



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií



INTERAKCE NANOŽELEZA S TĚŽKÝMI KOVY A JEJICH VYUŽITÍ V SANAČNÍCH TECHNOLOGIÍCH

INTERACTION OF NANOIRON WITH HEAVY METALS AND THEIR UTILIZATION IN REMEDIATIONAL TECHNOLOGIES

Dizertační práce

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V025 Přírodovědné inženýrství

Autor práce: **Ing. Alena Rodová**

Vedoucí práce: Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.



PROHLÁŠENÍ

Byla jsem seznámena s tím, že na mou doktorskou dizertační práci se plně vztahuje Zákon č. 121/2000 Sb., zákon o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

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

Užiji-li dizertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma 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.

Dizertační práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé dizertační práce a konzultantem.

V Liberci dne 27. srpna 2014

.....

Tento výzkum byl podpořen projektem MŠMT ČR IM0554 „Pokročilé sanační technologie a procesy“.

ANOTACE

Dizertační práce je zaměřena na studium interakcí nanočástic elementárního železa s toxickými kontaminanty, chromem a arzenem, a možnosti jejich využití v sanační praxi. V případě chromu byly v laboratorních podmínkách testovány modelové vody i podzemní vody z kontaminovaných lokalit PERMON Křivoklát a TRW Jablonec. Schopnost nanočástic imobilizovat chrom byla prověřována z pohledu mobility v horninovém prostředí, optimálního dávkování, vlivu pH na účinnost sanačního procesu, sledována byla také rychlost stárnutí a ztráta aktivity nanočástic.

V oblasti imobilizace arzenu byl vedle základních charakteristik procesu posuzován vliv koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu a přínosy případné aplikace nanočástic ve srovnání se stávajícími způsoby zpracování kontaminovaných vod na důlní lokalitě Kaňk u Kutné Hory a v průmyslové oblasti Břeclav-Poštorná.

KLÍČOVÁ SLOVA

in situ chemická redukce, nanočástice elementárního železa, sanace podzemních vod, arzen, chrom, laboratorní testy

ANNOTATION

The dissertation focuses on the study of the interaction of zero-valent nanoiron with toxic contaminants, chromium and arsenic, and their use in remediation practice. In the case of chromium were tested in a laboratory conditions model of water and groundwater from contaminated sites PERMON Křivoklát and TRW Jablonec. The ability of nanoparticles to immobilize chromium was examined from the perspective of mobility in rocks, optimal dosage and the effect of pH on the effectiveness of the remediation process. The rate of aging and loss of activity of nanoparticles was also monitored.

In the immobilization of arsenic was beside the basic characteristics of the process assessed the effect of coprecipitation of selected ions on the progress of the remediation process and benefits of any application of nanoparticles in comparison with existing methods of processing contaminated water to the mine site Kaňk in Kutná Hora and in industrial areas Břeclav-Poštorná.

KEY WORDS

in situ chemical reduction, zero-valent nanoiron, groundwater remediation, arsenic, chromium, laboratory experiments

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

a	Aktivita
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
BTEX	Benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny
CPS	Polysulfid vápníku
DCE	1, 2-cis dichlorethen
DNAPL	Volná organická fáze těžší než voda
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
CHSK _{Cr}	Chemická spotřeba kyslíku
ISCO	In situ chemická oxidace
NL	Nerozpuštěné látky
ORP	Oxidačně-redukční potenciál
PCE	Tetrachlorethen
pH _{pzc}	Hodnota pH, kdy má sorbent nulový náboj (point of zero charge)
RL	Rozpuštěné látky
TCE	Trichlorethen
TUL	Technická univerzita v Liberci
VC	Vinylchlorid

Všechna procenta uvedená v této práci jsou procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Diagramy převažující existence (stabilitní diagramy) byly zpracovány v modelovacím systému The Geochemist's Workbench.

OBSAH

1	ÚVOD.....	1
2	TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1	Nanočástice elementárního železa	2
2.2	Interakce nanočástic železa s prostředím	5
2.3	Interakce nanočástic s anorganickými kontaminanty	8
2.3.1	Vlastnosti chrómu	8
2.3.2	Princip interakce s chromem.....	9
2.3.3	Vlastnosti arzenu.....	11
2.3.4	Princip interakce s arzenem	12
2.3.5	Kinetika reakcí, vliv pH a účinnost metody.....	14
2.4	Současný stav technologie	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Mobilita nanočástic v horninovém prostředí	21
3.1.1	Metodika měření	21
3.1.2	VÝSLEDKY A DISKUZE	23
3.2	Laboratorní zkoušky imobilizace chrómu	26
3.2.1	Charakteristika vod	26
3.2.2	Metodika měření	27
3.2.3	VÝSLEDKY A DISKUZE	29
3.2.3.1	Modelová voda	29
3.2.3.2	Podzemní voda z lokality PERMON Křivoklát.....	37
3.2.3.3	Podzemní voda z lokality TRW Jablonec.....	43
3.2.4	Shrnutí poznatků klíčových pro pilotní testy a provozní aplikace.....	45
3.3	Laboratorní zkoušky imobilizace arzenu	47
3.3.1	Charakteristika vod	47
3.3.2	Metodika měření	49
3.3.3	VÝSLEDKY A DISKUZE	50
3.3.3.1	Modelová voda	50
3.3.3.2	Podzemní voda z lokality Kaňk u Kutné Hory.....	57
3.3.3.3	Podzemní voda z lokality Břeclav-Poštorná.....	67
3.4	Studium pevných produktů imobilizace arzenu	70
3.5	Laboratorní zkoušky experimentálních typů nanočástic	76
4	SANACE LOKALITY KARA TRUTNOV POMOCÍ NANOČÁSTIC	83
4.1	Geologické a hydrogeologické poměry	83
4.2	Rozsah kontaminace	84
4.3	Pilotní aplikace.....	87
5	ZÁVĚR	91
6	PŘEHLED POUŽITÝCH ANALYTICKÝCH METOD.....	94
7	LITERATURA	96
8	SEZNAM PUBLIKACÍ V RÁMCI DOKTORSKÉHO STUDIA.....	103

1 ÚVOD

Nanočástice jsou obecně definovány jako částice tvořené desítkami až tisíci atomy o výsledné velikosti menší než 100 nm ^[1]. V oblasti sanačních technologií lze nanočástice využít vedle rozkladu organických kontaminantů také k imobilizaci toxických kovů a polokovů, např. Cr, As, Ni, Pb, Cu, Zn, U, Se, Cd, Hg nebo nekovů PO_4^{3-} , NO_3^- ^[2, 3, 4, 5]. Pro tyto účely lze použít například nanočástice železa, hořčíku, hliníku, titanu či vápníku v elementární nebo oxidické formě, směsné oxidy $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ^[4] nebo bimetallické nanočástice železa s povrchovým pokrytím dalším kovem (Fe/Pd, Fe/Ni, Fe/Pt) pro zlepšení jejich reaktivity ^[3]. Ze škály produktů je nejvhodnější a nejpoužívanější elementární železo, které je přirozenou složkou životního prostředí a při aplikaci in-situ tak nedochází ke vnosu cizorodé látky.

Cílem této práce bylo zpracovat laboratorní studii o možnostech a rizicích využití různých typů nanočástic elementárního železa pro odstraňování chrómu a arzenu z podzemních a odpadních vod v podmínkách České republiky.

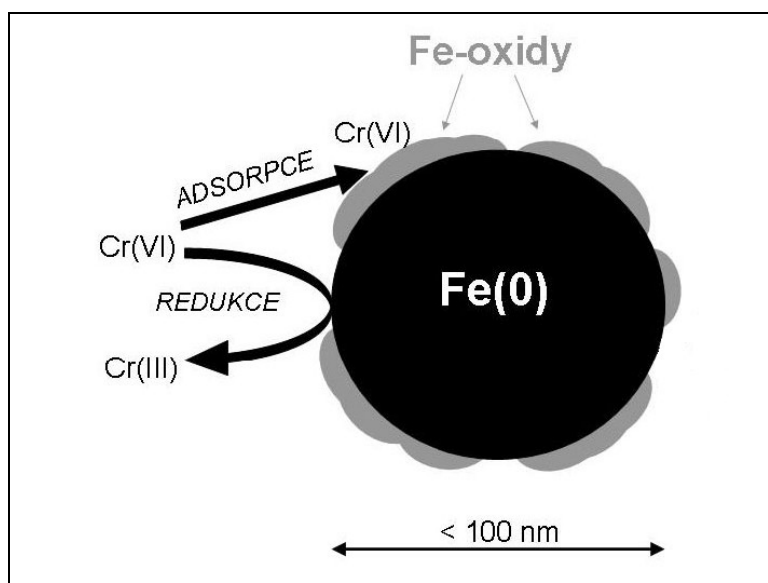
V oblasti imobilizace chrómu bylo záměrem doplnit literárně publikované poznatky a ověřit některé klíčové parametry pro konkrétní podmínky a typy nanočástic pro případnou aplikaci technologie na tuzemské kontaminované lokality.

Studijní práce v rámci tématu imobilizace arzenu byly vzhledem k současnému stavu poznání zaměřeny více do oblasti základního výzkumu. Vedle studia základních charakteristik imobilizace bylo cílem posouzení vlivu koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu a přínosů případné aplikace nanočástic ve srovnání se stávajícími způsoby zpracování kontaminovaných vod na konkrétních lokalitách.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 NANOČÁSTICE ELEMENTÁRNÍHO ŽELEZA

Nanočástice elementárního železa mají typickou strukturu jádro-obal, která je znázorněna na obrázku 2.1. Jádro je tvořeno především elementárním železem a poskytuje elektrony pro reakce s kontaminanty. Obal je tvořen převážně oxidy/hydroxidy železa a dochází na něm ke tvorbě komplexů (např. chemisorpci) ^[4, 6].



Obr. 2.1: Model struktury nanočástice kovového železa s příkladem probíhajících dějů ^[4]

První nanočástice železa byly připraveny v roce 1996 v USA prof. Zhangem v Centru pro pokročilé materiály a nanotechnologie na univerzitě v Bethlehemu v Pennsylvanii ^[7]. Příprava spočívala v reakci 0,2 mol/l roztoku NaBH_4 s 0,05 mol/l $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ podle rovnice 2.1 při pokojové teplotě ^[3]. Pro redukci Fe^{3+} je doporučován 7,4 násobný přebytek NaBH_4 vůči stechiometrii reakce z důvodu homogenity nanočástic železa ^[8]. Výsledný produkt je velmi reaktivní a silně zásaditý. Značná reaktivita způsobuje postupnou degradaci nanočástic pravděpodobně z důvodu tvorby pasivační vrstvy $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ či FeCO_2 ^[9]. Nanočástice se ve vodném prostředí shlukují do kulovitých útvarů o velikosti 20 až 100 nm nebo do řetězových útvarů v rozměrech mikrometrů, jak bylo prokázáno pomocí transmisní elektronové mikroskopie ^[10]. Nevýhodou procesu je vývoj velkého množství vodíku během reakce a značná cena tetrahydrogenboritanu sodného.



Čerstvě připravené nanočástice železa lze pokrýt vrstvou paladia namáčením v 1% roztoku octanu paladia $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$. Tenká nespojitá vrstva ušlechtilého kovu působí jako katalyzátor reakcí s kontaminanty. Páry železo-ušlechtilý kov tvoří pravděpodobně galvanické články, ve kterých železo funguje jako anoda a je přednostně oxidováno a ušlechtilý kov se chová jako katoda ^[4]. Redukce paladia na povrchu železa je vyjádřena rovnicí 2.2. Obdobně mohou být připraveny bimetalické částice Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni, Fe/Co nebo Fe/Cu ^[11].



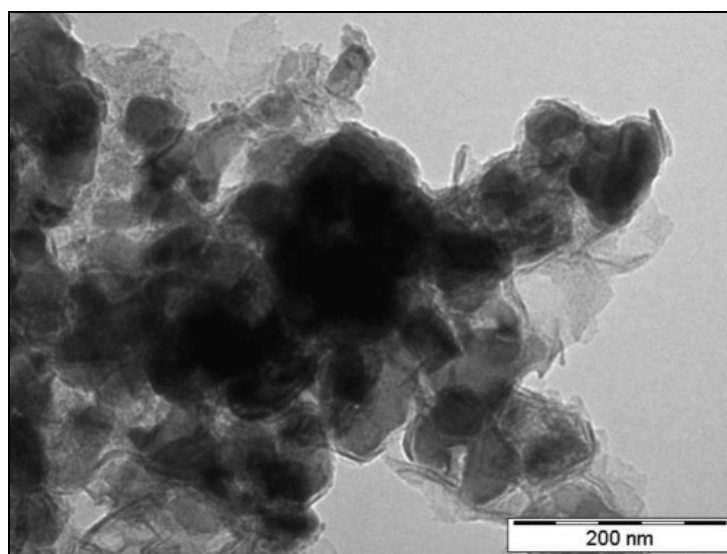
Alternativní proces přípravy nanočástic železa tzv. suchou cestou vyvinula japonská firma TODA Kogyo Ltd. Oxidy železa jsou podrobeny redukci vodíkem v reduktivní peci při 350 až 600 °C. Povrch nanočástic je chráněn vrstvou magnetitu Fe_2O_3 . Produkt je dodáván ve formě vodné suspenze s přídavkem 2 až 4 % polymeru. Detaily výroby nejsou známy ^[12, 13].

Levnější variantou tohoto postupu je metoda vyvinutá Univerzitou Palackého v Olomouci. Prekurzorem pro výrobu nanočástic je ferrihydrit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pocházející z důlních vod. Řízeným termickým procesem lze připravit nanočástice o velikosti 50 až 500 nm, ochrannou vrstvu proti jejich oxidaci vzdušným kyslíkem tvoří FeO ^[13].

Velkou výhodou nanorozměrů částic železa obecně je jejich velký měrný povrch, podle literárních údajů okolo 20 až 45 m^2/g a velká koncentrace aktivních center pro chemickou reakci ^[1, 3, 10, 13]. Pro srovnání - železné piliny o velikosti jednotek milimetrů dosahují měrného povrchu jen zlomků m^2/g . Tyto vlastnosti umožňují nanočásticím vstupovat významně do reakcí, kde se makroskopické železo prakticky neprojevuje. Výhodou nanočástic oproti aplikacím silných bází jsou postupné změny pH, které omezují srážení nerozpustných hydroxidů při sanačních aplikacích ve vrtu a následnou kolmataci. Nanorozměry také usnadňují vnos částic do kontaminovaného prostředí, lépe migrují horninovým prostředím spolu s podzemní vodou a umožňují sanovat větší oblast kolem vrtu ^[1]. Ačkoliv je tato schopnost všeobecně předpokládána, je silně závislá na kvalitě použitého materiálu, který musí vykazovat skutečně nanorozměry a být tudíž v koloidní formě. Udržení uvedených vlastností nemusí být jednoduché vzhledem k tendenci nanočástic ke

shlukování a tvorbě aglomerátů projevující se sedimentací. To je způsobeno především Van der Waalsovými silami a magnetickými interakcemi. Velikost aglomerátů se může pohybovat v mikro- až milirozměrech. Důsledkem je významné snížení povrchu, reaktivity, mobility částic a jejich znehodnocení pro sanační praxi ^[4, 10]. Velmi významnou roli mohou hrát také interakce nanočástic s horninovým prostředím.

Komerčně jsou nanočástice železa dostupné v několika formách - jako prášek, suspenze v minerálním oleji nebo jako stabilizovaná vodná suspenze. Jedním z nejdostupnějších je v České republice nanoželezo již zmíněné japonské společnosti TODA Kogyo Ltd., která nabízí vodnou suspenzi nanočástic v surfaktantu o velikosti částic přibližně 70 nm. Tento surfaktant snižuje reaktivitu nanočástic a omezuje vývoj vodíku. Cena nanoželeza se pohybuje kolem 580 Kč/kg suspenze. Z dalších dodavatelů lze uvést společnosti Sigma-Aldrich, NanoAmor a Reade ^[4]. Vodnou suspenzi nanoželeza s malým přídavkem ušlechtilého kovu vyrábí americká společnost Lehigh Nanotech ^[4].



Obr. 2.2: Stabilizované nanoželezo v produktu NANO FER 25S, transmisní elektronová mikroskopie ^[5]

Od roku 2008 vyrábí nanočástice také firma NANO IRON s.r.o. v Rajhradu u Brna, dodávající produkty ve formě vodné suspenze stabilizované směsí biodegradovatelného organického a anorganického stabilizátoru (NANO FER 25S) nebo pouze anorganickým modifikátorem (NANO FER 25) nebo ve formě vysoce reaktivního prášku bez povrchové stabilizace v ochranné dusíkové atmosféře ^[5].

2.2 INTERAKCE NANOČÁSTIC ŽELEZA S PROSTŘEDÍM

Při aplikaci nanočástic v prostředí podzemní vody dochází vedle reakce s kontaminanty také k interakcím se složkami prostředí, především samotnou vodou, rozpuštěným kyslíkem, dusičnany, sírany, apod. Vzhledem k tomu, že horninové prostředí má převážně reduktivní charakter, tudíž obsahuje především látky schopné oxidace, lze reduktivní metody sanace obecně považovat z pohledu spotřeby činidla ve srovnání s metodami oxidačními za výhodnější. Přesto jsou všechny reakce uvedené v této kapitole ve své podstatě konkurenčními ve vztahu k reakci se zájmovými kontaminanty a je nezbytné kalkulovat s tímto faktem při praktických aplikacích nanočástic.

Nanočástice železa vytvářejí ve vodném prostředí kladný parciální povrchový náboj, zvyšují pH a snižují oxidačně-redukční potenciál (ORP) na tak nízké hodnoty, že jsou za normálních podmínek schopny redukovat protony na molekulární vodík, jak vyplývá z následující rovnice 2.3 ^[14]. Tato i následující redoxní reakce jsou jednou z příčin koroze nanočástic uchovávaných ve vodném prostředí a tudíž ztráty jejich reaktivity v čase. Vznikající vodík představuje určité bezpečnostní riziko a je třeba ho zohlednit při praktických aplikacích.



Silně bazickou reakcí s vodou zároveň dochází ke vzniku hydroxylového aniontu, jak je patrné z rovnice 2.4, což způsobuje zvýšení pH podzemní vody při aplikaci nanočástic. V případě, že voda nemá dostatečnou pufrovací kapacitu, může být dlouhodobě pozorováno zvýšení pH až o několik jednotek ^[14].

