměřených dat a programování pohonu. Tato změna vedla k použitelnosti zařízení pro reálné provádění laboratorních experimentů.

V průběhu prvních experimentů vyvstala potřeba další úpravy software - možnost nastavení opakování měření v předem určených intervalech. Díky této úpravě odpadla nezbytnost přítomnosti obsluhy po celou dobu experimentu. Data se stala ekvidistantní v čase, tím se zvýšila jejich kvalita při interpretacích.

Signál detektoru, jak již bylo uvedeno dříve, vykazuje nezanedbatelnou prostorovou distribuci. Současně bylo požadováno, aby počáteční souřadnice měření byla mimo aktivní oblast kolony. Bylo nutno vhodným způsobem vyřešit vstup a výstup z kolony.

Stávající systém pryžových zátek se ukázal nevyhovujícím. Byly navrženy a vyrobeny vstupní a výstupní díly kolony (inserty) dle obrázku 9. Tyto inserty byly vyrobeny z tyčí (plexisklo) o průměru odpovídajícímu světlosti kolony (20mm). Utěsnění je realizováno O kroužky umístěnými v připraveném zápichu.



Obrázek 9 - řešení vstupu a výstupu kolony

Signál detektoru je ovlivněn nejen přítomností feromagnetických materiálů, ale i přítomností neferomagnetických kovů. Vlivem střídavého elektromagnetického pole v nich dochází k tvorbě Foucaultových proudů a následně k nárůstu frekvence oscilátoru (přítomnost feromagnetických materiálů naopak frekvenci oscilátoru snižuje). Následkem přítomnosti Foucaultových proudů pak se tedy objevuje záporná odezva zařízení.

Tuto skutečnost bylo nutno mít na paměti i při konstrukci zařízení. Držáky kolony byly konstruovány ze dřeva, pohon byl realizován malým krokovým motorem umístěným dostatečně daleko mimo měřenou část kolony. Přenos síly na detektor byl realizován rybářským vlasem se spojkou ze silikonové pryže. Kolona byla v počátcích experimentů uložena horizontálně.

Mechanická pevnost kolony se ukázala jako dostatečná. Vlastní vahou kolony s náplní došlo k mírnému průhybu, který však nebyl podstatný pro vlastní měření.

V průběhu experimentů se však objevila jiná nedokonalost tohoto experimentálního uspořádání. I přes intenzivní vibrační zhutnění kolony při jejím plnění došlo v průběhu některých experimentů k dodatečné kontrakci náplně kolony a tím ke vzniku preferenčních cest při horní stěně kolony. Tato skutečnost byla detekována vizuálně v průběhu experimentů.

Na základě získaných zkušeností bylo pro další měření zvoleno vertikální umístění kolony (experiment 150521 a další - viz tabulka P1 v příloze této práce). Tato změna si vyžádala zásadní přepracování systému pohonu. Krokový motor byl vhodným převodem spojen

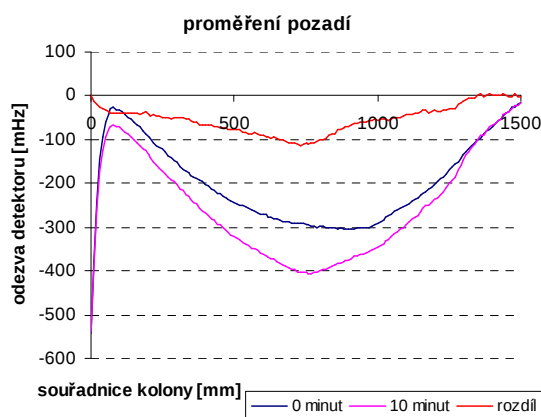
s drážkovaným bubnem, na němž je trojzávitěm navinuto lanko (rybářská šňůra s odstraněným parafínovým filmem) a na druhé straně je zavěšeno protizávaží odpovídající hmotnosti. Trojzávit se ukázal jako nezbytný pro zamezení prokluzu šňůry při změně rychlosti pohybu měřicí hlavice. Měřicí hlavice pojíždí pomocí kladek po vodícím profilu (hliníkový tenkostěnný čtvercový profil - jákl). Konstrukce je na spodní straně umístěna v dřevěném bloku s otvorem pro vstupní insert a přívodní hadičku. Kolona je uchycena pomocí hliníkových objímek s plastovou vložkou. Na spodní části konstrukce je umístěna optická závora pro opakované nastavení nulové polohy.

V průběhu experimentů bylo zjištěno, že spodní (hliníkový) úchyt kolony ovlivňuje měření na počátku souřadnicové osy. Tento negativní signál je způsoben vznikem vířivých proudů v hliníku (vodiči prvního řádu). Protože je pozadí vždy odečteno od naměřených dat, je vliv hliníkového dílu korigován. Avšak nepřesnost korekce se může projevit v případě měření velmi malých hodnot koncentrace nZVI.

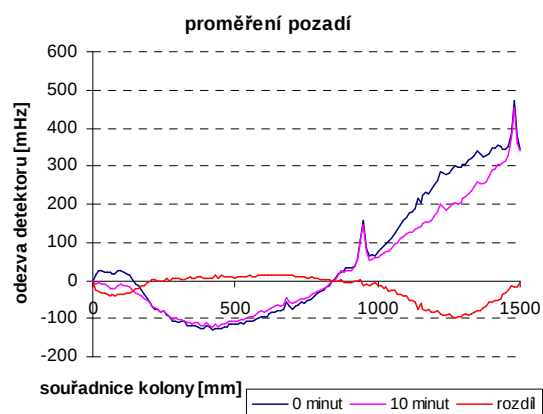
Za účelem eliminace chyby způsobené vlivem hliníkového dílu na počátku, byl pro další experimenty tento díl odstraněn a nahrazen sedlem vyfrézovaným přímo v dřevěném bloku. Současně bylo nezbytné posunout pozici optické závory definující počátek souřadnic měření (tedy „nuly“ na souřadnicové ose experimentálních dat). Při porovnání dat před a po této změně je nezbytné posunout naměřená data ve směru osy x (cca o 20 mm). Na hodnoty naměřených dat a průběh migrace nemá konstrukční změna vliv.

Rozdíl v průběhu pozadí měření je zobrazen na obrázku 10 a 11. Na těchto obrázcích je vidět, že drift způsobený změnami teploty (i po provedené lineární korekci) zůstává problémem, který je nutno dále řešit pro měření velmi nízkých koncentrací železa. Při běžných měřeních je však tento drift zanedbatelný.

Na obrázku 11 jsou současně vidět bodové nečistoty v koloně a účinnost jejich korekce (malé píky na souřadnicích 950 mm a 1480 mm) odečtením pozadí.



Obrázek 10 - průběh pozadí s vlivem spodního držáku kolony



Obrázek 11 - průběh pozadí po odstranění spodního držáku kolony

Řídicí software umožňuje kalibraci pohonu (počet kroků motoru na 1 mm posunu). V měřicím programu je možno zvolit velikost měřicího kroku, počet měření v jednom bodě, opakování měření v předem zvolených časových intervalech.

V průběhu experimentů vlivem depozice vnášených částic dochází k nárůstu tlaku na vstupu kolony, který může překročit limitní hodnoty a tedy vést k přerušení spojů hadiček. Proto byla aparatura následně doplněna měřením tlaku na vstupu kolony, současně software umožňuje nastavit horní i dolní tlakový limit. Při jeho překročení se zastaví dávkovací čerpadlo a experiment je ukončen. Tímto opatřením se zamezí nežádoucímu čerpání suspenze mimo kolonu. Pokud dojde i přesto k úniku suspenze (rozpojení i před dosažením nastaveného limitu), je experiment také ukončen použitím dolního tlakového limitu.

Mimo výše popsanou řídicí funkci však tento tlakový snímač přináší i další pohled na experiment - vývoj tlaku na vstupu je zaznamenán do souboru naměřených experimentálních dat.

3.2 Plnění kolon

Za účelem eliminace výskytu vzduchových bublin uvnitř lože kolony, byly kolony plněny materiálem do předloženého vodního sloupce. Takto naplněná kolona byla umístěna do držáku, promyta vodou a po té bylo zahájeno dávkování suspenze. Tento postup je

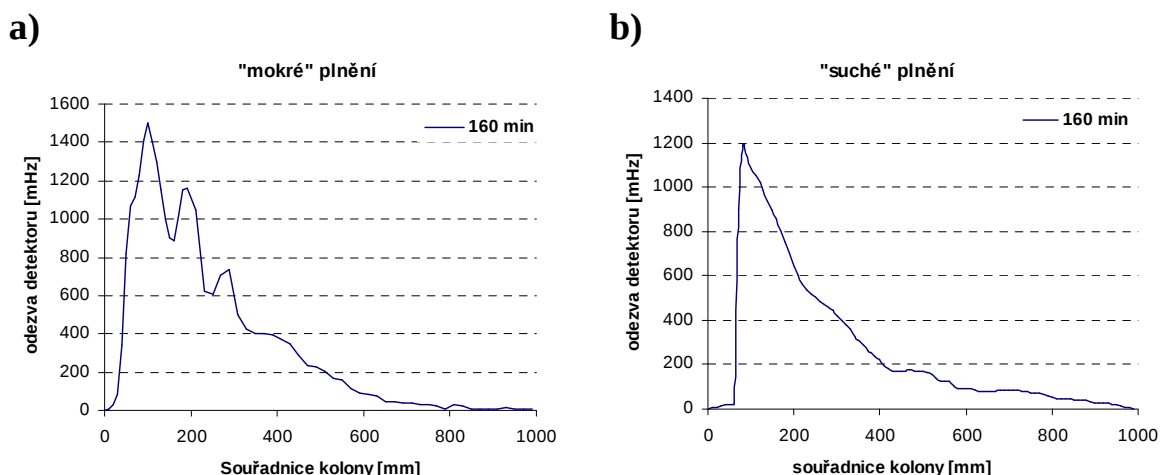
vyhovující pro plnění krátkých kolonek (cca 20 cm) nebo v případě dlouhých kolon pro monodisperzní materiál (skleněné kuličky, vytríděný křemenný písek, apod.).

Je-li takto plněna dlouhá kolona polydisperzním materiálem (reálná zemina z lokality), dojde v průběhu vsypávání náplně a jejím průchodem předloženou vodou k frakcionaci náplně díky rozdílné rychlosti sedimentace. V koloně se vytvoří zóny o různé zrnitosti. Následkem frakcionace má náplň jinou porozitu než původní zemina a dochází v ní k nerovnoměrné depozici studovaných částic v závislosti na zrnitosti zóny. Pro další experimenty tedy byl změněn postup plnění kolon. Prázdné kolony jsou plněny suchým materiálem, nepřetržitě až do úplného naplnění. Po zhutnění náplně jsou uzavřeny výstupním insertem a umístěny do držáku.

Připravená kolona je po dobu 10 minut promývána plynným oxidem uhličitým z tlakové láhve. Následně je kolona po dobu 30 minut promývána vytemperovanou vodou. V této fázi je oxid uhličitý vytlačen z kolony a jeho zbytky jsou ve vodě zcela rozpuštěny a voda je postupně nahrazena čerstvou. Takto připravená kolona neobsahuje v loži bublinky plynu a je zcela zavodněná. Rozdíly výsledků experimentů při obou způsobech plnění jsou zobrazeny na obrázku 12a a 12b (experimenty 141008 a 141105). Výsledky potvrdily eliminaci zonality takto naplněné kolony. Proto již byly kolony pro všechny další experimenty (od experimentu 141105 včetně) plněny tímto způsobem, tedy „na sucho“.

Dále, při přechodu na polydisperzní materiál bylo nutno vyřešit problém ucpávání dávkovacího kanálku ve vstupním insertu jemnými částčkami materiálu náplně. Při použití vytríděného písku, byla vždy do kolony nejprve vpravena vrstva hrubozrnného materiálu o výšce cca 5 - 10 mm. Tato vrstva sloužila jako bariéra mezi insertem a náplní. Při použití polydisperzního materiálu však nebyla bariéra dostatečně účinná a v průběhu vibračního zhutnění náplně se dostávaly jemné částčky do dávkovacího kanálku. Při spuštění experimentu pak způsobily jeho uspání. Problém nevyřešilo ani jemné sítko umístěné na insert.

Účinným řešením problému bylo vyplnění dávkovacího kanálku materiálem rozpustným ve vodě a neovlivňujícím prostředí kolony. Jako vhodný materiál byl zvolen pevný chlorid sodný. Svou přítomností nedovolí vstupu jemné frakce a je zcela rozpuštěn na počátku zavodňování kolony. Před dávkováním železa je z kolony vymyt promývací vodou.



Obrázek 12- porovnání způsobu plnění kolony **a)** plnění vsypem do vodního sloupce, **b)** plnění do prázdné kolony. Oba experimenty se liší pouze způsobem plnění kolon.

3.3 Citlivost a stabilita detektoru

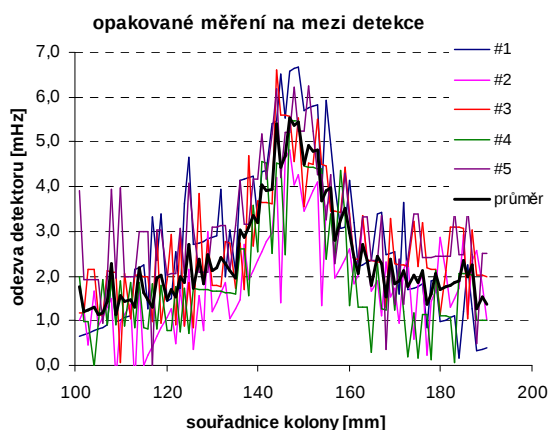
Informace o citlivosti detekce a kalibrační závislosti patří mezi základní informace při většině laboratorních měření. V první fázi těchto prací byla zjišťována mez detekce detektoru. Pro tento účel byla použita tři tělíska z elementárního železa o hmotnosti 0,000 38 g, 0,065 g a 0,208 g.

V ose prázdné kolony byla umístěna železná tělíska známé hmotnosti a signál proměřen s krokem 1 mm. Současně byla sledována pološířka signálu v závislosti na jeho velikosti. Opakované proměření železného tělíska o hmotnosti 0,000 38 g, včetně průměru signálu je uvedeno na obrázku 13.

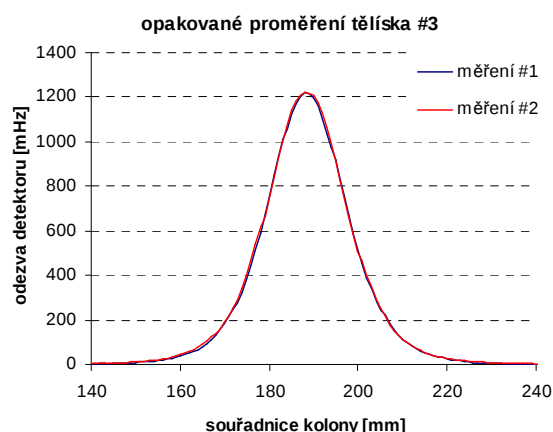
Pokud je mez detekce stanovena na signál o trojnásobku amplitudy šumu, její hodnota je v ose detektoru 0,001 g.

Stabilita detektoru byla ověřena opakovaným měřením kovového tělíska umístěného v ose detektoru. Měření byla provedena s časovým odstupem. Vzhledem k vlivu teploty na drift základní linie, byla vždy provedena korekce naměřených dat na tento drift. Korekce na teplotní drift je prováděna i v případě dat naměřených v průběhu migračních experimentů. Postup korekce je popsán v kapitole 3.7.7.

Výsledky opakovaného měření tělíska o hmotnosti 0,208 g jsou uvedeny na obrázku 14.



Obrázek 13 - opakované měření na mezi detekce (tělísko o hmotnosti 0,000 38 g)



Obrázek 14 - opakované měření v pracovní oblasti (tělísko o hmotnosti 0,208 g). Pearsonův korelační koeficient - 0,99979.

I přes provedené konstrukční úpravy nelze teplotní závislost měření zcela zanedbat. Za stávající konfigurace detektoru je drift základní linie způsobený kolísáním teploty v laboratoři v průběhu měření kompenzován použitím měření signálu v referenčním bodě. Za referenční bod byl vybrán bod ležící nejbližší výstupu z kolony, kam sledované částice většinou nedomigrují (případně domigrují až ke konci experimentu).

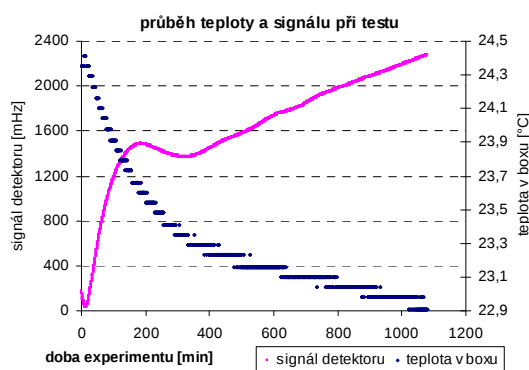
V případě, že částice domigrují k vybranému referenčnímu bodu, je reference přemístěna na počátek souřadnice měření (bod „0“). Signál v tomto bodě je sice ovlivněn přítomností železa v dávkované suspenzi, avšak jeho koncentrace v průběhu experimentu je konstantní.

Referenční měření je provedeno vždy na počátku a na konci každého scanu kolony. Dojde-li k driftu signálu mezi těmito referencemi, je provedena lineární kompenzace. Nelineární kompenzaci nelze zavést, neboť časový průběh driftu není znám.

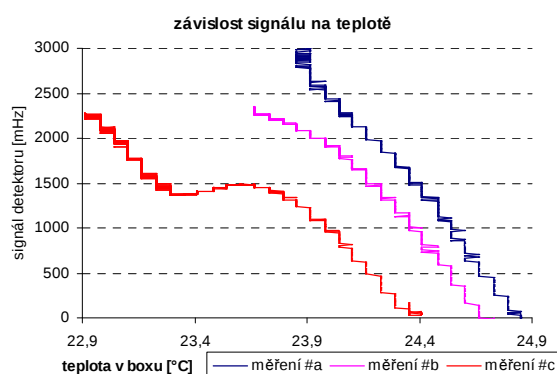
Pro potlačení vlivu kolísání teploty jsou navrženy další konstrukční úpravy zařízení. Do budoucna bude stávající kondenzátor v LC obvodu nahrazen speciálním kondenzátorem s minimalizovanou teplotní závislostí. Měřicí hlava bude doplněna o kontinuální měření teploty a do měření bude zavedena experimentálně nalezená kompenzace teplotní závislosti.

V rámci prvotního experimentu bylo provedeno proměření závislosti signálu na změně teploty. Požadavkem experimentu bylo zajištění pomalé změny teploty v měřicím prostoru. Měřicí hlavice byla umístěna do tepelně izolovaného boxu. Spolu s ní byla v boxu

umístěna sonda teploměru. Rozlišení sondy byla 1/16 K. Do boxu byla dále umístěna standardní chladicí vložka předehtátá na teplotu vyšší než teplota místnosti. Box byl uzavřen a zahájeno měření. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 15 a 16.



Obrázek 15 - signálu detektoru a teploty v boxu při testu „c“



Obrázek 16 - experimentálně zjištěná závislost signálu detektoru na teplotě.

Měření bylo provedeno s detektorem pro měření v kolonách o průměru 30 mm a s detektorem pro měření v kolonách o průměru 70 mm. Pro oba detektory byla nalezena závislost uvedená v tabulce 4.

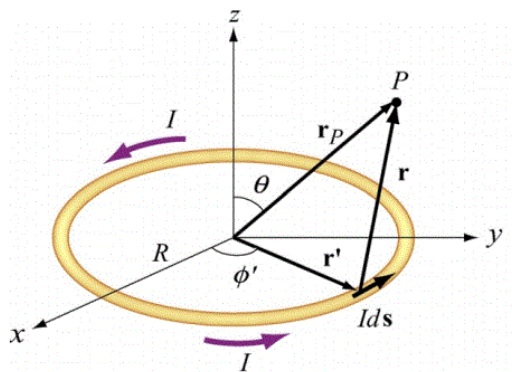
měřicí hlava	strmost	korelační koeficient
30 mm	- 2486 mHz / °C	0,970
70 mm	- 527 mHz / °C	0,989

Tabulka 4 - nalezené parametry závislosti signálu na teplotě

3.4 Kalibrace detektoru

Prvotní pokus provést kalibraci pomocí železných tělísek o definované hmotnosti není možno realizovat ze dvou základních důvodů.

Prvním důvodem je fakt, že pole v cívce není homogenní v celém průřezu a proto ani odezva od tělíska není stejná. Pro výpočet vektorů magnetické indukce kruhového závitu v obecném bodě mimo osu a rovinu závitu, jak je uvedeno na obrázku 17 využijeme vztahy a úvahy uvedené v [50].



Obrázek 17 - Výpočet magnetického pole mimo osu symetrie. Převzato z [50]

Pro jednotlivé vektory magnetické indukce v obecném bodě P jsou v [50] odvozeny vztahy:

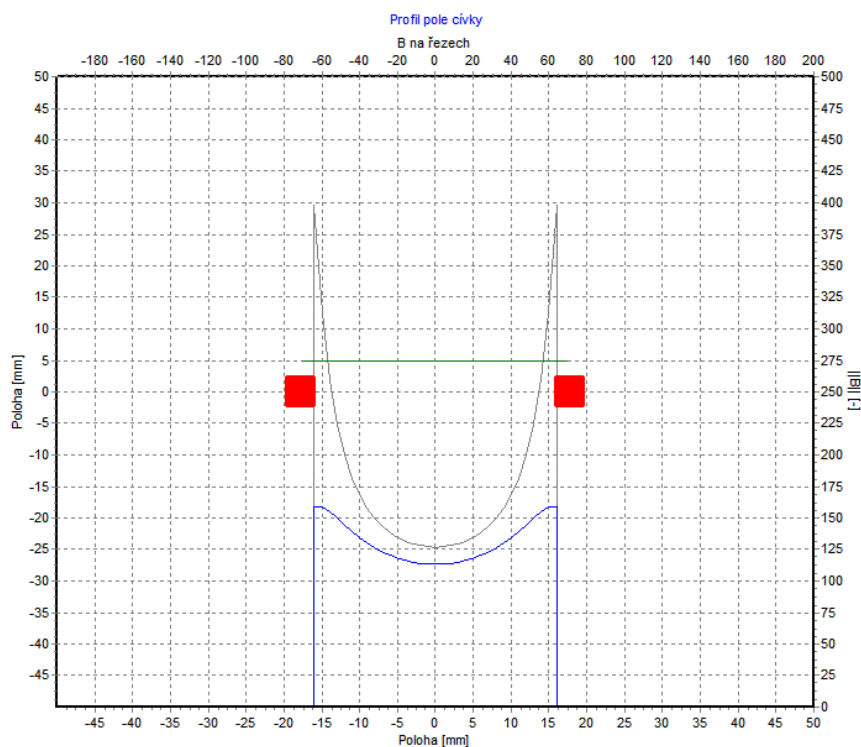
$$B_x = \frac{\mu_0 IRz}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \phi' d\phi'}{(R^2 + y^2 + z^2 - 2yR \sin \phi')^{3/2}} = 0 \quad (76)$$

$$B_y = \frac{\mu_0 IRz}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin \phi' d\phi'}{(R^2 + y^2 + z^2 - 2yR \sin \phi')^{3/2}} \quad (77)$$

$$B_z = \frac{\mu_0 IRz}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{(R - y \sin \phi') d\phi'}{(R^2 + y^2 + z^2 - 2yR \sin \phi')^{3/2}} \quad (78)$$

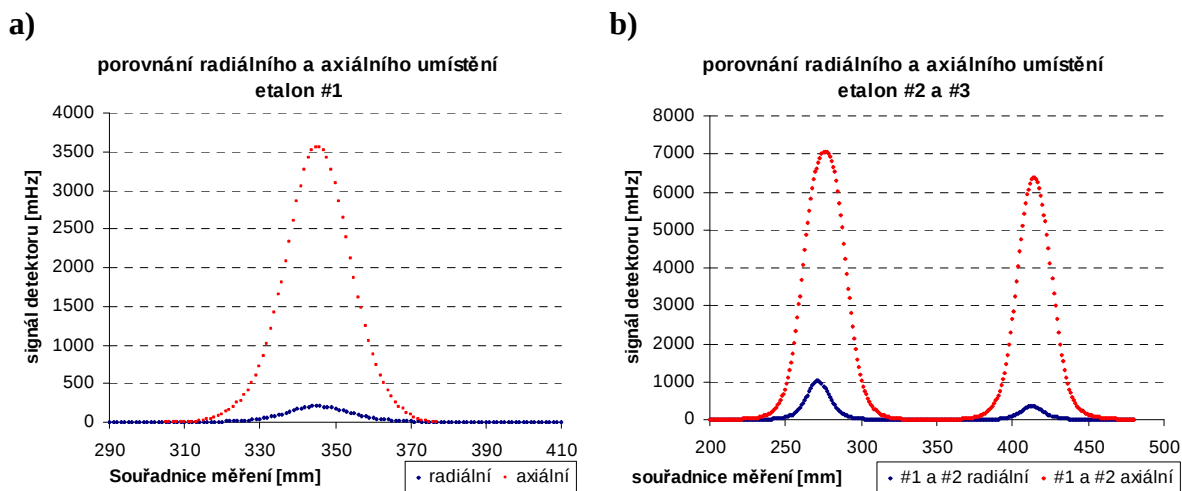
Jak je vidět, x-ová složka vektoru je nulová, avšak výrazy pro výpočet y-ové a z-ové složky (77) a (78) vedou na eliptické integrály. Tyto lze řešit numericky.

Na základě numerického řešení výše uvedených rovnic, byl získán odhad průběhu vektoru magnetické indukce jak v rovině cívky, tak i v rovině vzdálené 5 mm od centrální roviny cívky. Průběh je uveden na obrázku 18. Výsledky zobrazené na obrázku 18 potvrdily podstatnou nehomogenitu magnetického pole uvnitř měřicí cívky. S tím souvisí i rozdíl citlivosti v radiálním směru.



Obrázek 18 - Numerické řešení - průběh magnetické indukce v rovině cívky (šedá křivka) a ve vzdálenosti 5 mm od centrální roviny (modrá křivka)

Dalším, mnohem závažnějším, důvodem proč nelze kalibraci detektoru provést pomocí železných tělísek je skutečnost, že signál je závislý i na tvaru kalibračních tělísek a jejich orientaci v magnetickém poli. Tato závislost se projevila při měření tělíska tvaru válce (krátký železný drátek). Při jeho umístění v měřeném prostoru rovnoběžně s osou měření (a tedy i s vektorem magnetické indukce) byla odezva výrazně (řádově) vyšší než při jeho umístění kolmo na tuto osu. Výsledky jsou uvedeny na obrázku 19a a 19b.



Obrázek 19a, b - porovnání signálu od válcových tělísek s axiální a radiální orientací.

S ohledem na obě výše uvedené skutečnosti bylo nutno řešit způsob kalibrace odezvy detektoru. Zdánlivě nejjednodušší varianta - připravit kolonu s definovanou koncentrací nZVI v náplni, konstantní v dostatečně dlouhém úseku se v praxi ukázala jako technicky obtížně realizovatelná. V průběhu plnění kolony pískem se známou koncentrací nZVI docházelo k částečné separaci písku a nanočástic železa.

Bylo rozhodnuto vyrobit etalony ve tvaru krátkých válců o vnějším průměru 20 mm (vnitřní průměr kolony). Měření při experimentech probíhá s krokem 10 mm. Menší rozlišení není vhodné. Jednak proto, že detektor nemá dostatečné prostorové rozlišení. Fyzikální důvody byly popsány výše, v části věnované popisu konstrukce zařízení (kapitola 1.11).

Dalším důvodem je časová náročnost vlastního měření. Jak již bylo uvedeno, měření v každém bodě trvá 1s. k této čisté době potřebné k měření je nutno připočítat dobu potřebnou pro přejezd detektoru do nové pozice. Mimo to je nutno vzít v potaz, že měření probíhá nepřetržitě. Po zastavení detektoru v nové poloze je nezbytné počkat na počátek dalšího měřicího intervalu.

Pro scan s krokem 1 mm po celé pracovní délce kolony (180 mm) je potřeba více než 60 minut včetně přejezdu detektoru na počátek (do nulové pozice).

Protože tedy pracovní krok je 10 mm, byly i kalibrační etalony vyrobeny s výškou 10 mm.

Tyto etalony byly odlity z vhodného materiálu vždy v podobě delšího válečku. Do materiálu bylo v různých koncentracích přidáno mikroželezo Basf s definovaným složením. Po vytvrzení byl váleček rozřezán na finální délku. Z každého odlitku byly vyrobeny dva etalony pro kontrolu homogenity. Zbytek odlitku byl použit jako vzorek pro chemické stanovení obsahu železa.

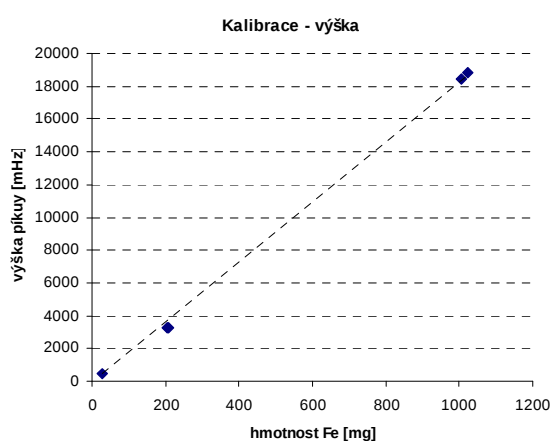
Vzorky byly před vlastní analýzou mineralizovány na mokré cestě za použití kyseliny chlorovodíkové.. Vlastní stanovení obsahu Fe ve vzorcích materiálu etalonů bylo provedeno metodou ICP-OES na přístroji Optima 2100DV firmy Perkin Elmer.