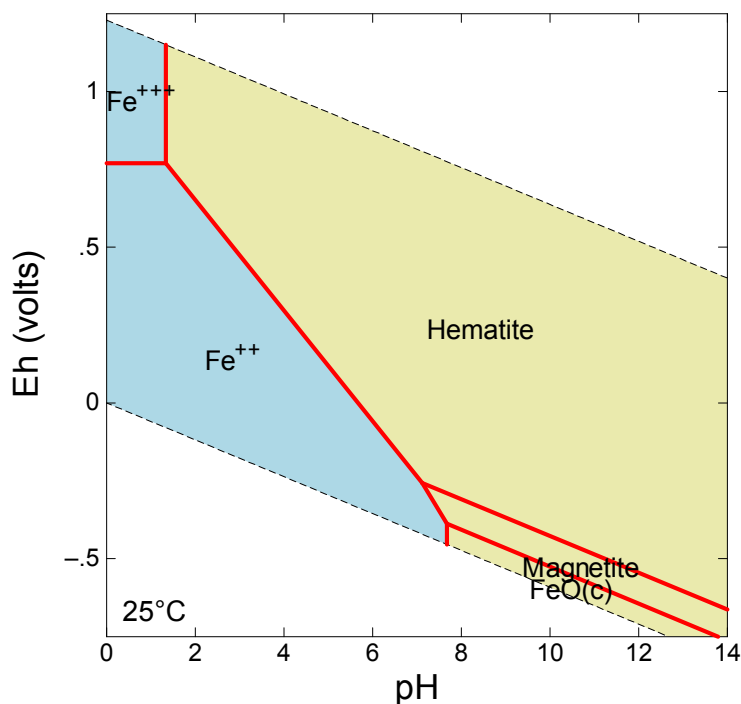


Silně redukční schopnosti železa umožňují reakci s kyslíkem rozpuštěným ve vodě podle rovnice



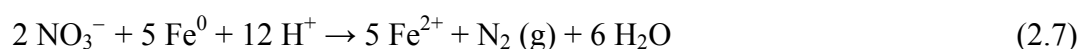
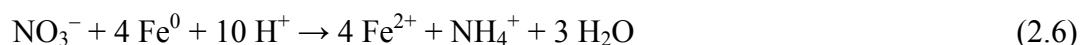
Všechny výše uvedené reakce vedou ke vzniku železnatých iontů, které jsou v prostředí podzemní vody nestabilní a podle podmínek podléhají oxidaci na ionty železi-

té nebo hydrolyze za vzniku hydratovaných oxidů a hydroxidů. Z diagramů oblastí převládající existence (Eh-pH) na obrázku 2.3 vyplývá, že podle podmínek lze překročit saturační indexy magnetitu (Fe_3O_4) a hematitu (Fe_2O_3)^[13].

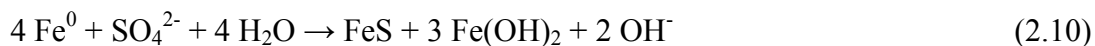


Obr. 2.3: Diagram Eh-pH pro železo při 25 °C a aktivitě železa 10^{-4} mol/l

Koroze nanočástic může být způsobena také některými akceptory elektronů, v prostředí podzemní vody se přirozeně vyskytují především dusičnany a sírany. Redukce dusičnanů nanočásticemi železa může probíhat několika způsoby s různými konečnými produkty - amonné ionty, molekulární dusík či dusitany podle rovnic 2.6 až 2.8^[4]. Všechny tři mechanismy jsou termodynamicky schůdné a jejich význam se liší podle podmínek reakce, především pH a Eh. Významná spotřeba protonů při všech reakcích indikuje zvyšování celkového pH roztoku^[13].



Procesu imobilizace kontaminantů mohou převážně na bázi redoxních pochodů konkurovat také sírany nebo molybdenany ^[15]. Sírany se nejsnáze redukuji na siřičitany podle rovnice 2.9. Při specifických podmínkách mohou být produktem redukce sulfidy (oxidačně-redukční potenciál na úrovni –100 mV) nebo sulfan (pH nižší než 2), jak vyplývá z rovnic 2.10 a 2.11 ^[16].



Převážně sorpční mechanismus se uplatňuje při reakcích nanočástic železa s fosforečnany, křemičitany, uhličitany a boritany. V případě arzenu mají největší vliv na průběh imobilizace fosforečnany, zatímco vliv boritanů a síranů je malý ^[15]. V některých studiích byla v porovnání s arzenem zjištěna dokonce větší afinita železa k fosforečnanům a tím jejich přednostní odčerpávání z roztoku ^[17].

2.3 INTERAKCE NANOČÁSTIC S ANORGANICKÝMI KONTAMINANTY

Z praktického hlediska má největší význam především imobilizace chrómu a arzenu, protože se řadí mezi nejrozšířenější a nejtoxičtější anorganické kontaminanty. Podstatou sanace těchto látek pomocí nanočástic železa jsou, podobně jako v případě chlorovaných uhlovodíků, redoxní děje na povrchu nanočástic, při kterých se železo uplatňuje jako velmi dobrý donor elektronů a kontaminant jako jejich akceptor. Zredukovaný toxický kov, resp. polokov se následně sráží ve formě nerozpustného hydroxidu a/nebo se adsorbuje na vznikající oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy železa. Vzhledem k poněkud odlišným vlastnostem a mechanismu imobilizace arzenu a chrómu je věnována pozornost každému z nich odděleně.

2.3.1 Vlastnosti chrómu

Chróm se v přírodě nachází jako technicky významná ruda chromit FeCr_2O_4 nebo jako kromit PbCrO_4 či oxid chromitý Cr_2O_3 [18]. Vlivem lidské činnosti chróm vstupuje do životního prostředí především ve formě odpadů z pokovovacích lázní, z barevné metalurgie, z kožedělného průmyslu, z výroby a aplikace organických barviv a anorganických pigmentů, jako konzervant dřeva a inhibitor koroze. Zdrojem emisí chrómu jsou cementárny, spalovny fosilních paliv a komunálních odpadů a výfukové plyny.

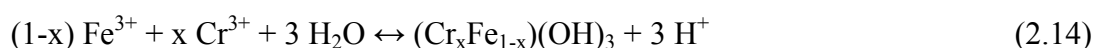
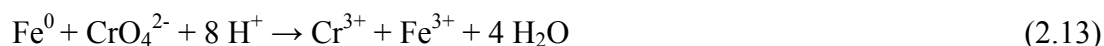
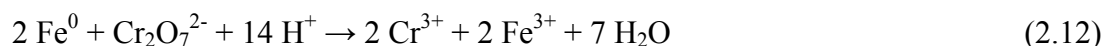
Toxicita chrómu v běžných oxidačních stavech je velmi rozdílná. Cr^{3+} patří mezi stopové prvky, které se účastní metabolismu savců. Ve vyšších koncentracích však má nepříznivé účinky na respirační a trávicí systém, vážně poškozuje ledviny a játra. Mobilita Cr^{3+} v prostředí je omezená, protože tvoří nerozpustné koloidní hydroxidy a vykazuje velmi silnou sorpci na půdní matrici. Na rozdíl od Cr^{3+} se Cr^{6+} vyskytuje ve formě záporně nabitých komplexů, proto se nesorbuje na půdní částice a je mnohem mobilnější. Cr^{6+} je velmi silné oxidační činidlo. V přítomnosti organické hmoty je schopen redukce na Cr^{3+} . Toxicita Cr^{6+} je výrazně vyšší než toxicita Cr^{3+} . Krátkodobá expozice způsobuje kožní vředy, perforace nosní přepážky nebo poškození trávicího ústrojí při orální expozici. Při dlouhodobém působení rozpustných sloučenin Cr^{6+} , například chromanů a dichromanů nebo oxidu chromového, byly prokázány jejich mutagenní a karcinogenní účinky, typický je karcinom plic. Chlorid chromylu CrO_2Cl_2 má prudce dráždivé účinky podobné chlóru a je prokázaným karcinogenem [19, 20].

Nejvyšší mezní koncentrace chrómu v pitné vodě je podle vyhlášky 252/2004 Sb. 50 µg/l ^[21]. Nejvyšší přípustná průměrná koncentrace chrómu v ovzduší pracovišť je 0,1 mg/m³ ^[20].

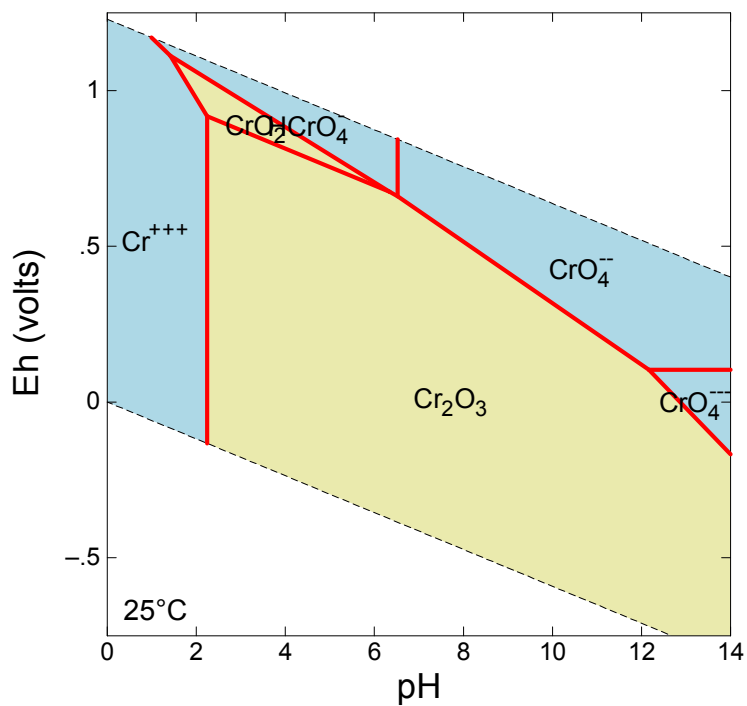
2.3.2 Princip interakce s chromem

Šestimocné anionty chrómu CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jsou v podzemní vodě silně mobilní. Jejich výskyt je však omezen na oxidické prostředí s vysokou hodnotou oxidačně-redukčního potenciálu, jak vyplývá z diagramu převažující existence na obrázku 2.4 ^[22]. Pokud dojde k jeho snížení přibližně pod 400 mV, je při pH v prostředí podzemních vod běžnou převažující formou vysrážený oxid chromitý. Pouze při poklesu pH pod hodnotu 2 je převládající formou volný kationt Cr^{3+} . Diagram byl zpracován pro poměrně vysokou molární koncentraci celkového chrómu 10^{-3} mol/l. Maximální koncentrace rozpuštěného Cr^{3+} se při 25 °C v rozmezí pH 6 až 10 pohybuje pod 10^{-13} mol/l ^[13].

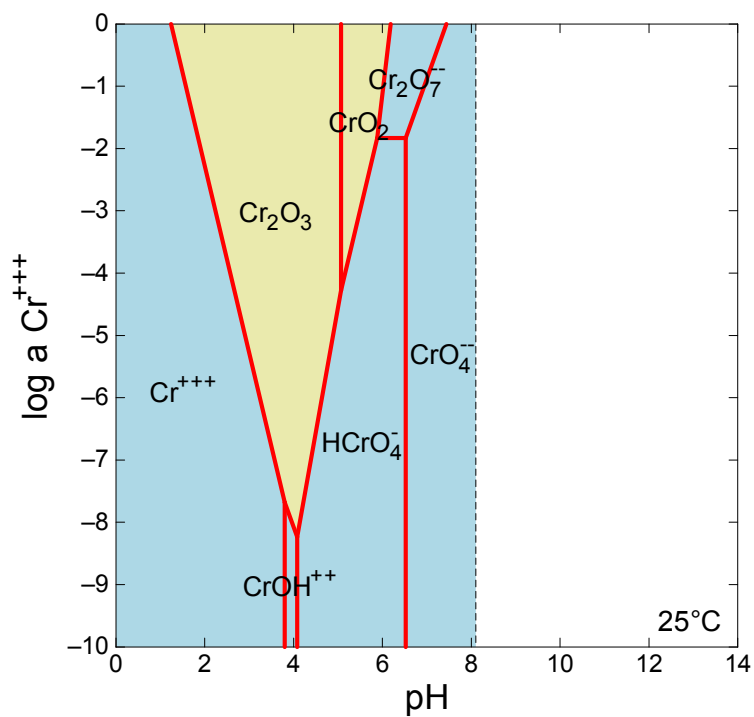
Vlastní redukci šestimocného chrómu na Cr^{3+} nulamocným železem lze popsat rovnicemi 2.12 a 2.13 ^[22], následné srážení Cr^{3+} z roztoku v alkalických až mírně kyselých podmínkách ve formě $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$ rovnicemi 2.14 nebo 2.15 ^[23, 24].



Zajímavá je situace v případě vysoké koncentrace rozpuštěného kyslíku, která omezuje redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} . Z diagramu převažující existence na obrázku 2.5 při oxidačně-redukčním potenciálu na úrovni 750 mV vyplývá, že koncentrace rozpuštěného chrómu jsou řádově vyšší, než v situaci modelované diagramem na obrázku 2.4. Nejnižších hodnot, cca 10^{-8} mol/l, je dosahováno při pH 4. Při nižším pH je převládající složkou rozpuštěný Cr^{3+} , při vyšším pH pak CrO_4^{2-} nebo HCrO_4^- . Pro úplnost jsou v tabulce 2.1 uvedeny koncentrace kyslíku a charakteristické hodnoty ORP odpovídající jednotlivým typům vod ^[13].



Obr. 2.4: Diagram Eh-pH pro chróm při 25 °C a aktivitě chrómu 10^{-3} mol/l



Obr. 2.5: Diagram pH pro chróm při 25 °C a Eh 750 mV

Tab. 2.1: Charakteristické hodnoty ORP a koncentrace kyslíku pro jednotlivé typy vod ^[13]

Typ vod	ORP (mV)	Parciální tlak kyslíku při pH=7 (atm)	Koncentrace kyslíku (mg/l)
saturované	+800	0,21	9,08
1%	+770	0,0025	0,1
aerobní	>50	$>10^{-52}$	0
anoxické	>-50	$>10^{-58}$	0
anaerobní	<-50	0	0

(pozn.: saturované vody mají 100% koncentraci rozpuštěného kyslíku, 1% vody mají koncentraci rozpuštěného kyslíku na úrovni 1 %)

2.3.3 Vlastnosti arzenu

Arzen se v přírodě vyskytuje především ve formě sulfidických minerálů realgaru As_4S_4 a auripigmentu As_2S_3 a oxidického arseolitu As_2O_3 , další významnou skupinu tvoří arzenidy Fe, Co a Ni a podvojně a směsné arzenidy a sulfidy ^[18]. Ve vodách je obvykle přítomen ve formě kyseliny arzenité a jejích aniontů H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} a kyseliny arzeničné a jejích aniontů H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} ^[22]. Antropogenními zdroji arzenu v přírodě jsou odpadní vody z koželužen, odpady z textilního průmyslu, z pražení pyritických rud a z hutnictví, z výroby barviv, sklářství a také zbytky arzénových pesticidů používaných v zemědělství.

Nebezpečná je zejména schopnost arzenu kumulovat se v organismech nebo sedimentech a silná schopnost adsorpce. Většina sloučenin arzenu je jedovatá, netoxický je nerozpustný sulfid arzenitý As_2S_3 v čisté formě. Kovový arzen je také nejedovatý, v organismu je však metabolizován na toxické látky, většinou oxid arzenitý. Sloučeniny trojmocného arzenu jsou mnohem toxičtější než sloučeniny pětímocné formy, mají mutagenní, teratogenní a karcinogenní účinky. Riziko otravy vzniká při inhalaci prachu a par sloučenin arzenu, při požití i kontaktu s pokožkou. Plynný arzan AsH_3 je vysoce toxický, vzniká při rozkladu arzenidů vodou a kyselinami. Způsobuje smrtelné akutní otravy způsobené rychlou hemolýzou krve, plicním edémem a selháním srdce. Oxid arzenitý As_2O_3 je známým jedem již od starověku, způsobuje chronické otravy. Arzenitý anion může reagovat například s proteiny nebo se koncentruje v leukocytech. Při dlouhodobém vystavení se jeho působení dochází k postupné kumulaci především v játrech a ve vlasech. Akutní otravy se neobjevují příliš často, v průmyslu však mohou vznikat otravy chronické. Sloučeniny arzenu v různých formách poškozují nejprve periferní, poté i mo-

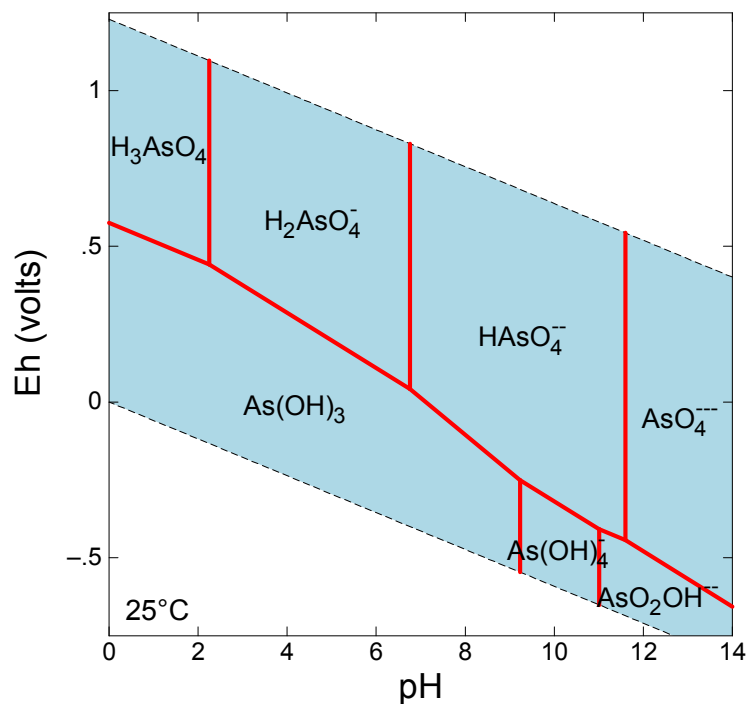
torické svalstvo a způsobují celkovou slabost a poškození jater. Dále vyvolávají nádory kůže, plic a také sliznic ^[19].

Nejvyšší mezní hodnota arzenu v pitné vodě je podle vyhlášky 252/2004 Sb. 10 µg/l ^[21]. Nejvyšší přípustná průměrná koncentrace arzenu v ovzduší pracovišť je 0,4 mg/m³ ^[20].

2.3.4 Princip interakce s arzenem

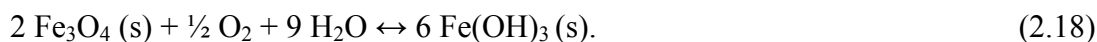
Chování arzenu, jakožto typického polokovu, je v porovnání s chromem poněkud odlišné. Ze skutečnosti, že se vyskytuje převážně v aniontové formě, plyne jeho mobilita v prostředí i v oblasti neutrálních hodnot pH. Většina toxických kovů je za takových podmínek vysrážena nebo je ve formě kationtů adsorbována na povrchu jílových minerálů nebo jiných tuhých fází ^[22]. Přejít mezi oběma oxidačními stavy As^{3+} a As^{5+} je možný jak chemickou, tak biologickou cestou, ale kinetika tohoto procesu je většinou pomalá, ustavení rovnováhy se pohybuje v řádu desítek dní. To se týká oxidace As^{3+} na As^{5+} rozpštěným kyslíkem i redukce As^{5+} na As^{3+} v anoxických podmínkách ^[13, 22]. Proto jsou oba oxidační stavy arzenu v podzemních vodách většinou přítomny současně a jejich poměr se podle podmínek mění, jak je patrné z diagramu 2.6 ^[22]. V neutrálních a alkalických vodách je za oxických podmínek stabilnější As^{5+} . V anoxických a anaerobních podmínkách dochází k redukci na As^{3+} , který se při běžných pH 5 až 9 vyskytuje jako neutrální a silně toxická kyselina trihydrogenarzenitá H_3AsO_3 ^[13].

Protože je As^{3+} pětikrát až dvacetkrát toxičtější formou než As^{5+} , vede snížení oxidačně-redukčního potenciálu teoreticky ke zvýšení toxicity prostředí. Vedle snížení ORP však dochází korozi nanočástic železa ke vzniku oxyhydroxidů železa, na nichž se arzen obvykle velmi dobře sráží a je tak z vody odstraněn ^[2]. Efektivita procesu je silně závislá na celkovém složení vody. Nejpravděpodobnějším mechanismem imobilizace arzenu je adsorpce a koprecipitace s oxidy a hydroxidy Fe^{2+} a Fe^{3+} .

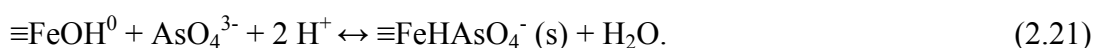
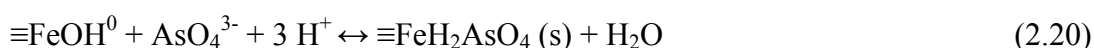
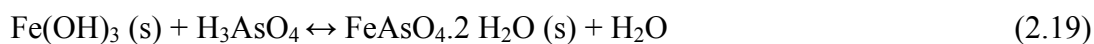


Obr. 2.6: Diagram Eh-pH pro arzen při 25 °C a aktivitě arzenu 10^{-3} mol/l

V první fázi dochází ke korozi kovového železa vodou či rozpuštěným kyslíkem za vzniku dvojmocného kationtu Fe^{2+} (viz reakce 2.4 a 2.5). Následně vzniká magnetit Fe_3O_4 , oxid železnatý a železitý v závislosti na redoxních podmínkách a pH systému dle rovnic



Konečnými produkty koroze může být např. směs amorfních oxyhydroxidů železa a minerální fáze – magnetitu Fe_3O_4 , maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a lepidocrocitu $\gamma\text{-FeOOH}$. Heterogenní reakce korodujícího železa jsou komplexní a jejich výsledkem jsou různé varianty adsorpčních povrchů pro As^{3+} a As^{5+} . Produkty jsou vnitřní sférické povrchové komplexy As^{3+} a As^{5+} na oxyhydroxidech Fe^{3+} [2, 22]



Podmínky sorpce arzenu za anoxických podmínek nejsou zcela přesně popsány. Arzen je adsorbován na povrchu železa v nespecifické formě. V přítomnosti síranů se tvoří pravděpodobně sulfidy arzenu, ale způsoby jejich tvorby nejsou známy^[17].

2.3.5 Kinetika reakcí, vliv pH a účinnost metody

Kinetika interakce nanočástic železa s chromem a arzenem je podle poznatků z literatury poměrně rychlá, doba reakce se pohybuje dle typu kontaminantu a koncentrace nanočástic v řádu minut až hodin. Při praktických aplikacích v terénu však lze díky heterogenitě prostředí a nedostatečnému kontaktu fází pozorovat měřitelné reakce ještě po několika dnech až týdnech. To však v oblasti sanačních technologií nezpůsobuje žádné problémy. Vliv konkurenčních iontů a organických látek na imobilizaci chromu a arzenu, vliv pH a dalších reakčních podmínek je v různých pracích charakterizován rozdílně, někdy i protichůdně. Pro zachování objektivity je v dalším textu prezentováno široké spektrum závěrů různých literárních prací bez dalšího komentáře.

V laboratorních podmínkách byla pozorována adsorpce arzenu na povrchu železa z 99 % během několika jednotek až desítek minut. Při aplikaci několika různých koncentrací nanočástic (0,5; 2,5; 5; 7,5 a 10 g/l) k roztoku o koncentraci As^{3+} 1 mg/l a pH 7 bylo u všech testovaných koncentrací, s výjimkou 0,5 g/l, již po 7 minutách odstraněno více než 80 % celkového arzenu a po 60 minutách 99,9 %. Adsorpce probíhala nejlépe v rozmezí pH 4 až 10, kdy bylo odstraněno 88,6 až 99,9 % arzenu. Při pH nižším než 4 nebo vyšším než 10 docházelo ke strmému snížení adsorpce, což může být způsobeno potlačením disociace aniontů arzenu a jejich sníženou sorpcí na silně protonizovaný povrch hydratovaných oxidů železa^[2].

Podobný vliv pH byl pozorován při adsorpci As^{3+} na amorfním oxidu železa, syntetickém goethitu a magnetitu. Proces je za běžných podmínek pravděpodobně prakticky nevratný^[25]. Některé studie však uvádějí až 20% desorpci pro As^{5+} a jedenáctiprocentní pro As^{3+} při vstupních koncentracích As^{3+} v kontaminované vodě 10 mg/l^[2].

Na volně korodujících železných médiích, např. při úpravě pitných vod, nedochází k měřitelné redukci ve vodě rozpuštěného As^{5+} na As^{3+} , protože za těchto podmínek není dosaženo dostatečně nízkého oxidačně-redukčního potenciálu. Snížení koncentrace vázaného nebo ve vodě rozpuštěného As^{5+} v uzavřených systémech bylo pozorováno po několika hodinách, v jiné studii po 30 až 60 dnech [17, 26]. Pokud se specifický povrch nanočástic železa pohybuje mezi 25 až 30 m^2/g , koroze dochází k jeho zvětšení asi na 37 m^2/g , což je způsobeno vznikajícími hydratovanými oxidy železa.

V jiné studii byl arzen odstraňován na laboratorně připravených nanočásticích železa s měrným povrchem 49,16 m^2/g a velikostí v rozmezí 20 až 40 nm. Ve vsádkových experimentech byla sledována účinnost a adsorpční kinetika. Arzen byl odstraňován efektivně při pH 7 a 20 °C. Účinnost odstraňování As^{3+} dosahovala v průběhu 60 minut více než 99 %, 910 mg/l As^{3+} reagovalo s 0,1 g nanoželeza. Naměřená rovnovážná data velmi dobře korespondovala s Langmuirovým i Freundlichovým sorpčním modelem, regresní koeficient byl vyšší než 0,95 pro oba modely. Adsorpční kapacita sorbentu v jedné vrstvě dosahovala 76,3 mg/g. Zhruba 21 % sorbovaného As^{3+} bylo možné desorbovat roztokem 0,1 mol/l hydroxidu sodného. Přítomnost konkurenčních iontů SiO_3^{2-} a H_2PO_4^- výrazně snižovala množství odstraněného arzenu, účinek ostatních iontů byl minimální [27, 28].

V přítomnosti fosforečnanů ve vodách kontaminovaných arzenem je udáváno jejich přednostní odstraňování z roztoku. Při vstupní koncentraci fosforu 2 mg/l a As^{3+} 0,5 mg/l došlo při první filtraci přes aktivní směs kovového železa a písku v koloně k úplnému odstranění fosforu a pouze 20% odstranění arzenu. Fosfor také působí inhibičně ve vztahu ke korozi. Křemičitany dle této práce neovlivňují sorpční chování arzenu příliš výrazně, protože rovnovážné sorpční konstanty na hydratovaných oxidech železa klesají v pořadí $\text{P} > \text{As}^{5+} > \text{As}^{3+} > \text{Si}$ [17].

Nanočástice železa mohou významně ovlivnit také koncentraci dusičnanů v roztoku. Rychlost odbourávání dusičnanů se zvyšuje s množstvím použitého nanoželeza. Při molárním poměru Fe/NO_3^- 14,72 byly téměř veškeré dusičnany odbourány do 45 minut. Pokud byl molární poměr Fe/NO_3^- snížen na polovinu, bylo po 60 minutách odstraněno pouze 83 % dusičnanů a v roztoku zbylo 26 mg/l. Účinnost odstraňování dusičnanů vzrůstá s klesajícím pH. Například při pH 5 bylo po 60 minutách odbouráno 80 % dusičnanů a při pH menším než 4 nebyly již po 30 minutách dusičnany v roztoku detekovány [4].

Imobilizace arzenu může být významně ovlivněna přítomností chromu a huminových kyselin v podzemních vodách. V laboratorních testech s modelovými vodami došlo

ke snížení množství odstraněného As^{5+} o 27,9 %, 49,0 % nebo 61,2 % při koncentracích Cr^{6+} 2, 5 nebo 10 mg/l. Přítomnost huminových kyselin výrazně brzdí tvorbu oxyhydroxidů železa pravděpodobně v důsledku tvorby rozpustných železo-humátových komplexů. V přítomnosti hydrogenuhličitanů byl inhibiční účinek chromu na odstranění arzenu potlačen. Vliv arzenu a huminových kyselin na sorpci chromu nebyl pozorován [29]. V jiných studiích však bylo indikováno podstatné snížení sorpce Cr^{6+} na nanočásticích v přítomnosti huminových látek. Účinnost odstranění chromu se snížila na 71,6 %, 58,4 %, 57,8 % a 38,5 % s rostoucími koncentracemi huminových kyselin v řadě (0,5; 10; 20 a 40 mg/l) [30, 31, 32]. Další práce charakterizovala vliv huminových kyselin na odstraňování chromu a arzenu z vod pomocí směsi nanočástic železa, oxidů železa a písku jako marginální [33].

Údaje o maximální adsorpční kapacitě nanočástic železa se liší podle podmínek testu. Například je uváděna kapacita 4,4 mg/g nanočástic pro pilotní test odstraňování As^{3+} na koloně [9] nebo 3,5 mg /g nanočástic ve vsádkových laboratorních experimentech při výpočtu Freundlichovou adsorpční izotermou [25]. O řád vyšší kapacita je udávána při předcházející oxidaci As^{3+} na As^{5+} chlornanem ve vodách obsahujících 1,9 mg/l konkurenčního fosforu a 18 mg/l křemíku. Spotřeba železa je zvyšována přítomností organických látek, a to asi o 2 mg Fe^{2+} na 1 mg rozpuštěného organického uhlíku (DOC) [17].

Nanočástice železa mohou být součástí různých směsí pro aplikace v propustných reaktivních bariérách. V kolonových experimentech byl testován vliv přídavku nanočástic železa ke směsi komunálního kompostu a vápence na koncentraci arzenu v kyselých důlních vodách. Velmi detailní analýzou v průběhu testu i analýzou vzniklých sraženin pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, disperzní rentgenové spektroskopie, difrakto-metrické analýzy a dalších metod bylo prokázáno, že příčinou odstraňování arzenu není biogenní tvorba sulfidů, ale jeho koprecipitace a sorpce na vznikajících oxyhydroxidech železa. Průchodem kontaminované důlní vody přes kolonu obsahující nanoželezo bylo vždy dosaženo koncentrací arzenu nižších než 10 $\mu\text{g/l}$ [34].

Řada studií se zabývá možnostmi využití nanočástic pro separaci arzenu z pitných vod. Byl testován systém založený na smísení kontaminované podzemní vody s nanočásticemi železa fixovanými na netoxickém biodegradabilním ve vodě nerozpustném polymeru (Ca-alginát). Odstranění 1 až 10 mg/l As^{5+} z 85 až 100 % bylo dosaženo během dvou hodin, poté byly fixované nanočástice z proudu kapaliny snadno odstraněny. Proces je zatím v počáteční vývojové fázi a jsou řešeny některé technické problémy aplikace [35].

Možnosti využití nanočástic železa byly testovány také pro specifické podmínky čištění důlních vod z chemického vyluhování uranu in-situ (Stráž pod Ralskem). Jedná se o silně kyselé vody obsahující značné koncentrace hliníku a síranů a řadu dalších kontaminantů, např. As, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, U, V nebo Zn. Laboratorní vsádkové experimenty prokázaly významné snížení koncentrací všech sledovaných znečišťujících látek v důsledku zvýšení pH a snížení oxidačně-redukčního potenciálu systému. Předpokládanými mechanismy jsou srážení kationtů v nižším oxidačním stavu, srážení v důsledku zvýšení pH a koprecipitace s oxyhydroxidy železa. Z praktického hlediska je velmi významná možnost kontroly reakční kinetiky díky stabilizační povrchové vrstvě polymeru na nanočásticích [36].

Některé výzkumy se zabývají fixací nanočástic železa na vhodném nosiči (amfifilní polysiloxanový kopolymer, SiO₂ nebo chitosan) za účelem zvýšení reaktivního povrchu nebo zamezení agregace nanočástic. Studie jsou však zatím ve fázi detailní charakterizace připravených materiálů a prvotních laboratorních testů zachycování arzenu nebo chromu [37, 38, 39, 40].

Při vsádkových experimentech s vodou z kontaminované lokality bylo dosaženo zvýšení účinnosti odstranění šestimocného chromu ze 45 na 100 % při zvýšení dávky nanočástic železa z 0,05 na 0,20 g/l. Reakce pseudoprvního řádu vykazovala rychlostní konstantu v rozsahu $1,1 \cdot 10^{-3}$ až $3,9 \cdot 10^{-3}$ za minutu [41].

Při odstraňování šestimocného chromu pomocí nanočástic železa zpevněného pryskyřicí, tzv. Ferragelu s hmotnostním obsahem železa 22,6 %, docházelo v prvních 10 minutách reakce k sorpci Cr⁶⁺ na jeho povrchu a tudíž k výrazně rychlejšímu poklesu koncentrace než v následujících minutách. Celkem bylo jedním gramem Ferragelu, což představuje 4,05 mmol Fe, po osmi dnech imobilizováno a odstraněno 0,12 mmol Cr⁶⁺ a po 68 dnech 0,625 mmol Cr⁶⁺. Průměrná rychlost odstraňování chromu z roztoku o výchozí koncentraci Cr⁶⁺ 50 mmol/l byla tedy 0,0185 mmol Cr na 1 den a 1 g materiálu [4].

Účinnost odstraňování Cr⁶⁺ z kontaminované zeminy pomocí nanočástic železa stabilizovaných extraktem zeleného čaje byla porovnáována v kolonových testech s účinností aplikace polysulfidu vápníku (CPS). Aplikací dvanáctinásobku stechiometrického množství CPS bylo dosaženo kvantitativního odstranění chromu až po 195 dnech rovnoměrného proudění podzemní vody. Koncentrace vázaného Cr⁶⁺ byla snížena až o více než 99 % a dosahovala méně než 2 mg/kg zeminy. Použití CPS mělo za následek krátkodobý výskyt vysokých koncentrací síry. Použitím dvanácti- až čtyřiadvacetinásobného přebytku

stechiometrického množství nanočástic železa došlo ke snížení pH z 6 na 2,5. Po 45 dnech vzrostlo na 4,5 a zůstalo stabilní po 3 roky. Koncentrace olova, chrómu a železa v roztoku se po aplikaci nanočástic krátkodobě zvýšily a potom rychle snížily, takže hmotnostní tok byl v porovnání s celkovým množstvím v pevné fázi nízký. Volný Cr^{6+} nebyl po většinu monitorovacího času detekován, ale koncentrace se nakonec v porovnání s kontrolním vzorkem zvýšila. Koncentrace vázaného Cr^{6+} poklesly o 30, resp. 66 % při aplikaci dvanácti-, resp. čtyřiašedesátinásobku stechiometrického množství nanočástic. Nízká účinnost byla přičítána zvýšené sorpci chrómu na povrchu železa při pH 2,5 [42].

V laboratorních podmínkách bylo dosaženo při pH 4 až 8 sorpční kapacity nanočástic v rozmezí 180 až 50 mg Cr^{6+} /g nanoželeza. Za obdobných podmínek měly železné mikročástice (řádově velikosti 0,1 mm) kapacitu nižší než 4 mg Cr^{6+} /g železa. Vzhledem k rychlé reakční kinetice a vysoké sorpční kapacitě má nanoželezo potenciál stát se účinným prostředkem imobilizace chrómu v kontaminovaných půdách a podzemních vodách [43].

Možnosti snížení koncentrace šestimocného chrómu v kontaminovaných zeminách a podzemních vodách byly prověřovány také v dynamických podmínkách v kalovém reaktoru při 120 otáčkách míchadla za minutu a teplotě 25 °C. Pro porovnání vlivu na redoxní proces imobilizace byla použita různá činidla – síran železnatý, hydrogensířičitan sodný, sacharosa, kyselina askorbová a nanočástice železa. Koncentrace Cr^{6+} v kontaminované půdě dosahovala $528 \pm 31 \text{ mg/kg}$. Vsádkové a dynamické testy s různými molárními poměry chrómu k činidlům prokázaly, že pouze Fe^{2+} a nanočástice železa podporují snížení koncentrace Cr^{6+} a imobilizaci Cr^{3+} za tvorby nerozpustného hydroxidu. Jedním gramem nanočástic bylo možné redukovat $104 \pm 5 \text{ mg Cr}^{6+}$ na Cr^{3+} . Kinetická studie byla provedena v různých podmínkách a ve všech případech byla redoxní reakce identifikována jako pseudoprvního řádu [44].

Účinnost odstraňování Cr^{6+} pomocí zelených pilin, komerčně dodávaného práškového železa (velikost částic cca 50 μm) a nanočástic železa byla studována na modelově kontaminovaných vodách ve vsádkovém uspořádání. Při aplikaci 6 g/l železného prášku bylo po 120 minutách dosaženo 87% odstranění Cr^{6+} a při aplikaci 10 g/l téměř 100% odstranění. Účinnost byla závislá na pH, množství železného prášku a reakční teplotě. Účinnost aplikace nanočástic byla při stejné reakční době mnohem vyšší než při použití železných pilin nebo prášku. Analýzy i v této studii ukázaly, že kinetika redukce Cr^{6+} nulamocným železem může být označena jako reakce pseudoprvního řádu [45]. Toto zjiš-

tění potvrzuje i řada dalších prací, např. autorů Genga, Jina a Qia ^[46]. Ve studii z roku 2010 však byla na základě laboratorních experimentů a modelu kinetika imobilizace chrómu pomocí nanočástic železa identifikována jako pseudodruhého řádu. Při hmotnostním poměru Cr^{6+}/Fe na úrovni 0,025; 0,050; 0,075 a 0,100 bylo dosaženo 100,0%, 85,6%, 72,7% a 39,6% odstranění Cr^{6+} . Při hmotnostním poměru 0,100 a pH 3, 5, 7, 9 nebo 11 byl chróm odstraněn ze 73,4 %, 57,6 %, 39,6 %, 44,1 % nebo 41,2 %. Nejvyšší rychlostní konstanty bylo dosaženo pro hmotnostní poměr 0,025 a pH 7, a to $9,76 \cdot 10^{-3} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ^[47].

Příznivý vliv na imobilizaci chrómu pomocí nanočástic železa mohou mít některé přirozeně se vyskytující organické sloučeniny. Vedle již diskutovaných huminových kyselin se jedná především o α -hydroxyalkarbyly, α -hydroxyalkarboxyly, fenoláty, thiolové skupiny, kyselinu askorbovou, chelatační činidla (deriváty kyseliny ethylendiamintetraoctové, acetylaceton) a další. Tyto látky mohou ovlivňovat např. rychlost reakce tvorbou komplexů s reakčními produkty ^[48]. Účinnost nanočástic může zvýšit také přídavek přírodního montmorillonitu nebo organomontmorillonitu ^[49].

Na základě série kolonových experimentů byla sledována schopnost nanočástic promytých kyselinou odstraňovat Cr^{6+} z modelových podzemních vod bez přítomnosti hydrogenuhlíčanů, hořčíku a/nebo vápenatých iontů. Jedním gramem nanočástic bylo dle podmínek testu odstraněno 0,65 až 1,76 mg Cr^{6+} . Bylo prokázáno, že promývání kyselinou zhoršuje kapacitu nanočástic a zvyšuje vliv látek přirozeně se vyskytujících v podzemních vodách na sorpci chrómu. Tato úprava nanočástic je proto nevhodná pro jejich aplikace v propustných reaktivních bariérách určených pro sanace podzemních vod ^[50]. Naopak velmi dobrých výsledků bylo dosaženo s laboratorně připravenými nanočásticemi železa stabilizovanými škrobem. Materiál byl testován v dávkách 0,1 až 0,4 g/l při počátečních koncentracích Cr^{6+} 10 až 25 mg/l a pH v rozmezí 3 až 10 ^[51].