Etalony byly umístěny do kolony a proměřeny s krokem 1 mm pro získání maxima odezvy. Pokud by bylo proměření provedeno se standardním krokem 10 mm, mohla by hlavička detektoru měřit mimo místo s maximálním signálem.

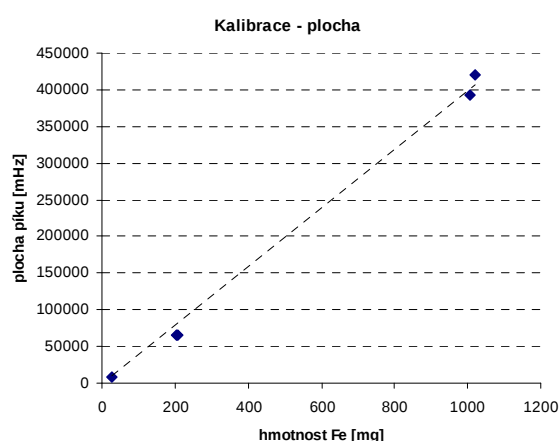
Současně byla vyhodnocena i plocha píků. Naměřené kalibrační závislosti jsou zobrazeny na obrázcích 20 a 21.

Protože z teorie vyplývá lineární průběh kalibrační závislosti, byla pro vyhodnocení použita lineární regrese. Výsledky kalibrace plochy a výšky pro kolonu 30 mm jsou uvedeny v tabulce 5.

Takto získaná data jsou nyní využívána pro převod naměřeného signálu na koncentraci elementárního železa v měřeném místě kolony. Postup je podrobně popsán v kapitole 4.10.



Obrázek 20 - kalibrace odezvy pro výšku píku



Obrázek 21 - kalibrace odezvy pro plochu píku

Kalibrace na plochu pro měření s krokem 10 mm nebyla dále použita, neboť při proměření píku s krokem 10 mm není zaručeno měření v maximu signálu. Při reálném měření

kontinuálního prostředí v koloně tento problém odpadá. Pro vyhodnocení množství železa v koloně v průběhu experimentu lze využít výsledky kalibrace uvedené v tabulce 5 a směrnici kalibrační křivky vydělit faktorem 10.

	k	R^2
plocha píku	397,97	0,9952
výška píku	18,282	0,9984

Tabulka 5 - parametry kalibrační křivky detektoru, k - směrnice kalibrační křivky, R^2 - hodnota spolehlivosti.

3.5 Experimentální aparatura

Pro realizaci vlastních experimentů zaměřených na studium migrace nZVI byla sestavena aparatura umožňující kontinuální dávkování suspenze o vhodné koncentraci do kolony.

Prvotní řešení, standardně používané při migračních experimentech, sestávalo ze dvou peristaltických čerpadel, zásobní nádoby na koncentrovanou suspenzi a nádoby na promývací/ředicí vodu. Byla připravena suspenze o vysoké koncentraci nZVI, důkladně dispergována laboratorním dispergátorem a převedena do zásobní nádoby. Suspenze v zásobní nádobě byla kontinuálně míchána laboratorním tyčovým míchadlem. Koncentrovaná suspenze byla v průběhu dávkování kontinuálně ředěna ve vhodném poměru ředicí vodou a po naředění přivedena na patu kolony.

Toto experimentální uspořádání je vhodné pro krátkodobé testy (na krátkých kolonách). Při dlouhodobých testech (řádově i několik hodin) však dochází k agregaci částic do větších celků a pouhé míchání tyčovým míchadlem nestačí tomuto procesu zabránit. V průběhu experimentu se tak mění skutečná velikost dávkovaných částic, která má zásadní vliv na jejich migrační schopnost.

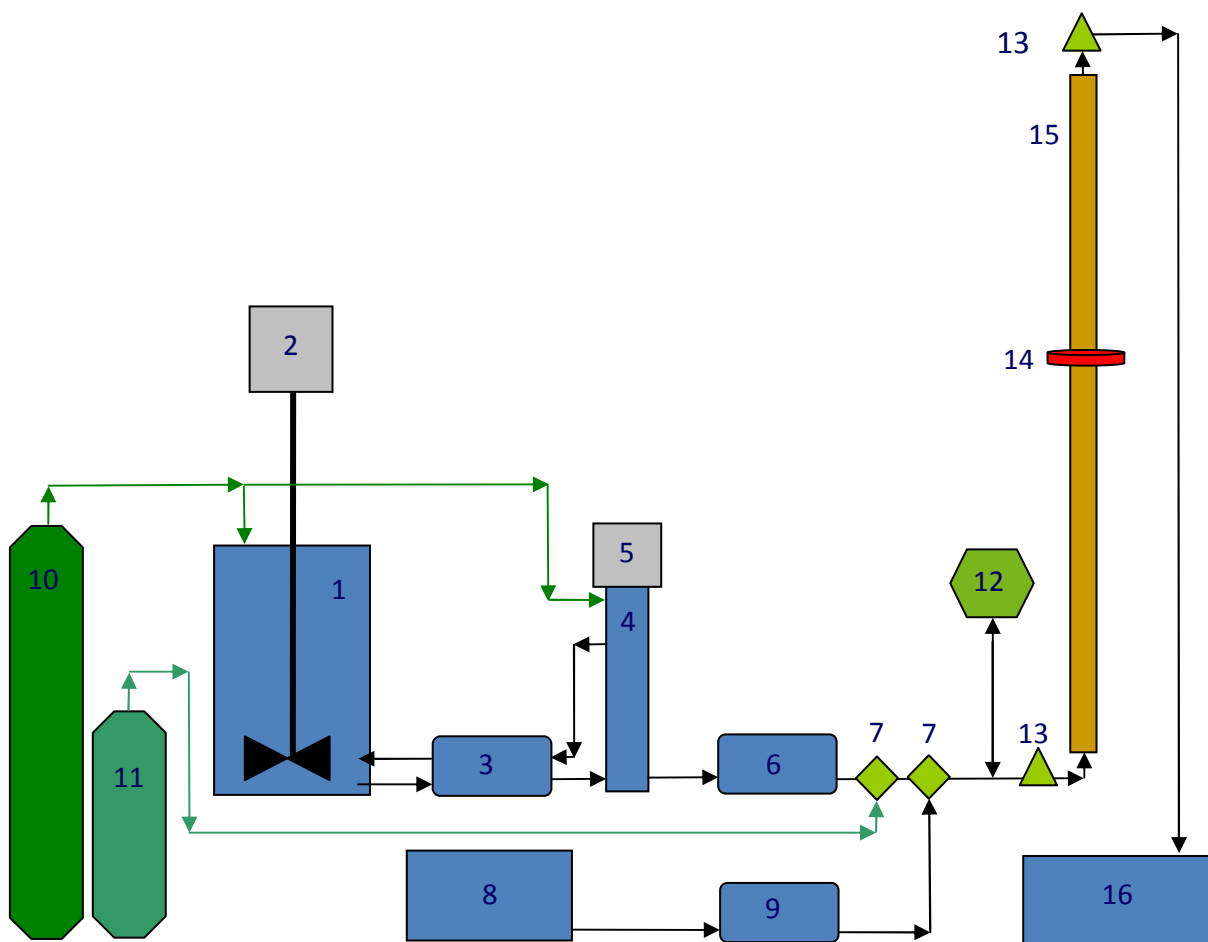
Další nevýhodou je skutečnost, že naředěním suspenze dojde k porušení chemické rovnováhy (zvýšení oxidačně redukčního potenciálu, snížení hodnoty pH) a nanočástice začnou s vodou reagovat. Jedním z produktů reakce je vodík, který může částice v průběhu experimentu nadnášet a také může ovlivnit interakci částic se náplní kolony (snížit jejich sorpci). Oba projevy přítomnosti vodíku mohou tedy vést ke zvýšení migrace (zejména ve vertikálním směru).

Pro odstranění těchto procesů byl eliminován krok ředění suspenze. Suspenze nanočástic je vždy připravena v dostatečném objemu o finální koncentraci. Bylo ponecháno míchání suspenze v zásobní nádobě, ale do aparatury byla zařazena samostatná dispergační nádobka. Do této nádobky je zaveden dispergační nástavec a suspenze je po celou dobu experimentu redispergována. Nádobka je zapojena mezi zásobní nádobou a dávkovacím peristaltickým čerpadlem.

Mezi dispergační nádobkou a zásobní nádobou je zařazeno další čerpadlo, které zajišťuje přívod suspenze ze zásobní nádoby k dispergaci. Výkon tohoto čerpadla je vždy podstatně vyšší než výkon dávkovacího čerpadla a přebytek suspenze je vrácen do zásobní nádoby.

Blokové schéma aparatury je uvedeno na obrázku 22. Po celou dobu experimentu je nad hladinu suspenze v obou nádobách přiváděn proud dusíku pro potlačení nežádoucí oxidace částic. Před vstupem do kolony jsou umístěny trojcestné ventily pro přepnutí vstupu promývacího plynu (oxid uhličitý) a promývací vody v průběhu přípravy kolony k měření.

Výstup z kolony je zaveden pod hladinu kapaliny v odpadní nádobě, aby při přípravě kolony k měření nedocházelo ke zpětné difúzi vzduchu do prostoru vyplněného oxidem uhličitým.



Obrázek 22 - blokové schéma aparatury. 1 - nádoba se suspenzí, 2 - laboratorní tyčové míchadlo, 3, 6, 9 - peristaltické čerpadlo, 4 - dispergační nádobka, 5 - laboratorní dispergátor, 7 - trojcestný ventil, 8 - nádoba s promývací vodou, 10 - tlaková láhev s N_2 , 11 - tlaková láhev s CO_2 , 12 - manometr, 13 - konduktometr, 14 - měřicí hlavice (detektor), 15 - experimentální kolona, 16 - nádoba na odpad.

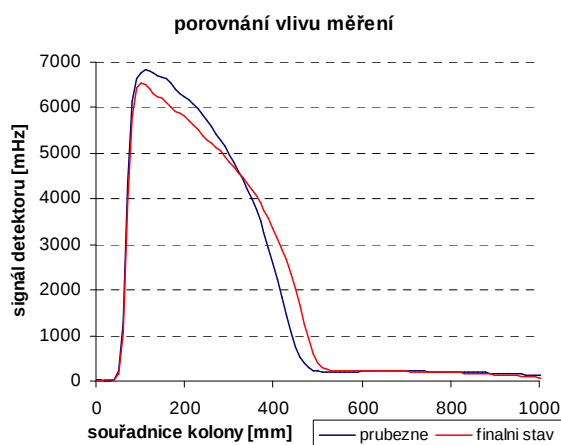
V průběhu přípravy (kondicionání) kolony je již spuštěno měření. Jedním z důvodů je stabilizace detektoru (vyrovnání teplot v měřicí hlavě) a také měření pozadí. Měření pozadí je důležité z hlediska monitorování čistoty kolony a náplně před experimentem a také pro eliminaci případného vlivu kovových konstrukčních částí nábytku a zařízení v okolí kolony. Naměřené pozadí je vždy odečítáno od dat naměřených v průběhu experimentů.

Konduktometry na vstupu a výstupu umožňují měření porozity náplně kolony před experimentem (a její změny po ukončení experimentu). Díky měření konduktivity lze také monitorovat stupeň disperze. Pro měření porozity se používá jako stopovač roztok NaCl.

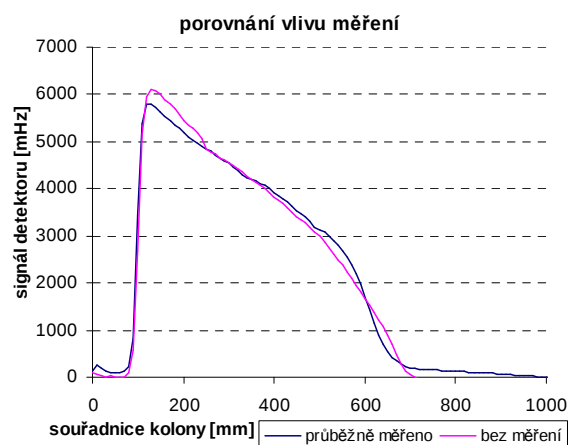
Protože cívka detektoru při měření vytváří magnetické pole (hodnota magnetické indukce ve vnitřním prostoru cívky byla odhadnuta na 6 mT), lze předpokládat, že toto pole bude mít vliv na výslednou migraci. Byl tedy proveden experiment, při němž nebylo měření prováděno a cívka byla vypnutá. Proměřen byl až finální stav. Výsledek byl porovnán s experimentem provedeným za stejných podmínek se standardní periodou měření (10 minut). Výsledek je ilustrován na obrázku 23a a 23b. Na obrázku 23a jsou výsledky experimentů č. 160225 a 160226, kdy ještě do aparatury nebyla zavedena průběžná dispergace suspenze. Na obrázku 23b jsou výsledky experimentů 161102a a 161102b kdy již byla do aparatury kontinuální dispergace zavedena. Specifikace podmínek je uvedena v příloze, v tabulce P1. Vliv měření byl porovnáván po 240 minutách zásaku suspenze, tedy v průběhu experimentů bylo provedeno 24 scanů kolony.

Shoda byla porovnána s využitím Pearsonova korelačního koeficientu aplikovaného na prvních 100 cm kolony. Pro experimenty 160225 a 160226 byla nalezena hodnota tohoto koeficientu přesahující 0,989 a pro experimenty 161102a a 161102b byla nalezena hodnota koeficientu přesahující 0,995.

Experiment prokázal vliv měření na výslednou migraci. Avšak tento vliv se ukazuje jako nepodstatný i s ohledem na skutečnost, že všechny experimenty porovnávající vliv jiných aspektů jsou ovlivněny stejným způsobem. Důvodem zjištěného ovlivnění transportu měřením je pravděpodobně magnetizace migrujících částic, ale zejména magnetizace částic již deponovaných na zrnech kolektoru. Vlivem této magnetizace pak dochází ke vzniku sekundárních přitažlivých sil mezi částicemi. Tyto síly ovlivní rychlost agregace migrujících částic. Lze předpokládat, že větší vliv na výslednou migraci však budou mít tyto síly mezi migrujícími částicemi a částicemi již deponovanými na náplni kolony.



Obrázek 23a - porovnání vlivu měření na výslednou migraci - experimenty 160225 a 160226.



Obrázek 23b - porovnání vlivu měření na výslednou migraci - experimenty 161102a a 161102b

3.6 Příprava suspenze před experimenty

V rámci laboratorních experimentů bylo využito několik typů nanoželeza. V případě nanoželeza dodávaného výrobcem již ve formě vodné suspenze, byla tato homogenizována intenzivním protřepáním. Potřebné množství suspenze bylo odměřeno do nádoby o vhodném objemu a pomocí laboratorního dispergátoru byla suspenze dispergována. Stejně bylo postupováno i v případě nanoželeza připraveného v laboratoři na mokré cestě.

Jak bylo uvedeno dříve, produkt STAR představuje nový směr vývoje nanoželez. Proto mu byla v této práci věnována zásadní pozornost. Protože nanočástice jsou potaženy oxidickou slupkou a částečně sintrovány do větších shluků, je nutno je před aplikací připravit. Tento produkt vyžaduje jiný způsob přípravy. Oxidická slupka na povrchu částic způsobuje jejich stabilizaci. Tyto preparáty nejsou pyroforické a tedy je lze přepravovat a skladovat v suchém stavu bez nutnosti inertní ochranné atmosféry. Tato povrchová vrstva však na druhou stranu také ovlivňuje fyzikální a chemické chování částic. Jednak je pasivuje a jednak oxidy železa vykazují jinou hodnotu zeta potenciálu než elementární železo (za stejných podmínek).

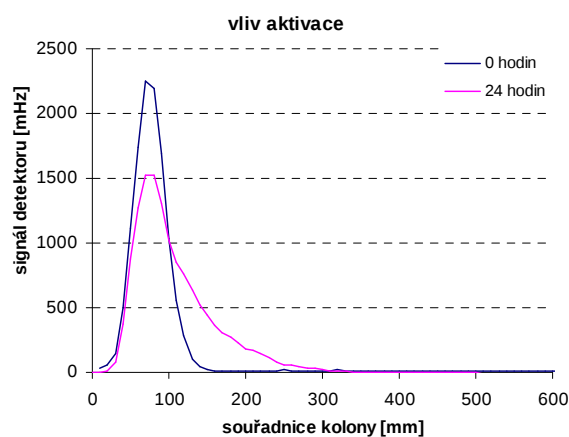
Při řízené oxidaci v průběhu výroby dochází k částečné sintraci částic a jejich spojení do větších celků (velikost těchto shluků dosahuje téměř jednoho milimetru). Při kontaktu s vodou dochází k rychlému rozpadu shluků.

K narušení oxidické slupky však pravděpodobně dochází až po delší době. Před provedením migračních testů je nutno suspenzi připravit s dostatečným časovým předstihem. Aby byla potlačena nadměrná reakce částic s vodou v průběhu této doby a nedocházelo k značnému poklesu množství elementárního železa, je v prvním stupni připravována suspenze o koncentraci 20 g Fe/ 100 ml suspenze. Je to stejná koncentrace, v jaké jsou dodávány běžné komerční produkty (např. řada Nanofer). Tato koncentrace také odpovídá zvyklostem přípravy suspenze na lokalitě. Po dobu aktivace je koncentrát uchováván v laboratorní lednici.

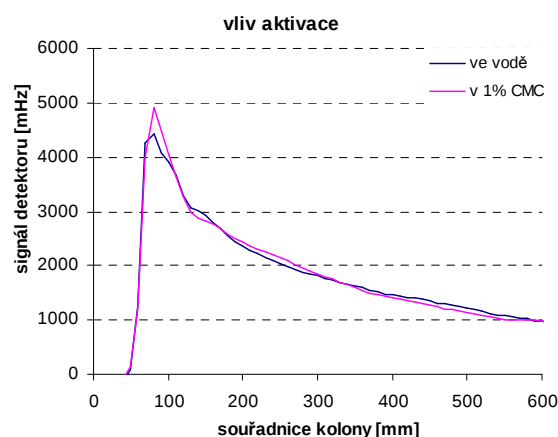
Teprve po uplynutí doby aktivace je suspenze opakovaně dispergována a naředěna na požadovanou koncentraci. Případné modifikátory použité při experimentech byly do suspenze přidávány až při finálním naředění.

Doba potřebná k přípravě suspenze byla experimentálně ověřena porovnáním migrace různě staré suspenze. Z výsledků laboratorních testů vyplynulo, že dostatečná doba pro aktivaci částic je 48 hodin. Porovnání vlivu 24 hodinové aktivace produktu STAR je uvedeno na obrázku 24a (experimenty 150226 a 150227).

Byl také otestován vliv přítomnosti nejběžnějšího modifikátoru - karboxymethylcelulózy (CMC) na aktivaci. Porovnání výsledků experimentů 150709 a 150708 ukázalo, že přítomnost CMC v základní suspenzi nemá vliv na výslednou migraci částic, viz obr 24b.



Obrázek 24a - porovnání vlivu aktivace produktu STAR (24 hodin).



Obrázek 24b - porovnání vlivu aktivace produktu STAR 48 hodin ve vodě a v 1% CMC

3.7 Hlavní parametry experimentů.

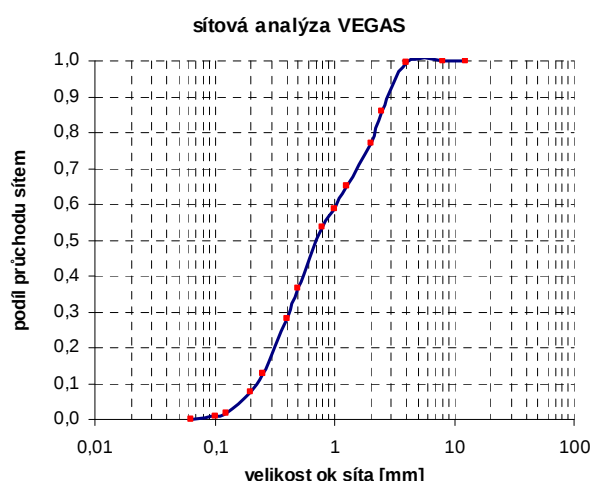
V průběhu prací byla postupně měněna celá řada parametrů experimentů tak, aby bylo možno studovat jejich vlivy na migraci.

3.7.1 Náplň kolony

Náplň kolony je základním parametrem ovlivňujícím migraci nanočástic. Jak již bylo uvedeno v teoretické části, migrující částice v průběhu procesu interagují s prostředím. V důsledku těchto interakcí dochází k sorpci na zrnech náplně a tedy k odstranění částic proudu nosného média. Větší povrch zrn náplně s sebou nese nárůst interakcí a tím vyšší sorpci.

Pro získání dat z ideální ho prostředí byly pro porovnání využity tříděné skleněné kuličky definovaného průměru. Většina experimentů byla však provedena s tříděným křemenným pískem o střední velikosti zrn 1,2 mm.

Reálné situaci na lokalitě se nejvíce blížily experimenty provedené materiálem používaným na pracovišti VEGAS. Jedná se o netříděný přírodní materiál (resp. podsítná frakce 8 mm). Tento materiál je v textu dále označován jako „písek VEGAS“ nebo jen „VEGAS“. Výsledky síťové analýzy provedené na pracovišti VEGAS jsou uvedeny na obrázku 25.



Obrázek 25 - výsledky síťové analýzy zeminy VEGAS

3.7.2 Použitá pomocná zařízení

Veškerá vážení byla prováděna na laboratorních vahách s platnou kalibrací. Byly používány předvážky s citlivostí 0,001g a analytické váhy s citlivostí 0,00001g.

Kontinuální míchání suspenze bylo prováděno laboratorním tyčovým míchadlem EUROSTAR 20 DIGITAL fy. IKA. Dispergace byla prováděna pomocí dispergátoru T18 digital ultra turrax fy. IKA.

Dávkování suspenze bylo prováděno pomocí peristaltických čerpadel IPC-8 a IPC-12 fy. ISMATEC.

Stanovení obsahu železa v etalonech použitých ke kalibraci detektoru bylo provedeno pomocí optického emisního ICP spektrometru Optima 2100 DV fy. Perkin Elmer.

3.7.3 Testované typy nZVI

Velikost nanočástic, jejich tvar a povrch je dalším významným parametrem ovlivňujícím migraci.

V rámci prací experimenty prováděny zejména s novým produktem Nanofer STAR (dále v textu pouze STAR). Pro porovnání a v rámci dalších výzkumných prací byly dále provedeny experimenty i s jinými produkty. Zejména s komerčním produktem Nanofer 25. Základní parametry produktů používaných nanoželez jsou uvedeny v tabulce 6.

V průběhu experimentů byly také testovány modifikace dodané pod označením Nanofer 25 SS, Nanofer 25 SZ a Nanofer 25 DS. Tyto produkty představovaly sulfidické modifikace standardního produktu. Bližší informace jsou uvedeny v kapitole 4.6 této práce.

V rámci spolupráce s pracovištěm Fundació CTM Centre Tecnològic de Manresa ve Španělsku, byly provedeny migrační experimenty i s nanoželezem připraveným vysokoenergetickým mletím. Tyto produkty byly dodány a testovány pod číslem NA 64 a NA 84.

název	popis	složení	měrný povrch	průměrná velikost částic
STAR (šarže 197)	komerční produkt nové generace, stabilní na vzduchu	97 % Fe ⁰ 3 % Fe ₃ O ₄	12,6 m ² /g	0,11 μm
Nanofer 25	standardní komerční produkt, dodávaný ve formě suspenze	70-90 % Fe ⁰ , 10-30 % magnetit	20 - 25 m ² /g	0,11 μm
NA64	experimentální produkt vyrobený mletím		20,0 m ² /g	0,46 μm
NA84	experimentální produkt vyrobený mletím		29,6 m ² /g	0,23 μm
A01, A02			18 m ² /g	7,35 μm*

Tabulka 6 - základní parametry používaných typů nanoželez

* Pozn.: V případě železa A01 byla měřena délka částic.

3.7.4 Koncentrace Fe v suspenzi.

Aby bylo možno posoudit vliv koncentrace železa v suspenzi na migraci nanočástic, byly realizovány experimenty s koncentrací železa 1 g/l, 2 g/l a 10 g/l. Jako standardní byla většinu testů zvolena koncentrace železa 10 g/l.

Jak již bylo řečeno výše, suspenze nanoželeza STAR byla připravována 48 hodin před experimentem z důvodů nutné aktivace. Aktivace probíhala při koncentraci 20%hm.

Po aktivaci byla již zpracovávána jako všechny ostatní suspenze, tedy dispergována laboratorním vysokorychlostním dispergátorem, naředěna na požadovanou koncentraci a převedena do zásobní nádoby opatřené laboratorním tyčovým míchadlem.

3.7.5 Rychlost dávkování suspenze.

V rámci prvotních experimentů bylo voleno dávkování suspenze rychlostí 2 l/hod. Z důvodů porovnatelných experimentálních podmínek byla následně tato hodnota změněna tak, aby odpovídala průsakové rychlosti 100m/24hodin a 10m/24 hodin.

Konkrétní rychlost dávkování tak byla vždy volena s ohledem na porozitu použitého lože kolony.

3.7.6 Povrchová modifikace

Stejně jako velikost zrn kolektoru, a velikost nanočástic částic má na jejich transport vliv i vlastnost povrchu (nanočástic i kolektoru). Díky přidavku vhodných látek lze ovlivnit povrchový náboj. Přídavek povrchově aktivních látek tak může ovlivnit jak interakci částice - kolektor, tak i interakci částice - částice a tedy mimo jiné rychlost a stupeň agregace částic v průběhu transportu.

Pro studium vlivu aditivních látek v suspenzi byly testovány přídavky vybraných látek, u nichž bylo možno předpokládat, že budou mít pozitivní vliv na migraci nanočástic.

Jednalo se o karboxymethylcelulózu, dodecylsírán sodný (SDS) jakožto zástupce aniontových tenzidů), tetradecyltrimethylamoniumbromid (TTAB) jakožto zástupce kationtových tenzidů a Triton X-100 jakožto představitel neionogenních tenzidů.

Některé testované produkty byly modifikovány již při výrobě. V tomto případě šlo o testy provedené v rámci vývojových prací nových typů nanoželez ve spolupráci s pracovištěm Univerzity Palackého v Olomouci (UPOL).

3.7.7 Základní zpracování naměřených dat

Data poskytnutá měřicím zařízením jsou řídicím software ukládána ve formátu CSV. Po každém scanu kolony je vytvořen samostatný soubor obsahující údaje o souřadnici měřeného bodu, naměřeném signálu (v mHz) a volitelně o vstupním tlaku, a dalších parametrech.

Takto uložená data jsou pro daný parametr sloučena vždy do jednoho souboru pro celý experiment.

Jak již bylo řečeno dříve, kolísání teploty v laboratoři v průběhu měření způsobuje drift signálu. Vzhledem k relativně dlouhé době průběhu jednotlivých experimentů (až 30 hodin) nelze tomuto kolísání zabránit. Jedinou možností by bylo celou aparaturu uzavřít do boxu a tento termostatovat. Takovýto box by však snižoval přístup k aparatuře a komplikoval provádění experimentu. Proto dosud nebylo k tomuto řešení přistoupeno. Proto jsou na naměřených datech prováděny triviální matematické korekce vedoucí k minimalizaci vlivu tohoto driftu. Pro získání dat potřebných k provedení korekcí je prováděno měření v referenčním bodě. Za referenční bod byl vybrán nejzazší měřitelný

bod na koloně, tedy místo, kam studované nanočástice v průběhu experimentu nedomigrují (nebo domigrují až ke konci experimentu). Těsně před každým scanem a na jeho konci je provedeno (a uloženo jako součást sady dat) měření v tomto bodě.

První z korekčních kroků je posun naměřených hodnot o posun referenčního bodu na počátku scanu. Tento krok kompenzuje velmi spolehlivě dlouhodobý drift.