Na vodách z oblasti důlního díla Lisava poblíž města Oravita v jihozápadním Rumunsku byla prověřována schopnost nanočástic imobilizovat chróm za přítomnosti dalších kontaminantů, především uranu, mědi a molybdenu. Vody byly čištěny ve vsádkových reaktorech v rozmezí pH typických pro úpravu vod. Výsledky potvrdily vysokou účinnost odstraňování Cr^{6+} , Cu^{2+} a U^{6+} , ale nedostatečnou imobilizaci molybdenu při pH vyšších než 5,7 ^[52].

2.4 SOUČASNÝ STAV TECHNOLOGIE

Ve světě byly zatím provedeny desítky pilotních aplikací nanočástic železa. Drtivá většina z nich však byla zaměřena na odstraňování chlorovaných uhlovodíků. Jedna z prvních pilotních aplikací tohoto druhu byla realizována v roce 2001 na lokalitě v Tretonu v USA, kde byly zdrojem kontaminace úniky široké škály uhlovodíků (PCE, TCE, DCE, VC, chloroform, tetrachlormethan) ze zásobní nádrže průmyslového závodu ^[4, 13].

Z dostupné literatury vyplývá, že zatím nebyly provedeny pilotní zkoušky imobilizace arzenu pomocí nanočástic železa. Publikovány byly studie využití nanočástic jako podpůrného materiálu v propustných reaktivních bariérách nebo v systémech zlepšujících kvalitu pitné vody. V roce 2010 byly prezentovány výsledky pilotních testů využití nanočástic pro čištění podzemní pitné vody kontaminované arzenem v Kanadě. Na základě výsledků kolonových zkoušek byl filtr, plněný z 50 % pískem a z 50 % nanočásticemi železa, integrován do existujícího malého systému biologického čištění vody. Bylo dosaženo 99,7% odstranění arzenu se zbytkovými koncentracemi nižšími než 0,1 µg/l a snížení koncentrací amoniaku, železa a manganu. Lze předpokládat, že systém bude použitelný pro malé komunity populace zhruba do 5000 obyvatel ^[53].

První pilotní aplikace nanočástic na území České republiky, a pravděpodobně i v celé Evropě, proběhla v roce 2004 na průmyslové lokalitě Spolchemie v Ústí nad Labem, která byla znečištěna chlorovanými uhlovodíky, BTEX a rtuť. Sanační zásah byl opět zacílen na první ze jmenovaných kontaminantů. Následovaly aplikace např. v Kuřívodech, Rožmitále pod Třemšínem nebo v Piešťanech na Slovensku ^[4, 13].

Ověření schopnosti nanočástic železa imobilizovat šestimocný chrom v pilotním měřítku bylo v České republice provedeno v roce 2006 na lokalitě PERMON Křivoklát. Kontaminace byla způsobena dlouhodobými úniky Cr^{6+} z provozů na úrovni několika desítek mg/l. Ohnisko bylo sanováno zásakem pyrosiřičitanu, v jehož důsledku došlo k redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} , zvýšení koncentrace síranů a vodivosti a mírnému poklesu oxidačně-redukčního potenciálu. Vlastní zkouška pilotní aplikace nanočástic železa proto proběhla v jednom aplikačním vrtu v okrajové části lokality, která nebyla probíhající sanací ovlivněna ^[13]. Pro experiment nebyl k dispozici dostatek poznatků z literatury o chování dostupných typů nanočástic, vhodné aplikační koncentraci, účinnosti metody atd. Proto byl v laboratorním měřítku realizován rozsáhlý soubor experimentů, jehož cílem bylo specifikovat parametry aplikace nanočástic v podmínkách České republiky. Získání a vyhodnocení těchto dat bylo prvním z úkolů předkládané dizertační práce.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální práce byly rozděleny do dvou samostatných tematických okruhů. První byl zaměřen na studium imobilizace chrómu pomocí nanočástic železa a byl realizován v prvotní fázi experimentální činnosti. Cílem těchto laboratorních testů bylo získat soubor prakticky využitelných podkladů pro provedení pilotní zkoušky aplikace této metody na vybrané lokalitě v České republice. Testy byly navrženy tak, aby doplnily literárně publikované poznatky, ověřily některé klíčové parametry pro podmínky konkrétní lokality a konkrétního typu nanočástic.

Druhý tematický okruh byl zacílen na výzkum využití nanočástic při imobilizaci arzenu v kontaminovaných vodách vybraných lokalit. Vzhledem k současnému stavu poznání této problematiky byly studijní práce zaměřeny více do oblasti základního výzkumu, než v případě chrómu. Vedle studia základních charakteristik imobilizace byl posuzován vliv koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu. Podle charakteru vod byly diskutovány přínosy aplikace nanočástic ve srovnání se stávajícím způsobem zpracování vod a diskutovány možnosti případného průmyslového využití dekontaminovaných vod.

Pozornost byla věnována také vlastnostem nanočástic železa, především velikostní distribuci, která významným způsobem ovlivňuje migraci horninovým prostředím a studiu nových typů nanočástic.

3.1 MOBILITA NANOČÁSTIC V HORNINOVÉM PROSTŘEDÍ

3.1.1 Metodika měření

Předpokladem úspěšné aplikace nanočástic v horninovém prostředí je jejich samovolná migrace podzemní vodou do širokého okolí injektážního vrtu a následná interakce s kontaminanty. Proto je nezbytné, aby nedocházelo k jejich sedimentaci, shlukování či sorpci na horninové prostředí. Jednou z klíčových charakteristik je tudíž velikostní distribuce nanočástic železa. Optimální velikost nanočástic pro výše uvedené aplikace je zhruba 100 nm.

Pro měření velikosti částic a stanovení jejich distribuce existuje několik desítek metod založených na různých principech (síťová analýza, mikroskopické metody, sedimen-

tační a centrifugační metody, optické metody). Každá z nich má svá omezení a je vhodná pro specifické typy materiálů. Pro ověření velikosti nanočástic železa byla zvolena metoda laserové difrakce na analyzátoru velikosti částic MASTERSIZER 2000 s disperzní jednotkou HYDRO 2000MU od firmy Malvern. Princip této metody je založen na optických vlastnostech disperzí a jejich interakci s procházejícím laserovým paprskem. Při měření prochází laserový paprsek kyvetou, ve které proudí suspenze měřených částic ve vhodném médiu, v případě nanočástic ve vodném prostředí. Na přítomných částicích v suspenzi dochází k difrakci laserového paprsku pod úhlem, který je nepřímo úměrný velikosti částic. Velké částice způsobují ohyb laserového paprsku pod malým úhlem, zatímco malé částice pod úhlem velkým. Rozptýlený laserový paprsek je snímán polovodičovým detektorem a průběh difrakce je použit k výpočtu distribuce velikosti částic. Pro vyhodnocení naměřených dat lze podle vztahu velikosti částic d a vlnové délky λ použít laserového záření využít Mieovu teorii rozptylu světla nebo teorii Fraunhoferovy difrakce. Druhá ze jmenovaných je uplatnitelná pro částice, jejichž velikost je mnohonásobně větší než vlnová délka záření. V případě nanočástic železa velikost částic řádově odpovídala vlnové délce laserového záření. Užívají se současně dva lasery o vlnových délkách 632,8 nm (červený helioneonový) a 470 nm (modrý LED), což je oblast aplikovatelnosti Mieovy teorie. Jedná se o velmi komplikovaný matematický postup, kterým jsou zpracovávány signály z detektorů zachyceného záření. Jeho intenzita je komplexní funkcí velikosti částic a indexů lomu částic i prostředí, zahrnut je i absorpční koeficient materiálu. Velikost částice je pak vyjádřena jako průměr ekvivalentní koule, tj. koule, která rozptýlí laserový paprsek stejně jako měřená částice. Metoda umožňuje měření vzorků v suspenzi v širokém rozmezí velikosti částic 0,02 až 2000 μm [54, 55].

Pro měření velikosti částic byly k dispozici vzorky nanoželeza od dvou dodavatelů, firmy Zhang z USA a firmy TODA Corporation z Japonska (typ RNIP-10E). Vzorky ZHANG byly dodány v rámci vědecké spolupráce, nanočástice od firmy TODA jsou komerčně dodávaným produktem. Jiné typy nanočástic pro sanační účely nebyly v době realizace zkoušek dostupné, firma TODA byla v podstatě jediným výrobcem na světě.

Testovány byly čtyři vzorky nanočástic. Vzorky označené ZHANG 1 a ZHANG 2 byly identické, odebrané pouze z různých balení dodávky v období čtyř týdnů před vlastním měřením. Stejného stáří byl i vzorek od firmy TODA. Vzorek ZHANG byl uchovávan v laboratoři dle pokynů dodavatele (pod vodou v uzavřené vzorkovnici, ze které byl

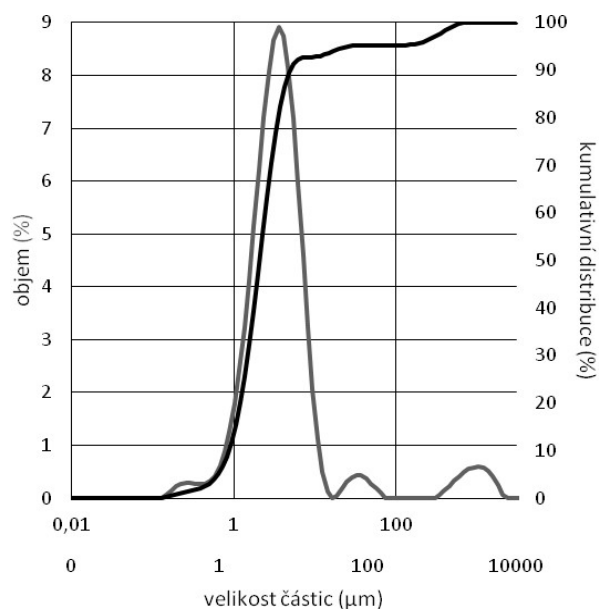
vzduch vytěsněn dusíkem) po dobu jednoho roku před testováním a posloužil pro posouzení vlivu stárnutí nanočástic na velikostní distribuci.

Před měřením byla zásobní suspenze nanočástic ředěna destilovanou vodou tak, aby vzniklý roztok umožňoval dostatečný průchod záření. Vzorke byly vloženy do měřící cely bez dalších úprav nebo proměřeny po mechanické úpravě tyčovým mixerem po dobu 15 minut v inertní atmosféře dusíku a/nebo vystavené po dobu 10 nebo 30 minut působení ultrazvuku.

3.1.2 Výsledky a diskuze

Výsledky měření velikosti částic jsou shrnuty v tabulce 3.1, obrázek 3.1 je příkladem naměřených dat. Hodnota $D(0,1)$, $D(0,5)$, $D(0,9)$ udává, že 10, 50, 90 % částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotou. Z naměřených dat vyplývá, že střední velikost částic všech vzorků se pohybovala převážně v jednotkách mikrometrů, tudíž o řád výše, než deklarují dodavatelé. Zhruba u 10 % částic vzorků ZHANG 1, ZHANG 2 a TODA byly zjištěny velikosti v řádu desetin mikrometrů. Měření prokázalo, že nanočástice tvoří aglomeráty nebo řetězce částic, které se do jisté míry podařilo mechanicky rozdružit. Účinnější mechanickou úpravou je ve srovnání s ručním mixerem ultrazvuk. Největší aglomeráty byly detekovány u vzorku ZHANG, který byl skladován po dobu jednoho roku.

Při interpretaci výsledků měření je nutno mít na zřeteli určitá omezení zvolené metody, která je primárně určena pro inertní materiály sférického tvaru. Přesto lze zvolený postup považovat za rychlou a jednoduchou metodu poskytující informace o velikostní distribuci částic. Při pilotní aplikaci nanočástic je nezbytné věnovat jejich kvalitě zvýšenou pozornost. Při aplikaci produktů výše uvedených parametrů v horninovém prostředí by mohlo docházet k ucpávání pórů a jejich migraci lze v některých typech hornin považovat za problematickou. Lze doporučit použití nanočástic co nejdříve po dodání, kontrolovat velikostní distribuci částic a použít některou z dostupných mechanických úprav materiálu.



Velikost	Objem pod	Velikost	Objem pod	Velikost	Objem pod	Velikost	Objem pod	Velikost	Objem pod	Velikost	Objem pod
μm	%	μm	%	μm	%	μm	%	μm	%	μm	%
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	6,65	11,482	92,21	120,226	95,27	1258,925	98,86
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	8,83	13,183	92,65	138,038	95,27	1445,440	99,33
0,013	0,00	0,138	0,00	1,445	11,75	15,136	92,77	158,489	95,27	1659,587	99,71
0,015	0,00	0,158	0,05	1,660	15,46	17,378	92,77	181,970	95,27	1905,461	99,94
0,017	0,00	0,182	0,18	1,905	20,10	19,953	92,81	208,930	95,27	2187,762	100,00
0,020	0,00	0,209	0,38	2,188	25,69	22,909	92,97	239,883	95,27	2511,886	100,00
0,023	0,00	0,240	0,62	2,512	32,18	26,303	93,25	275,423	95,27	2884,032	100,00
0,026	0,00	0,275	0,88	2,884	39,44	30,200	93,61	316,228	95,27	3311,311	100,00
0,030	0,00	0,316	1,14	3,311	47,25	34,674	94,01	363,078	95,32	3801,894	100,00
0,035	0,00	0,363	1,39	3,802	55,28	39,811	94,40	416,869	95,45	4365,158	100,00
0,040	0,00	0,417	1,63	4,365	63,15	45,709	94,74	478,630	95,66	5011,872	100,00
0,046	0,00	0,479	1,88	5,012	70,48	52,481	94,99	549,541	95,96	5754,399	100,00
0,052	0,00	0,550	2,18	5,754	76,95	60,256	95,16	630,957	96,34	6606,934	100,00
0,060	0,00	0,631	2,56	6,607	82,30	69,183	95,26	724,436	96,78	7585,776	100,00
0,069	0,00	0,724	3,11	7,586	86,43	79,433	95,27	831,764	97,28	8709,636	100,00
0,079	0,00	0,832	3,90	8,710	89,35	91,201	95,27	954,993	97,80	10000,000	100,00
0,091	0,00	0,955	5,04	10,000	91,20	104,713	95,27	1096,478	98,34		

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)
1,34 μm	3,47 μm	9,07 μm

Obr. 3.1: Příklad výsledků měření distribuce velikosti částic, vzorek ZHANG, bez mixování, ultrazvuk 30 minut

Tabulka 3.1: Distribuce velikosti nanočástic železa v μm

Vzorek	Úprava		D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)
	mixer	ultrazvuk (min)			
ZHANG 1	-	-	3,87	7,36	13,92
ZHANG 1	-	10	0,84	2,22	4,66
ZHANG 1	-	30	0,66	1,52	3,29
ZHANG 1	+	-	1,61	2,28	5,99
ZHANG 1	+	10	0,95	2,92	5,60
ZHANG 1	+	30	0,88	3,35	13,55
ZHANG 2	-	-	3,32	6,69	16,27
ZHANG 2	-	10	0,82	1,54	4,57
ZHANG 2	-	30	0,67	1,57	3,56
ZHANG 2	+	-	1,59	3,35	6,02
ZHANG 2	+	10	1,00	3,00	5,84
ZHANG 2	+	30	0,81	2,69	6,30
ZHANG	-	30	1,34	3,47	9,07
ZHANG	+	-	1,55	3,59	7,85
ZHANG	+	10	1,09	3,00	6,71
ZHANG	+	30	1,07	2,94	6,80
TODA	-	-	1,00	8,41	42,24
TODA	-	10	0,50	1,32	11,52
TODA	-	30	0,43	1,07	8,30
TODA	+	-	1,95	4,36	8,86
TODA	+	10	0,93	2,08	9,85
TODA	+	30	3,47	9,44	21,48

pozn: - bez úpravy, + s úpravou

3.2 LABORATORNÍ ZKOUŠKY IMOBILIZACE CHRÓMU

Laboratorní zkoušky účinnosti nanočástic železa při imobilizaci Cr^{6+} probíhaly ve vsádkovém uspořádání na modelových vodách a reálných podzemních vodách z kontaminovaných lokalit PERMON Křivoklát a TRW Jablonec. Jedná se o lokality, které připadaly v úvahu pro pilotní test. Schopnost nanočástic imobilizovat chróm byla prověřována z pohledu optimálního dávkování, vlivu pH na účinnost sanačního procesu, sledována byla také rychlost stárnutí a ztráta aktivity nanočástic.

3.2.1 Charakteristika vod

Lokalita PERMON Křivoklát se nachází na jihozápadním okraji obce Roztoky. Kontaminace chrómem v podzemních vodách byla způsobena jeho dlouhodobými úniky z provozů. Historie průmyslové výroby v areálu sahá až do 19. století, kdy zahájila svůj provoz železárna a válcovna, na počátku 20. století ji nahradila textilka s barvírnou. Koncem války byla v části budov zřízena výroba přídavných nádrží a vrtulových hlav pro letadla a strojírenská výroba v oboru pneumatického nářadí je zde realizována dodnes.

Z důvodu probíhající sanace lokality zásakem pyrosiřičitanu sodného byly vzorky vody odebrány v okrajové části kontaminované oblasti. Důsledkem sanace byla zvýšená koncentrace síranů na lokalitě, zvýšená vodivost a mírný pokles oxidačně-redukčního potenciálu v místě zásaku pyrosiřičitanu. Pro laboratorní zkoušky byly použity dva vzorky kontaminované vody o původní koncentraci Cr^{6+} 0,2 resp. 0,9 mg/l, voda byla uměle dotována dichromanem draselným na výslednou koncentraci chrómu 25 až 30 mg/l odpovídající poměrům v ohnisku. pH vody v okrajové části kontaminace se pohybovalo kolem 7,5.

Lokalita komplexu TRW LUCAS Autobrzd v Jablonci nad Nisou je průmyslovým areálem s bohatou historií. Od roku 1952 tady byly, tehdy v národním podniku Autobrzd, vyráběny brzdy pro osobní, nákladní i užitkové vozy mnoha světových značek. V průběhu desítek let došlo k mnoha únikům Cr^{6+} , chlorovaných uhlovodíků i ropných látek do podzemních vod. Odpadní vody z provozů byly mnohdy vypouštěny přímo do spodních vod. V roce 2005 byla zahájena sanace zásakem 1% roztoku dithioničitanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), a dále uhličitany a hydrogenuhličitany draselnými pro úpravu pH. Koncentrace Cr^{6+} v ohnisku kontaminace dosahovala v době zahájení sanace 600 až 750 mg/l

a pH bylo zhruba 4. Pro laboratorní zkoušky byla použita tato reálná voda z vrtu bez úprav nebo byla podle potřeby ředěna destilovanou vodou.

Modelová voda byla připravena dotací destilované vody dichromanem draselným tak, aby výsledná koncentrace Cr^{6+} činila přibližně 55 mg/l. pH bylo upraveno na hodnotu 6,5 hydroxidem sodným a byl změřen oxidačně-redukční potenciál. Parametry modelové vody byly zvoleny tak, aby zhruba odpovídaly poměrům na zájmových kontaminovaných lokalitách.

3.2.2 Metodika měření

Laboratorní zkoušky imobilizace chrómu nanočásticemi železa byly koncipovány jako vsádkové. Do každé z požadovaného počtu Stohmannových baněk byla vložena kontaminovaná voda, inertním plynem (argonem či dusíkem) byl vytěsněn vzduch nad hladinou minimálně po dobu 1 minuty a baňky byly ihned uzavřeny.

Z nanočástic železa byl rychle dekantován roztok, pod kterým jsou uchovávány. 20 g sedimentu nanočástic bylo odváženo, kvantitativně převedeno do nádoby mixeru, doplněno do 100 ml destilovanou vodou a pod uzavřením mixováno pod proudem inertního plynu po dobu 10 minut. Potom bylo pH upraveno na hodnotu 7 přidávkou kyseliny chlorovodíkové s indikací na pH papírek a suspenze byla opět krátce promíchána v inertní atmosféře. Koncentrace zásobní suspenze nanočástic dosahovala přibližně 200 g/l.

Podle požadavku na výslednou koncentraci nanočástic v roztoku bylo do Stohmannových baněk s kontaminovanou vodou dávkováno potřebné množství suspenze mikropipetou nebo malým odměrným válcem. U některých vzorků bylo paralelně stejné množství suspenze dávkováno také do kádínek, kde bylo rozpuštěno v koncentrované kyselině chlorovodíkové, a roztok byl doplněn destilovanou vodou na 250 ml. Koncentrace železa byla stanovena metodou atomové absorpční spektrometrie v plameni, popř. pro kontrolu také titračně manganometrickou metodou s korekcí na chloridy. Z podstaty metody vyplývá, že se jedná o celkovou koncentraci železa ve vzorku, nikoliv o koncentraci Fe^0 .

Vzduch z baněk byl vytěsněn inertním plynem, baňky byly připevněny na laboratorní třepačku a pomalu třepány (na nejnižší stupeň), zpravidla po dobu sedmi dní. Po ukončení testu byly vzorky odstředovány 10 minut na vysokofrekvenční odstředivce při 9 000 otáčkách za minutu. V kapalných podílech bylo změřeno pH, ORP, zaznamenána barva a stanoven celkový a šestimocný chróm.

Jako srovnávací standard byl totožným postupem bez dávky nanočástic železa zpracován slepý vzorek. Metodiku zkoušek dokumentuje obrázek 3.2.

Hodnocení testů probíhalo na základě dvou typů ukazatelů. Přímé ukazatele (koncentrace celkového a šestimocného chrómu) umožnily vyhodnotit účinnost odstranění kontaminantu, nepřímé ukazatele (pH, ORP) a vizuální sledování procesu poskytl informace o celkovém průběhu reakce.



Obr. 3.2: Metodika laboratorních zkoušek (příprava vzorku, třepání, odstředování)

Hodnoty pH byly měřeny kombinovanou pH elektrodou od firmy Monokrystaly Turnov, oxidačně-redukční potenciál platinovou elektrodou CE 105 se srovnávací argen-tochloridovou elektrodou pro měření ORP od téže firmy. Výsledné hodnoty ORP jsou přepočteny na standardní srovnávací vodíkovou elektrodu, korekční hodnota při 20 °C byla +211 mV. Množství celkového chrómu bylo stanoveno spektrometricky podle ČSN EN ISO 11885 Jakost vod – Stanovení 33 prvků atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Cr^{6+} byl měřen spektrofotometrickou metodou podle normy ČSN ISO 11083 Jakost vod – stanovení chrómu (VI) Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem. Železo bylo pro srovnání stanoveno pomocí atomové absorpční spektrometrie a manganometrické titrační metody s korekcí na chloridy.

3.2.3 Výsledky a diskuze

3.2.3.1 Modelová voda

Pro základní ověření schopnosti komerčně dodávaných nanočástic železa TODA imobilizovat Cr^{6+} a optimalizaci dávkování byl zvolen systém s modelovou vodou, který eliminuje rušivé vlivy reálně kontaminované vody a umožňuje získat informace o parametrech sanačního procesu. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 3.2 až 3.5. Jednalo se o dva shodné experimenty s nanočásticemi stejného typu odebranými z různých dodávek, jejichž srovnáním byla mj. posuzována opakovatelnost měření. První z tabulek je vždy přehledem předpokládané koncentrace nanočástic a koncentrací železa stanovených různými metodami, druhá obsahuje vlastní výsledky experimentu. Vzorek CE5/0, resp. CE9/0 je slepý experiment bez přídavku nanočástic a má parametry modelové vody.

Tabulka 3.2: Dávky nanočástic a koncentrace železa stanovená různými metodami

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Předpokládaná koncentrace železa (g/l)	Stanovená konc. železa AAS (g/l)	Stanovená koncentrace železa titračně (g/l)
CE5/1	0,350	0,2	0,09	0,17
CE5/2	0,875	0,5	0,14	0,20
CE5/3	1,750	1,0	0,37	0,40
CE5/4	2,625	1,5	0,60	-
CE5/5	3,500	2,0	0,77	0,77
CE5/6	4,375	2,5	1,03	1,06
CE5/7	5,250	3,0	1,23	1,29

Tabulka 3.3: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa, modelová voda

Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. Cr^{6+} (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění Cr^{6+} (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
CE5/0	-	žlutá	6,5	716	65,3	73,7	-	-
CE5/1	0,09	zelenožlutá	8,5	608	57,7	64,2	11,6	12,9
CE5/2	0,14	šedozelená	8,0	594	50,0	56,7	23,4	23,1
CE5/3	0,37	světle šedá	11,0	499	26,5	30,0	59,5	59,3
CE5/4	0,60	našedlá	11,3	484	0,02	1,35	100	98,2
CE5/5	0,77	našedlá	11,4	426	0*	0,69	100	99,1
CE5/6	1,03	našedlá	11,5	414	0*	0,04	100	99,9
CE5/7	1,23	našedlá	11,6	394	0*	0,01	100	100

Pozn.: * Koncentrace chromu je pod mezí detekce, tj. 0,02 mg/l.

Tabulka 3.4: Dávky nanočástic a koncentrace železa stanovená různými metodami – test opakovatelnosti měření

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Předpokládaná koncentrace železa (g/l)	Stanovená konc. železa AAS (g/l)	Stanovená koncentrace železa titračně (g/l)
CE9/1	0,875	0,5	0,17	0,40
CE9/2	1,750	1,0	0,40	0,44
CE9/3	2,625	1,5	0,54	0,64
CE9/4	3,500	2,0	0,77	0,70
CE9/5	4,375	2,5	0,94	0,80
CE9/6	5,250	3,0	1,11	0,92
CE9/7	6,125	3,5	1,40	1,08

Tabulka 3.5: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa, modelová voda – test opakovatelnosti měření

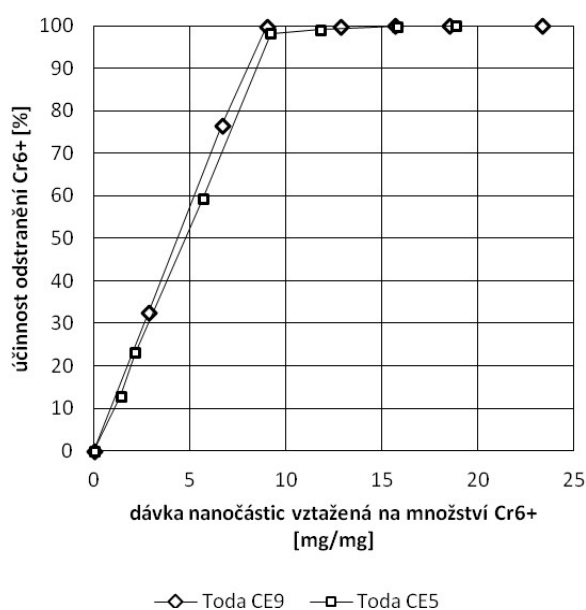
Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. Cr^{6+} (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění Cr^{6+} (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
CE9/0	-	žlutá	6,5	561	54,3	59,9	-	-
CE9/1	0,17	žlutá	7,6	516	37,2	40,5	31,5	32,4
CE9/2	0,40	zelenožlutá	10,5	367	11,1	14,0	79,5	76,6
CE9/3	0,54	čirá	10,8	309	0,03	0,02	99,9	99,9
CE9/4	0,77	čirá	10,8	296	0,02	0,04	100	99,9
CE9/5	0,94	čirá	10,6	287	0*	0*	100	100
CE9/6	1,11	čirá	10,4	308	0*	0*	100	100
CE9/7	1,40	čirá	10,4	313	0*	0*	100	100

Pozn.: * Koncentrace chromu je pod mezí detekce, tj. 0,02 mg/l pro Cr^{6+} a 0,005 mg/l pro chrom celkový.

Porovnání výsledků stanovení železa oběma analytickými metodami ukázalo, že až na dílčí rozdíly u nejnižších koncentrací, jsou obě metody ekvivalentní. Titrační metoda v nejnižších koncentracích pravděpodobně mírně nadhodnocuje celkové množství železa, ale již při koncentraci přibližně 0,4 g/l jsou výsledky obou metod srovnatelné. Z hlediska dalšího použití lze z důvodu vyšší rychlosti a nižší pracnosti doporučit metodu atomové absorpční spektrometrie.

Za podstatný lze považovat rozdíl mezi vypočtenou a změřenou koncentrací železa, která se pohybuje na úrovni 1/2 až jedné 1/3 předpokladu. Důvodem může být poměrně vysoká koncentrace zásobní suspenze (200 g/l), ze které bylo nanoželezo dávkováno, resp. umocnění sedimentace aglomerátů nanočástic a následné snížení koncentrace nanočástic v objemu suspenze. Další příčinou může být podíl oxidů železa ve vzorcích nanočástic, protože při výpočtech byly uvažovány jako čisté železo. Tento poznatek poukazuje na nutnost věnovat patřičnou pozornost jak kvalitě nanočástic, tak i skutečně dávkovanému množství při pilotních experimentech.

Z tabulek 3.3 a 3.5 vyplývá, že opakovatelnost měření lze považovat za velmi dobrou, to dokládá také obrázek 3.3. Vzhledem k různým vstupním koncentracím chromu ve vodách byla dávka nanočástic vztažena na množství Cr^{6+} .



Obr. 3.3: Opakovatelnost měření účinnosti odstranění chrómu

Nanočástice významně ovlivňují měřené parametry pH, ORP a koncentraci chrómu v systému. pH se již přidávkem nanoželeza zhruba ve výši 400 mg/l kontaminované vody zvyšuje z 6,5 na 10,5 až 11. Významné změny pH jsou však patrné již od nejnižších koncentrací nanoželeza. Tyto posuny lze pozorovat díky systému s modelovou vodou s velmi nízkou pufrací kapacitou a intenzivní reakcí mezi nanočásticemi a prostředím. Výsledné pH je také preferenční pro srážení nerozpustného $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Oxidačně-redukční potenciál klesal během testu z původních 561, resp. 716 mV na hodnoty kolem 300 mV. Jedná se o stále vysokou hodnotu pro redukční reakce, nicméně pro redukci chrómu je dostatečnou. Zbytkové koncentrace chrómu ukazují, že pro téměř 100% odstranění chrómu z roztoku byla dostatečná koncentrace nanoželeza přibližně 500 mg/l, což v přepočtu odpovídá 8 až 10 mg nanoželeza na mg chrómu.

V dalším testu byl sledován vliv pH na účinnost procesu imobilizace chrómu. Koncentrace Cr^{6+} v modelové vodě byla 49,5 mg/l, koncentrace nanoželeza se pohybovala kolem 0,5 g/l, což odpovídá přibližně 10 mg nanoželeza na mg chrómu. Bylo připraveno sedm identických vzorků modelově kontaminované vody s totožnou dávkou suspenze nanočástic 2,6 ml, variováno bylo pouze pH, a to v širokém rozmezí od 2 do 12. Pracovní postup i metodika vyhodnocení zůstaly zachovány. V tabulce 3.6 je přehled stanovených koncentrací železa metodou AAS v jednotlivých vzorcích i všech výsledných parametrů zkoušky.

Tabulka 3.6: Koncentrace železa a účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi TODA, modelová voda, test vlivu pH

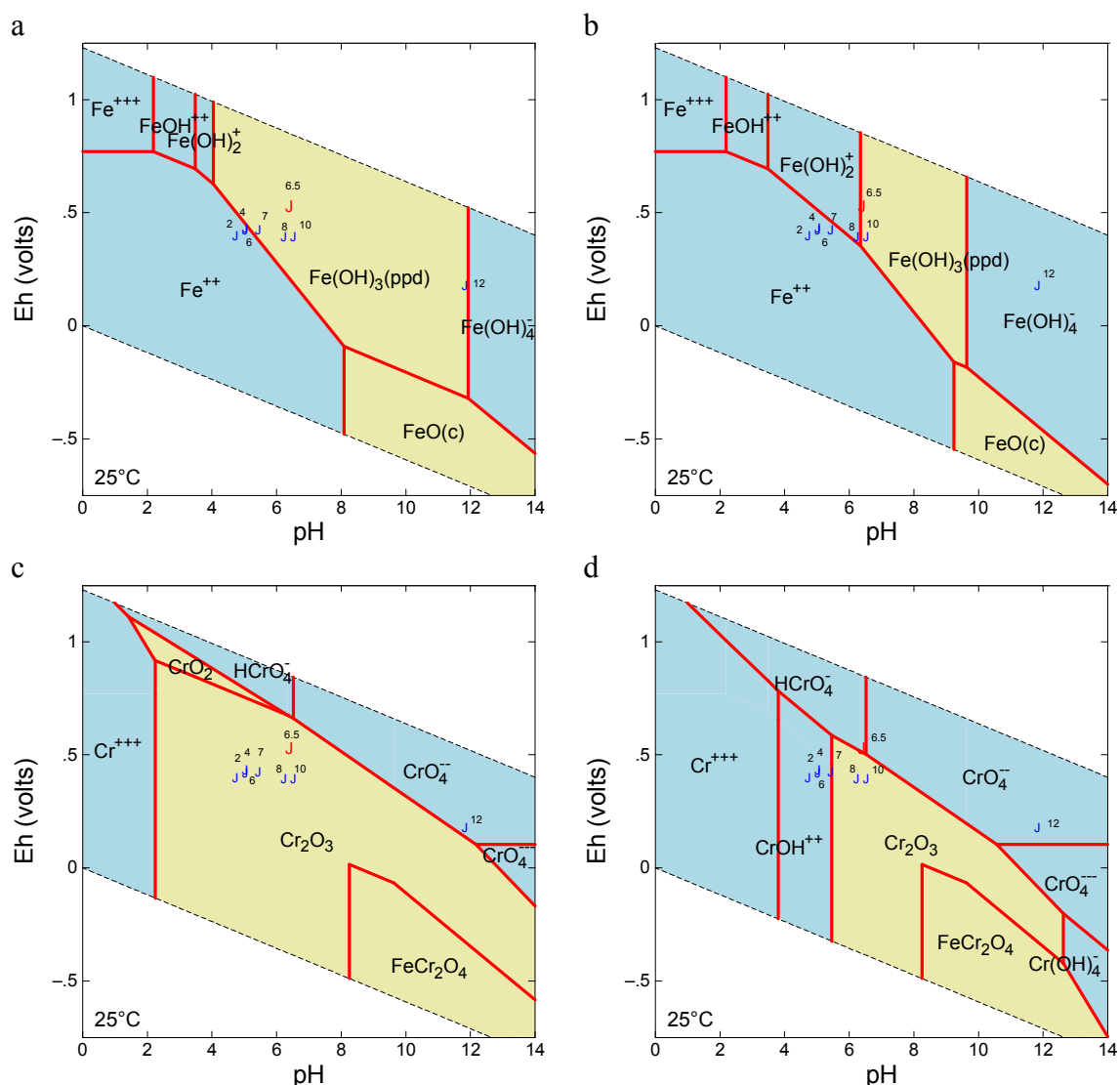
Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH před	pH s Fe	ORP (mV)	Konc. Cr^{6+} (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění Cr^{6+} (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
CE8/0	-	žlutá	6,5	-	539	49,5	54,3	-	-
CE8/1	0,49	čirá	2	4,8	406	0	0	100	100
CE8/2	0,54	čirá	4	5,1	431	0	0,02	100	100
CE8/3	0,51	čirá	6	5,1	442	0	0	100	100
CE8/4	0,51	čirá	7	5,5	433	0	0	100	100
CE8/5	0,51	čirá	8	6,3	401	0	0	100	100
CE8/6	0,54	čirá	10	6,6	401	0	0	100	100
CE8/7	0,54	čirá	12	11,9	184	0	0,04	100	100

Pozn.: pH bylo měřeno před nadávkováním nanočástic a po jejich nadávkování, ostatní veličiny vyjma koncentrace železa po ukončení testu. Nulové koncentrace chromu opět značí hodnoty pod mezí detekce.

Aplikací nanočástic došlo k významnému zvýšení pH roztoku, jeho hodnota v žádném z testovaných vzorků nepoklesla pod 4,8. Podle předpokladu bylo sníženo ORP systému, u většiny vzorků zhruba o 100 mV. Koncentrace chromu poklesla u všech vzorků pod mez detekce, tj. 0,02 mg/l pro Cr^{6+} a 0,005 mg/l pro chrom celkový. Získaná data indikují možnost využití metody v širokém rozmezí pH. Z pohledu sanačních technologií se tedy nejedná o limitující parametr.

Jak je patrné ze stabilitních diagramů pro železo a chrom v přítomnosti železa, viz obrázek 3.4, jsou podmínky v roztoku určovány přítomností železa. Výchozí pH má sice vliv na konečné pH – čím kyselější bylo výchozí pH, tím kyselější bude výsledné pH, přesto však v širokém rozsahu výchozích hodnot pH 2 až 10 směřuje vývoj systému do poměrně úzké oblasti pH mezi 4,8 a 6,6. To je určováno rovnováhou mezi rozpuštěným dvojmocným železem a sraženinou hydroxidu železitého (nebo některým z dalších oxyhydroxidů trojmocného železa – jejich pole stability se od pole stability hydroxidu železitého liší jen málo). Odlišný vývoj pH vykázal vzorek CE8/7 s nejalkaličtějším výchozím pH 12. Lze usuzovat, že podmínky v roztoku by mohly být určovány rovnováhou mezi hydroxokomplexem trojmocného železa $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ a hydroxidem železitým, obrázek 3.4a.