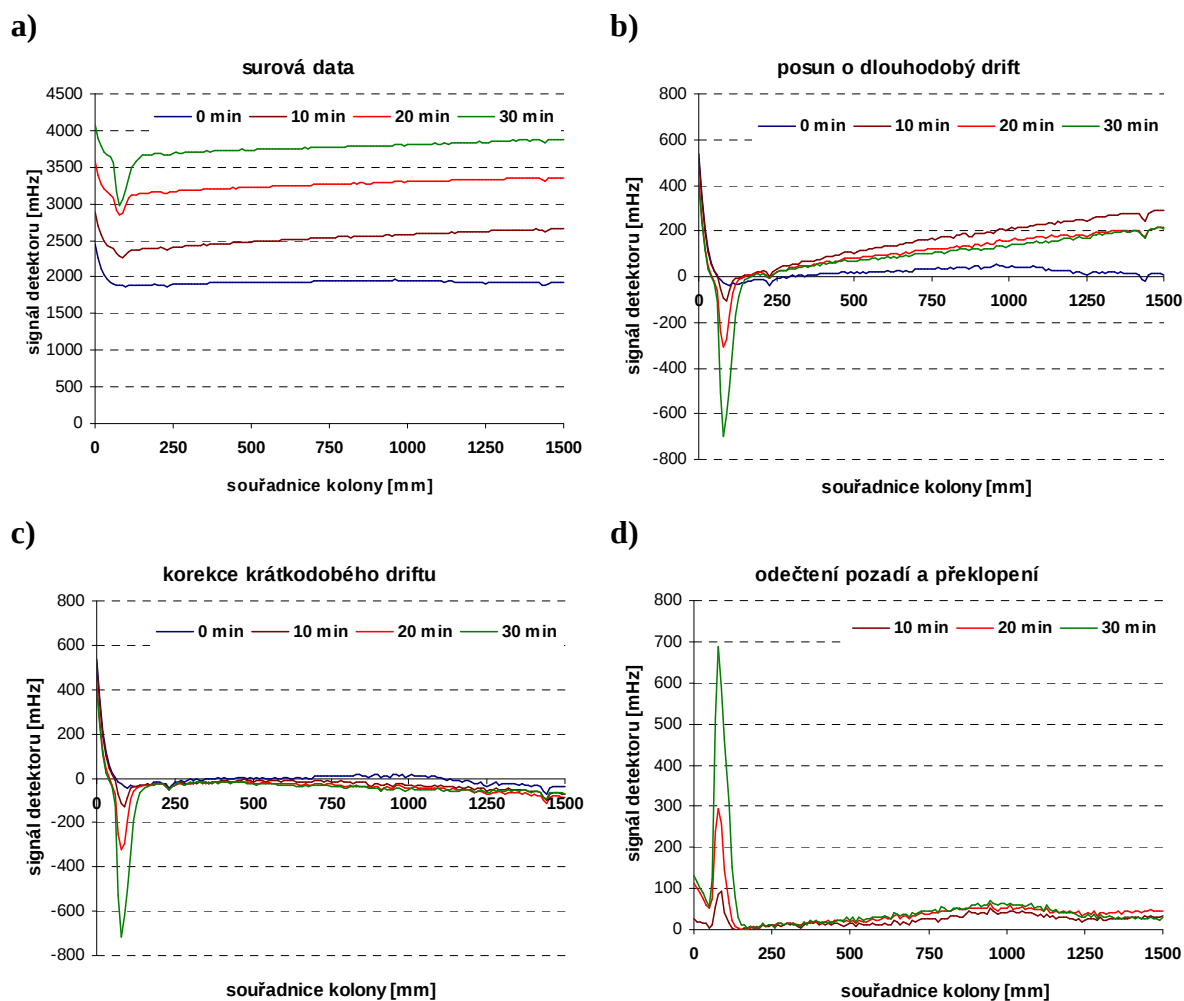
Dalším krokem je proporcionální posun naměřených dat na posun počátečního a koncového referenčního měření. Jde o korekci krátkodobého driftu v rámci jednoho scanu. Jelikož není k dispozici informace o časovém průběhu tohoto krátkodobého driftu, lze použít pouze korekci na lineární průběh. Tato korekce není zcela dokonalá, neboť krátkodobý drift může mít (a také mívá) konvexní či konkávní průběh a to i po částech.

Posledním krokem je, jak již bylo popsáno výše, korekce na měření před začátkem dávkování. Tato korekce sice spolehlivě odstraní vliv případných zbytkových nečistot v kolně, či kovových materiálů v jejím okolí, avšak někdy může být kontraproduktivní, neboť. To se objevuje v případech, kdy má drift jiný charakter průběhu při měření pozadí a vlastním experimentálním scanu (korekce konkávního průběhu konvexní a naopak).

Naštěstí krátkodobý drift měření je výrazně menší než velikost naměřených dat v průběhu experimentu a je tedy možno tyto nedokonalosti zanedbat.

Při zpracování experimentálních dat je prováděna ještě jedna, zcela zásadní, triviální matematická operace. Data jsou násobena koeficientem „-1“. Je to proto, že jak vyplývá z fyzikální podstaty měření, je odezva detektoru na přítomnost feromagnetického materiálu záporná.

Vlivy jednotlivých korekčních kroků na naměřená data jsou ilustrovány na obrázku 26a až 26d. Zde jsou vynesena data ze zásaku suspenze STAR, zemina VEGAS, rychlost 10m/24 hodin, v suspenzi 10g CMC/l.

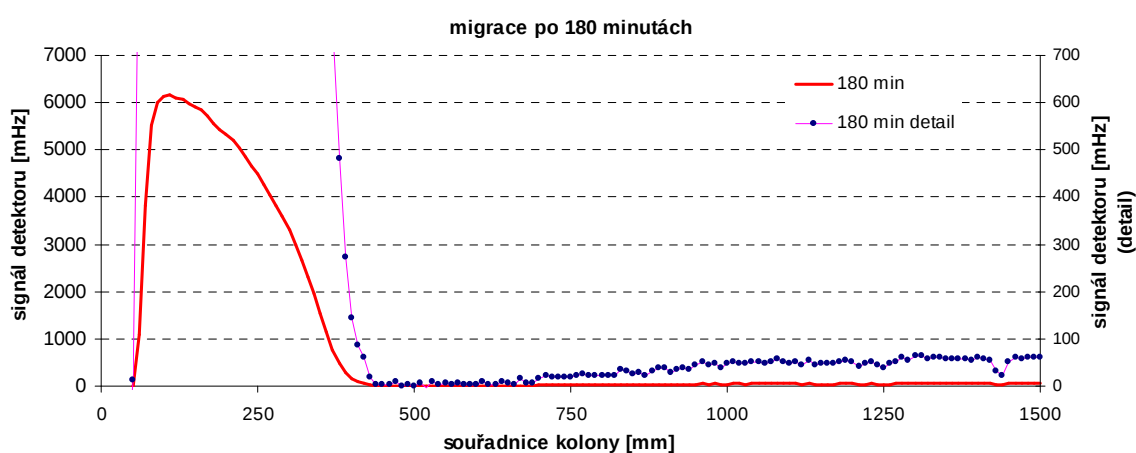


Obrázek 26 - a) surová naměřená data, **b)** data posunutá o dlouhodobý drift signálu **c)** data korigovaná na krátkodobý (lineární) drift signálu, **d)** data po odečtení pozadí a změně znaménka

Na obrázku 26b je názorně vidět konkávní průběh krátkodobého driftu signálu v případě měření pozadí na rozdíl od průběhu následných experimentálních dat. Jak bylo uvedeno výše, tuto nelinearitu nelze korigovat. Pokud se nelinearita projevuje pouze u některých z úvodních měření pozadí (těch je zpravidla pořízena celá série v průběhu přípravných prací), je možno zvolit pozadí s lineárním průběhem. Výsledek korekce na pozadí s nelineárním průběhem je ilustrován na obrázku 26d. Na tomto obrázku je také vidět, že data na počátku souřadnicové osy (x), tedy před začátkem vlastního lože kolony, jsou významným způsobem nenulová. Tato skutečnost je způsobena vlivem vysoké koncentrace Fe^0 v dávkovacím kanálu vstupního insertu. V průběhu experimentu jím proudí zasakovaná suspenze.

Protože je koncentrace železa v průběhu experimentu v těchto místech konstantní, je možno tento úsek využívat jako další referenční bod. Tento bod je využíván v případě, kdy se již migrující částice objeví na konci kolony a nelze standardní referenční bod („1700“ resp. „1800“) dále použít.

Jiná situace nastává, objeví-li se nelinearita v průběhu vlastního experimentu. V tom případě již nezbyvá, než tuto nelinearitu akceptovat. Na obrázku 27 je zobrazen průběh scanu po 180 minutách v předchozím experimentu, přičemž detailní výřez je vynesena na vedlejší osu.



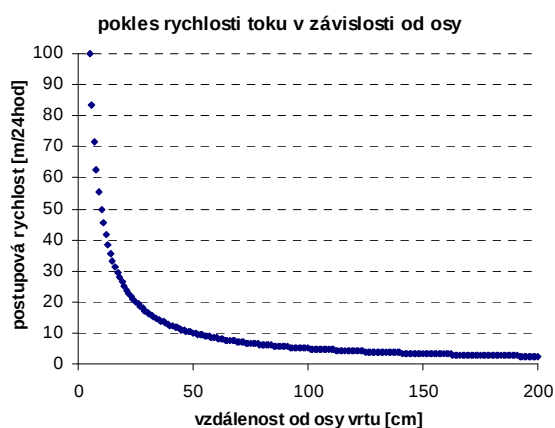
Obrázek 27 - ukázka vlivu nedokonalosti korekce driftu při delších časech experimentu (180 minut).

3.8 Kaskádová kolona

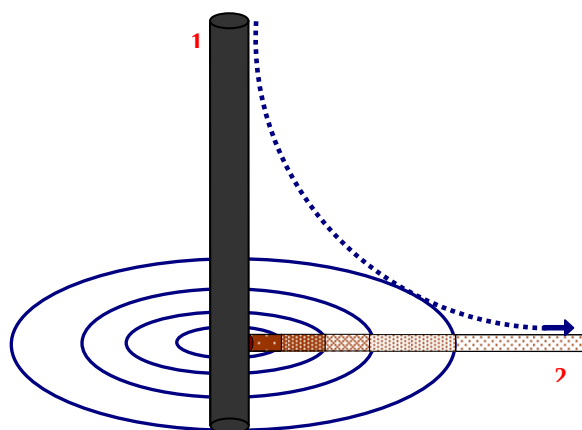
Experimentálně byl ověřen vliv rychlosti proudění suspenze na transport nanočástic. Toto zjištění je zcela v souladu s teoretickými předpoklady uváděnými v literatuře.

Při vlastní aplikaci (zásaku suspenze do vrtu) do homogenního izotropního prostředí vytváří ošetřená oblast postupně se rozšiřující válcovitou plochu kolem osy vrtu. Na konci vrtu pak je tato oblast kulovitá. Se vzdáleností od osy vrtu dochází tedy k poklesu rychlosti transportní kapaliny. V radiálním směru má závislost hyperbolický průběh. Tato závislost je znázorněna na obrázku 28. V 1D uspořádání v koloně je však rychlost konstantní. Pro experimenty alespoň částečně modelující pokles rychlosti v okolí vrtu byla navržena kolona s postupným snižováním průtoku (kaskádová). Její vztah k reálné situaci je demonstrován na obrázku 29. Radiální zóna je rozdělena na pomyslné slupky (vrstvy)

vymezené vhodně zvoleným mezikružím. Každá tato slupka je pak aproximována jedním úsekem kolony s konstantním průtokem.



Obrázek 28 - pokles pórové rychlosti v závislosti od osy vrtu (poloměr vrtu 5cm, pórová rychlost na plášti vrtu 100m/24hod.)



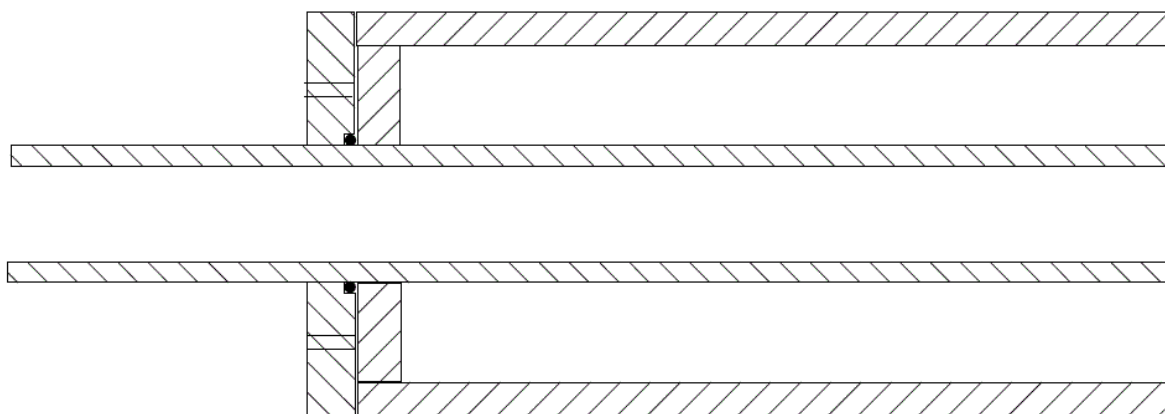
Obrázek 29 - schematická interpretace kaskádové kolony ve vztahu k situaci v kolektoru **1** - aplikační vrt, **2** profil kolektoru modelovaný kolonou

Tato problematika je řešena i na pracovišti VEGAS [51], [52] a odtud pochází původní myšlenka aproximovat pokles rychlosti proudění suspenze v závislosti na vzdálenosti od osy vrtu v 1D experimentu. Zde ji řešili formou postupných experimentů, kdy výstup z jedné kolony (cca 30 cm délky) byl kolektován do plastového vaku. Po ukončení experimentu byl tento podíl opakovaně dispergován a proveden zásak do další kolony s rychlostí odpovídající vzdálenějšímu úseku. Výstup byl opět kolektován a stejným způsobem použit ve třetí koloně. Nevýhodou tohoto experimentálního uspořádání je především diskontinuita experimentu. Aplikace v prvním úseku je standardní, avšak pokud uvažujeme reálnou 2D problematiku, pak do dalšího úseku, jímž je hyperbolický pokles rychlosti aproximován, vstupuje suspenze o průměrné koncentraci a nikoli o koncentraci průběžně se měnící tak, jak je tomu v reálné situaci. Dalším problémem je opakovaná dispergace, neboť při aplikaci je suspenze dispergována pouze před vstupem do kolektoru a nikoli v průběhu transportu. V průběhu transportu lze očekávat probíhající agregační procesy ovlivňující výsledný transport zejména ve větších vzdálenostech od osy vrtu.

Byla proto vyrobena kaskádová kolona o zcela jiné konstrukci. Cílem bylo, provést celý experiment kontinuálně a přitom dosáhnout postupného snížení průtoku ve vybraných úsecích kolony. Jako základ nové kolony byla zvolena trubka (opět

z polymethylmetakrylátu) o vnějším průměru 70 mm a tloušťce stěn 4 mm. K této koloně byla vyrobena nová hlavice detektoru s odpovídajícím průměrem. Protože se detektor pohybuje po vnějším plášti kolony, nebylo možno snížení průtoku v jednotlivých částech realizovat hadičkami na povrchu. Do kolony byla tedy vložena vnitřní trubice o průměru 20 mm. Tato trubice má funkci technického kanálu pro přívod a odvod suspenze. Bylo nutno vyřešit několik konstrukčních problémů. Základním z nich bylo zakočení kolony na spodní straně. Protože detektor má tvar kružnice, nebylo možno toto ukončení řešit klasickou přírubou, která by přechnívala přes vnější plášť. Do vnitřního okraje kolony bylo vlepeno mezikruží umožňující zasunutí vnitřní trubky. Pomocí dalšího mezikruží dosedajícího na dno kolony a přitaženého pomocí šroubů je realizováno zatěsnění vnitřní trubky pomocí

O-kroužků. Nástin tohoto řešení je uveden na obrázku 30.



Obrázek 30 - konstrukční řešení těsnění vstupu do kaskádové kolony

Přívod a odvod suspenze je veden hadičkami v centrálním kanálu kolony. Při konstrukci bylo pamatováno na skutečnost, že železo obsažené v suspenzi odváděné těmito hadičkami z kolony přispívá k celkovému signálu. Tento příspěvek lze v průběhu experimentu zanedbat, neboť:

1. průřez hadiček je výrazně menší než průřez lože kolony.
2. koncentrace železa v suspenzi v konkrétním místě je vždy menší, než jeho koncentrace v pórové vodě (v suspenzi v pórovém objemu).

3. hadičky jsou vedeny blízko osy detektoru, a jak bylo popsáno výše, citlivost detektoru v okolí osy je menší než v blízkosti vinutí cívky.

Po ukončení experimentu je možno zbývající suspenzi z hadiček odčerpat a nahradit čistou vodou. Tím lze získat data pro porovnání vlivu suspenze v hadičkách na měření.

Jak již bylo uvedeno výše, se vzdáleností od vrtu klesá rychlost proudění dávkované suspenze. Kaskádová kolona má za cíl tento pokles po částech kopírovat.

Pro konstrukci kolony a navržení experimentálních podmínek je nutno zvážit volbu velikosti jednotlivých úseků tak, aby byl experiment realizovatelný. Dále je nutno zvolit hodnotu pórové rychlosti v jednotlivých úsecích.

Jestliže pokles v homogenním izotropním prostředí klesá s převrácenou hodnotou poloměru, pak můžeme pro rychlost v , ve vzdálenosti r od osy vrtu vztah:

$$v = \frac{v_p \cdot r_p}{r} \quad (79)$$

kde v_p je rychlost na plášti vrtu a r_p je poloměr vrtu (vzdálenost pláště od osy).

Protože v průběhu každého úseku kolony je průtok konstantní, je nutno zvolit způsob výpočtu této rychlosti pro nejvhodnější aproximaci reálné křivky. Lze použít celou řadu úvah jako jednoduchý aritmetický průměr rychlosti na vstupu a výstupu z úseku, průtok odpovídající středu vzdálenosti úseku apod. V rámci této práce byla jako výchozí zvolena podmínka zachování doby zdržení suspenze v dané slupce (úseku kolony). Můžeme použít vztah (79) a dále podmínku

$$v_p \cdot r_p = v_1 \cdot r_1 = v_2 \cdot r_2 = v_n \cdot r_n \quad (80)$$

pro dobu průtoku daným úsekem tedy platí

$$\Delta t = \frac{\Delta r}{v_r} \quad a \text{ také} \quad dt = \frac{r dr}{v_p r_p} \quad (81)$$

a tedy

$$t_{1,2} = \int_0^T dt = \int_{r_1}^{r_2} \frac{r \cdot dr}{v_p r_p} = \frac{1}{2v_p r_p} [r^2]_{r_1}^{r_2} = \frac{1}{2v_p r_p} \cdot (r_2^2 - r_1^2) \quad (82)$$

pro rychlost tedy ze základního vztahu a vztahu (82) dostáváme

$$v_{1,2} = \frac{r_2 - r_1}{t_{1,2}} = \frac{2v_p r_p}{r_2 + r_1} \quad (83)$$

po dosazení ze vztahu (80) pak pro střední rychlost dostáváme vztah stejný jako z harmonického průměru

$$v_{1,2} = \frac{2}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}} \quad (84)$$

Rychlost v jednotlivých úsecích kolony je tedy zvolena jako harmonický průměr rychlostí odpovídající krajním bodům těchto úseků (tedy odpovídající jejich vzdálenostem od osy hypotetického vrtu).

3.9 Měření vzorků vrtných jader

Zařízení vyvinuté v rámci této práce bylo použito pro měření vzorků jader z vrtů provedených na sanované lokalitě po zásaku suspenze nanoželeza.

Výhodou popisované metody je velmi malá pracnost, nulové nároky na chemikálie a laboratorní vybavení a dále nedestruktivní provedení měření. Proměřené vzorky je možno následně podrobit mikrobiologickému rozboru, tedy provést standardní kultivační testy, a nebo provést izolaci a sekvenaci DNA, pro přesné určení mikrobiálního osídlení.

Analýzou vzorků odebraných v těsné blízkosti c časovým odstupem je dále možno sledovat skutečný úbytek Fe^0 v ošetřené části kolektoru a tím získat cenná data k následné optimalizaci metody sanace.

Byly proměřeny vzorky ze dvou ošetřovaných lokalit. Z výsledků je patrné, v souladu s předpokladem, že největší význam pro transport částic má existence preferenčních cest způsobených nehomogenitou prostředí kolektoru, anizotropií, existencí puklin apod.

4 Výsledky a diskuse

Hlavním cílem předkládané práce bylo studium modifikovaných nanočástic elementárního železa s využitím jejich feromagnetických vlastností pro měření jejich koncentrace uvnitř experimentálních kolon. V rámci práce byla realizována řada experimentů směřujících ke zdokonalení celé měřicí aparatury. Dalším cílem byla optimalizace a harmonizace experimentálního uspořádání s pracovištěm VEGAS. za účelem porovnatelnosti výsledků.

Experimenty byly navrženy tak, aby pokryly vliv vybraných aspektů ovlivňujících transport částic.

Přehled experimentů s identifikací základních experimentálních podmínek je uveden v příloze v tabulce P1.

4.1 Opakovatelnost experimentů

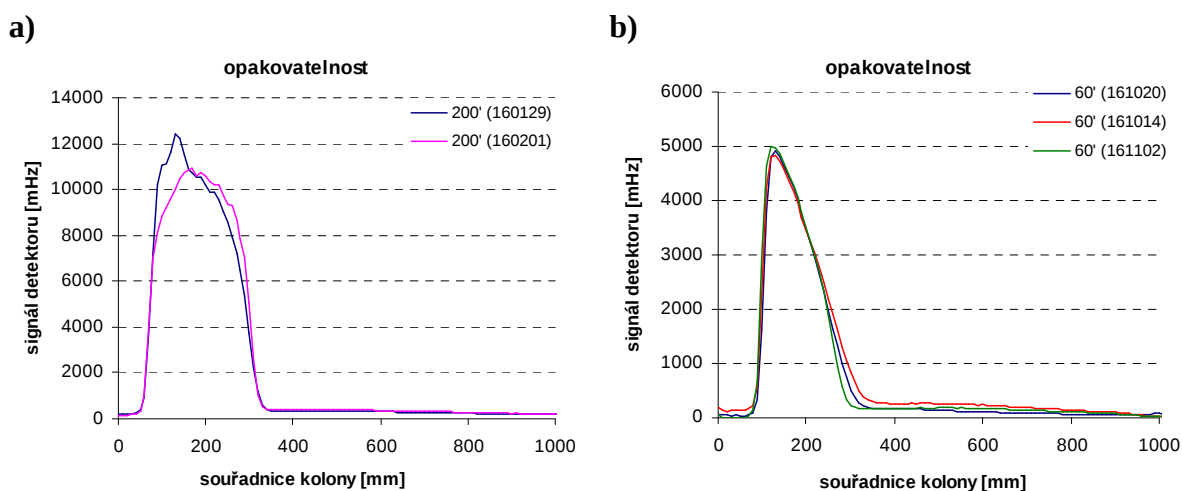
Opakovatelnosti jakožto jednomu z hlavních parametrů všech experimentů byla věnována zásadní pozornost.

V průběhu prací byly vybrané experimenty opakovány, někdy i s delším časovým odstupem pro zjištění stability měření a opakovatelnosti experimentů. Na základě výsledků byla konstatována velmi dobrá shoda výsledků opakovaných experimentů.

Porovnání bylo provedeno pro oba materiály náplně kolony - tříděný křemenný písek i písek VEGAS. Porovnání je uvedeno na obrázku 31a a 31b. Na obrázku 31a je porovnání dvou experimentů v písku VEGAS. Zde se na počátku náplně projevuje vliv polydisperzního materiálu - i přes popsanou modifikaci plnění nelze vyloučit lokální

heterogenitu náplně. Na obrázku 31b jsou zobrazeny výsledné křivky v křemenném písku získané v rámci tří experimentů. Pro posouzení shody dat (migračních křivek) naměřených v tomto porovnání byl použit Pearsonův regresní koeficient. Pro křivky naměřené v křemenném písku (experimenty 161014 a 161102) byla pro prvních 400 mm kolony nalezena hodnota korelačního koeficientu přesahující 0,99. Rozdíl mezi jednotlivými experimenty je pravděpodobně způsoben rozdílem ve zhuštění náplně kolony.

Bližší popis experimentálních podmínek je uveden v příloze v tabulce P1.



Obrázek 31 - a) porovnání opakovaných experimentů v písku VEGAS (experimenty 160129 a 160201), **b)** porovnání opakovaných experimentů ve tříděném křemenném písku (experimenty 161020, 161014 a 161102)

4.2 Vliv teploty

Lze předpokládat, že teplota bude ovlivňovat transport částic z mnoha důvodů. Při změně teploty dochází nejen ke změně rychlosti většiny chemických reakcí, ale také ke změně fyzikálních parametrů systému. Mimo jiné se mění viskozita kapalin, povrchové napětí a rychlost difúze a také pravděpodobně i rychlost a stupeň agregace nanočástic. Difúze je jedním z hlavních členů disperzní rovnice, tedy její změna sama o sobě také ovlivní výsledný transport. Podobných fyzikálních důsledků vlivu teploty lze předpokládat celou řadu.

I přes to nebyl vliv teploty na transport sledován a všechny experimenty probíhaly za běžné laboratorní teploty $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Hlavním důvodem byl fakt, že při reálné aplikaci nelze teplotu ovlivnit, a tedy nemá praktický význam se tímto aspektem blíže zabývat.

4.3 Vliv koncentrace suspenze

Za účelem porovnání vlivu koncentrace suspenze na transport částic byly za identických podmínek provedeny dva experimenty za identických podmínek. Toto porovnání bylo provedeno v úvodní fázi prací, tedy v koloně umístěné horizontálně, délka náplně kolony byla 100 cm, suspenze nebyla průběžně dispergována a před doplněním software o možnost programového řízení opakování měření v předem zadaných intervalech.

Experimenty byly provedeny s náplní křemenného písku o zrnitosti 1,2 mm. Byla použita suspenze Nanofer 25S. Suspenze byla ředěna průběžně (s využitím dvou peristaltických čerpadel) před dávkováním na kolonu. Rychlost dávkování byla 33,3 ml/min., což odpovídá průsakové rychlosti 370 m/24 hodin. (Experimenty s označením 140521 a 140523).

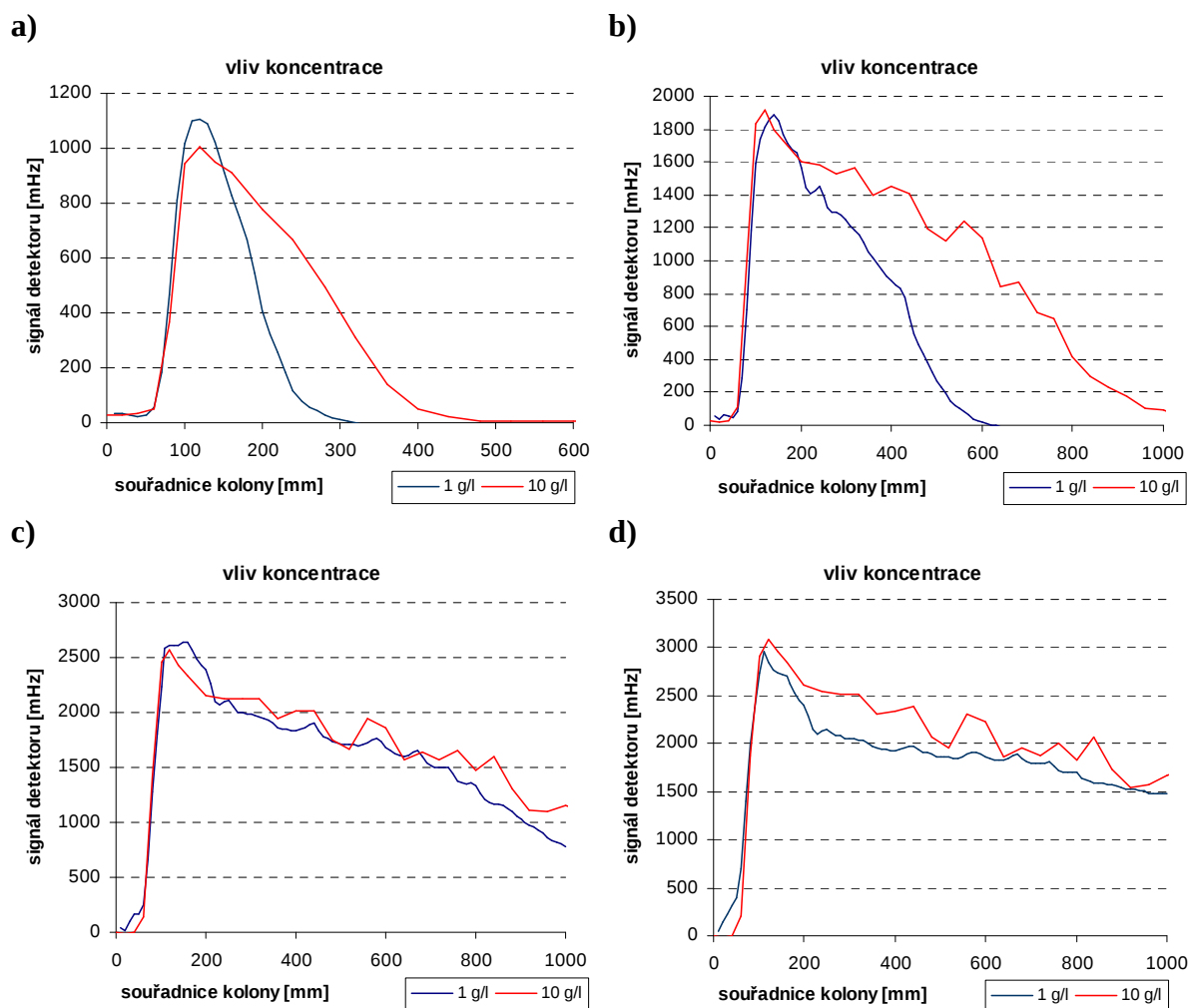
Jak je vidět z obrázku 32a až 32d, v počáteční fázi obou experimentů se projevuje vyšší migrační schopnost částic v koncentrovanější suspenzi. Finální stav na prvních 100 cm (po saturaci) je srovnatelný.

Vysvětlením tohoto jevu by mohla být rychlost depozice nanočástic na zrnech kolektoru jakožto jeden z řídících kroků.

Naměřená data jsou ve shodě se vztahem (28) převzatým z [43], uvedeným v teoretické části této práce.

V další části experimentálních prací již tomuto aspektu nebyla věnována zvláštní pozornost. Pro další experimenty byla používána koncentrace Fe^0 2g/l. Tato koncentrace byla v rámci harmonizace experimentů s pracovištěm VEGAS následně zvýšena na 10 g/l.

Současně se zvýšením koncentrace na 10 g/l byla zavedena průběžná dispergace suspenze a tedy experimenty s koncentrací 2 g/l a 10 g/l již z tohoto důvodu nejsou srovnatelné.



Obrázek 32 - porovnání vlivu koncentrace suspenze v průběhu a na konci experimentu. Měření bylo provedeno po zasáknutí **a)** 0,67g Fe, **b)** 2,67 g Fe **c)** 5,33 g Fe **d)** 28,3 g Fe

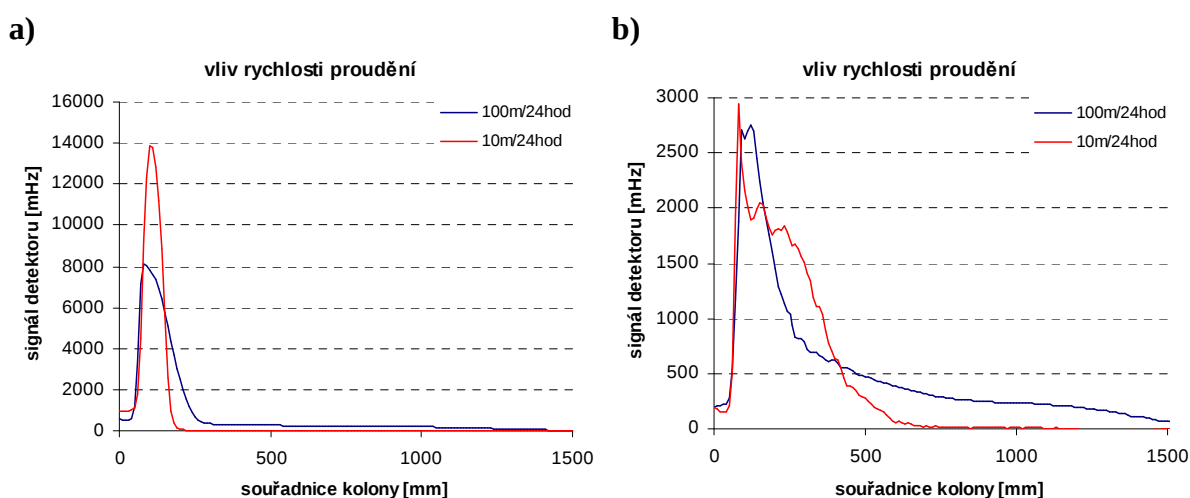
4.4 Vliv rychlosti dávkování

Jak vyplývá z teoretických úvah, např. z rovnice (28) převzaté z [43], má rychlost proudící kapaliny vliv na transport suspendovaných částic. Proto byla tomuto aspektu věnována pozornost při navrhování a realizaci migračních experimentů. Bylo provedeno porovnání migrace v materiálu VEGAS se suspenzí Star (aktivace 48 hodin) za přítomnosti karboxymethyl celulózy (CMC) o koncentraci 10g/l.

Dávkování suspenze probíhalo rychlostí 6,57ml/min a 0,657 ml/min, Tyto průtoky při dané porositě lože odpovídají průsakové rychlosti 100 m/24hodin a 10 m/24 hodin (experimenty 160125 a 160314). Dále lze porovnat migrační data z experimentů 151026 a 150527. Tyto

experimenty jsou provedeny s náplní křemenného písku, suspenze STAR aktivována 48 hodin, rychlosti dávkování byly 9 ml/min (100m/24hod) a 0,9 ml/min (10m/24 hod).

Naměřená data jsou zobrazena na obrázku 33a a 33b. Z obrázků je patrné, že vyšší rychlost s sebou nese i transport na delší vzdálenost. Důvodem může být jednak konečná rychlost sorpce nanočástic jako jeden z řídicích kroků, ale také delší doba transportu od finální dispergace a tedy vyšší stupeň agregace migrujících částic při nižší rychlosti dávkování suspenze.



Obrázek 33 a) porovnání migrace v křemenném písku při rychlosti zásaku 100 m/24 hod a 10 m/24hod.
b) porovnání migrace v materiálu VEGAS při rychlosti zásaku 100 m/24 hod a 10 m/24hod.

4.5 Vliv materiálu lože

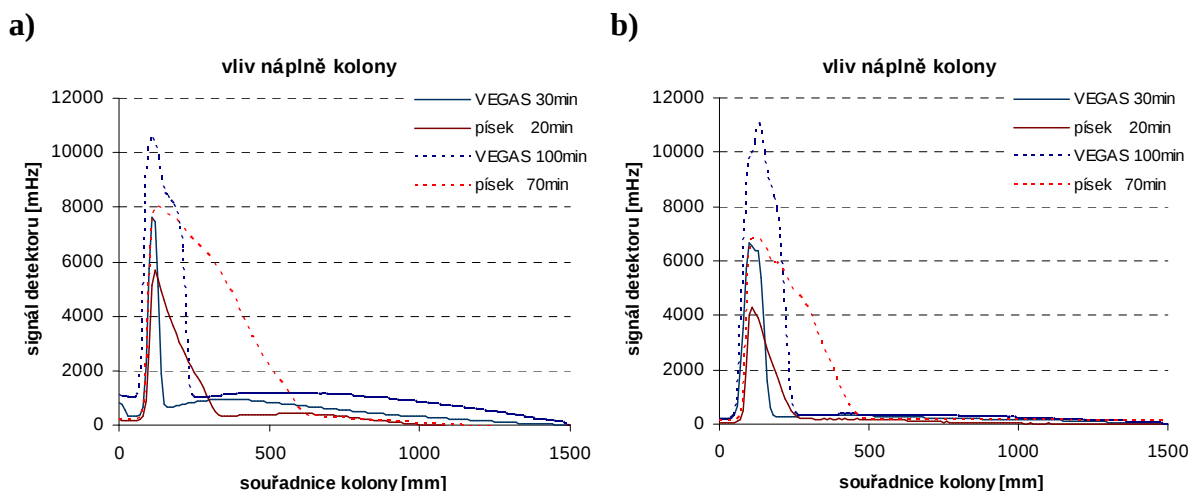
Transport částic je zásadním způsobem ovlivněn vlastnostmi prostředí, například materiálem náplně kolony. Základní vliv má velikost zrn, celková porozita materiálu, náboj a tvar povrchu zrn. Tyto vlivy byly podrobněji popsány v teoretické části této práce v kapitole 1.10.

Pro laboratorní experimenty byly vybrány dva základní materiály, praný a tříděný křemenný písek o zrnitosti 1,2 mm a polydisperzní přírodní materiál odebraný v přírodě a v textu označovaný jako VEGAS. Bližší informace o tomto materiálu jsou uvedeny v praktické části v kapitole 3.7.1.

Porovnáním experimentů 160407 a 160411 uvedeným na obrázku 34a lze posoudit vliv materiálu prostředí na transport částic produktu Nanofer 25. Na obrázku jsou uvedeny

profily po 20 minutách a po 70 minutách migrace v písku, což přibližně odpovídá 30 minutám, resp. 100 minutám migrace v materiálu VEGAS.

Pro posouzení stejného vlivu na migraci částic produktu STAR (po aktivaci 48 hodin) byly použity data z experimentů 160201 a 161012. Tato data jsou zobrazena na obrázku 34b. Jsou zde uvedeny profily ve stejných časech jako na obrázku 34a.



Obrázek 34 - a) porovnání vlivu náplně na migraci částic produktu Nanofer25, **b)** porovnání vlivu náplně na migraci částic produktu STAR. Vždy byla porovnány migrační křivky po zásaku stejného množství železa.

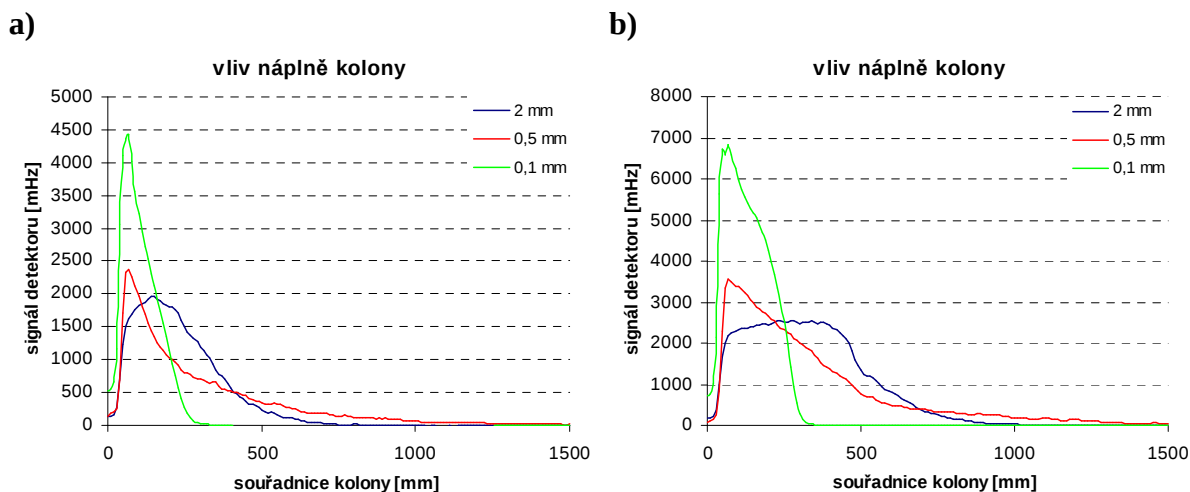
Z dat uvedených na obrázku 34a a 34b je jasně patrný vliv náplně kolony, zcela ve shodě s teoretickými předpoklady. Zemina VEGAS, je polydisperzní materiál má proto nižší porozitu. Polydisperzita materiálu s sebou nese menší průměr pórů. Pokles migrace v tomto materiálu je v souladu se vztahy (18) a (20) uvedenými v teoretické části v kapitole 1.10.

Větší vliv než velikost a tvar pórů má dramatický nárůst velikosti povrchu materiálu VEGAS ve srovnání s tříděným křemenným pískem, s čímž souvisí zásadní nárůst sorpce částic na zrnech tohoto materiálu.

Zcela v souladu s teoretickými předpoklady byl naměřen zásadní pokles migrace v písku VEGAS ve srovnání s křemenným pískem.

Protože migrace částic ve výše popsáných experimentech (160407, 160411, 160201 a 161012) byla ovlivněna i různým chemickým složením materiálu náplně, byly s využitím produktu Nanofer 25 provedeny i experimenty v definovaném prostředí tříděných

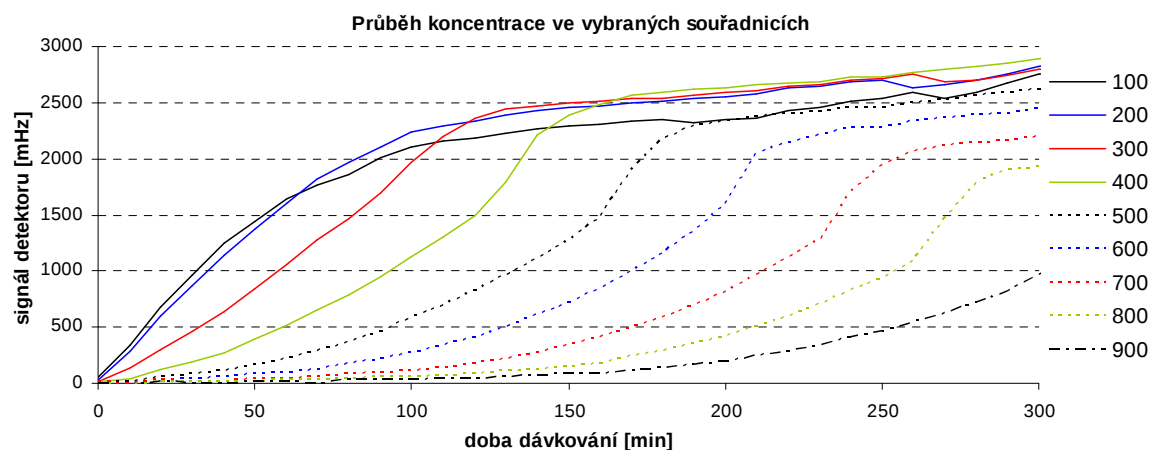
skleněných kuliček o průměru 2 mm, 0,5 mm a 0,1 mm. Díky těmto experimentům bylo možno sledovat migraci v prostředí s definovaným povrchem bez vlivu chemického složení náplně kolony. Na obrázku 35a jsou vynesena migrační data z experimentů 150303, 150311 a 150312 po 90 minutách a na obrázku 35b pak data ze stejných experimentů po 220 minutách dávkování.



Obrázek 35 - **a)** porovnání vlivu velikosti zrn náplně na migraci částic produktu Nanofer25 (po 90 minutách), **b)** porovnání vlivu velikosti zrn náplně na migraci částic produktu Nanofer25 (po 220 minutách)

Rozdíly v migraci částic jsou opět zcela ve shodě s teoretickými předpoklady. Na obrázku 35b je zejména v případě kuliček o průměru 2 mm jasně pozorovatelný stav saturace způsobený plným obalením kuliček nanočásticemi železa a zablokováním dalších míst pro pokračující sorpci.

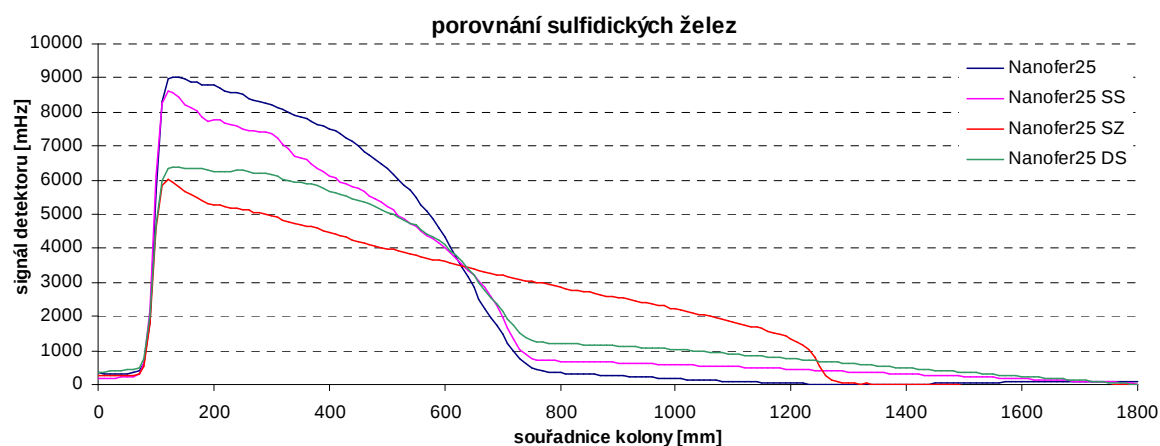
Naměřená data jsou tedy v souladu s teoretickým vztahem (21) převzatým z práce [40]. Časový vývoj koncentrace železa (resp. signálu detektoru) ve vybraných místech kolony je uveden na obrázku 36 (experiment 150303). Souřadnice jsou uvedeny v mm.



Obrázek 36 - časový vývoj koncentrace Fe^0 na vybraných místech kolony (souřadnice v mm).

4.6 Vliv vlastností nanočástic

V průběhu experimentálních prací byly testovány vzorky různých typů nanoželez, zejména v souvislosti s vývojem nových typů a optimalizace způsobů výroby. Jednou z vyvíjených modifikací je sulfidické nanoželezo vyvíjené na pracovišti Univerzity Palackého v Olomouci (dále jen UPOL). Byly provedeny experimenty s laboratorními preparáty označenými jako Nanofer 25SS, Nanofer 25SZ a Nanofer 25 DS. Tyto produkty byly porovnány se standardním produktem Nanofer 25. Testy byly provedeny v materiálu křemenného písku, bez další modifikace. Experimenty byly označeny 160411, 160412, 160413 a 160414. Porovnání profilů po 120 minutách je uvedeno na obrázku 37.



Obrázek 37 - porovnání migrace částic modifikací produktu Nanofer25 se standardním produktem

Základní parametry experimentů jsou uvedeny v příloze v tabulce P1.

Jednotlivé modifikace byly na pracovišti Univerzity Palackého v Olomouci (UPOL) připraveny ze suspenze pyroforického železa Nanofer 25 o koncentraci 35 %hm. Do suspenze byla přidána síra o koncentraci 1% v různých formách a směs byla intenzivně míchána po dobu 5 minut.

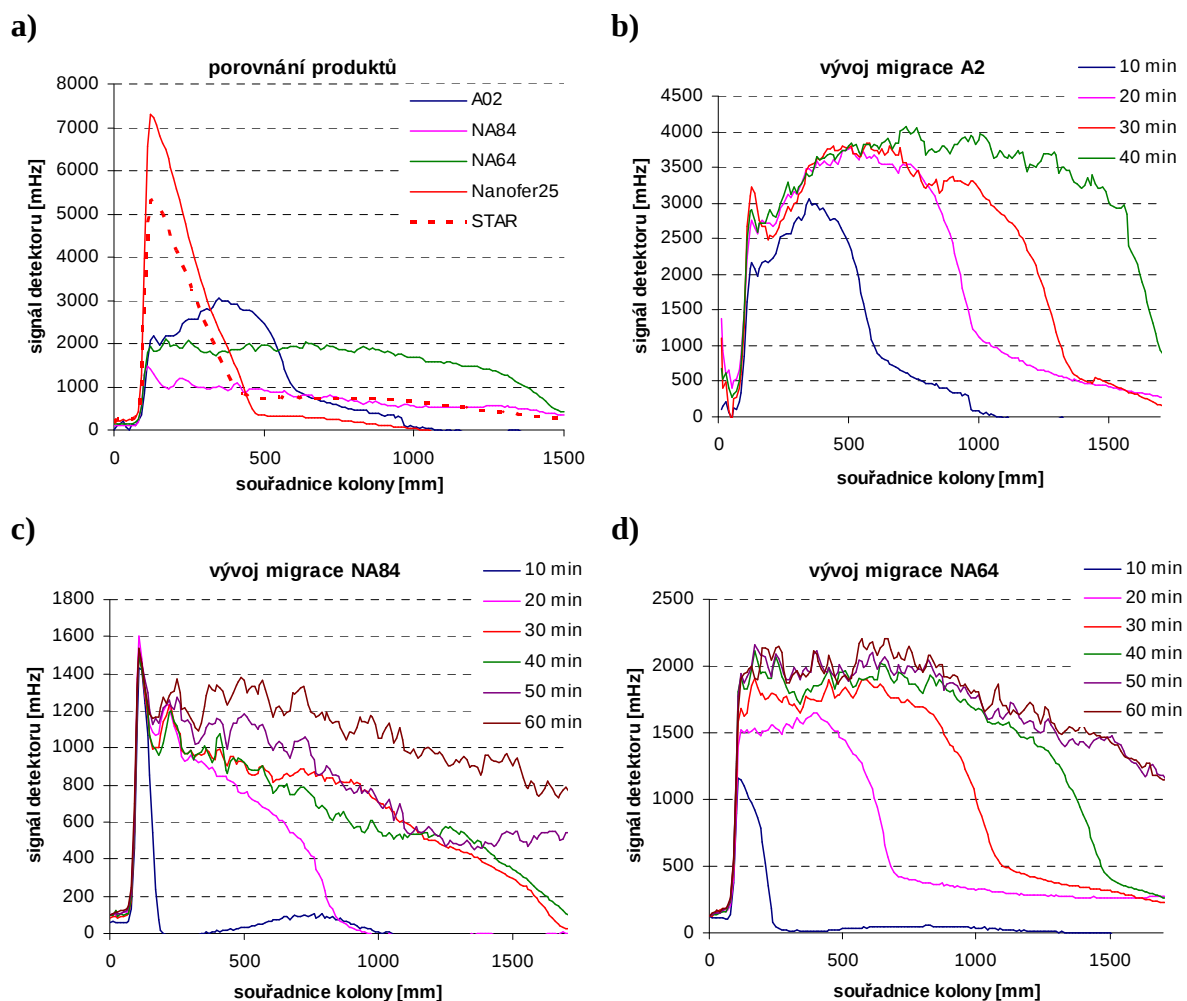
Pro přípravu produktu SS byla přidána síra ve formě síranu sodného, pro přípravu produktu SZ byla přidána síra ve formě sulfidu železnatého a pro přípravu produktu DS byla síra přidána ve formě dithioničitanu sodného.

Ve spolupráci s pracovištěm Fundació CTM Centre Tecnològic de Manresa byly otestovány i vzorky nanoželeza připraveného mletím. Jejich základní parametry jsou uvedeny v tabulce 6. Migrace produktů byla porovnána s výrobky Nanofer25 a STAR. Všechny testy byly provedeny v křemenném písku s rychlostí dávkování suspenze odpovídající průsakové rychlosti 100 m/24hod.

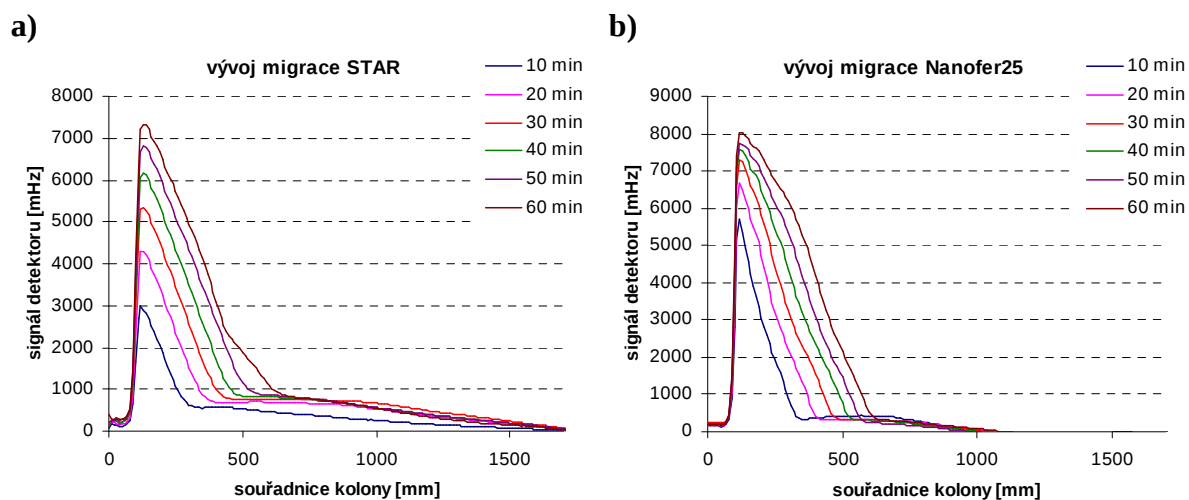
Protože preparáty NA64, NA84 a A02 byly dodány v ethylenglykolu, bylo i do referenční suspenze STAR po aktivaci 48 hodin ve vodě přidáno odpovídající množství ethylenglykolu. Porovnání migračních křivek získaných v rámci experimentů 160505, 160614, 160419, 160421 a 160411 je zobrazeno na obrázku 38a.

Díky průběžnému měření má větší informační hodnotu časový vývoj migračních křivek pro jednotlivé produkty. Tyto křivky jsou vyneseny na obrázku 38b až 38d. Pro srovnání jsou na obrázku 39a a 39b vyneseny migrační křivky standardních produktů.

Jak je vidět, testované produkty A02, NA64 a NA84 dosahují v křemenném písku v krátké době saturaci a tato saturovaná zóna se dále šíří podél osy experimentu. Průmyslově vyráběné produkty vykazují menší schopnost transportu. V místě aplikace tedy dochází ke vzniku mraku o vysoké koncentraci nanočástic. Dosah ošetřené oblasti je, ve srovnání s testovanými laboratorními produkty, za stejných podmínek, mnohem menší.



Obrázek 38 - a) porovnání migrace vybraných produktů po 30 minutách v křemenném písku, **b)** vývoj migračních křivek nanoželeza s označením A2 **c)** vývoj migračních křivek nanoželeza NA84, **d)** vývoj migračních křivek nanoželeza NA64



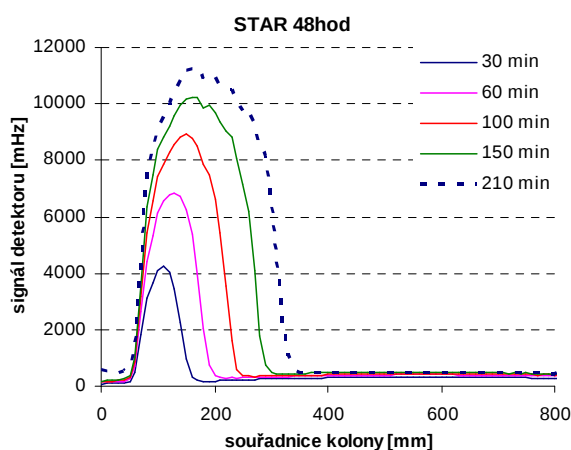
Obrázek 39 - a) vývoj migračních křivek STAR, **b)** vývoj migračních křivek nanoželeza Nanofer25

4.7 Vliv přídavku povrchově aktivních látek

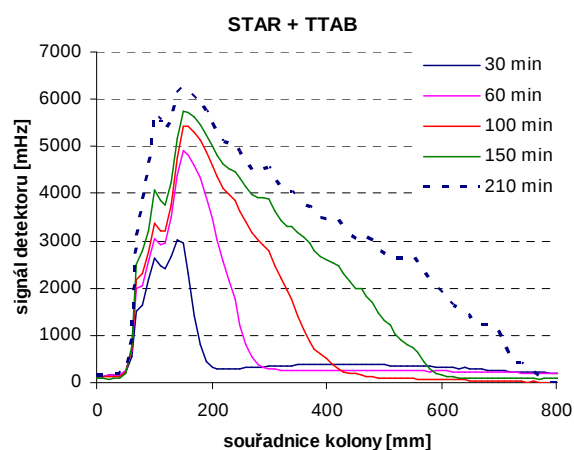
Za účelem zvýšení transportu částic průmyslových produktů byly provedeny experimenty s přídavky povrchově aktivních látek.

Při experimentech provedených v rámci této práce byly testovány vlivy přídavků karboxymethylcelulózy (CMC), dodecylsírany sodného (SDS), produktu Triton X100 a tetradecyltrimethylamonium bromidu (TTAB).

Pro experimenty byla využita suspenze STAR aktivovaná 48 hodin ve vodě. Porovnání vlivu přídavku TTAB na migraci v materiálu VEGAS je ilustrováno na obrázku 40 a 41 (experimenty 160128 a 160212).



Obrázek 40 - vývoj migračních křivek STAR



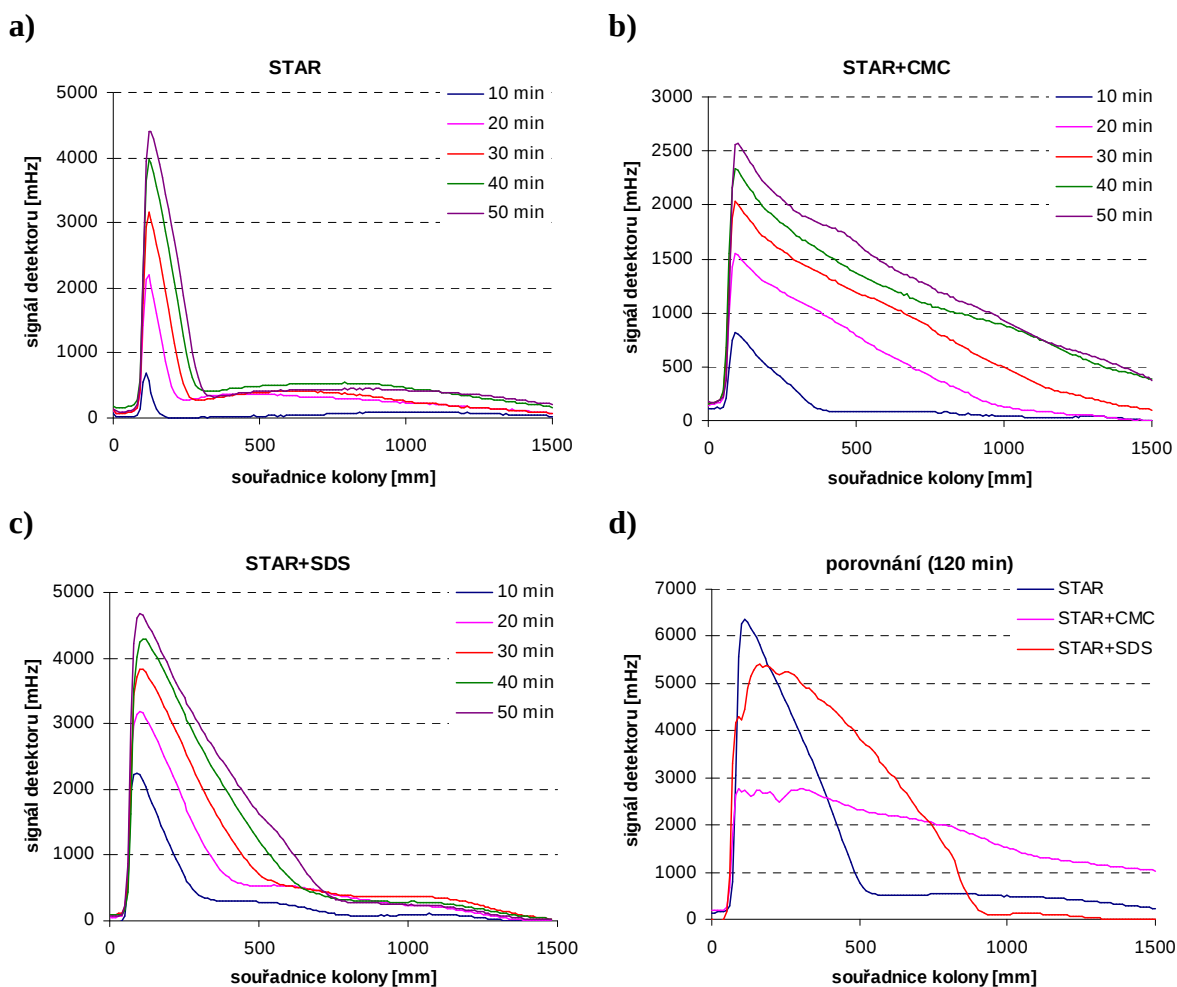
Obrázek 41 - vývoj migračních křivek za přídavku TTAB

Na obrázcích 40 a 41 je jasně vidět pozitivní vliv přídavku TTAB, jakožto kationtového tenzidu. Tento vliv lze vysvětlit sjednocením znaménka povrchového náboje migrujících částic a zrn náplně kolony. Modifikátor byl do suspenze přidán ve vyšší než kritické micelární koncentraci. Za těchto podmínek pravděpodobně vznikají micely obalující sledované nanočástice. Micelární obal částečně blokuje vzájemnou agregaci částic a potlačuje jejich sorpci na zrnech náplně kolony.