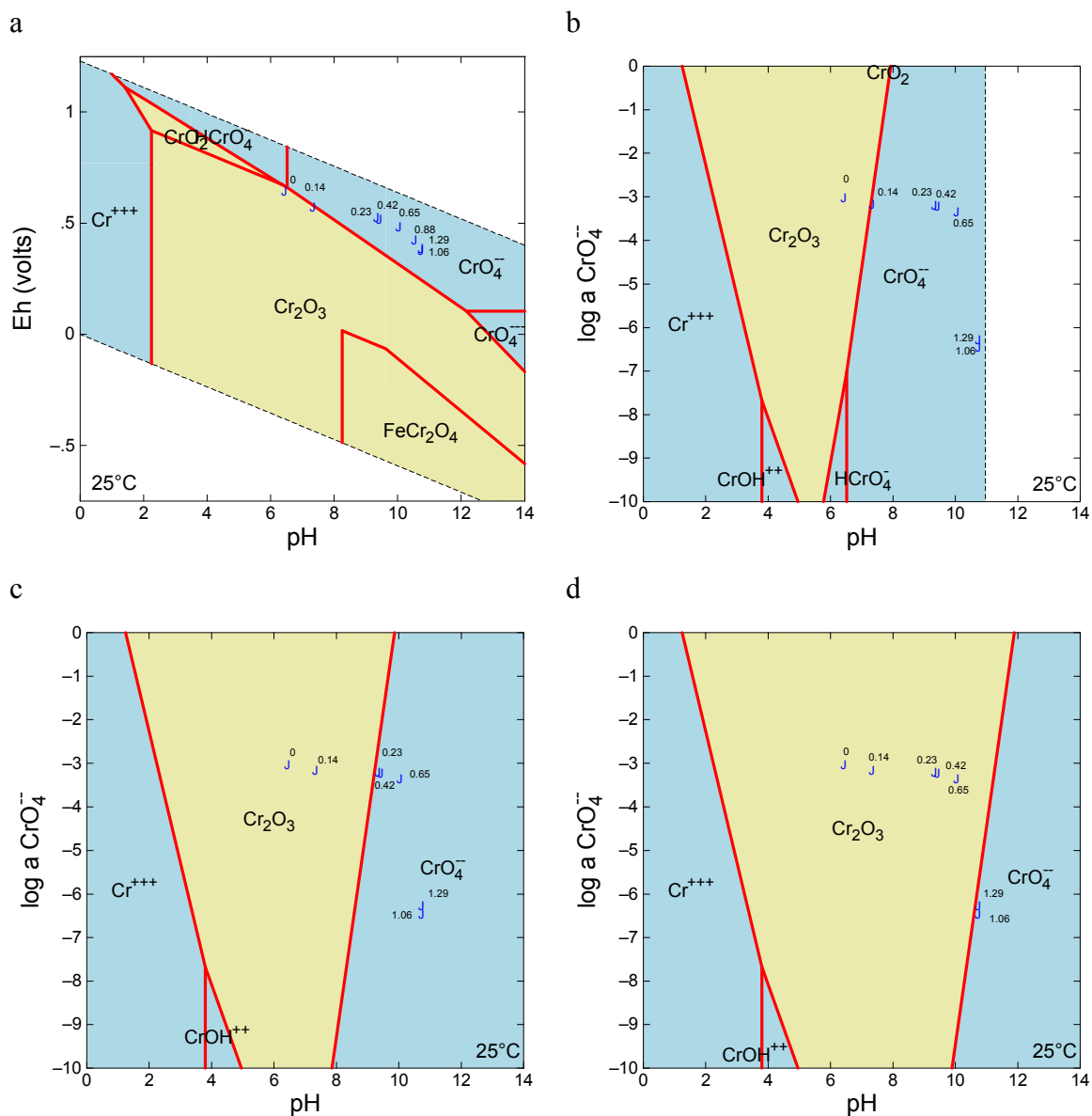
Stabilitní diagramy pro chrom za stejných podmínek na obrázcích 3.4c až 3.4d ukazují, že pro podmínky, které byly vytvořeny působením nanočástic nulamocného železa, je chrom ve formě Cr^{6+} nestabilní a bude se až do koncentrací řádově v ng/l srážet v podobě oxidu chromitého. Výjimkou bude silně alkalické výchozí prostředí, kde by měly koncentrace rozpuštěného Cr^{6+} zůstat na hodnotách kolem desetin až setin mg/l.



Obr. 3.4: Stabilitní diagramy pro železo a chróm při sledování vlivu výchozího pH na výsledek imobilizace (Výchozí koncentrace Cr^{6+} byla 49,5 mg/l, přidáno 10 mg Fe^0 na 1 mg chrómu. Čísla u jednotlivých bodů odpovídají výchozímu pH roztoku. (a) stabilitní diagram pro železo, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ (odpovídá koncentraci 0,8 mg/l rozpuštěného železa), (b) stabilitní diagram pro železo, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 7,5 \cdot 10^{-8}$ (odpovídá koncentraci 4,2 $\mu\text{g/l}$ rozpuštěného železa), (c) stabilitní diagram pro chróm, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ (odpovídá výchozí koncentraci 54,3 mg/l rozpuštěného chrómu) v přítomnosti stop železa, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-11}$ (odpovídá koncentraci 0,1 $\mu\text{g/l}$ rozpuštěného železa), (d) stabilitní diagram pro chróm, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-11}$ (odpovídá výchozí koncentraci 1 ng/l rozpuštěného chrómu) v přítomnosti stop železa, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-11}$ (odpovídá koncentraci 0,1 $\mu\text{g/l}$ rozpuštěného železa).

Při praktických aplikacích je velmi významným parametrem také skutečný podíl aktivního Fe^0 v nanočásticích, které vlivem své enormní reaktivity rychle podléhá korozi při interakci s vodou nebo rozpuštěným kyslíkem za vzniku oxidačních produktů. Tento jev byl popsán v kapitole 2.2 a je příčinou postupné ztráty aktivity nanočástic. Při delším skladování nanočástic je proto možné předpokládat významné úbytky Fe^0 v suspenzi. Stárnutí nanočástic bylo ověřováno porovnáním účinnosti čerstvého nanoželeza TODA

(testy CE5 a CE9 v tabulkách 3.2 až 3.5) a totožných nanočástic skladovaných po dobu čtyř, resp. pěti měsíců dle pokynů dodavatele. Výsledky aplikace nanočástic stáří čtyři měsíce jsou uvedeny v tabulkách 3.7 a 3.8, nanočástic stáří 5 měsíců v tabulkách 3.9 a 3.10. Druhý ze jmenovaných testů byl koncipován jako doplňkový, proto je rozsah dostupných dat poněkud omezen.



Obr. 3.5: Stabilitní diagramy pro podmínky experimentů sledování účinnosti imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa, modelová voda, TODA 4 měsíce. Čísla u jednotlivých bodů označují koncentraci přidaného nanoželeza v g/l. (a) pH-Eh diagram pro výchozí podmínky experimentu, aktivita Cr^{6+} v podobě CrO_4^{2-} $a_{\text{CrO}_4^{2-}} = 1.10^{-3}$ (odpovídá výchozí koncentraci 54,3 mg/l rozpuštěného chromu) v přítomnosti stop železa, (b) pH-log $a(\text{CrO}_4^{2-})$ diagram (závislost koncentrace rozpuštěného chromu na pH) při Eh = 581 mV (ORP při přidavku nejmenšího množství nanoželeza 0,14 g/l), (c) při Eh = 390 mV a (d) při Eh = 190 mV.

Stabilitní diagramy na obrázku 3.5, které byly zhotoveny pro podmínky provedeného experimentu, však nesouhlasí s příznivými výsledky provedeného testu. Podle hodnot pH a Eh, které byly dosaženy, by se při naměřených oxidačně-redukčních potenciálech měly koncentrace rozpuštěného Cr^{6+} pohybovat kolem $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, viz obrázek obr. 3.5c. Pro skutečně zjištěné koncentrace rozpuštěného Cr^{6+} by měl být oxidačně-redukční potenciál výrazně nižší, kolem 190 mV, jak vyplývá z obrázku 3.5d. Příčinu této neshody bude třeba prověřit dalšími experimenty v rámci navazujících vědeckých prací.

Všechna měření jsou pro větší názornost znázorněna graficky na obrázku 3.6, ze kterého je velmi dobře patrné, že zatímco 100% účinnosti odstranění chrómu z modelové vody bylo dosaženo při dávce nanoželeza 8 až 10 mg na mg kontaminantu, při použití týchž nanočástic po čtyřech resp. pěti měsících dochází k významnému zvýšení spotřeby. V případě čtyřměsíčních nanočástic je spotřeba za daných podmínek zhruba na úrovni 16 mg na mg chrómu, při aplikaci pětíměsíčních nanočástic již v rozmezí 20 až 27 mg na mg chrómu. Zvýšení spotřeby je z pohledu ceny případného sanačního zásahu nezbytné považovat za velmi významné.

Tabulka 3.7: Dávky nanočástic a koncentrace železa, modelová voda, TODA stáří 4 měsíce

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená konc. železa AAS (g/l)
CE6/1	0,350	0,14
CE6/2	0,875	0,23
CE6/3	1,750	0,42
CE6/4	2,625	0,65
CE6/5	3,500	0,88
CE6/6	4,375	1,06
CE6/7	5,250	1,29

Tabulka 3.8: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa, modelová voda, TODA 4 měsíce

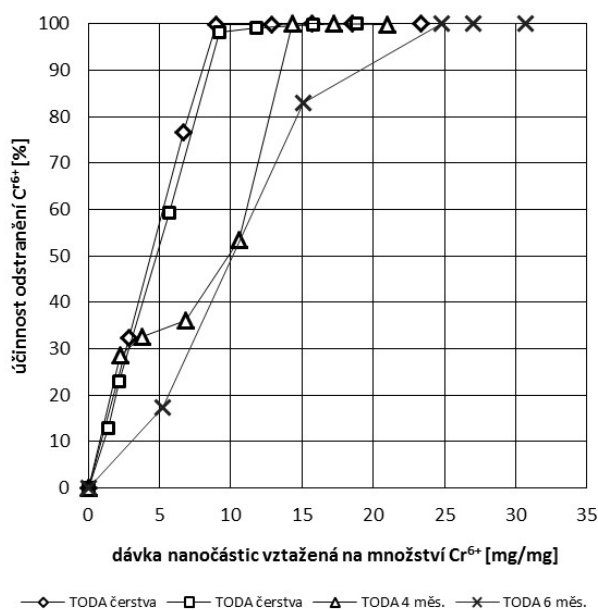
Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. Cr^{6+} (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění Cr^{6+} (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
CE 6/0	-	žlutá	6,5	652	54,0	61,4	-	-
CE6/1	0,14	žlutá	7,4	581	38,6	48,1	28,5	21,7
CE6/2	0,23	žlutá	9,4	533	36,4	43,6	32,6	29,0
CE6/3	0,42	žlutá	9,5	526	34,4	41,5	36,2	32,4
CE6/4	0,65	žlutá	10,1	492	25,1	31,5	53,5	48,7
CE6/5	0,88	žlutá	10,6	431	0	1,5	100	97,6
CE6/6	1,06	našedlá	10,8	387	0,02	3,6	100	94,1
CE6/7	1,29	našedlá	10,8	394	0,03	6,7	99,9	89,0

Tabulka 3.9: Dávky nanočástic a koncentrace železa, modelová voda, TODA stáří 5 měsíců

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená konc. železa AAS (g/l)
CE7/1	0,875	0,31
CE7/2	2,625	0,89
CE7/3	4,375	1,46
CE7/4	5,250	1,59
CE7/5	6,125	1,81

Tabulka 3.10: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa, modelová voda, TODA 5 měsíců

Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. Cr^{6+} (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění Cr^{6+} (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
CE 7/0	-	žlutá	6,5	489	53,6	58,9	-	-
CE7/1	0,31	žlutá	7,7	448	44,4	46,7	17,3	20,7
CE7/2	0,89	žlutavá	10,9	331	9,2	16,5	82,9	72,0
CE7/3	1,46	nahnědlá	10,9	302	0,02	5,7	100	90,3
CE7/4	1,59	sv. hnědá	11	286	0,02	4,2	100	92,9
CE7/5	1,81	hnědá	11,1	260	0,02	2,5	100	95,7



Obr. 3.6: Srovnání účinnosti odstranění chromu nanočásticemi různého stáří

3.2.3.2 Podzemní voda z lokality PERMON Křivoklát

Jedny z prvních laboratorních zkoušek imobilizace chrómu byly zacíleny na reálné vody na lokalitě PERMON Křivoklát. Srovnávány byly schopnosti obou dostupných nanomateriálů, ZHANG i TODA, jejich vlastnosti byly charakterizovány v kapitole 3.1.1. Metodika vlastních zkoušek a vyhodnocení byla popsána v kapitole 3.1.3, poněkud rozdílný byl způsob dávkování nanočástic. Suspenze nanočástic z originálního balení byla po úpravě pH na hodnotu 7 a rozdužení ručním mixerem dekantována a do Stohmannových baněk byly přímo dávkovány nanočástice s minimálním podílem vody. I když tento postup bez další kontroly skutečné koncentrace železa pravděpodobně neposkytuje zcela přesnou informaci o dávce nanočástic, jsou dále prezentovaná data cenná především z pohledu představy o kinetice procesu a srovnání účinnosti nanočástic různého stáří v reálném systému.

V tabulce 3.11 jsou uvedeny dosažené výsledky dlouhodobého testu imobilizace Cr^{6+} . Kontaminovaná voda z lokality Křivoklát byla v kontaktu s nanočásticemi ZHANG po dobu jedné hodiny až 56 dnů. Již po jedné hodině došlo ke snížení koncentrace Cr^{6+} z původních 25,2 g/l na 17 g/l, což představuje 32,5% účinnost odstranění. Další snižování koncentrace bylo velmi pozvolné a po pěti dnech se prakticky zastavilo. Výsledná koncentrace zhruba 13 mg/l představuje 45% účinnost odstranění. Pro odstranění 1 mg chrómu bylo potřeba 130 mg nanočástic. Přestože zvolený způsob dávkování nanočástic poskytuje informace o dávkovaném množství s určitou nepřesností, lze ve srovnání s modelovými vodami jasně indikovat řádové navýšení spotřeby nanočástic na jednotku odstraněného chrómu. V kontextu dalších testů je zde exemplární případ stárnutí nanočástic a ztráty jejich reaktivity. S uvedenými závěry koresponduje také velmi nevýrazné ovlivnění hodnot pH a ORP. Jak již bylo uvedeno, vzorek ZHANG byl uchováván v laboratoři dle pokynů dodavatele po dobu jednoho roku a je možné konstatovat, že využití nanočástic tohoto typu je po 12 měsících zcela neefektivní.

Tato zjištění byla ověřována ještě dvěma totožnými testy při aplikaci nanočástic v dávce 3 nebo 10 g/l s obdobnými výsledky. Nejvyšší dosažená účinnost odstranění Cr^{6+} se pohybovala na úrovni 75 % při aplikaci 10 g/l nanočástic, a to po 8 hodinách reakce. Ke zvýšení účinnosti nedošlo ani po 180 hodinách. Jako doplňující parametr byla v průběhu testů sledována koncentrace rozpuštěného kyslíku v kontaminované vodě. Při aplikaci extrémní dávky nanočástic, 10 g/l, bylo dosaženo snížení jeho koncentrace

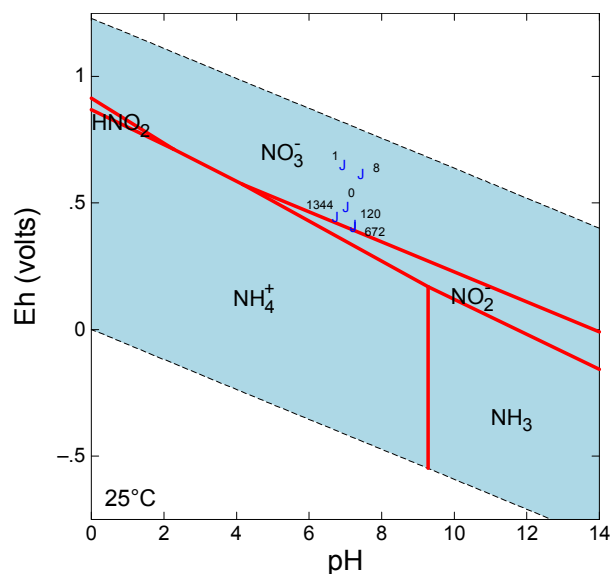
z původních 8 až 9 mg/l, což je v podstatě za daných podmínek plná saturace, na konečné 3 mg/l v uzavřeném systému.

Z dalších sledovaných parametrů lze uvést např. sírany a dusičnany. Koncentrace síranů v kontaminované vodě z lokality byla 67 mg/l a její změnu během testu lze v rámci chyby měření považovat za nulovou. U koncentrace dusičnanů došlo ke snížení z 19 mg/l na 14 až 15 mg/l. Příčiny těchto dějů byly podrobně diskutovány v kapitole 2.2.

Tabulka 3.11: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi ZHANG, dávka 1,5 g/l, voda PERMON Křivoklát

Vzorek	Doba testu (hod)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. Cr^{6+} (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění Cr^{6+} (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
15/0	0	žlutá	7,1	492	25,2	26,0	-	-
15/1	1	žlutá	7,0	660	17,0	18,1	32,5	30,4
15/2	8	žlutá	7,5	622	15,7	16,8	37,7	35,4
15/3	120	žlutá	7,3	415	15,5	16,1	38,5	38,1
15/4	240	žlutá	8,0	-	13,7	13,8	45,6	46,9
15/5	672	žlutá	7,3	421	14,4	14,3	42,8	45,0
15/6	1344	žlutá	6,8	453	13,1	14,0	48,0	46,2

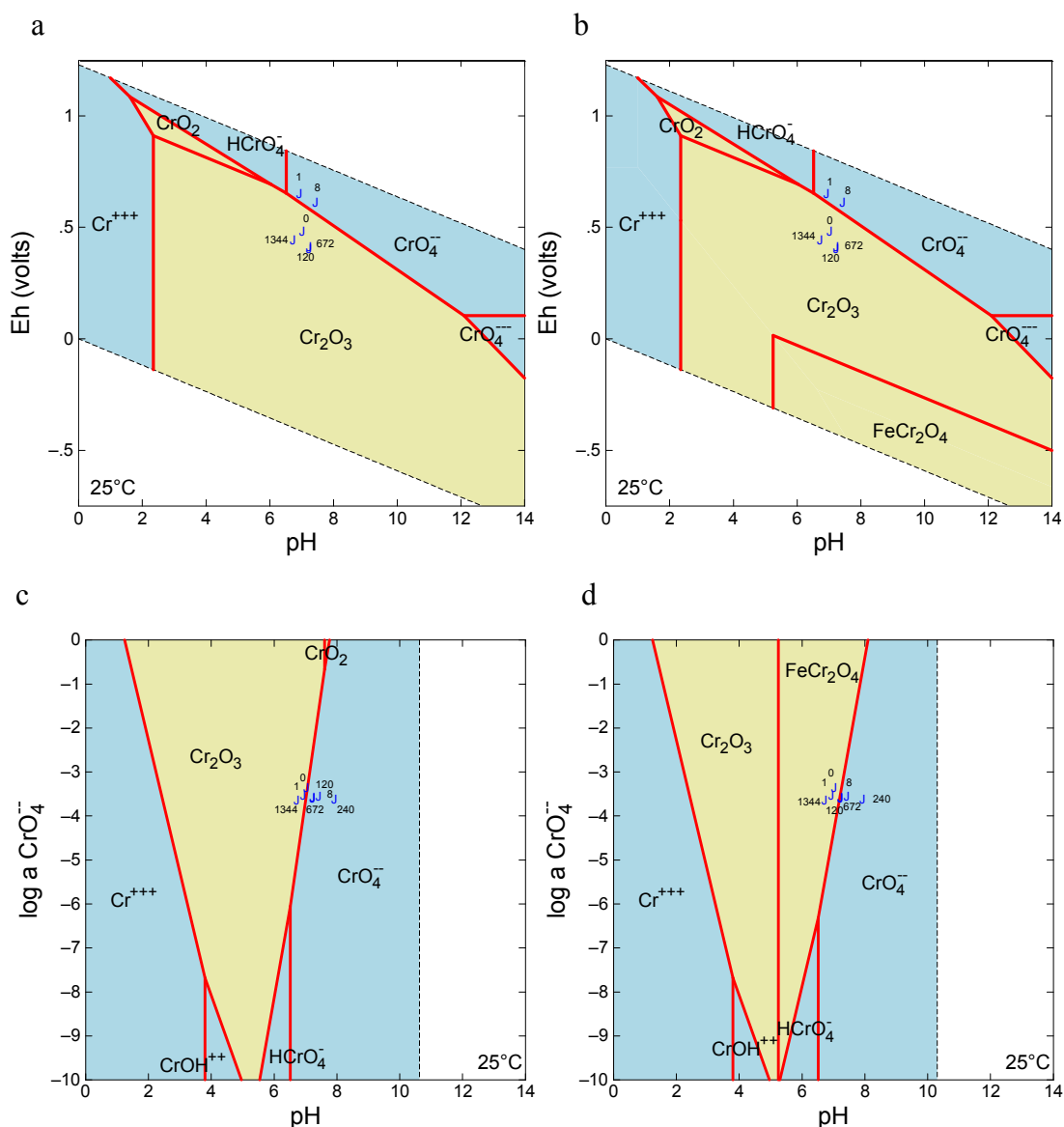
Kontaminovaná voda z lokality PERMON Křivoklát byla vystavena také účinkům nanočástic označených jako ZHANG 1 a ZHANG 2 (specifikace nanočástic viz kapitola 3.1.1). Jednalo se o období výše uvedeného testu s nanočásticemi ZHANG, který poskytl srovnání účinnosti čerstvě dodaného materiálu (ZHANG 1, ZHANG 2) a materiálu dlouhodobě skladovaného (ZHANG). Test byl na základě zkušeností zkrácen na 180 hodin. Účinnost se u obou testů při dávce nanočástic 1,5 g/l pohybovala mezi 25 a 30 %, při dávce 3 g/l kolem 50 %. Aplikací 10 g/l bylo bezpečně dosaženo úplného odstranění chromu z roztoku již po reakční době 60 minut. Při vstupní koncentraci Cr^{6+} 26,4 mg/l by spotřeba nanočástic po přepočtu odpovídala při dávce 1,5 g/l asi 195 mg/mg Cr^{6+} , při dávce 3 g/l asi 170 mg/mg Cr^{6+} a při dávce 10 g/l asi 378 mg/mg Cr^{6+} . I když lze předpokládat, že dávka nanočástic, kterou by bylo možno v tomto případě odstranit všechn přítomný Cr^{6+} , leží v oblasti mezi 3 a 10 g/l, jedná se v porovnání s modelovými testy stejně jako u vzorku ZHANG o velmi vysoké hodnoty.