Koncentrace v počáteční zóně (kolem 200mm od počátku) je za přítomnosti TTAB zhruba poloviční než ve srovnávacím experimentu. Stejně tak dosah transportu se přídavkem TTAB zvýšil z 350 mm na 780 mm (po 210 minutách dávkování).

Na obrázcích 42a až 42d je uveden vývoj migračních křivek získaných v průběhu experimentů 160310, 160317 a 161014. Experimenty (jak je uvedeno v tabulce P1 v příloze) byly provedeny s náplní křemenného písku. Z uvedených migračních křivek je patrný nejvyšší vliv přídavku karboxymethylcelulózy. Saturační koncentrace se v tomto případě pohybuje kolem $25 \text{ mgFe}^0/\text{cm}^3$ náplně. Část materiálu (nZVI) je v odnášena mimo měřenou oblast (1800 mm).

Pokud je požadováno dosažení vyšší koncentrace, například pro dlouhodobé ošetření, je vhodné použití SDS. Při použití SDS o testované koncentraci se saturační koncentrace pohybuje kolem $40 \text{ mgFe}^0/\text{cm}^3$ náplně, přičemž nedochází k odnosu zbylých nanočástic mimo měřenou oblast (1800 mm).

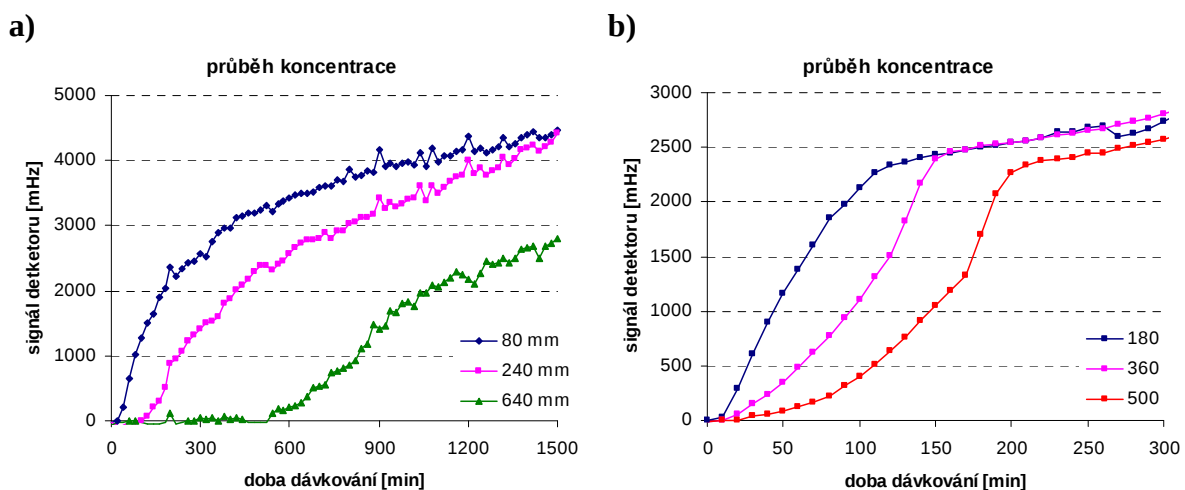


Obrázek 42 - a) vývoj migračních křivek STAR b) vývoj migračních křivek STAR s přídavkem karboxymethylcelulózy c) vývoj migračních křivek STAR s přídavkem dodecylsiranu sodného, d) porovnání migračních křivek STAR po 120 minutách dávkování

4.8 Měření průběhu migrace

Již bylo uvedeno v teoretické části, popisované experimentální zařízení má základní dvě základní výhody oproti měření průřazových křivek v krátkých kolonkách. Jednou z nich je možnost měření migrace na dlouhé vzdálenosti technicky omezené pouze dostupným materiálem pro konstrukci kolon. V laboratoři TUL jsou používány kolony o délce 2 m a tato délka je dostčující, neboť se při aplikaci s delší vzdáleností transportu částic nepočítá. Pokud by bylo potřeba, jsou pro konstrukci kolon běžně dostupné trubky o délce 4 m.

Další, velmi zásadní, výhodou je možnost měření koncentrace železa v koloně v průběhu migračních experimentů. Migrační křivky nám mohou poskytnout detailní informace o vlastním transportním procesu. Tyto informace mohou být následně použity jako základ pro matematické modelování procesu. Přestože jsou experimenty prováděny v 1D uspořádání, získávají naměřená data další rozměr (nikoli prostorový ale časový). Na proces lze tedy pohlížet i z jiného rozměru, tedy z časového vývoje koncentrace železa ve vybraném místě (souřadnici) experimentální kolony. Pro ilustraci jsou na obrázcích 43a a 43b vyneseny časové průběhy koncentrace Fe^0 ve vybraných místech kolony. Data byla získána v rámci experimentů 160125 (rychlost dávkování 10m/24hodin) a 150303 (rychlost dávkování 100m/24hodin).



Obrázek 43 - a) vývoj koncentrace nanočástic ve vybraných místech kolony (experiment 160125),
b) vývoj koncentrace nanočástic ve vybraných místech kolony (experiment 150303)

Takto získané experimentální křivky svým průběhem odpovídají teoretickým předpokladům uvedeným v teoretické části - vztahy (18) až (23).

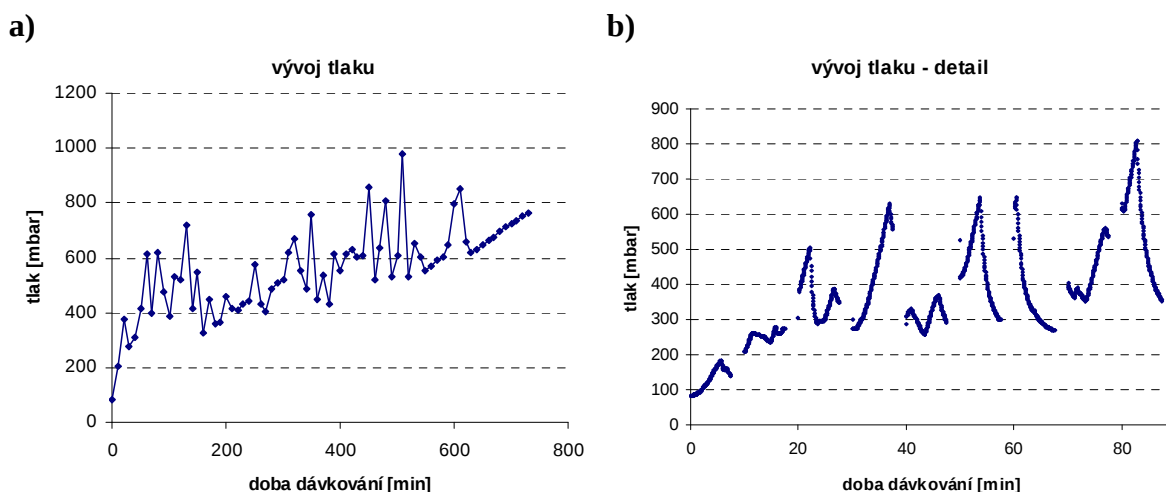
Řada experimentů po ukončení dávkování suspenze pokračovala měřením při promývání kolony vodou. Z těchto měření vyplývá, že sorpce nanočástic na zrnech kolektoru je z velké části nevratná. K částečné desorpci došlo pouze při použití povrchově aktivních látek jak v suspenzi, tak i při vymývání.

Výhodou automatizace měření je také možnost provádět dlouhodobé experimenty. Zejména při nízké rychlosti (10 m/24hodin) dávkování byly prováděny experimenty s dobou měření přesahující 24 hodin.

4.9 Měření tlaku

V průběhu prací byla aparatura doplněna i o možnost měření tlaku suspenze na vstupu do kolony. Primárním důvodem bylo zamezení úniku suspenze v důsledku nárůstu tlaku, a nebo v důsledku rozpojení hadiček na vstupní části aparatury.

Data o průběhu vývoje tlaku jsou ukládána spolu s daty přenesenými z měřicí hlavičky do primárních datových souborů (formát „csv“). Jsou však ukládána pouze data souběžně s měřením frekvence, tedy v době mezi dvěma scany nejsou data ukládána. Informace o vývoji tlaku přináší další pohled na celou problematiku. Na obrázku 44a je uveden příklad vývoje tlaku v systému v průběhu experimentu 160125. Zde jsou vynesena data vždy jen na počátku každého scanu. Na první pohled se zdá, že je měření zatíženo vysokou mírou šumu. Na obrázku 44b jsou vynesena veškerá data z prvních devíti scanů. Detailní pohled ukazuje, že v koloně dochází k velkým periodickým změnám tlaku v průběhu dávkování suspenze.



Obrázek 44 - a) vývoj tlaku na vstupu do kolony v průběhu experimentu 160125, **b)** vývoj tlaku na vstupu do kolony v průběhu experimentu 160125 - detail prvních 90ti minut

4.10 Přechod od signálu ke koncentraci

Jedním z cílů této práce je převést data v podobě změny frekvence měřicího oscilátoru na informace o koncentraci železa v daném místě kolony na základě experimentálně získané kalibrační závislosti. Sestrojení kalibračních křivek bylo popsáno v experimentální části této práce v kapitole 3.4.

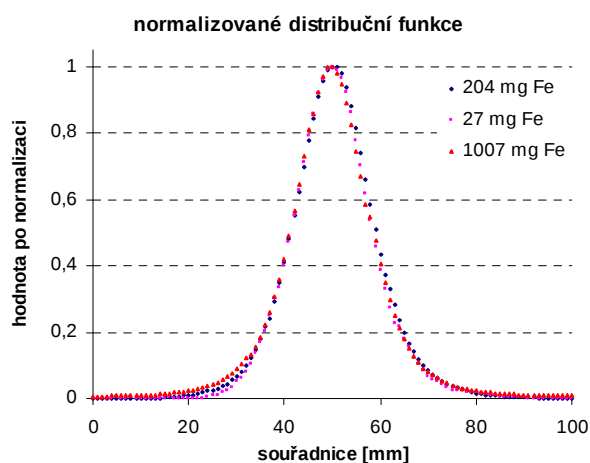
Měřený signál, jak bylo uvedeno v předchozí části práce, v kapitole 2.3. je ve své podstatě obalovou křivkou signálů postupných měření elementárních segmentů kolony. Jak se ukázalo v průběhu prací na vyřešení efektivní dekonvoluce, je tato problematika komplikovanější, než se může zdát. Dosud sestavený algoritmus je funkční na modelových datech, kdy dochází i k požadovanému zaostření výsledných dat. Při aplikaci na reálná data však výsledky zatím nesplňují očekávání. Metoda, jak vyplývá i z teoretických předpokladů, je silně závislá na hodnotě šumu. Při špatném nastavení této hodnoty neposkytuje odpovídající výsledky.

Pro získání informace o koncentraci železa v daném místě kolony i bez fungující dekonvoluce bylo nutno najít zcela jiné řešení. Při jeho realizaci a nalezení vhodného matematického modelu bylo postupováno na základě následujících úvah a teoretických předpokladů:

- Funkce prostorové distribuce signálu má po normalizaci vždy stejný průběh, přičemž normalizací se rozumí vydělení všech bodů maximální hodnotou funkce. Chová se

tedy podobně jako spektrální čára, je možné pro ni nalézt např. parametr „pološírka“. Průběhy normalizovaných funkcí pro hmotnosti 27 mg, 204 mg a 1007 mg železa v kalibrační tabletě jsou vyneseny na obrázku 45. odchylky v místech s nižší hodnotou jsou způsobeny nejistotou měření malých signálů pro tělíska s malou koncentrací Fe.

- Protože standardní krok scanu při experimentech je 10 mm, byla kalibrační tělíska vyrobena také s výškou 10 mm.
- Experimentální kolonu můžeme rozdělit na dílčí segmenty o výšce (délce) 10mm a více méně spojitě prostředí kolony tedy můžeme převést na prostředí po částech spojitě. Kolonu můžeme tedy aproximovat sadou homogenních „elementárních segmentů“.
- Měřením každého „elementárního segmentu“ samostatně obdržíme „elementární funkci“.
- Při experimentech neměříme tyto „elementární funkce“, ale jejich konvoluci, tedy obalovou křivku získanou součtem příspěvků jednotlivých elementárních funkcí v daném bodě.



Obrázek 45 - průběh normalizované distribuční funkce pro různé obsahy Fe⁰

Výše uvedené předpoklady a úvahy pak je možné formulovat vztahem

$$I_n = i_n + \sum_{j=1}^m (k_j \cdot i_{n-j} + k_j \cdot i_{n+j}) \quad (85)$$

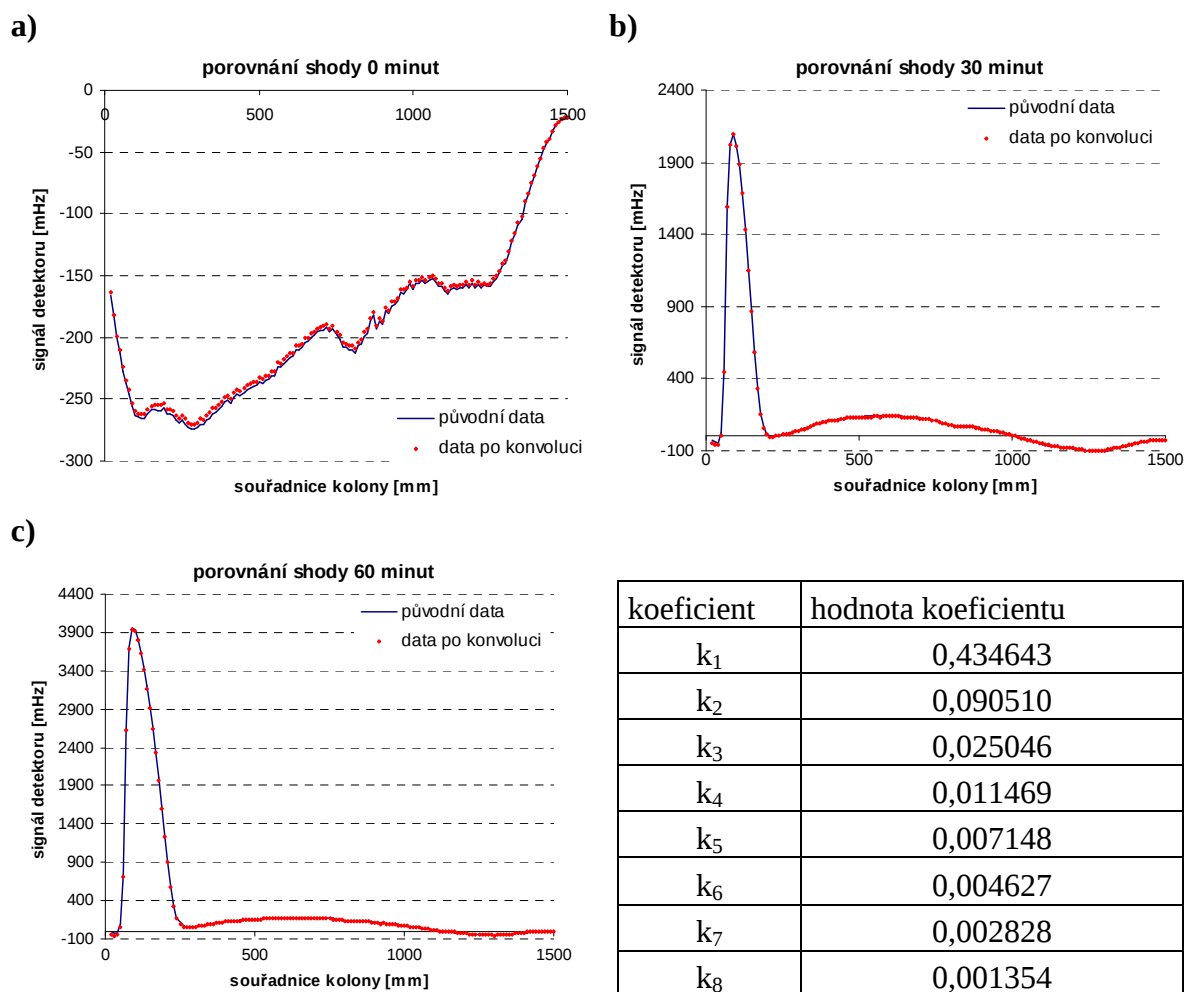
kde I_n je signál naměřený v n-tém bodě (souřadnici) kolony, i_n je intenzita „elementární funkce“ odpovídající samostatnému měření izolovaného n-tého „elementárního segmentu“ kolony, k_j jsou regresní koeficienty příspěvku okolních „elementárních segmentů“ při reálném měření. Vzhledem k symetrii distribuční funkce jsou i tyto koeficienty symetrické.

Přestože každý „elementární segment“ ovlivňuje při měření všechny ostatní segmenty, s ohledem na šum, přesnost měření a ostatní vlivy jako je kolísání teploty v laboratoři lze vliv vzdálenějších segmentů zanedbat a do výpočtu použít pouze nejbližších pět až osm segmentů.

Vztah (85) vede tedy na soustavu cca 180ti lineárních rovnic (podle počtu měřicích bodů). Algoritmus pro řešení této soustavy vytvořil Bc. Jan Parma z FIT ČVUT. Toto řešení využívá celkem osm koeficientů vzájemného ovlivnění ve shodě se vztahem (85). Kontrola správnosti řešení byla provedena na několika sadách dat zpětným výpočtem konvoluční křivky. Při této kontrole byly využity pouze první čtyři koeficienty. Tím byla realizována podmínka zamezení zrcadlové kontroly a současně lze alespoň částečně odhadnout chybu způsobenou použitím pouze některých koeficientů.

Porovnání původních dat s kontrolními daty (po regresi a následné numerické konvoluci) je ilustrováno na obrázcích 46a až 46c. Pro kontrolu byla úmyslně zvolena data s nedokonalou korekcí driftu, tedy data, která zasahovala i do záporných hodnot.

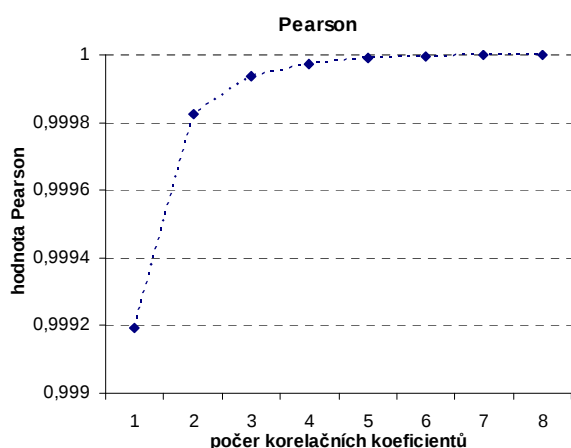
Použité koeficienty jsou uvedeny v tabulce 7.



Obrázek 46 - porovnání reprocesovaných dat - a) měření pozadí, b) měření po 30 minutách, c) měření po 60 minutách

Tabulka 7 - hodnoty použitých koeficientů

Bylo provedeno posouzení vlivu počtu regresních koeficientů k_n na korelaci reprocesovaných dat s původními daty. Protože pro původní regresi bylo použito prvních osm koeficientů, je evidentní, že reprocesovaná data s osmi koeficienty budou zcela totožná. Nicméně z odchyly reprocesovaných dat s menším počtem koeficientů je možno si udělat představu o celkové chybě modelu vnesené omezením počtu regresních koeficientů. Závislost korelace na počtu koeficientů je vynesena na obrázku 47. Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu jsou vyneseny v tabulce 8. Pro posouzení korelace byla použita data z měření po 60ti minutách.



počet koeficientů	hodnota Pearson
1	0,999191
2	0,999825
3	0,999935
4	0,999973
5	0,999990
6	0,999997
7	1,000000
8	1,000000

Obrázek 47 - závislost hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu na počtu použitých regresních koeficientů

Tabulka 8 - závislost hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu na počtu použitých regresních koeficientů

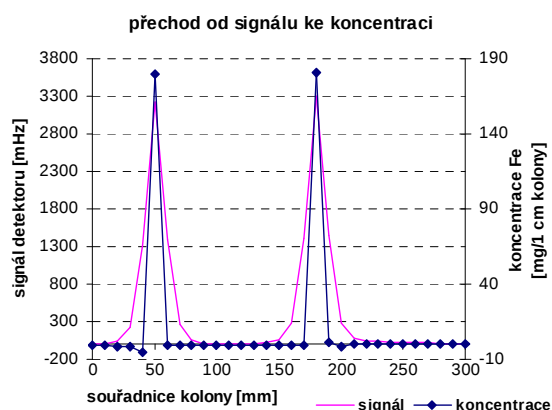
Výsledky testů uvedené na obrázku 47 a v tabulce 8 ukazují, že již použití pěti regresních koeficientů poskytuje velmi dobrou shodu.

Pro přechod od signálu naměřeného detektorem ke koncentraci v konkrétním místě kolony tedy po provedené regresi zbývá jen využít kalibrační křivku sestavenou na základě měření kalibračních odlitků (nikoli kovových tělísek). Pro přechod mezi výškou píku a koncentrací Fe v daném úseku náplně kolony platí vztah

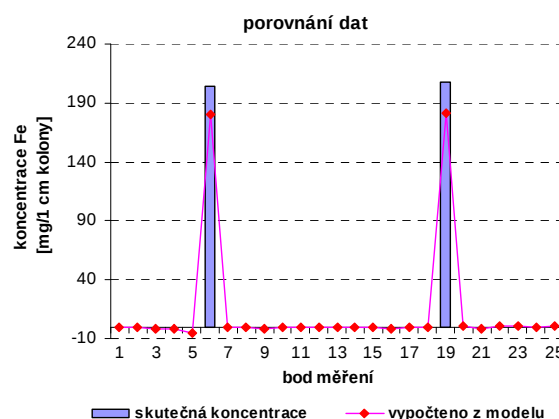
$$c = 0,01741 \cdot \Delta f_{reg} \quad (86)$$

kde c je koncentrace Fe⁰ v mg/cm³ a Δf_{reg} je změna frekvence oscilátoru po provedené regresi odpovídající danému místu měření.

Protože se do výsledků měření promítají některé vlivy jako šum detektoru a teplotní drift, je nutno počítat s nedokonalostí tohoto modelu. Nejvíce se tyto vlivy projeví v případě skokové změny koncentrace železa. Pro ověření výkonnosti metody byla použita data z měření dvou kalibračních tělísek (2A a 2B). Tato data nebyl použita pro získání korekčních koeficientů, tedy jsou nezávislá na modelu. Na obrázku 48 je zobrazen naměřený signál (na hlavní ose) a současně vypočtená koncentrace železa v elementárním objemu kolony, tedy v 1cm úseku. Tato koncentrace je vynesena na vedlejší ose grafu. Na obrázku 49 je ilustrována shoda vypočtené koncentrace se skutečností.



Obrázek 48 - průběh naměřeného signálu a vypočtené koncentrace



Obrázek 49 - porovnání vypočtené koncentrace železa se skutečností.

4.11 Kaskádová kolona

Kaskádová kolona byla navržena a sestavena za účelem aproximace průběžného poklesu rychlosti proudění suspenze v závislosti na vzdálenosti od osy aplikačního vrtu. Princip byl popsán v experimentální části, v kapitole 3.8.

Jedním ze základních parametrů při konstrukci kolony bylo rozložení jednotlivých úseků, tedy jejich počet a délka. Na počátku byly stanoveny dvě okrajové podmínky. Má-li kolona aproximovat reálnou situaci jak je naznačeno na obrázku 29, musí její počátek „přiléhat“ ke stěně aplikačního vrtu (nikoli k jeho ose). První okrajovou podmínkou tedy bylo zadefinování poloměru tohoto vrtu na 5 cm. Druhou okrajovou podmínkou pak byla pracovní délka kolony (180 cm), k níž při sestavování experimentu musíme připočíst 5 cm poloměru vrtu, k němuž kolona přiléhá. Třetí okrajovou podmínkou bylo stanovení rychlosti proudění suspenze na počátku (na plášti vrtu). Ve shodě s podmínkami většiny dříve provedených experimentů byla tato rychlost stanovena na 100m/24 hodin.

Pro první experimenty bylo zvoleno řešení, kdy kolona má čtyři úseky se vzájemným postupným poklesem rychlosti proudění suspenze.

Následně bylo nutno zvolit, v jakém vzájemném poměru budou délky úseků nebo odpovídající rychlosti v úsecích.

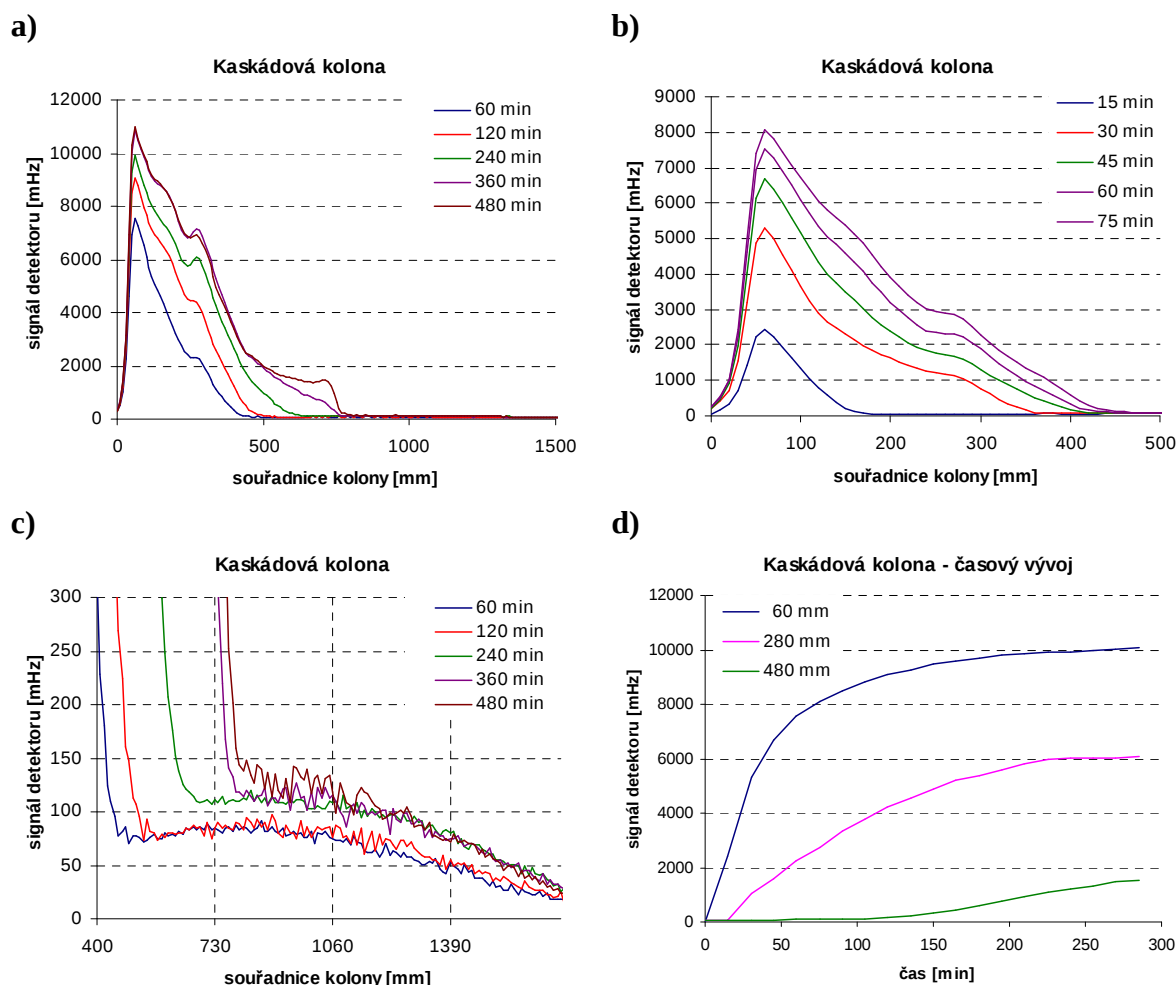
Při ekvidistantní délce úseků (každý 45 cm), jsou hodnoty odpovídající průsakové rychlosti pro jednotlivé úseky postupně 18,2 m/24hod, 6,9 m/24hod, 4,3 m/24hod a 3,1 m/24hod. Protože jsou k dispozici dvě peristaltická čerpadla, není možné s existujícím sortimentem hadiček tyto podmínky dodržet. Proti ekvidistantnímu poměru délek úseků také hovoří snaha o co nejlepší popsání počátečního úseku, v němž je změna rychlosti největší.

Druhá zvažovaná varianta vycházející z ekvidistantního poklesu rychlosti, vedla k soustavě sedmi lineárních rovnic. Soustava má právě jedno řešení. Toto řešení však pro zvolené okrajové podmínky nemá fyzikální opodstatnění. V souladu s výsledkem by musel být směr proudění ve druhém úseku opačný. Tato varianta (ekvidistantního poklesu rychlosti) má fyzikálně realizovatelné řešení pro délku kolony max. 35 cm.

Třetí varianta předpokládala pokles rychlosti proudění v každém dalším úseku vždy na 50% rychlosti v předchozím úseku. Pro toto řešení nacházíme hranice úseků postupně 26 cm, 36 cm, 98 cm a 180 cm a rychlosti pak 27,8 m/24hod, 13,9 m/24hod, 6,95 m/24hod a 3,47 m/24hod.

Aby bylo možné jednoduchým způsobem tento pokles průtoku realizovat, byly finální parametry upraveny a hranice úseků posunuty na hodnoty 21,3 cm, 31,3 cm, 67,2 cm a 185 cm od počátku kolony, což odpovídá průsakovým rychlostem 32 m/24hod, 16 m/24hod, 9,22 m/24hod a 3,89 m/24hod. Těchto hodnot lze dosáhnout kombinací dostupného sortimentu hadiček a jednoho multikanálového peristaltického čerpadla.

První experimenty v kaskádové koloně byly provedeny s produktem Nanofer 25 o koncentraci nZVI 20 g/l. Do finální suspenze byla přidána karboxymethylcelulóza o koncentraci 10 g/l. Kolona byla naplněna křemenným pískem o zrnitosti 1,2 mm. Suspenze byla dávkována po dobu více než osm hodin. Experiment byl označen 180228. Migrační křivky jsou uvedeny na obrázku 48a až 48d.



Obrázek 50 - **a)** migrační křivky naměřené v kaskádové koloně ve vybraných časech, **b)** detail počátku kolony (i času experimentu). **c)** migrační křivky naměřené v kaskádové koloně - detail přechodu mezi třetím a čtvrtým úsekem kolony, **d)** časový vývoj koncentrace nZVI ve vybraných místech kolony

Souřadnice uvedené na obrázcích 50a až 50d odpovídají souřadnicím měření. Tyto jsou posunuty před počátek injektáže tak, jak je tomu i v případě standardních kolon. Na obrázku 50a je patrný výrazný přechod mezi prvním a druhým úsekem kolony a mezi třetím a čtvrtým úsekem. Naopak přechod mezi druhým a třetím úsekem je nevýrazný. V detailním zobrazení na obrázku 50c, je pozorovatelný vývoj v oblasti přechodu mezi třetím a čtvrtým úsekem odpovídající souřadnici měření 730 mm.

Obrázek 50d ilustruje časový vývoj koncentrace ve vybraných místech kolony. Nárůst koncentrace opět svým průběhem odpovídá sorpci nanočástic na povrchu zrn písku dle Langmuirovy sorpční izotermy, tedy ve shodě s teoretickými předpoklady uvedenými v teoretické části, v kapitole 1.10.

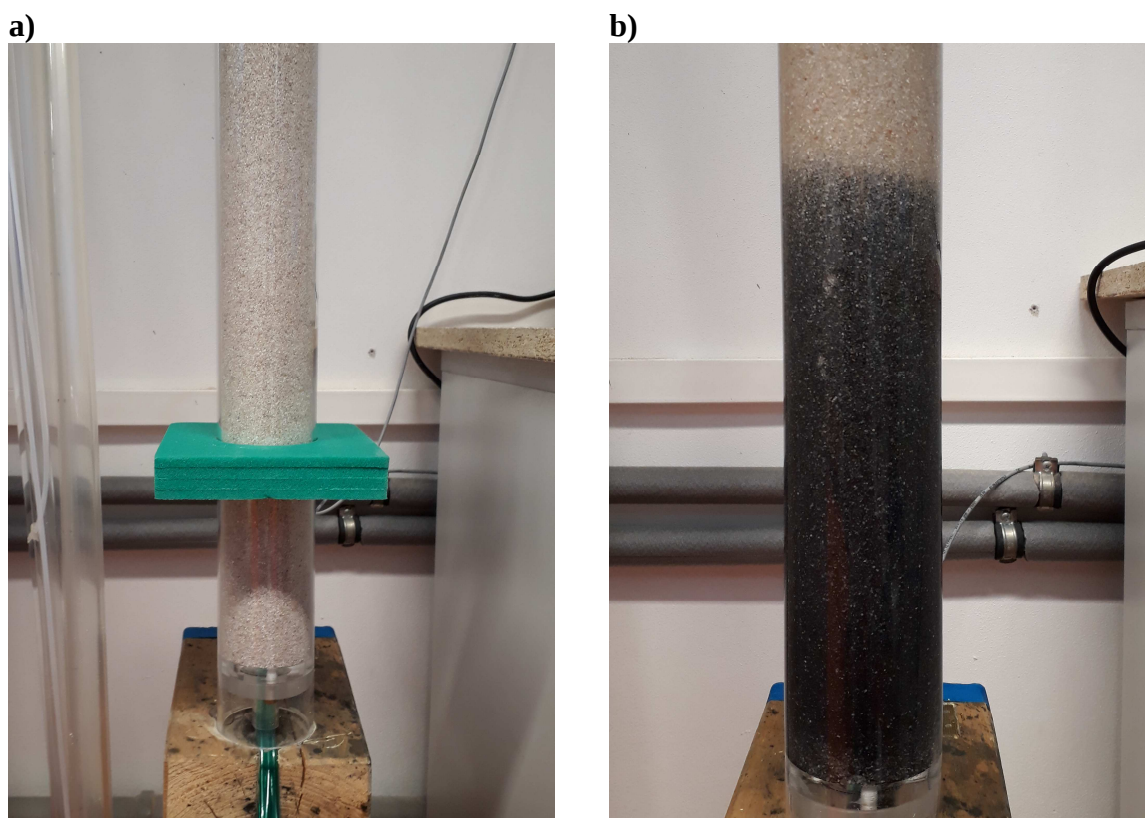
Zvolené technické řešení kaskádové kolony má zásadní výhodu v tom, že rozhraní úseků lze volit úpravou vnitřní trubky - změnou pozice zakončení (vstupů a výstupů) hadiček přivádějících a odvádějících suspenzi. Pro změnu počtu či velikosti úseků není nutno konstruovat nově celou kolonu.

Nevýhodou tohoto řešení je skutečnost, že s ohledem na velikost vnitřní (technologické) trubky není možno vstupy a výstupy na rozhraních úseků realizovat ve větším počtu. Na rozhraní jednotlivých úseků tedy pokles rychlosti proudění není stejný v celém průřezu kolony. Vstup suspenze byl realizován ve dvou protilehlých bodech vnitřní trubky a finální výstup byl také realizován ve dvou protilehlých bodech. Průběžné výstupy na rozhraní úseků jsou vedeny vždy pouze v jednom bodě, postupně vždy na protilehlých stranách. Toto řešení vychází z předpokladu, že vzhledem k malým hodnotám průsakové rychlosti díky disperzi způsobené náplní kolony dochází k úpravě rychlosti na velmi malém úseku kolony.

Experimenty v dlouhých kaskádových kolonách jsou časově náročné a lze je realizovat díky použité experimentální aparatuře zkonstruované v rámci této práce a popsané v experimentální části v kapitole 3.5.

Protože pro experimenty v kaskádové koloně je nutné použití velkých objemů suspenze, je možno uvažovat variantu recyklace části suspenze. Pravděpodobně by bylo možné recyklovat suspenzi po průchodu prvním úsekem, avšak až v době kdy již v tomto úseku dojde k rovnováze a neprobíhá další depozice nanočástic. Pak je možno předpokládat, že složení suspenze na vstupu a výstupu z prvního úseku se neliší. Tato suspenze by byla přivedena ke zbytku suspenze do zásobní nádoby s míchadlem. Předchozí agregace částic, která by mohla mít vliv na výsledek migrace je v tomto případě eliminována, neboť suspenze před vstupem na kolonu je opakovaně dispergována.

S ohledem na zvolený pokles rychlosti mezi prvním a druhým úsekem kolony, by se úspora potřebné suspenze při experimentech přesahujících dobu 24 hodin mohla blížit hodnotě 50%.



Obrázek 51 - spodní část (vstup) kaskádové kolony **a)** před započatím experimentu **b)** v průběhu experimentu

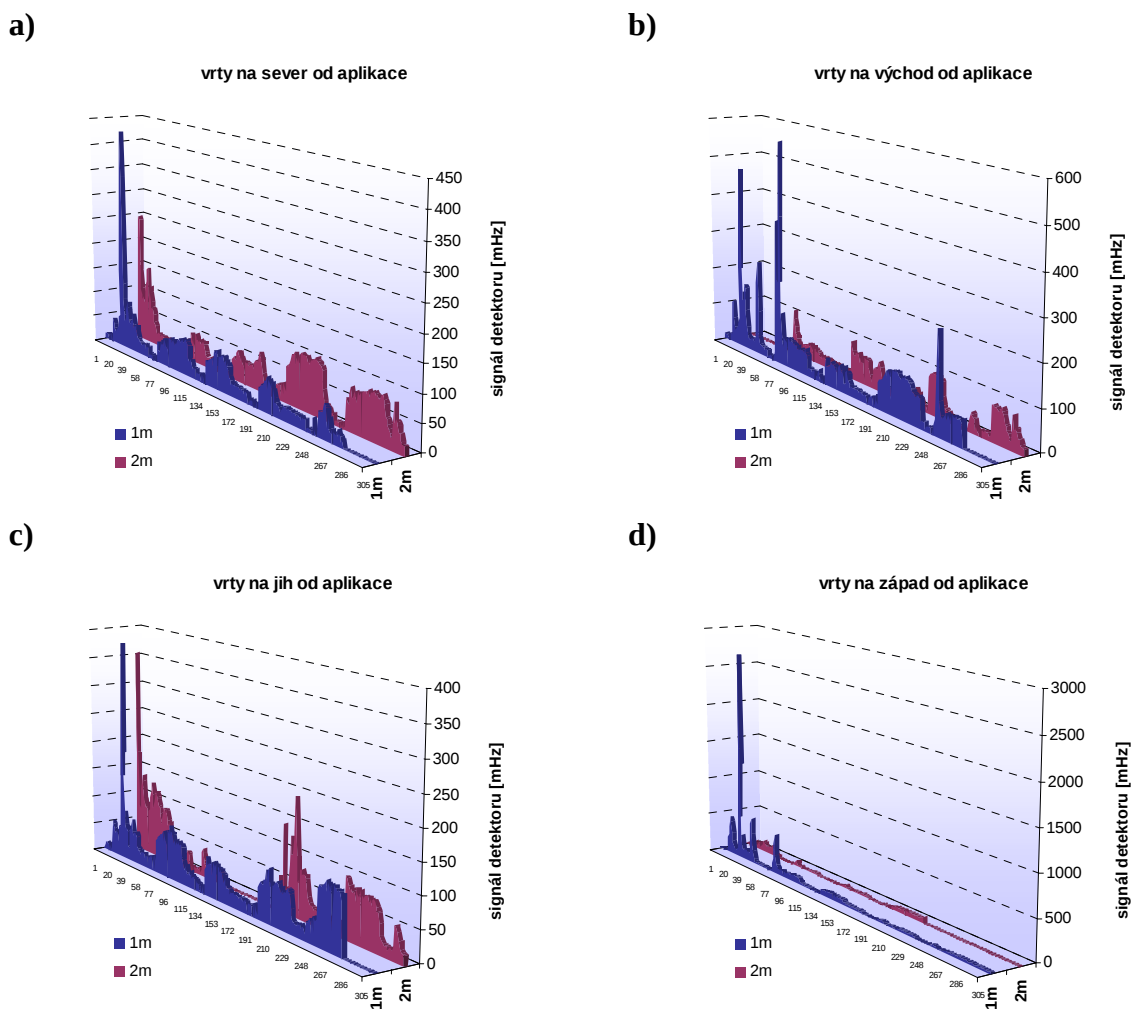
Na obrázku 51a a 51b je zobrazena spodní část kaskádové kolony. Na obrázku 51a je vidět měřicí hlava v tepelné izolaci (zelený díl).

4.12 Měření vzorků vrtných jader

Jak již bylo řečeno, tato možnost vyplynula jako vedlejší aplikace měřicího zařízení. Otestování použitelnosti bylo provedeno na reálných vzorcích. Na lokalitě po sanační aplikaci nanoželeza Nanofer 25 byly provedeny kontrolní jádrové vrty vždy ve vzdálenosti 1 m a 2 m od aplikačního vrtu na každou světovou stranu. Vzorky vrtných jader byly v laboratoři proměřeny bez nutnosti chemické či jiné úpravy přímo v přepravních linerech. Následně byly vzorky předány k mikrobiologické analýze a na genetické pracoviště pro další zpracování (separace a sekvenace DNA).

Výsledky jsou vyneseny do grafů uvedených na obrázku 52a až 52d. Na ose x jsou vynesena pořadová čísla měřicích bodů. Vzájemná vzdálenost měřicích bodů je 20 mm.

Při odběru se terénním pracovníkům nepodařilo odebrat celé úseky vrtných jader, některé horizonty nebyly tedy proměřeny, avšak i z dodaných segmentů je vidět existence významných preferenčních cest, zejména v horní části vrtu v dosahu 1m na západ od aplikačního vrtu.



Obrázek 52 - naměřené profily ve vrtech na ve směru světových stran od aplikačního vrtu - a) sever b) východ c) jih d) západ.

Převod signálu na koncentraci nebyl proveden, neboť s ohledem na průměr linerů se vzorky bylo nutno použít novou hlavici detektoru, pro kterou nebyly dosud vyrobeny kalibrační odlitky.

Na základě tohoto pilotního měření byla ověřena použitelnost popsaného zařízení pro tuto oblast. Po sestrojení kalibračních křivek v kombinaci s matematickou regresní metodou

popsanou v kapitole 4.10 je možno efektivně získat informaci o koncentraci nanoželeza a tím optimalizovat provedení sanačních prací.

Závěr

Předkládaná práce se zabývá studiem migrace nanočástic nulmocného železa v pórovém prostředí. V průběhu práce bylo vyvinuto zcela nové zařízení, umožňující citlivě a efektivně měřit okamžitou koncentraci nanočástic železa v experimentální koloně (simulující reálné prostředí). Současně bylo třeba vyvinout vhodnou metodu pro matematické zpracování získaných experimentálních dat. Vyvinuté zařízení pracuje na principu měření změn magnetické susceptibility. Technické řešení spočívá ve velmi přesném měření změn frekvence oscilačního obvodu, díky tomu, je umožněno spolehlivé měření i malých koncentrací nanočástic železa. Tento přístup je zcela nový a dostupné literatuře zatím neopublikovaný

V rámci řešení práce byla sestavena a postupně optimalizována komplexní experimentální aparatura, využívající tohoto zařízení. Aparatura umožňuje realizovat měření i ve velmi dlouhých kolonách. Současně je možno průběžně měřit vývoj koncentrace nanočástic železa v celé efektivní délce kolony v předem nastavených časových intervalech. Technické řešení umožňuje automatizované provádění časově náročných experimentů. Byly prováděny experimenty s dobou nepřetržitého měření přesahující 24 hodin.

Experimentálně byl prokázán velmi malý vliv měření na vlastní transport částic díky nízké intenzitě magnetického pole ve vnitřním prostoru detektoru. Pearsonův korelační koeficient pro prvních 100 cm kolony dosahoval hodnoty 0,99. Byla také prokázána velmi dobrá opakovatelnost měření pevných etalonů.

V průběhu řešení práce byla standardizována metoda testování migrace nanočástic železa, vhodná pro porovnání různých typů nanoželeza, či různých povrchových modifikací standardních produktů. Byl porovnáván vliv řady faktorů majících potenciální vliv na průběh migrace. Samostatně byl studován vliv koncentrace suspenze, rychlosti dávkování suspenze, vliv přídavku vybraných povrchově aktivních látek, vliv materiálu prostředí, v němž je migrace sledována.

Kalibrace detektoru byla realizována za pomoci vyrobené sady kalibračních etalonů pro nalezení vztahu mezi signálem detektoru a koncentrací Fe^0 v experimentální koloně. Koncentrace železa v materiálu etalonů byla stanovena chemickou analýzou provedenou

v akreditované laboratoři Technické univerzity v Liberci. Na základě měření těchto etalonů byly sestaveny odpovídající kalibrační křivky.

V rámci řešení práce byla vypracována, a na reálně naměřených datech otestována, účinná regresní metoda vedoucí k nalezení primárních signálů z naměřených obalových křivek. Tato metoda umožňuje následný výpočet koncentrace elementárního železa v daném místě experimentální kolony v průběhu prováděných experimentů.

S využitím vyvinuté metody byly porovnány různé produkty nanoželeza, včetně vývojových verzí nově připravených materiálů ve spolupráci s pracovištěm Univerzity Palackého Olomouc a pracovištěm Fundació CTM Centre Tecnològic de Manresa ve Španělsku.

Naměřená data (např. vliv rychlosti dávkování suspenze, vliv koncentrace suspenze, vliv přídavku povrchově aktivních látek) se shodovala s teoretickými předpoklady publikovanými v dostupné literatuře.

Zařízení vyvinuté v této práci, našlo uplatnění i v oblasti nedestruktivního měření vzorků jader průzkumných vrtů, které byly odebrány po aplikaci nanoželeza. Díky tomu, bylo možné určit skutečný dosah transportu částic v ošetřované oblasti.

Literatura

- [1] A. A. YAROSHEVSKY. Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International*. 2006, 2006(44), 44-48. DOI: <https://doi.org/10.1134/S001670290601006X>.
- [2] TUREKIAN, KARL K a KARL HANS WEDEPOHL. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Geological Society of America Bulletin*. 1961, 72(2), 175 - 192. DOI: [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[175:DOTEIS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2).
- [3] HUBER, Dale. L. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *PubMed*. 2005, 1(5), 482-501. DOI: 10.1002/sml.200500006. ISBN 10.1002/sml.200500006. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200500006>
- [4] GAVASKAR, Arun R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*. 1999, 68, 41 - 71. DOI: 10.1016/S0304-3894(99)00031-X. ISBN 10.1016/S0304-3894(99)00031-X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438949900031X>
- [5] ELLIOTT, Daniel W. a Wei-xian ZHANG. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environmental Science and Technology*. 2002, 35(24), 4922-6. DOI: 10.1021/es0108584. ISBN 10.1021/es0108584. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0108584>
- [6] ZHANG, Wei-xian a Daniel W. ELLIOTT. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation Journal*. 2006, 16(2), 7-21. DOI: 10.1002/rem.20078. ISBN 10.1002/rem.20078. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/rem.20078>
- [7] ČERNÍK, Miroslav. Chemický podporované in situ sanační technologie. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010, 348 s. ISBN 978-80-7080-767-5.
- [8] BARBUSIŃSKI, K. a K. FILIPEK. Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2001, 10(4), 207 - 212.
- [9] GUIVARCH, Elodie, Nihal OTURAN a Mehmet A. OTURAN. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environmental Chemistry Letters*. 2003, 1(3), 165-168. DOI:

- 10.1007/s10311-003-0029-4. ISSN 1610-3653. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10311-003-0029-4>
- [10] VICENTE, F., J.M. ROSAS, A. SANTOS a A. ROMERO. Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 172(2-3), 689-697. DOI: 10.1016/j.cej.2011.06.036. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711007492>
- [11] Odborné zprávy projektu: Vývoj kombinované technologie nano-bio k sanaci znečištění chromem (Nano-Bio-Rem), registrační číslo: TA01021792, poskytovatel: TA ČR – program ALFA
- [12] LI, Ling, Maohong FAN, Robert C. BROWN, J. (Hans) VAN LEEUWEN, Jianji WANG, Wenhua WANG, Yonghui SONG a Panyue ZHANG. Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2005, 36(5), 405-431. DOI: 10.1080/10643380600620387. ISBN 10.1080/10643380600620387. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380600620387>
- [13] NAKAYAMA, Tadachika, Yong-Ho CHOA, Takao A. YAMAMOTO a Koichi NIIHARA. The Iron Oxide Nanocrystalline Manufactured by IGC-PECS Process. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 1998, 45(12), 1207 - 1210. DOI: 10.2497/jjspm.45.1207. ISBN 10.2497/jjspm.45.1207. Dostupné také z: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/jjspm1947/45.1207?from=CrossRef>
- [14] DALLIMORE, Michael. Mechanochemical Processing – A Versatile, Low Cost Technology for the Manufacture of Nanopowders. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*. 1999, 14(1), 4 - 7. DOI: 10.1080/10667857.1999.11752802. ISBN 10.1080/10667857.1999.11752802. Dostupné také z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10667857.1999.11752802>
- [15] TAO, N.R, M.L SUI, J LU a K LUA. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. *Nanostructured Materials*. 1999, 11(4), 433 - 440. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00324-4. ISBN 10.1016/S0965-9773(99)00324-4. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0965977399003244>
- [16] LI, Xiao-qin, Daniel W. ELLIOTT a Wei-xian ZHANG. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. 2006, 31(4), 111-122. DOI: 10.1080/10408430601057611. ISBN

- 10.1080/10408430601057611. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408430601057611>
- [17] WIGGINS, J., Everett E. CARPENTER a Charles J. O'CONNOR. Phenomenological magnetic modeling of Au: Fe. *Journal of Applied Physics*. 2000, 87(9), 5651 - 5653. DOI: 10.1063/1.372478. ISBN 10.1063/1.372478. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.372478>
- [18] NATTER, H., M. SCHMELZER, M.-S LÖFFLER, C. E. KRILL, A. FITCH a R. HEMPELMANN. Grain-Growth Kinetics of Nanocrystalline Iron Studied In Situ by Synchrotron Real-Time X-ray Diffraction. *J. Phys. Chem.* 2000, 104(11), 2467 - 2476. DOI: 10.1021/jp991622d. ISBN 10.1021/jp991622d.
- [19] MÄKELÄ, J. M., H. KESKINEN, T. FORSBLOM a J. KESKINEN. Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray process. *Journal of Materials Science*. 2004, 39(8), 2783 - 2788. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000021454.15740.e6. ISBN 10.1023/B:JMSC.0000021454.15740.e6. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/B:JMSC.0000021454.15740.e6>
- [20] Method and apparatus for producing nanoparticles at a high rate : US Patent 5,958,329
- [21] Dispersed zero-valent iron colloids: US Patent 20050199556 A1
- [22] HOCH, Laura B., Elizabeth J. MACK, Bianca W. HYDUTSKY, Jessica M. HERSHMAN, Joanna M. SKLUZACEK a Thomas E. MALLOUK. Carbothermal Synthesis of Carbon-supported Nanoscale Zero-valent Iron Particles for the Remediation of Hexavalent Chromium. *Environmental Science and Technology*. 2008, 42(7), 2006 - 5. DOI: 10.1021/es702589u. ISBN 10.1021/es702589u. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es702589u>
- [23] ZHU, Huijie, Yongfeng JIA, Xing WU a He WANG. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J. Hazard Mater.* 2009, 172(2-3), 1591-6. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.031. ISBN 10.1016/j.jhazmat.2009.08.031. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409013119> [24] Method for producing nanoparticles of transition metals: US Patent 6,262,129
- [25] MATHESON, Leah J. a Paul G. TRATNYEK. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28(12), 2045 - 2053. DOI: 10.1021/es00061a012. ISBN 10.1021/es00061a012. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00061a012>

- [26] LIU, Yueqiang, Tanapon PHENRAT a Gregory V. LOWRY. Effect of TCE Concentration and Dissolved Groundwater Solutes on NZVI-Promoted TCE Dechlorination and H₂ Evolution. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41(22), 7881 - 7887. DOI: 10.1021/es0711967. ISBN 10.1021/es0711967. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0711967>
- [27] POWELL, Robert M., Robert W. PULS, Sharon K. HIGHTOWER a David A. SABATINI. Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29(8), 1913 - 1922. DOI: 10.1021/es00008a008. ISBN 10.1021/es00008a008. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00008a008>
- [28] LIU, Yueqiang, Sara A. MAJETICH, Robert D. TILTON, David S. SHOLL a Gregory V. LOWRY. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(5), 1338 - 1345. DOI: 10.1021/es049195r. ISBN 10.1021/es049195r. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es049195r>
- [29] FRIMMEL, Jiří. Katalytická hydrogenolýza chlorovaných látek na sulfidických katalyzátorech. *Chemické listy*. 1997, 91, 840 - 845.
- [30] HENDERSON, Andrew D. a Avery H. DEMOND. Long-Term Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Critical Review. *Environmental Engineering Science*. 2007, 24(4), 401 - 423. DOI: 10.1089/ees.2006.0071. ISBN 10.1089/ees.2006.0071. Dostupné také z: <http://www.liebertonline.com/doi/abs/10.1089/ees.2006.0071>
- [31] Odborné zprávy projektu Vývoj a použití difúzních reaktivních bariér na bázi mikroFe a nanoFe pro sanace (DifBar), registrační číslo: FR-TI3/622, poskytovatel: MPO ČR – program TIP.
- [32] SALAMA, Amgad, Ardiansyah NEGARA, Mohamed EL AMIN a Shuyu SUN. Numerical investigation of nanoparticles transport in anisotropic porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2015, 181, 114 - 130. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2015.06.010. ISBN 10.1016/j.jconhyd.2015.06.010. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169772215300036>
- [33] NOSEK, J., ČERNÍK, M. Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza, 1st ed.; Tribun EU s.r.o.: Brno, 2011. ISBN 978-80-263-0076-2
- [34] SCHRICK, Bettina, Bianca W. HYDUTSKY, Jennifer L. BLOUGH a Thomas E. MALLOUK. Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and

- Groundwater. Chemistry of Materials. 2004, 16(11), 2187-2193. DOI: 10.1021/cm0218108.
- [35] JIEMVARANGKUL, Pijit, Wei-xian ZHANG a Hsing-Lung LIEN. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chemical Engineering Journal*. 2011, **170**(2-3), 482-491. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.065. ISBN 10.1016/j.cej.2011.02.065. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711002749>
- [36] SHIRLEY V. S. a LEDERER C. M. LAWRENCE BERKELEY LABORATORY. Table of Nuclides. 1980
- [37] LIU, Ruiqiang a Dongye ZHAO. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere*. 2007, vol. 68, issue 10, s. 1867-1876
- [38] HOKR, M. Transportní procesy, elektronická skripta TU Liberec, 2005, dostupné také z <http://www.nti.tul.cz/cz/Vyuka/TRP>
- [39] ELIMELECH, Menachem a Charles R. O'MELIA. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. *Environmental Science*. 1990, **24**(10), 1528-1536. DOI: 10.1021/es00080a012.
- [40] JOHNSON, Philip R. a Menachem ELIMELECH. Dynamics of Colloid Deposition in Porous Media: Blocking Based on Random Sequential Adsorption. *Langmuir*. 1995, **11**(3), 801 - 812. DOI: 10.1021/la00003a023. ISBN 10.1021/la00003a023. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00003a023>
- [41] JOHNSON, Philip R., Ning SUN a Menachem ELIMELECH. Colloid Transport in Geochemically Heterogeneous Porous Media: Modeling and Measurements. *Environmental Science*. 1996, 30(11), 3284-3293. DOI: 10.1021/es960053
- [42] ABDEL-SALAM, Assem a Constantinos V. CHRYSIKOPOULOS. Analytical solutions for one-dimensional colloid transport in saturated fractures. *Advances in Water Resources*. 1994, vol. 17, issue 5, s. 51-148. DOI: 10.1016/s0167-5648(99)80007-0
- [43] YAO, Kuan-Mu, Mohammad T. HABIBIAN a Charles R. O'MELIA. Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.* 1971, 5(11), 1105 – 1112. DOI: 10.1021/es60058a005. ISBN 10.1021/es60058a005. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es60058a005>
- [44] KOCUR, Chris M., Denis M. O'CARROLL a Brent E. SLEEP. Impact of nZVI stability on mobility in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2013,