Obr. 3.7: pH-Eh diagram pro dusíkaté látky. Vyneseny podmínky ze sledování účinnosti imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi ZHANG, dávka 1,5 g/l, voda PERMON Křivoklát. Čísla u jednotlivých bodů ukazují dobu testu.

Stabilitní diagramy na obrázcích 3.8a–b signalizují, že v časech delších než 8 hodin bylo dosaženo podmínek, kdy by se měl srážet oxid chromitý. Diagramy na obrázcích 3.8c–d ukazují, že bylo dosaženo rovnováhy mezi Cr^{6+} v roztoku a oxidem chromitým (nebo v přítomnosti železa chromitem). Dosažené oxidačně-redukční potenciály (660 až 415 mV) však nejsou dostatečně nízké, aby bylo dosaženo dostatečné účinnosti vysrážení chromu z roztoku.

Příčinou udržování vysokého oxidačně-redukčního potenciálu mohou být další složky ve vodě, nejpravděpodobněji dusičnany. Stabilitní pH-diagram na obr. 3.7 pro rozpuštěné dusíkaté látky ukazuje, že se výsledné podmínky drží v blízkosti hranice přechodu NO_3^- – NO_2^- . V době experimentů bohužel nebyly údaje o zastoupení hlavních složek ve vodě k dispozici.



Obr. 3.8: Stabilitní diagram pro chróm a chróm v přítomnosti železa pro podmínky sledování účinnosti imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi ZHANG, dávka 1,5 g/l, voda PERMON Křivoklát. Čísla u jednotlivých bodů ukazují dobu testu. (a) pH-Eh diagram, $a_{\text{CrO}_4^{2-}} = 4,8 \cdot 10^{-4}$, (b) stejné jako u diagramu (a), ale v přítomnosti železa $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$, (c) $E_h = 600 \text{ mV}$, (d) $E_h = 400 \text{ mV}$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$.

Velmi zajímavý efekt byl pozorován při identickém testu s nanočásticemi TODA, viz tabulka 3.12. Nanočástice velmi výrazně ovlivnily oxidačně-redukční potenciál systému, který krátkodobě klesl až na hodnoty kolem 30 mV. Při pH mezi 6 až 8, tj. v neutrální oblasti, došlo k velmi intenzivnímu rozpouštění nanoželeza, jak je patrné také z barevných změn roztoku na obrázku 3.9. Koncentrace železa v roztoku vzrostly z původních 0,04 mg/l v závislosti na dávce nanočástic na 15 až 190 mg/l. Situace je dobře popsána pH-Eh diagramem na obrázku 3.10. V průběhu experimentu byly hodnoty pH a E_h kontrolovány přechodem mezi Fe^{2+} – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ až s přechodem do pole volných

iontů dvojmocného železa s jejich vysokou koncentrací (barva roztoku ukazuje také na rovnováhu s ionty trojmocného železa). Tato situace je běžná v důlních vodách, z dosažitelných informací ve světové odborné literatuře však dosud takové chování nebylo při interakcích nanoželeza s vodným prostředím dosud popsáno. Produkty oxidace nanoželeza se obvykle okamžitě srážejí za vzniku magnetitu Fe_3O_4 (tj. směsného oxidu dvojmocného a trojmocného železa $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) a koncentrace rozpuštěného železa se pohybují podle dosaženého pH v oblastech $\mu\text{g/l}$ až ng/l . Objasnění příčin tohoto neobvyklého chování bude nezbytné věnovat v dalším studiu interakcí velkou pozornost, protože by mohla přinést komplikace při sanačním nasazení nanoželeza, ale také může hrát důležitou úlohu při detailním pochopení vlastního mechanismu interakce nanoželeza s kontaminanty. Vzhledem k předpokládanému rozsahu výzkumné práce při studiu této specifické problematiky bylo rozhodnuto zabývat se tématem v rámci samostatné dizertační práce, která využije výše uvedených poznatků.

Intenzivní rozpouštění železa reakcemi se složkami prostředí, jimž byla věnována kapitola 2.2, je v sanační praxi nežádoucím jevem a enormně zvyšuje spotřebu nanočástic, jak dokládá v případě tohoto testu zhruba 60 až 70% účinnost odstraňování chromu při dávce 55 až 370 mg nanočástic na mg chromu. Může se projevit např. při aplikaci nanočástic v systémech s velmi výraznou pufrací kapacitou.

Změny koncentrace síranů a dusičnanů v průběhu testu odpovídaly předchozím měřením. V případě síranů byla vstupní koncentrace 79,7 mg/l a u všech vzorků zůstala v rámci 10% chyby měření stabilní. Koncentrace dusičnanů se z 20,5 mg/l snížila po 180 hodinách na 12,7; 11,8 a 11,0 mg/l při dávce nanočástic 1,5; 3 a 10 g/l.

Tabulka 3.12: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi TODA, voda PERMON Křivoklát

Vzorek	Doba testu (hod)	Barva	pH	ORP (mV)	Dávka nanočástic (g/l)	Konc. Fe (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
22/0	0	žlutá	6,4	429	0	0,04	27,1	-
22/1	1	žlutá	7,0	30	1,5	16,2	13,9	48,7
22/2	8	žlutá	7,4	307	1,5	15,6	11,2	58,7
22/3	180	žlutá	7,6	371	1,5	18,8	9,9	63,4
22/4	1	sv. hnědá	7,2	13	3,0	24,1	7,9	70,8
22/5	8	sv. hnědá	7,6	57	3,0	48,0	7,6	71,9
22/6	180	sv. hnědá	7,9	270	3,0	81,2	6,7	75,4
22/7	1	tm. hnědá	7,6	18	10,0	88,7	8,1	70,3
22/8	8	tm. hnědá	7,9	-	10,0	103,0	7,4	72,8
22/9	180	tm. hnědá	7,7	183	10,0	194,0	8,3	69,3

Pozn.: Stanovení specii chromu poskytovalo v tomto testu nevěrohodné výsledky, proto není v tabulce uvedeno.

3.2.3.3 Podzemní voda z lokality TRW Jablonec

Zkoušky imobilizace chromu ve vodách lokality TRW Jablonec pomocí nanočástic železa TODA navázaly na předchozí měření. Byla aplikována metodika popsaná v kapitole 3.2.2 a shodný způsob vyhodnocení. Pro stanovení koncentrace železa bylo po předchozích zkušenostech použito pouze atomové absorpční spektrometrie, ostatní analytické metody zůstaly zachovány.

Výsledky testů jsou shrnuty v tabulkách 3.13 až 3.16 a graficky znázorněny na obrázku 3.11. Pro první test byla použita kontaminovaná voda bez jakýchkoliv úprav, v druhém testu byla ředěna destilovanou vodou na koncentraci chromu přibližně 55 mg/l. Výsledky měření v obou případech velmi dobře korespondují s poznatky ze zkoušek účinnosti na modelových vodách. V případě testu bez ředění kontaminované vody se hodnoty pH pohybují v rozmezí od 4,5 na počátku po 5,7 na konci zkoušky. Menší vliv nanočástic na tento parametr ve srovnání s modelovou vodou je dán, tak jako v případě vod z lokality PERMON Křivoklát, vyšší pufrací kapacitou systému způsobenou přítomností řady iontů vodné matrice. Také změny ORP nejsou příliš výrazné, hodnoty se pohybují od 660 mV na počátku reakce až po 580 mV na konci testu. I přes extrémní koncentraci Cr^{6+} v předmětné vodě bylo při dávce nanočástic 1,48 g/l dosaženo jeho 25% odstranění. To odpovídá spotřebě nanoželeza 9,6 mg na jeden miligram imobilizovaného chromu.

Při testu s vodou ředěnou se spotřeba nanoželeza pohybovala mezi 8 a 8,5 mg na jeden mg imobilizovaného chromu. Po aplikaci nanoželeza došlo ke snížení ORP z 556 mV na 421 mV, změny pH byly bez výrazného trendu.

Dosažené účinnosti imobilizace chromu byly ještě nižší, než při aplikaci nanočástic železa ZHANG na lokalitě PERMON Křivoklát. Oxidačně-redukční potenciál zůstává na vysokých hodnotách a je pravděpodobné, stejně jako v předchozím případě, že je určován některou z hlavních složek testované vody. Pro uvedenou skutečnost svědčí i to, že po zředění vody se účinnost odstranění chromu několikanásobně zvýšila. Pro další řešení problému by bylo nezbytné získat úplný chemický rozbor vody, zahraniční vlastník lokality však v tomto případě neposkytl další součinnost.

Tabulka 3.13: Dávky nanočástic a koncentrace železa, voda z lokality Jablonec, bez úprav

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená konc. železa AAS (g/l)
CE10/1	0,875	0,20
CE10/2	1,750	0,41
CE10/3	2,625	0,59
CE10/4	3,500	0,82
CE10/5	4,375	1,02
CE10/6	5,250	1,26
CE10/7	6,125	1,48

Tabulka 3.14: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa, voda Jablonec, bez úprav

Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. Cr^{6+} (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění Cr^{6+} (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
CE10/0	-	žlutá	4,5	661	611	679	-	-
CE10/1	0,20	žlutá	4,7	631	593	644	2,9	5,2
CE10/2	0,41	žlutá	4,9	630	566	614	7,3	9,6
CE10/3	0,59	žlutá	5,1	622	547	585	10,4	13,8
CE10/4	0,82	žlutá	5,3	611	514	556	15,9	18,1
CE10/5	1,02	žlutá	5,5	602	508	531	16,9	21,8
CE10/6	1,26	žlutá	5,6	595	466	507	23,7	25,3
CE10/7	1,48	žlutá	5,7	581	457	481	25,3	29,2

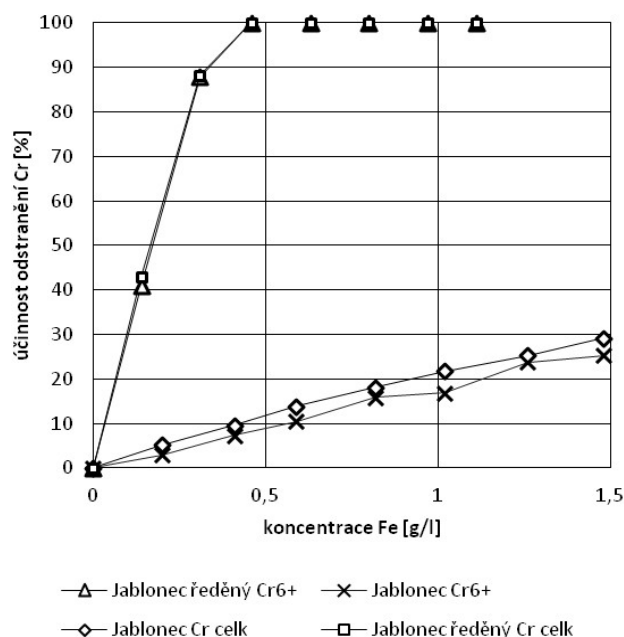
Tabulka 3.15: Dávky nanočástic a koncentrace železa, voda Jablonec, ředění

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená konc. železa AAS (g/l)
CE11/1	0,875	0,14
CE11/2	1,750	0,31
CE11/3	2,625	0,46
CE11/4	3,500	0,63
CE11/5	4,375	0,80
CE11/6	5,250	0,97
CE11/7	6,125	1,11

Tabulka 3.16: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa, voda Jablonec, ředění

Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. Cr^{6+} (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění Cr^{6+} (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
CE11/0	-	žlutá	5,8	556	54,3	58,2	-	-
CE11/1	0,14	žlutá	6,1	512	32,1	33,3	40,9	42,8
CE11/2	0,31	světle zelená	7,0	483	6,6	6,9	87,8	88,2
CE11/3	0,46	čirá	7,1	474	0*	0*	100	100
CE11/4	0,63	čirá	7,1	429	0*	0*	100	100
CE11/5	0,80	čirá	5,9	425	0*	0*	100	100
CE11/6	0,97	čirá	5,6	421	0*	0*	100	100
CE11/7	1,11	čirá	5,4	421	0*	0*	100	100

Pozn.: Koncentrace je pod limitem stanovení 0,02 mg/l pro Cr^{6+} a 0,005 mg/l pro chrom celkový.



Obr. 3.11: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa v závislosti na koncentraci použitého nanoželeza, voda Jablonec. Vyneseny jsou výsledky v neředěné a ředěné vodě.

3.2.4 Shrnutí poznatků klíčových pro pilotní testy a provozní aplikace

Na základě výsledků výše uvedených měření a zkoušek byly formulovány klíčové poznatky pro pilotní testy a provozní aplikace nanočástic elementárního železa za účelem imobilizace chromu v podzemních vodách. Je nezbytné připomenout, že tato práce se zabývala pouze interakcí nanočástic železa a kontaminovaných vod, do vzájemných interakcí však mohou vstupovat také složky horninového prostředí. Tato problematika byla předmětem výzkumu v rámci dalších disertačních prací a výzkumných projektů Technické univerzity v Liberci. Poznatky a doporučení jsou následující:

1. Nanočástice železa mají vzhledem ke své vysoké reaktivitě a magnetickým vlastnostem značný sklon k aglomeraci a řetězení. Tvorba sekundárních částic o velikosti řádu desetin jednotek mikrometrů způsobuje sedimentaci a snižuje jejich migraci horninovým prostředím. Tuto vlastnost lze do určité míry omezit minimalizací doby skladování a mechanickou úpravou (ultrazvukem, mixováním) před vlastní aplikací.
2. Za účelnou lze považovat kontrolu velikostní distribuce částic, např. jednoduchou a rychlou metodou laserové difrakce. Optimální velikost částic pro sanační technologie je přibližně 100 nm. Z dostupných nanočástic je možné pro pilotní testy doporučit komerčně vyráběné nanoželezo od firmy TODA.

3. Dlouhodobým skladováním nanočástic v řádu měsíců dochází ke ztrátě jejich reaktivity a nutnosti zvýšení aplikačních dávek. Pozorované 100 až 200% zvýšení spotřeby výrazně ovlivňuje ekonomiku sanačního zásahu. Proto je nezbytné důkladně sladit harmonogram sanačního zásahu s dodávkou nanočástic a jejich přípravou k aplikaci.
4. Dávkování nanočástic závisí na množství kontaminantu a míře konkurenčních reakcí v souvislosti se složením podzemní vody a horninového prostředí. Aplikací nanočástic dochází k významnému snížení koncentrace dusičnanů v roztoku, byla pozorována redukce až o 50 %. Změny koncentrace síranů reakcí s nanoželezem nebyly indikovány. Pro základní propočty lze pro testované lokality použít dávku nanoželeza v rozmezí 8 až 10 mg na mg chromu. V případě aplikace nanočástic na jiné lokality byla zpracována metodika pro orientační stanovení potřebné dávky/koncentrace, viz kapitola 3.2.2.
5. Nanočástice železa ovlivňují pH a oxidačně-redukční potenciál systému. Intenzita změn je závislá na složení kontaminované vody a její pufrací kapacitě. Metodu lze použít v širokém rozmezí pH, dobrá účinnost byla prokázána při pH 2 až 10. Vzhledem k charakteru podzemních vod tedy tento parametr nepředstavuje pro sanační účely omezení. Rovněž reakční doba podle podmínek v rozmezí hodin, maximálně dnů není limitující.

3.3 LABORATORNÍ ZKOUŠKY IMOBILIZACE ARZENU

Laboratorní zkoušky účinnosti nanočástic železa při immobilizaci arzenu v trojmocné a pětímocné formě probíhaly, obdobně jako u zkoušek immobilizace chromu, ve vsádkovém uspořádání na modelových vodách a reálně kontaminovaných vodách z důlní lokality Kaňk u Kutné Hory a průmyslové oblasti Břeclav-Poštorná. Byla provedena optimalizace dávkování nanočástic, sledován vliv pH a posouzen vliv koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu.

V případě kontaminované vody z lokality Kaňk u Kutné Hory byly v laboratorních podmínkách porovnány výsledky aplikace nanočástic s možnostmi stávající technologie čištění důlních vod založené na jejím provzdušňování a alkalizaci. Byly sledovány změny složení důlní vody v důsledku změny redoxních podmínek po jejím vyčerpání na povrch a vliv změn pH na koncentraci arzenu. Značná pozornost byla věnována i pevným produktům immobilizace arzenu, identifikace jejich složení probíhala ve spolupráci s několika renomovanými analytickými pracovišti v České republice za využití rentgenové fluorescenční spektroskopie, skenovací i transmisní elektronové mikroskopie a dalších metod.

V případě vody z kontaminované oblasti Břeclav-Poštorná byla také diskutována možnost dalšího průmyslového využití dekontaminovaných vod.