- (145), 17 - 25. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2012.11.001. ISBN 10.1016/j.jconhyd.2012.11.001. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169772212001507>
- [45] RAYCHOUDHURY, Trishikhi, Nathalie TUFENKJI a Subhasis GHOSHAL. Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Water Research*. 2012, 46(6), 1735 - 1744. DOI: 10.1016/j.watres.2011.12.045. ISBN 10.1016/j.watres.2011.12.045. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004313541100827X>
- [46] ŠTOLL, Ivan. Fyzika II (Elektřina a magnetismus): skripta ČVUT Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 1982.
- [47] DE BOER, Cjestmir, Norbert KLAAS a Jürgen BRAUN. Measuring Techniques to Monitor the Application of Nano-Sized Zero-Valent Iron for Subsurface Remediation.. In: Sborník. VEGAS, Universität Stuttgart
- [48] [online]. [cit. 2016-11-29]. Dostupné z: <https://www.pasternack.com/images/productpdf/rg58c-u.pdf>
- [49] [online]. [cit. 2016-11-29]. Dostupné z: http://www.krystaly.cz/cs/Produkty/Krystaly/HC-49U_HC-50U
- [50] ELEKTRĚNA A MAGNETISMUS: IX. Zdroje magnetických polí [online]. [cit. 2018-02-01]. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/elmg/kurz_09_mgpo.pdf
- [51] COMBA, Silvia a Jürgen BRAUN. An empirical model to predict the distribution of iron micro-particles around an injection well in a sandy aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2012, 132, 1 - 11. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2012.01.006. ISBN 10.1016/j.jconhyd.2012.01.006. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169772212000071>
- [52] COMBA, Silvia a Jürgen BRAUN. A new physical model based on cascading column experiments to reproduce the radial flow and transport of micro-iron particles. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2012, (140 - 141), 1 - 11. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2012.07.003. ISBN 10.1016/j.jconhyd.2012.07.003. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169772212001015>
- [53] SHIRLEY V. S. a LEDERER C. M. LAWRENCE BERKELEY LABORATORY. Table of Nuclides. 1980
- [54] ŠTEFKA, Michal. Tenzidy v povrchových a odpadních vodách. Brno, 2015. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [55] HE, Feng, Man ZHANG, Tianwei QIAN a Dongye ZHAO. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column

- experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, 334(1), 96 - 102. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.02.058. ISBN 10.1016/j.jcis.2009.02.058. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979709003920>
- [56] TIRAFERRI, Alberto a Rajandrea SETHI. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *Journal of Nanoparticle Research*. 2009, 11(3), 635-645. DOI: 10.1007/s11051-008-9405-0. ISBN 10.1007/s11051-008-9405-0. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11051-008-9405-0>
- [57] HE, Feng, Dongye ZHAO, Juncheng LIU a Christopher B. ROBERTS. Stabilization of Fe–Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **46**(1), 29 - 34. DOI: 10.1021/ie0610896. ISBN 10.1021/ie0610896. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0610896>

Přílohy

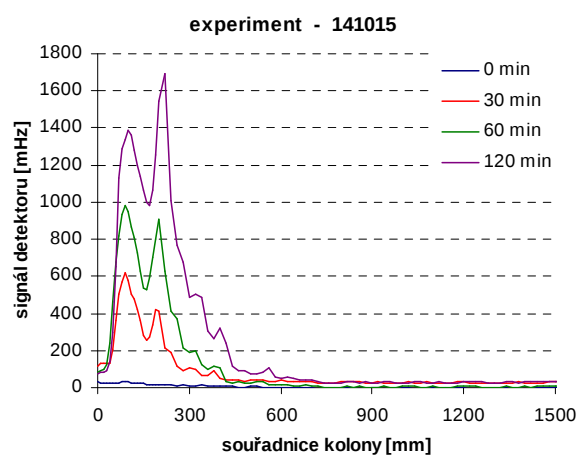
označení	náplň kolony	rychlost [m/24 hod]	nZVI	složení suspenze	poznámka
140521	písek 1,2 mm	367	Nanofer 25S	1 g/l	
140521	písek 1,2 mm	367	Nanofer 25S	10 g/l	
141008	VEGAS	411	Nanofer 25S	2 g/l	plněno do vody
141015	VEGAS	411	Nanofer 25S	2 g/l	plněno do vody
141103	VEGAS	411	Nanofer 25S	2 g/l	test plnění na sucho
141105	VEGAS	411	Nanofer 25S	2 g/l	přechod na: plnění na sucho
150202	VEGAS	411	Nanofer 25S	1 g/l	
150226	VEGAS	411	STAR - 0 hod.	10 g/l	
150227	VEGAS	411	STAR - 24 hod	10 g/l	
150303	sklo 2mm		Nanofer 25S	2 g/l	17 ml/min
150311	sklo 0,5 mm		Nanofer 25S	2 g/l	17 ml/min
150312	sklo 0,1 mm		Nanofer 25S	2 g/l	17 ml/min
150317	VEGAS	85	Nanofer 25S	10 g/l	po 330 min. - voda
150318	VEGAS	212	Nanofer 25S	10 g/l	
150319	VEGAS	24	Nanofer 25S	10 g/l	
150325	písek 1,2 mm	189	Nanofer 25S	10 g/l	
150521	písek 1,2 mm	100	Nanofer 25S	10 g/l	přechod na: svislé měření
150525	písek 1,2 mm	100	STAR - 0 hod.	10 g/l	
150527	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
150601	písek 1,2 mm	100	STAR - 72 hod	10 g/l + axilat	
150603	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
150624	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l + CMC 10 g/l	

označení	náplň kolony	rychlost [m/24 hod]	nZVI	složení suspenze	poznámka
150708	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l + CMC 8 g/l	
150709	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l + CMC 8 g/l	aktivace v 1% CMC
151026	písek 1,2 mm	10	STAR - 48 hod	10 g/l	
151029	VEGAS	10	STAR - 48 hod	10 g/l	
151029	VEGAS	10	STAR - 48 hod	10 g/l + SDS 1g/l	
151214	VEGAS	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
151216	písek 1,2 mm	10	STAR - 48 hod	10 g/l + TTAB 0,65 g/l	
160112	VEGAS	100	STAR 96 hod	10 g/l	přechod na: průběžná dispergace
160113	VEGAS	10	STAR 96 hod	2 g/l	
160120	VEGAS	10	STAR - 48 hod	10 g/l	
160125	VEGAS	10	STAR - 48 hod	10 g/l+ CMC 10 g/l	
160129	VEGAS	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
160201	VEGAS	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
160212	VEGAS	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ TTAB 12 g/l	
160215	VEGAS	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ TTAB 2,4 g/l	
160217	VEGAS	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ SDS 4,7 g/l	
160218	VEGAS	100	STAR - 72 hod	10 g/l+ Triton 30 ml/l	
160225	VEGAS	75	STAR - 48 hod	10 g/l	
160226	VEGAS	75	STAR - 48 hod	10 g/l	bez průběžného měření
160229	VEGAS	100	NA64	10 g/l	
160301	VEGAS	100	NA84	10 g/l	
160303	písek 1,2 mm	100	NA84	10 g/l	
160307	VEGAS	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ CMC 10 g/l	
160309	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ CMC 10 g/l	
160310	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ CMC 10 g/l	
160314	VEGAS	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ CMC 10 g/l	
160316	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ SDS 4,7 g/l	

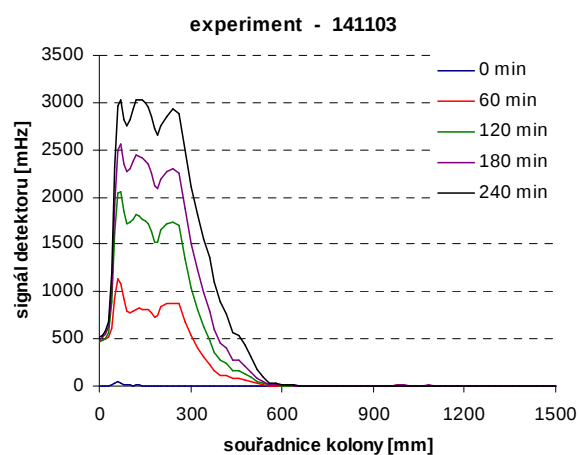
označení	náplň kolony	rychlost [m/24 hod]	nZVI	složení suspenze	poznámka
160317	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ SDS 4,7 g/l	
160407	VEGAS	100	Nanofer 25	10 g/l	
160411	písek 1,2 mm	100	Nanofer 25	10 g/l	
160412	písek 1,2 mm	100	Nanofer 25 SS	10 g/l	
160413	písek 1,2 mm	100	Nanofer 25 SZ	10 g/l	
160414	písek 1,2 mm	100	Nanofer 25 DS	10 g/l	
160419	písek 1,2 mm	100	NA84	10 g/l	
160420	VEGAS	100	NA84	10 g/l	
160421	písek 1,2 mm	100	NA64	10 g/l	
160426	VEGAS	100	NA64	10 g/l	
160429	písek 1,2 mm	100	STAR - 72 hod	10 g/l+ Triton 30 ml/l	
160502	VEGAS	100	STAR - 72 hod	10 g/l+ ethylenglykol 69 ml/l	
160504	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ TTAB 2,4 g/l	
160505	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ ethylenglykol 69 ml/l	
160614	písek 1,2 mm	100	A02	10 g/l	
161014	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	bez měření a s měřením
161020	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	s měřením a bez měření
161102	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	s měřením a bez měření
161103	písek 1,2 mm	10	STAR - 48 hod	10 g/l	
170121	písek 1,2 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	Výměna dispergátoru
170210	sklo 4mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
170216	sklo 1,3mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
170222	sklo 0,57 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
170324	písek 0,6 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l	
170324	písek 0,6 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ CMC 10 g/l	
170324	písek 0,6 mm	100	STAR - 48 hod	10 g/l+ CMC 10 g/l	

označení	náplň kolony	rychlost [m/24 hod]	nZVI	složení suspenze	poznámka
180228	Písek 1 mm		Nanofer 25	20 g/l+ CMC 10 g/l	Kaskáda

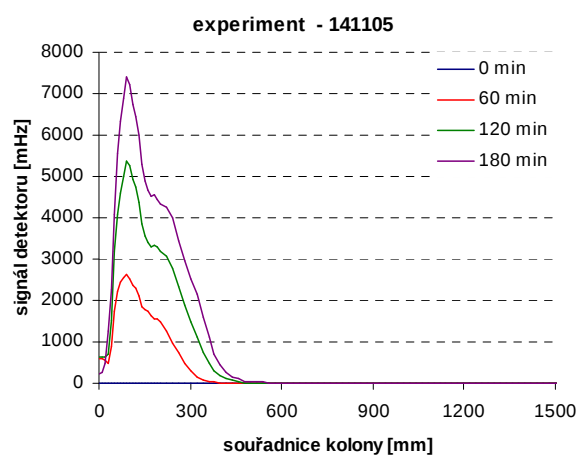
Tabulka P1 - přehled parametrů jednotlivých experimentů



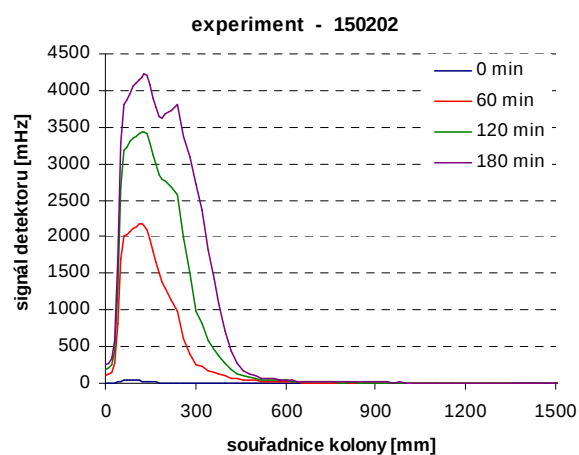
Obrázek P1 - migrační křivky experimentu 141015



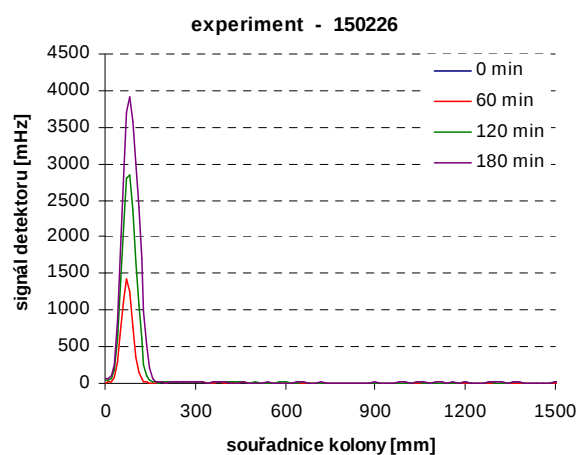
Obrázek P2 - migrační křivky experimentu 141103



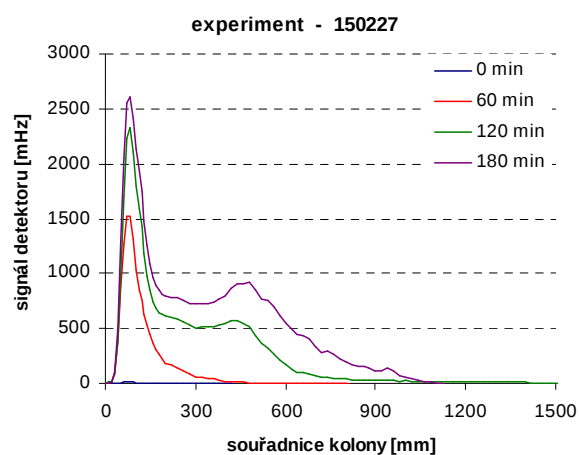
Obrázek P3 - migrační křivky experimentu 141105



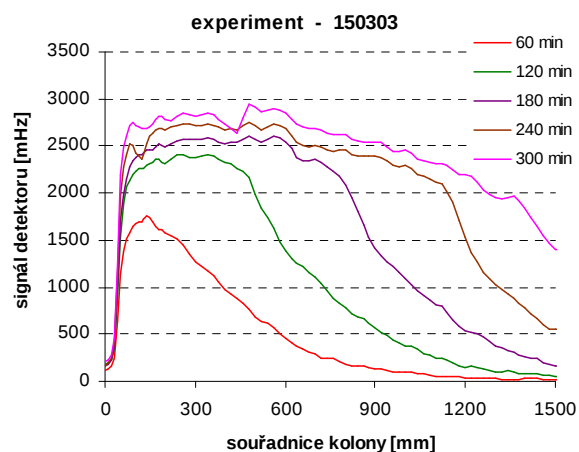
Obrázek P4 - migrační křivky experimentu 150201



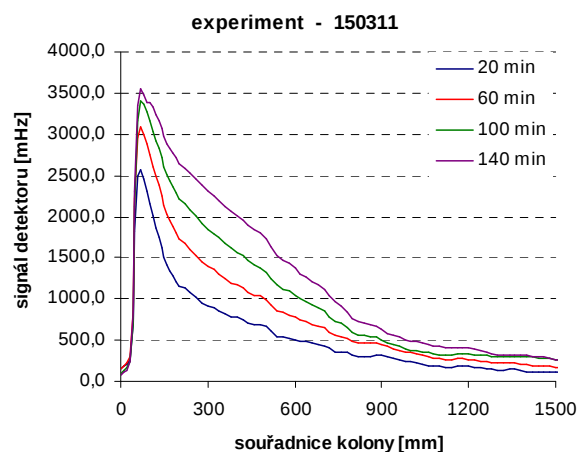
Obrázek P5 - migrační křivky experimentu 150226



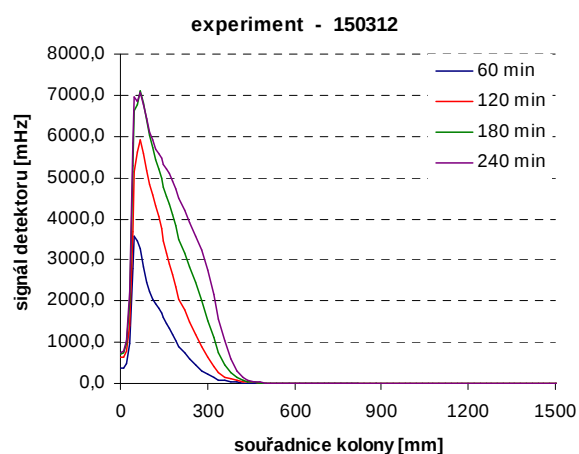
Obrázek P6 - migrační křivky experimentu 150227



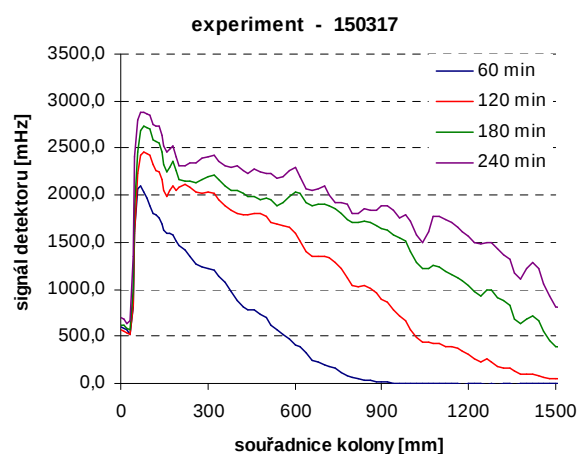
Obrázek P7 - migrační křivky experimentu 150303



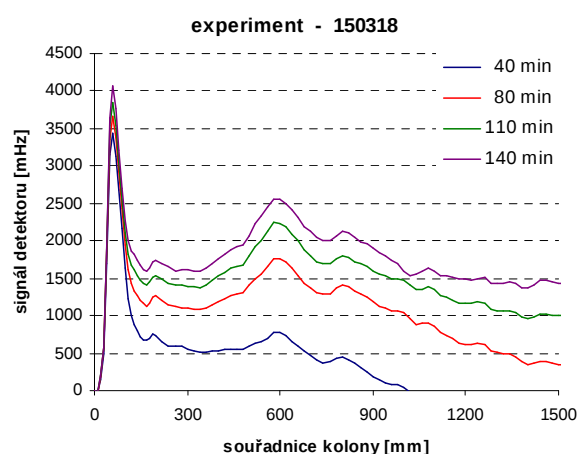
Obrázek P8 - migrační křivky experimentu 150311



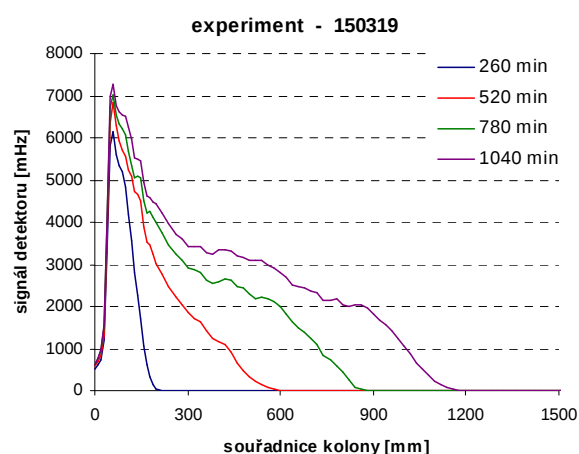
Obrázek P9 - migrační křivky experimentu 150312



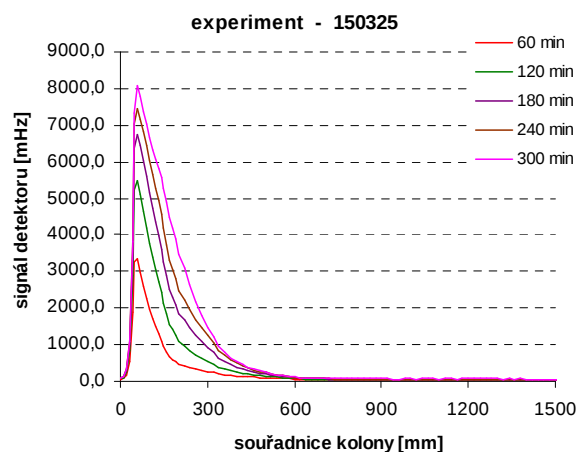
Obrázek P10 - migrační křivky experimentu 150317



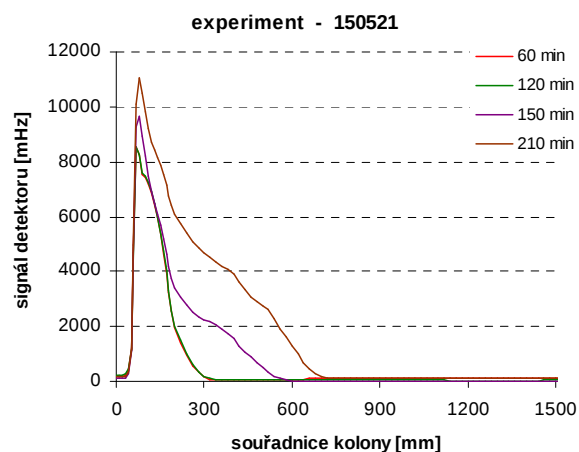
Obrázek P11 - migrační křivky experimentu 150318



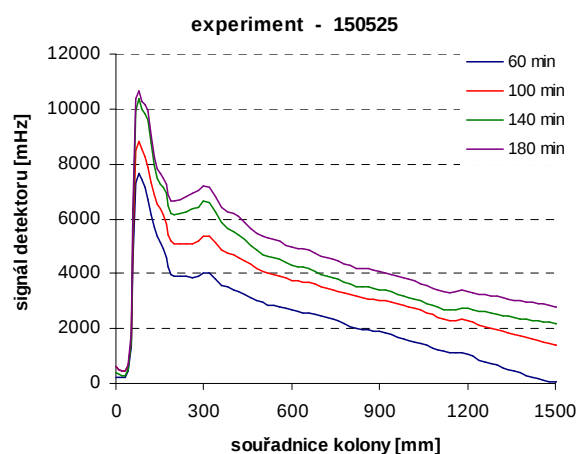
Obrázek P12 - migrační křivky experimentu 150319



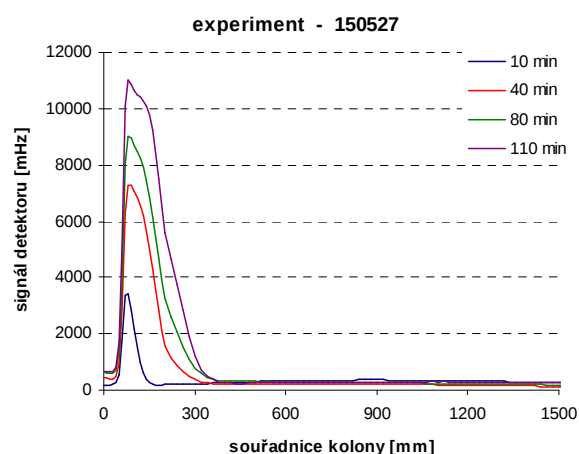
Obrázek P13 - migrační křivky experimentu 150325



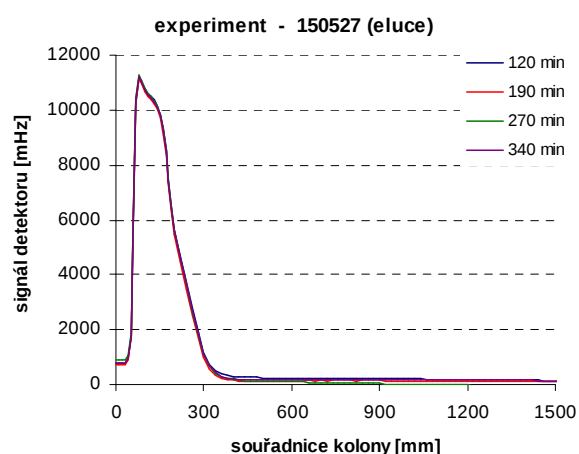
Obrázek P14 - migrační křivky experimentu 150521



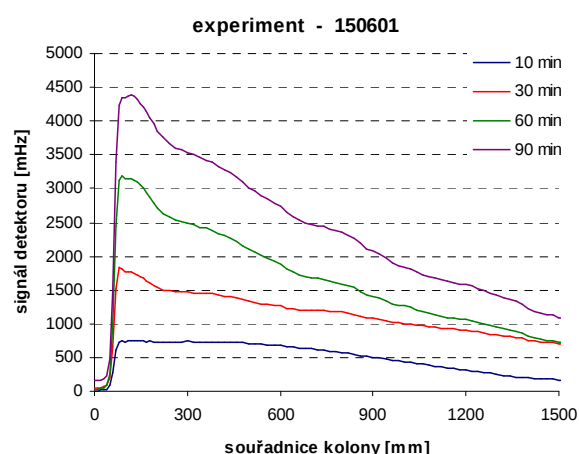
Obrázek P15 - migrační křivky experimentu 150525



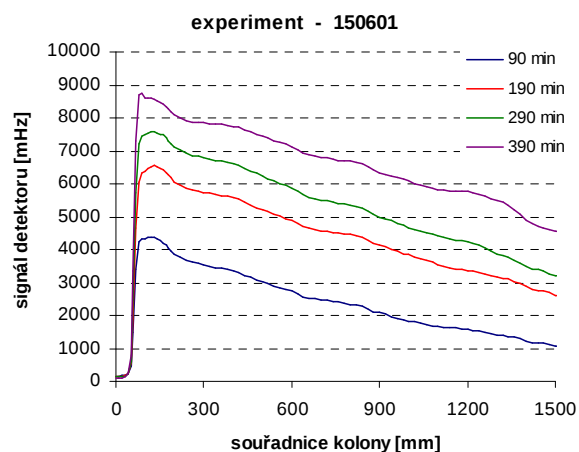
Obrázek P16 - migrační křivky experimentu 150527



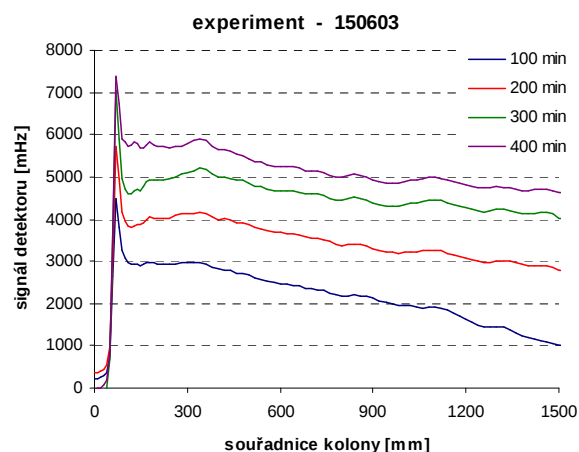
Obrázek P17 - migrační křivky experimentu 150527 - průběh eluce kolony



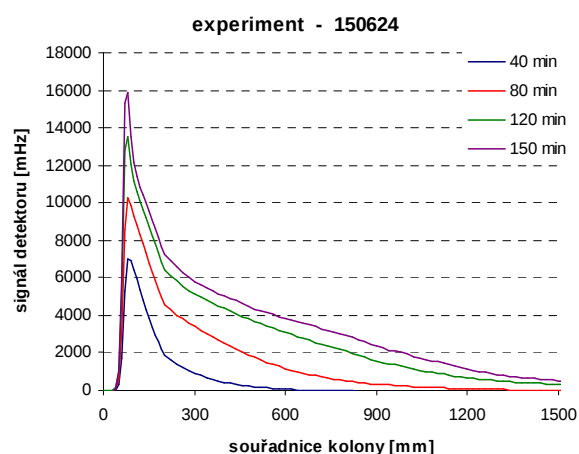
Obrázek P18 - migrační křivky experimentu 150601 - počátek



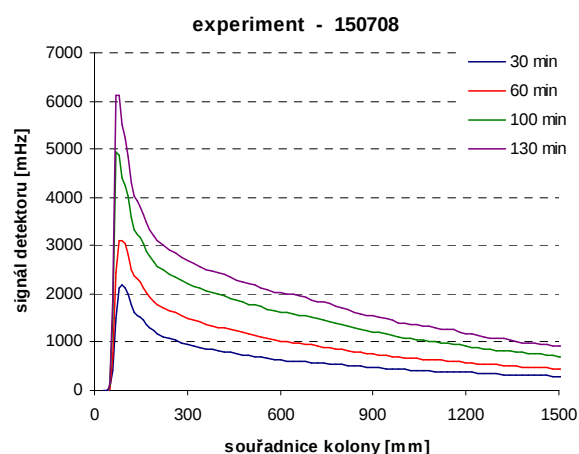
Obrázek P19 - migrační křivky experimentu 150601 - pokračování



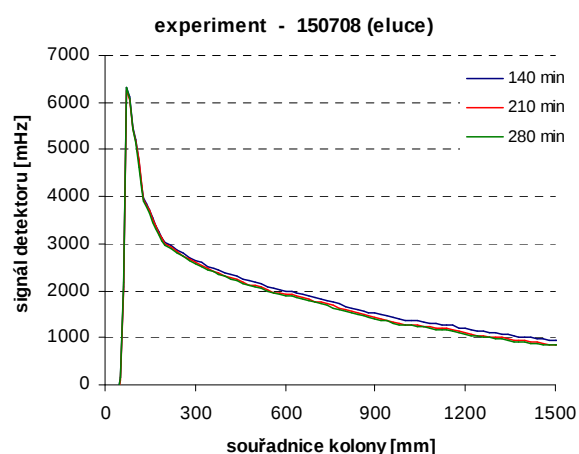
Obrázek P20 - migrační křivky experimentu 150603



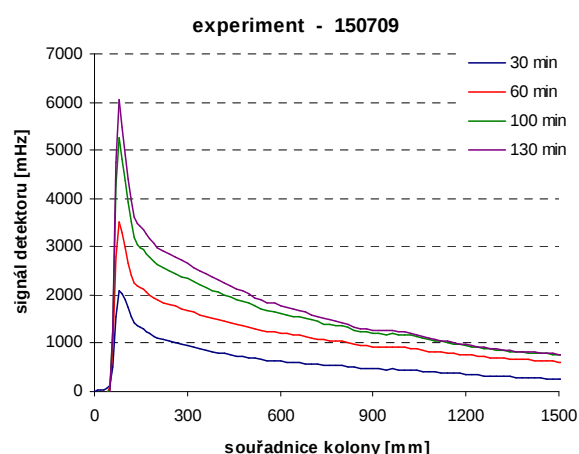
Obrázek P21 - migrační křivky experimentu 150624



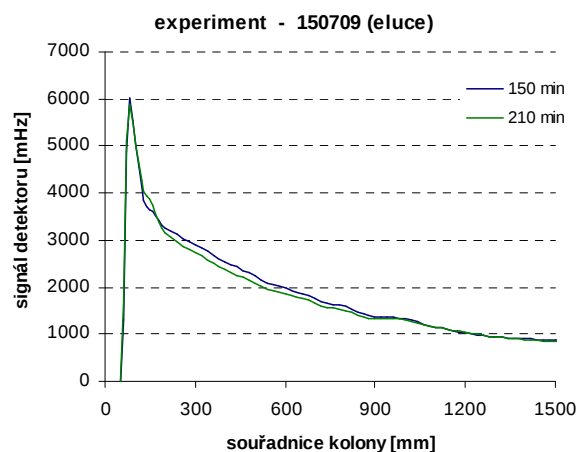
Obrázek P22 - migrační křivky experimentu 150708



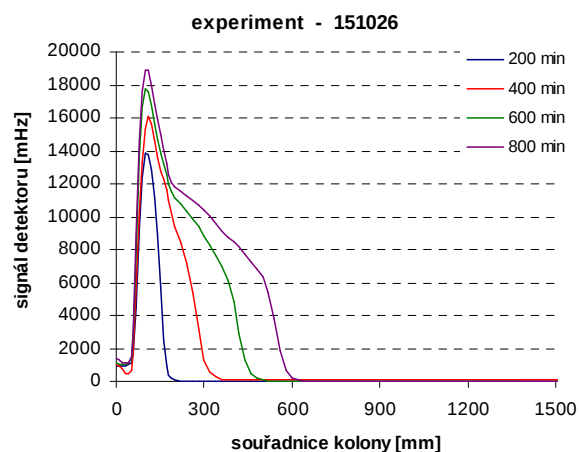
Obrázek P23 - migrační křivky experimentu 150708 - průběh eluce kolony



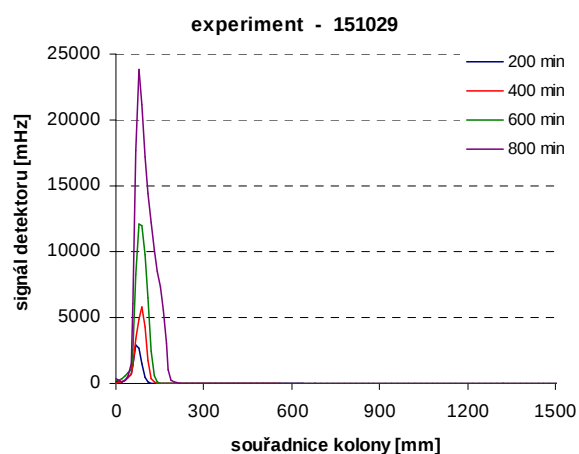
Obrázek P24 - migrační křivky experimentu 150709



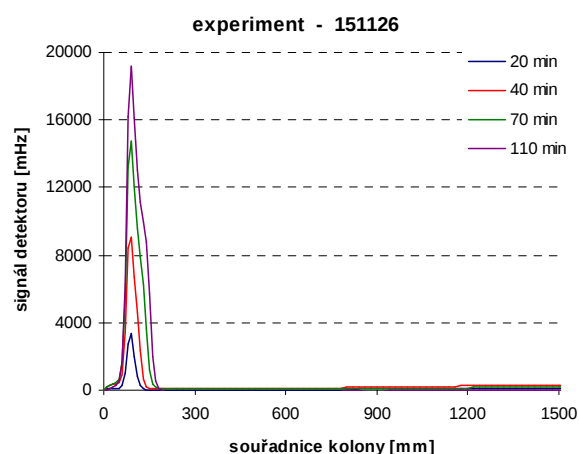
Obrázek P25 - migrační křivky experimentu 150709 - průběh eluce kolony



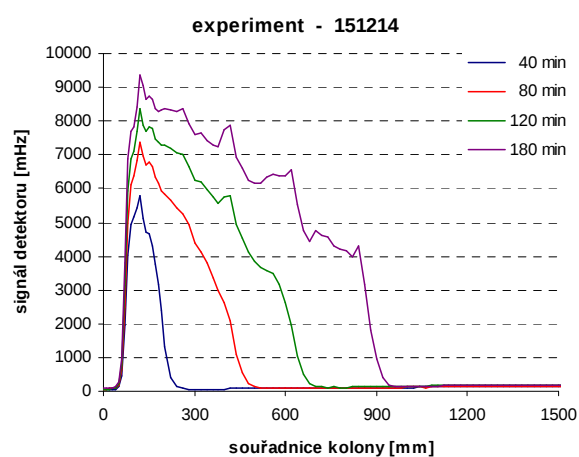
Obrázek P26 - migrační křivky experimentu 151026



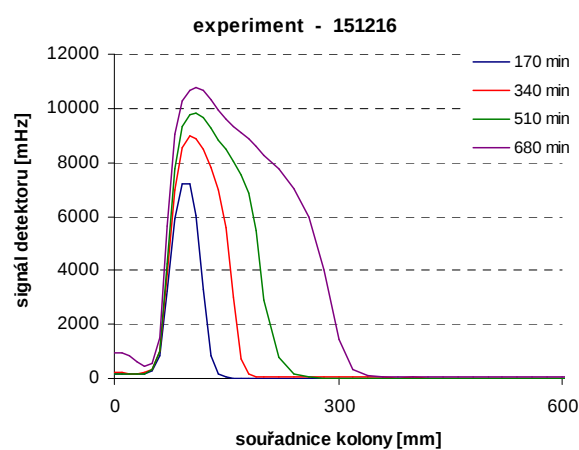
Obrázek P27 - migrační křivky experimentu 151029



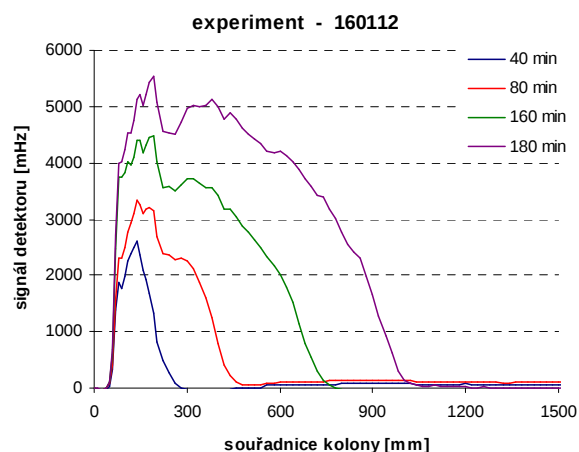
Obrázek P28 - migrační křivky experimentu 151126



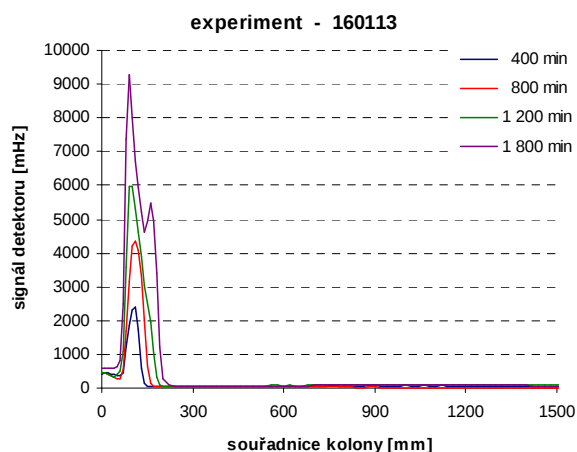
Obrázek P29 - migrační křivky experimentu 151214



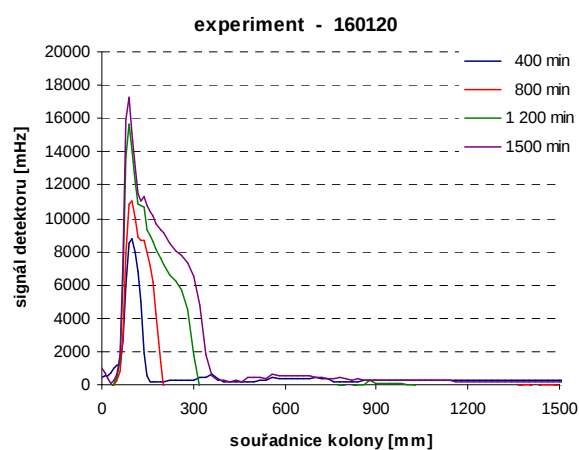
Obrázek P30 - migrační křivky experimentu 151216



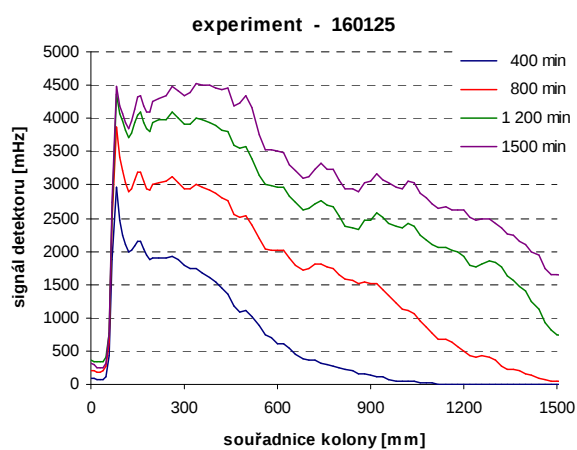
Obrázek P31 - migrační křivky experimentu 160112



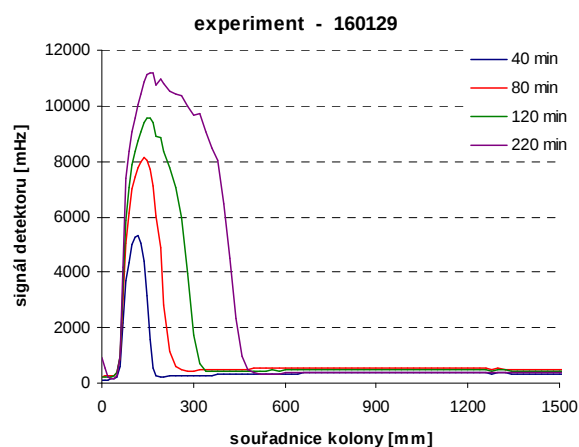
Obrázek P32 - migrační křivky experimentu 160113



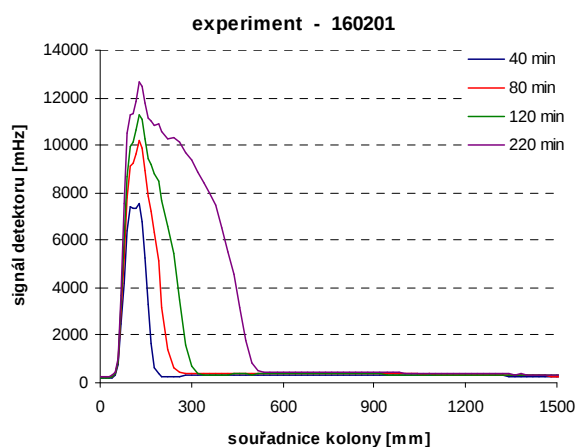
Obrázek P33 - migrační křivky experimentu 160120



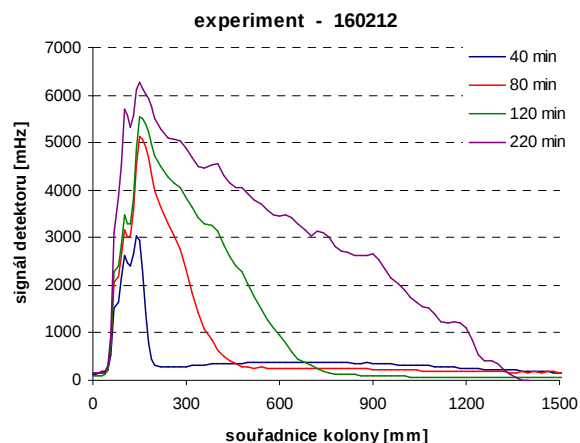
Obrázek P34 - migrační křivky experimentu 160125



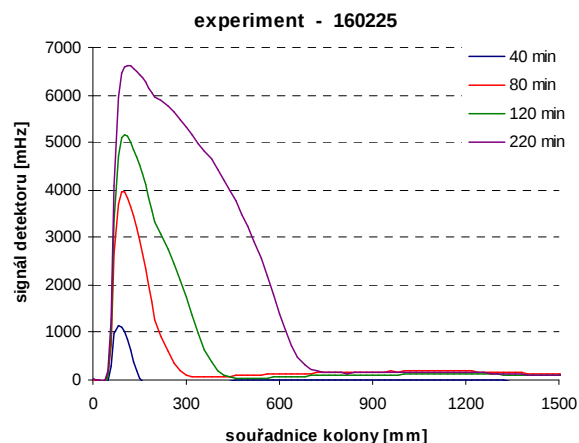
Obrázek P35 - migrační křivky experimentu 160129



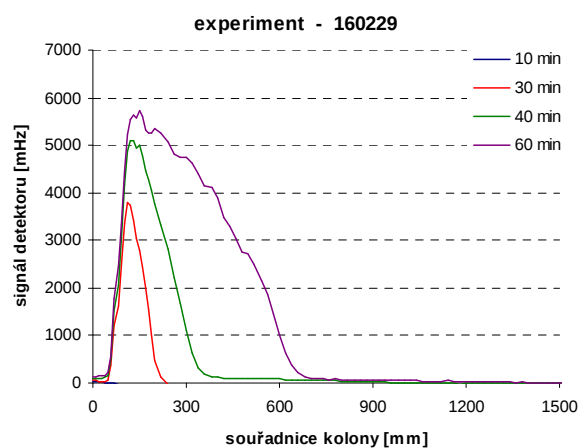
Obrázek P36 - migrační křivky experimentu 160201



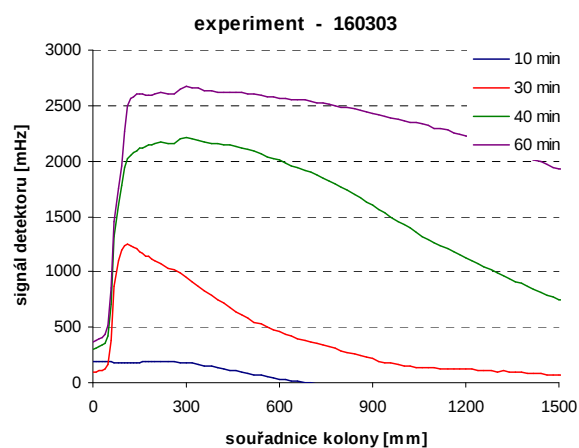
Obrázek P37 - migrační křivky experimentu 160212



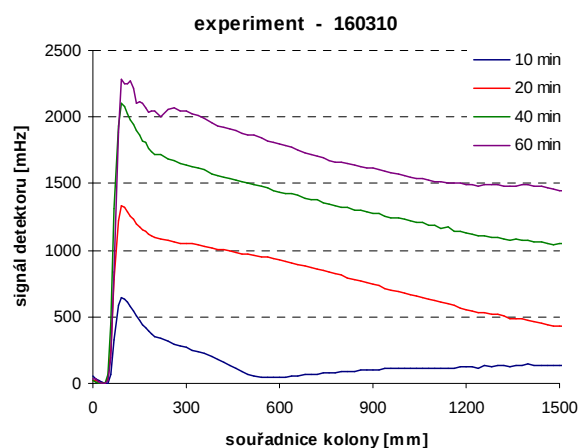
Obrázek P38 - migrační křivky experimentu 160225



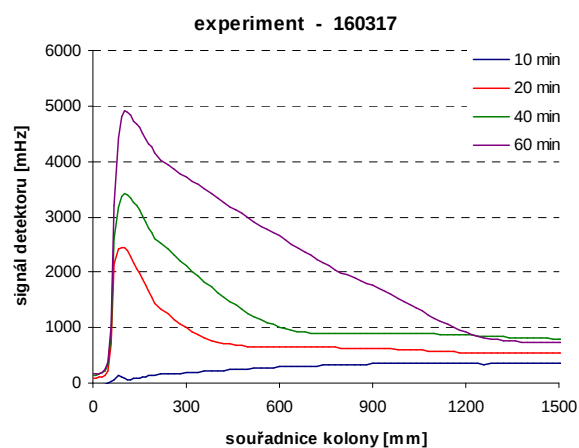
Obrázek P39 - migrační křivky experimentu 160229



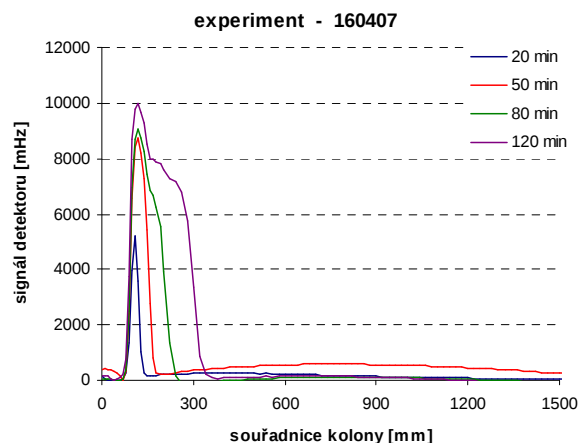
Obrázek P40 - migrační křivky experimentu 160303



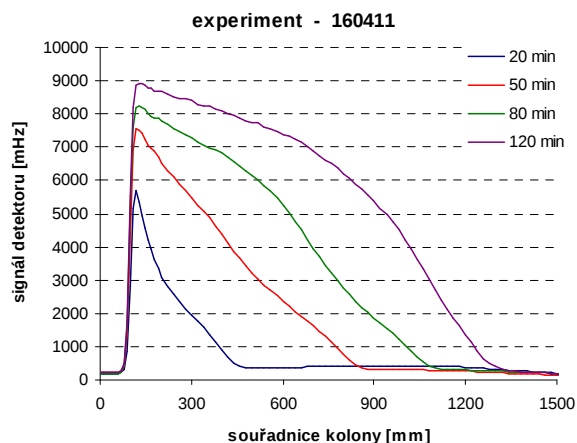
Obrázek P41 - migrační křivky experimentu 160310



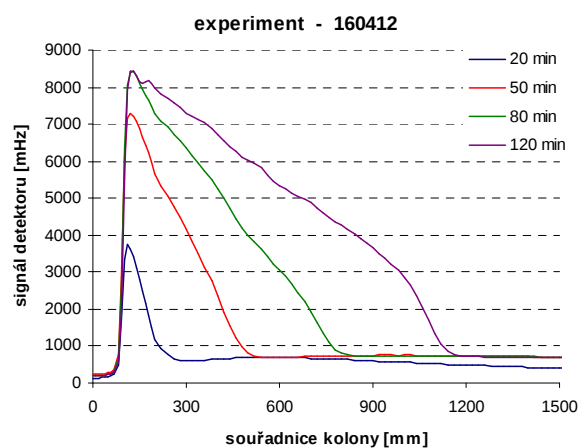
Obrázek P42 - migrační křivky experimentu 160317



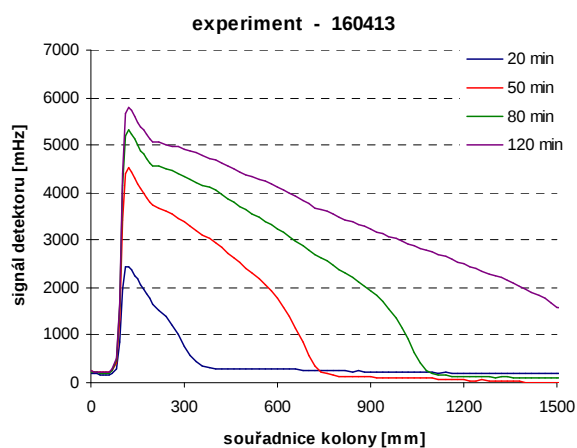
Obrázek P43 - migrační křivky experimentu 160407



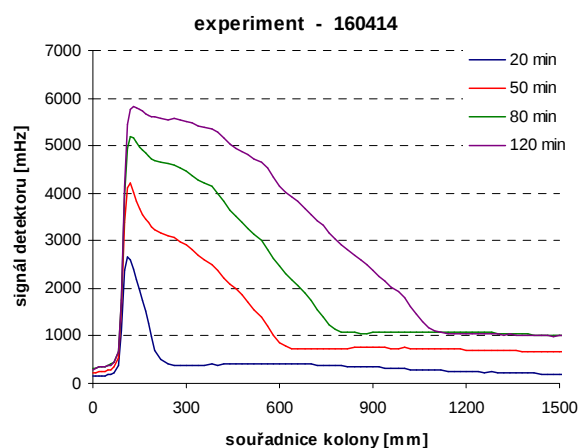
Obrázek P44 - migrační křivky experimentu 160411



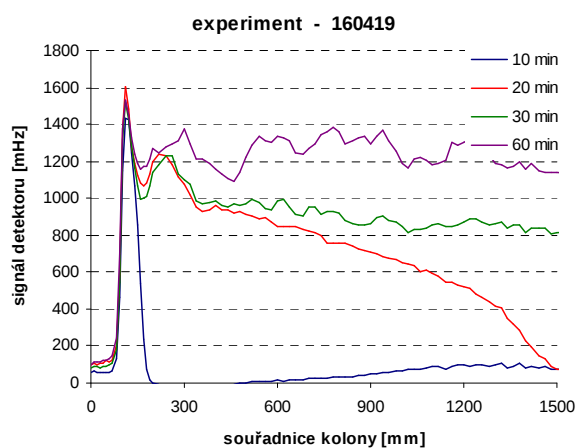
Obrázek P45 - migrační křivky experimentu 160412



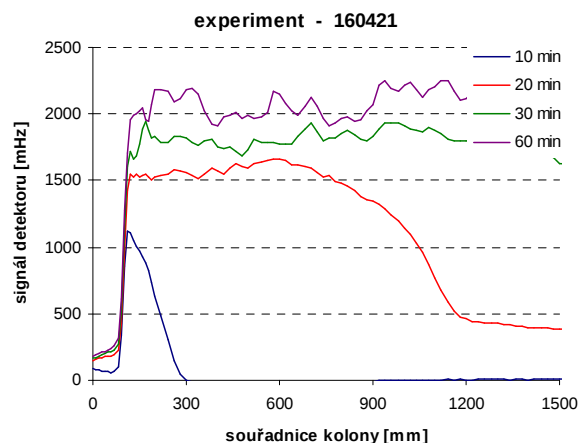
Obrázek P46 - migrační křivky experimentu 160413



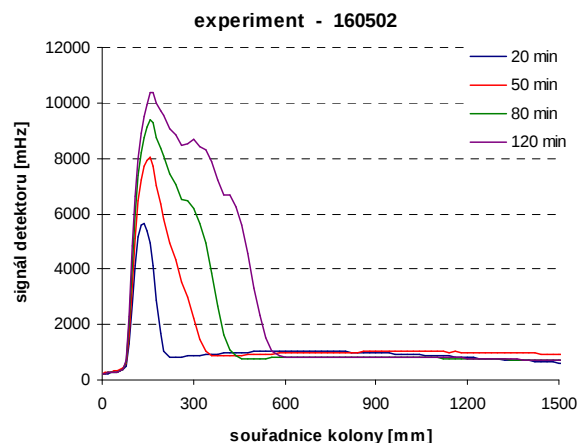
Obrázek P47 - migrační křivky experimentu 160414



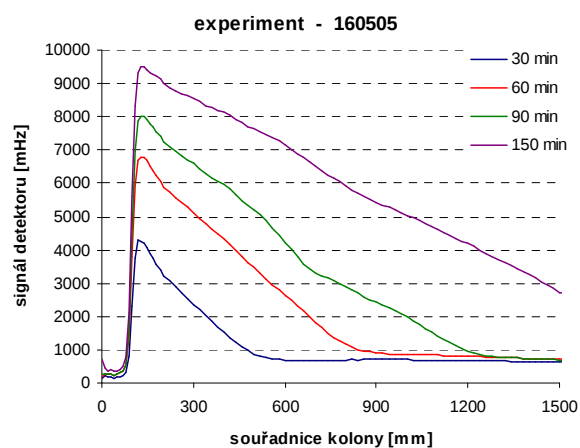
Obrázek P48 - migrační křivky experimentu 160419



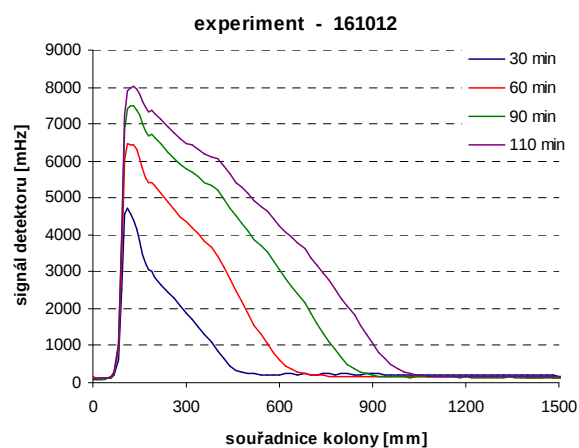
Obrázek P47 - migrační křivky experimentu 160421



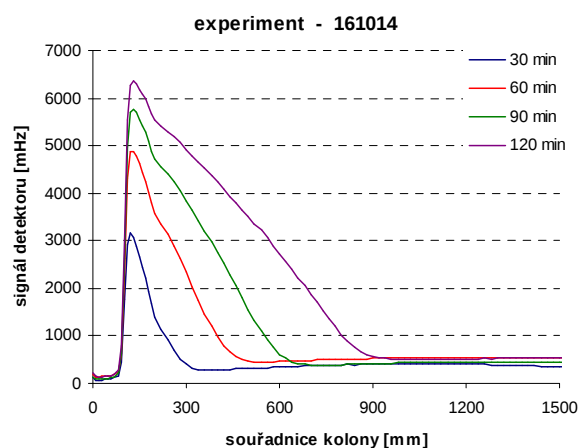
Obrázek P48 - migrační křivky experimentu 160502



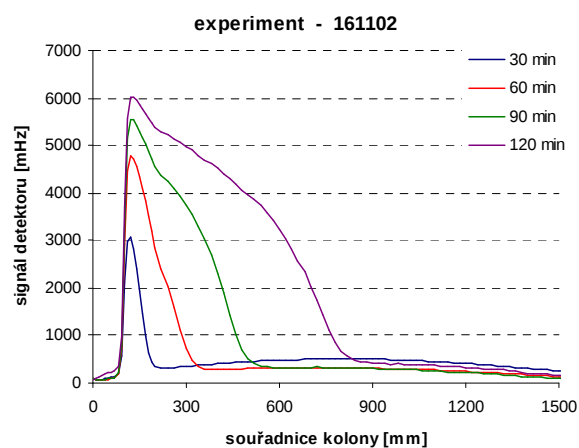
Obrázek P49 - migrační křivky experimentu 160505



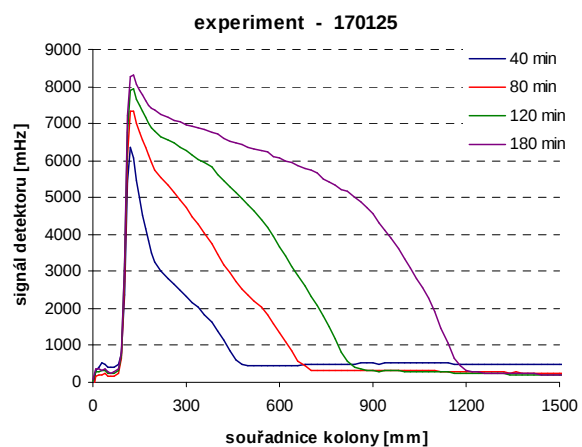
Obrázek P50 - migrační křivky experimentu 161012



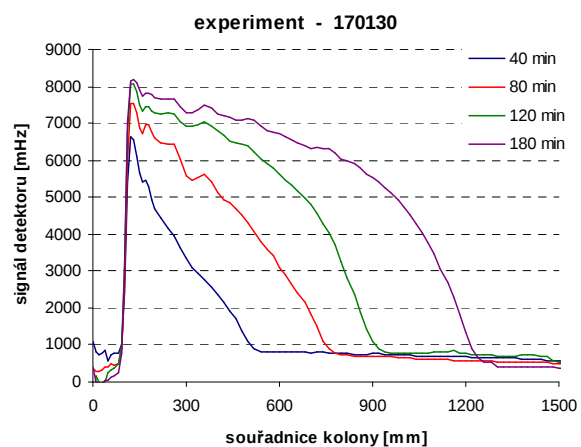
Obrázek P51 - migrační křivky experimentu 161014



Obrázek P52 - migrační křivky experimentu 161102



Obrázek P53 - migrační křivky experimentu 170125



Obrázek P54 - migrační křivky experimentu 170130