3.3.1 Charakteristika vod

Lokalita Kaňk u Kutné Hory je bývalým důlním revírem a oblastí hutních provozů, které patřily ve 13. až 16. století k největším producentům stříbra. Později zde byly již v menším rozsahu těženy měď, zinek a olovo. Těžené rudniny obsahovaly vedle zájmových kovů také arzen, železo, kadmium nebo síru. V roce 1991 byla těžba z ekonomických důvodů ukončena a bylo zahájeno zatápění dolu. V roce 2001 bylo započato čerpání a zpracování důlních vod, vzhledem k nedostatečné intenzitě však došlo v krátké době k vylití koncentrovaných důlních vod ze Štoly 14-ti pomocníků na povrch a kontaminaci místní vodoteče. Proto byla státním podnikem DIAMO postavena čistírna důlních vod, která čerpá vody z jámy Turkaňk v množství cca 3 až 4 l/s a udržuje hladinu důlních vod pod úrovní dědičné štoly ^[56, 57]. Čištění vod je založeno na jejich řízené neutralizaci vápenným mlékem na pH 8 až 9,5 za vzniku hydroxidů kovů a síranu vápenatého a aeraci podporující oxidaci železa a manganu.

Čerpané důlní vody obsahují velmi vysoké koncentrace převážně trojmocného arzenu, které jsou výjimečné i v celosvětovém měřítku, a dle ročního období a úhrnů srážek se pohybují typicky mezi 65 a 85 mg/l. pH dosahuje přibližně hodnoty 3, koncentrace železa více než 3500 mg/l, zinku 620 mg/l, síranů 10 000 mg/l, fosforečnanů 0,7 mg/l, hliníku 20 mg/l. Množství mědi, niklu a kadmia je na úrovni desetin mg/l. Celková mineralizace dosahuje 20 000 až 25 000 mg/l. Koncentrace jednotlivých složek důlní vody se mění v souvislosti s probíhajícími přírodními procesy v důlní zóně.

Lokalita Břeclav-Pošterná je průmyslovým areálem akciové společnosti FOSFA. Průmyslová výroba sahá až do roku 1884, kdy byla v bývalé Schramově chemické továrně zahájena výroba kyseliny sírové a superfosfátu. V současné době je FOSFA jediným výrobcem kyseliny fosforečné termické a fosforečných solí v České republice, vyrábí a dodává také široké spektrum hnojiv a pracích a čisticích prostředků.

Z povahy výroby vyplývá specifické složení odpadních vod charakterizovaných silnou mineralizací s vysokými koncentracemi fosforečnanů na úrovni 650 mg/l a obsahem arzenu, téměř výhradně pětimocné formy, přibližně 0,8 mg/l. Jejich pH se pohybuje okolo 3,5, koncentrace síranů dosahuje 700 mg/l. Z kationtů jsou významnější také koncentrace hliníku 5,1 mg/l, manganu 1 mg/l a železa 9,1 mg/l.

V areálu firmy byla dlouhodobě sanována stará ekologická zátěž, jedná se o odkaliště obsahující anorganické kontaminanty. Původ odpadních vod je především ze sanačního čerpání, které je dlouhodobě realizováno z důvodu vytvoření hydraulické bariéry a snížení rizika šíření kontaminace do místních recipientů. Stávající čištění odpadních vod je založeno na kombinovaném srážení pomocí síranu železitého (předsrážení, flokulace) a hydroxidu vápenatého (dosrážení do formy kalového mraku). Filtrační koláč je odvodňován na kalolisu, který je součástí provozu dekontaminační stanice. Průměrná produkce čerstvého kalu je cca 7 tun denně. Praktické využitelnosti těchto kalů s vysokým obsahem fosforu a vápníku brání přítomnost arzenu.

Modelová voda byla připravována rozpuštěním arzenitanu sodného nebo hydrogenarzeničnanu sodného v destilované vodě tak, aby výsledná koncentrace arzenu činila přibližně 50 mg/l.

3.3.2 Metodika měření

Metodika zkoušek imobilizace arzenu vycházela z metodiky zkoušek imobilizace chromu, viz kapitola 3.2.2, a ze zkušeností získaných v průběhu laboratorních prací.

Pro zkoušky byly použity nanočástice železa od firmy TODA nebo nanočástice typu NANOFER 25S od české firmy NANO IRON, s.r.o., které jsou dodávány jako vodná disperze stabilizovaná biodegradovatelným organickým a anorganickým modifikátorem.

Kontaminovaná voda v množství 0,35 litru byla nadávkována do Stohmannových baněk, argonem byl vytěsněn vzduch nad hladinou (minimálně po dobu 1 minuty) a baňky byly ihned uzavřeny. Z nanočástic železa byl dekantován roztok, pod kterým jsou uchovávány. 20 g sedimentu nanočástic bylo odváženo, kvantitativně převedeno do nádoby mixeru. Vzniklá suspenze byla doplněna do 100 ml destilovanou vodou a pod uzavřením mixována pod proudem argonu po dobu 10 minut. Potom bylo pH upraveno na hodnotu 7 přidávkem kyseliny chlorovodíkové 1:1 s indikací na pH papírek. Směs byla opět mixována pod proudem argonu po dobu 5 minut. Do Stohmannových baněk s kontaminovanou vodou byla suspenze dávkována tak, aby bylo dosaženo požadované výsledné koncentrace. Paralelně bylo stejné množství suspenze dávkováno také do kádinek, rozpuštěno v koncentrované kyselině chlorovodíkové, doplněno destilovanou vodou na 250 ml a analyticky bylo stanoveno železo. Před každým následujícím dávkováním nanočástic do Stohmannovy baňky a kádinky byla suspenze železa mixována po dobu jedné minuty. Po nadávkování byl vzduch z baněk vytěsněn argonem, baňky byly připevněny na laboratorní třepačku a pomalu třepány (na nejnižší stupeň) standardně po dobu 7 dnů. Po ukončení testu byly vzorky odstřeďovány 10 minut na vysokofrekvenční odstředivce při 9 000 otáčkách za minutu. V kapalných podílech bylo změřeno pH, ORP, zaznamenána barva a stanoven celkový a trojmocný arzen, popř. také sírany a fosforečnany.

pH a ORP bylo měřeno kombinovanou pH elektrodou, resp. elektrodou pro měření potenciálu od firmy Monokrystaly TRUTNOV na pH metru HANNA. Vodivost byla stanovena podle ČSN 27888 (ISO 7888:1985) Jakost vod - Stanovení elektrické konduktivity. Sírany byly stanoveny podle TNV 757476 Jakost vod - Stanovení rozpuštěných síranů – gravimetrická metoda s chloridem barnatým. Pro stanovení fosforečnanů bylo použito spektrofotometrické metody s molybdenanem amonným dle ČSN EN ISO 6878. Dusičnany byly stanoveny podle ČSN EN ISO 10304-2 Stanovení dusičnanů kapalinovou chromatografií. Pro stanovení fluoridů byla použita metoda ČSN ISO 10359-2 Stanovení anorganicky vázaných celkových fluoridů po rozkladu a destilaci.

Semikvantitativní stanovení prvků (Al, Be, Ca, Cu, Cd, K, Mg, Si, Na, Ni, P, S, Mn, Zn) bylo provedeno spektrometricky podle ČSN EN ISO 11885 Jakost vod - Stanovení 33 prvků atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Pro stanovení celkového arzenu byla využita atomová absorpční spektroskopie - metoda generování hydridů podle ČSN EN ISO 11969 Jakost vod - stanovení arzenu a pro stanovení As^{3+} hydridová technika AAS v prostředí citrátového pufru pH 5. Množství dávkovaného nanoželeza (rozpuštěného v kyselině chlorovodíkové) bylo stanoveno metodou atomové absorpční spektrometrie v plameni podle TNV 757385 Jakost vod - stanovení železa a manganu metodou plamenové absorpční spektrometrie.

CHSK_{Cr} byla stanovena podle normy ČSN ISO 6060 Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku. Rozpuštěné látky byly stanoveny podle ČSN 757346 Jakost vod - stanovení rozpuštěných látek a nerozpuštěné látky podle ČSN EN 872 Jakost vod - Stanovení nerozpuštěných látek - metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken.

Pro stanovení prvků ve sraženinách a identifikaci oxidačního stavu arzenu byly použity rentgenová spektrální a rentgenová difrakční analýza, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, Mössbauerova spektroskopie a skenovací a transmisní elektronová mikroskopie.

3.3.3 Výsledky a diskuze

3.3.3.1 Modelová voda

Schopnost komerčně dodávaných nanočástic železa TODA imobilizovat As^{3+} nebo As^{5+} byla, tak jako v případě imobilizace chrómu, testována nejprve na vzorcích modelové vody. Koncentrace specií arzenu se pohybovaly kolem 50 mg/l. Vzhledem k značnému rozsahu naměřených dat je dále prezentován pouze jejich výběr, který dokumentuje získané poznatky a závěry.

V rámci zkoušek optimalizace dávkování nanočástic byla na studovaných modelových matricích pro téměř 100% odstranění As^{3+} nebo As^{5+} stanovena dávka 20 až 25 mg nanoželeza na miligram arzenu. Obdobných výsledků bylo dosaženo také při použití nanočástic skladovaných po dobu několika měsíců, jak dokládají tabulky 3.17 až 3.26 a obrázek 3.12. Každý test opět reprezentují dvě tabulky, v první je uvedeno dávkování sus-

penze nanočástic a vstupní koncentrace železa ve vzorcích, druhá popisuje výsledné parametry zkoušky.

Tabulka 3.17: Dávky nanočástic a koncentrace železa, modelová voda, TODA 4 měsíce

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená koncentrace železa AAS (g/l)
CE16/1	1,750	0,43
CE16/2	5,250	1,31
CE16/3	8,750	2,17
CE16/4	13,125	3,25
CE16/5	17,500	4,49
CE16/6	21,875	5,20

Tabulka 3.18: Účinnost imobilizace As^{3+} , modelová voda, TODA 4 měsíce

Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. $As_{celk.}$ (mg/l)	Konc. As^{3+} (mg/l)	Účinnost odstranění $As_{celk.}$ (%)	Účinnost odstranění As^{3+} (%)
CE16/0	-	čirá	8,9	370	52,1	51,1	-	-
CE16/1	0,43	čirá	7,5	441	10,6	9,24	79,7	81,9
CE16/2	1,31	nažloutlá	6,2	320	0,86	0,27	98,3	99,5
CE16/3	2,17	nažloutlá	5,9	316	0,3	0,17	99,4	99,7
CE16/4	3,25	nažloutlá	5,7	312	0,12	0,01	99,8	100
CE16/5	4,49	nažloutlá	5,6	311	0,07	0,01	99,9	100
CE16/6	5,20	nažloutlá	5,6	310	0,03	0,01	99,9	100

Tabulka 3.19: Dávky nanočástic a koncentrace železa, modelová voda, TODA 6 měsíců

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená koncentrace železa AAS (g/l)
CE19/1	0,438	0,09
CE19/2	0,875	0,20
CE19/3	1,750	0,40
CE19/4	2,625	0,51
CE19/5	3,5	0,83
CE19/6	4,375	1,06
CE19/7	5,25	1,31

Tabulka 3.20: Účinnost imobilizace As^{3+} , modelová voda, TODA 6 měsíců

Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. $As_{celk.}$ (mg/l)	Konc. As^{3+} (mg/l)	Účinnost odstranění $As_{celk.}$ (%)	Účinnost odstranění As^{3+} (%)
CE19/0	-	čirá	9,4	377	49,4	47,3	-	-
CE19/1	0,09	nažloutlá	8,6	376	27,2	20,2	44,9	57,3
CE19/2	0,20	nažloutlá	7,5	376	13,6	11,8	72,5	75,1
CE19/3	0,40	nažloutlá	6,8	296	7,37	4,51	85,1	90,5
CE19/4	0,51	nažloutlá	6,6	296	4,40	2,37	91,1	95,0
CE19/5	0,83	nažloutlá	6,3	312	2,27	1,18	95,4	97,5
CE19/6	1,06	nažloutlá	6,2	335	1,73	0,91	96,5	98,1
CE19/7	1,31	nažloutlá	6,2	335	1,62	0,88	96,7	98,1

Tabulka 3.21: Dávky nanočástic a koncentrace železa, modelová voda, TODA 6 měsíců - pokračování

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená koncentrace železa AAS (g/l)
CE20/1	7,000	1,71
CE20/2	8,750	2,06
CE20/3	10,500	2,51
CE20/4	13,125	3,23
CE20/5	17,500	4,31
CE20/6	21,875	5,29
CE20/7	24,500	5,57

Tabulka 3.22: Účinnost imobilizace As^{3+} , modelová voda, TODA 6 měsíců - pokračování

Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. $As_{celk.}$ (mg/l)	Konc. As^{3+} (mg/l)	Účinnost odstranění $As_{celk.}$ (%)	Účinnost odstranění As^{3+} (%)
CE20/0	-	čirá	9,4	377	49,5	45,3	-	-
CE20/1	1,71	nažloutlá	6,0	336	1,09	0,49	97,8	98,9
CE20/2	2,06	nažloutlá	6,0	336	0,56	0,33	98,9	99,3
CE20/3	2,51	nažloutlá	6,0	336	0,39	0,23	99,2	99,5
CE20/4	3,23	nažloutlá	5,7	336	0,19	0,09	99,6	99,8
CE20/5	4,31	nažloutlá	6,5	251	0,33	0,05	99,3	99,9
CE20/6	5,29	nažloutlá	5,9	251	0,19	0,03	99,6	99,9
CE20/7	5,57	nažloutlá	5,7	301	0,07	0,02	99,9	100

Tabulka 3.23: Dávky nanočástic a koncentrace železa, modelová voda, TODA 5,5 měsíce

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená koncentrace železa AAS (g/l)
CE18/1	1,750	0,43
CE18/2	5,250	1,25
CE18/3	8,750	2,20
CE18/4	13,125	3,20
CE18/5	17,500	4,37
CE18/6	21,875	5,29

Tabulka 3.24: Účinnost imobilizace As^{5+} , modelová voda, TODA 5,5 měsíce

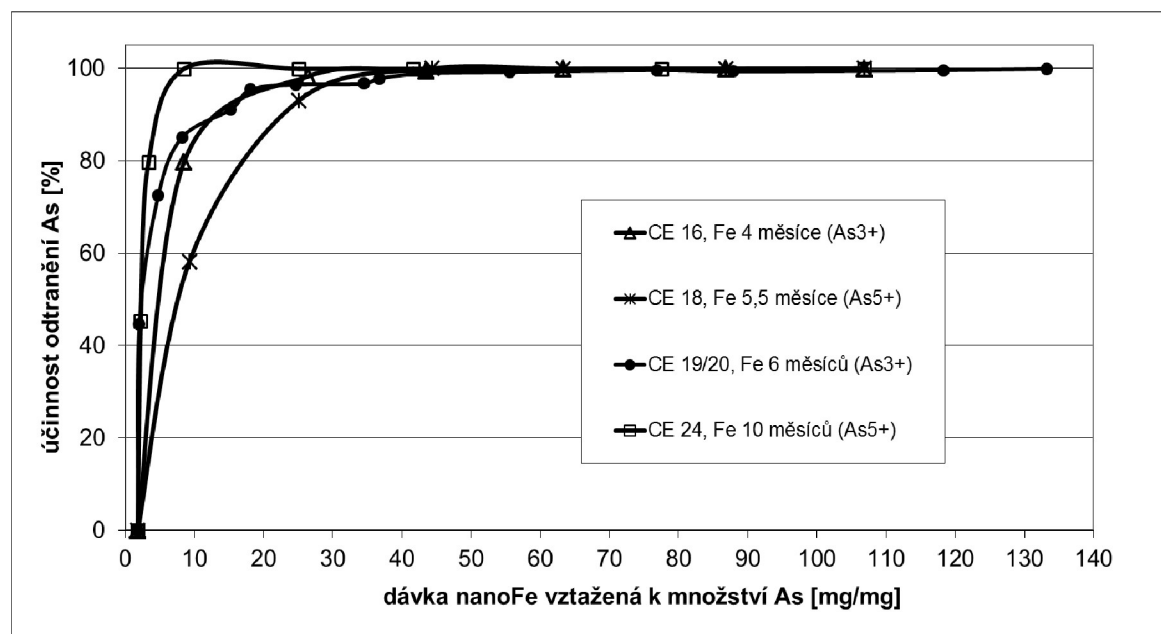
Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. $As_{celk.}$ (mg/l)	Konc. As^{5+} (mg/l)	Účinnost odstranění $As_{celk.}$ (%)	Účinnost odstranění As^{5+} (%)
CE18/0	-	čirá	7,3	466	50,6	49,96	-	-
CE18/1	0,43	nažloutlá	9,8	375	21,2	20,98	58,1	58
CE18/2	1,25	nažloutlá	8,3	356	3,47	3,43	93,1	93,1
CE18/3	2,20	nažloutlá	6,9	296	0,01	0,01	100	100
CE18/4	3,20	nažloutlá	6,3	295	0,03	0,02	99,9	100
CE18/5	4,37	nažloutlá	6,4	289	0,03	0,02	99,9	100
CE18/6	5,29	čirá	6,5	286	0,02	0,01	100	100

Tabulka 3.25: Dávky nanočástic a koncentrace železa, modelová voda, TODA 10 měsíců

Vzorek	Dávka suspenze nanočástic (ml)	Stanovená koncentrace železa AAS (g/l)
CE24/1	0,438	0,1
CE24/2	0,875	0,19
CE24/3	1,750	0,4
CE24/4	2,625	0,6
CE24/5	3,500	0,83
CE24/6	4,375	0,97
CE24/7	5,250	1,17
CE24/8	7,000	1,46
CE24/9	8,750	1,66
CE24/10	10,500	2,37
CE24/11	13,125	1,91
CE24/12	24,500	4,71

Tabulka 3.26: Účinnost imobilizace As^{5+} , modelová voda, TODA 10 měsíců

Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. $As_{celk.}$ (mg/l)	Konc. As^{5+} (mg/l)	Účinnost odstranění $As_{celk.}$ (%)	Účinnost odstran. As^{5+} (%)
CE24/0	-	čirá	7,2	486	48,8	48,12	-	-
CE24/1	0,10	nažloutlá	8,8	458	26,7	26,32	45,3	45,3
CE24/2	0,19	nažloutlá	9,2	396	9,91	9,73	79,7	79,8
CE24/3	0,40	nažloutlá	6,0	340	0,01	0,01	100	100
CE24/4	0,60	nažloutlá	5,5	336	0	0	100	100
CE24/5	0,83	nažloutlá	5,4	334	0	0	100	100
CE24/6	0,97	nažloutlá	5,3	335	0	0	100	100
CE24/7	1,17	nažloutlá	5,3	335	0	0	100	100
CE24/8	1,46	nažloutlá	5,4	333	0	0	100	100
CE24/9	1,66	nažloutlá	5,4	333	0	0	100	100
CE24/10	2,37	nažloutlá	5,3	325	0	0	100	100
CE24/11	1,91	čirá	5,3	309	0,01	0	100	100
CE24/12	4,71	čirá	5,2	279	0,05	0,04	99,9	99,9



Obr. 3.12: Účinnost imobilizace As^{3+} a As^{5+} nanočásticemi železa různého stáří, modelové vody

Stárnutí nanočástic v případě imobilizace arzenu nezpůsobuje ztrátu jeho aktivity a degradaci, naopak lze především v případě As^{5+} pozorovat dílčí zvýšení účinnosti procesu. To může být způsobeno sorpčním mechanismem imobilizace arzenu. Na povrchu oxidujících se (korodujících) nanočástic železa se tvoří Fe^{3+} , který se pak s pětimocným arzenem sráží v podobě minerálu scoroditu $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ podle rovnice



nebo dochází k sorpci a interakci pětimocného arzenu na povrchu vznikajících produktů oxidace železa, oxohydroxidech FeOOH , které mají výborné sorpční vlastnosti s vysokým pH_{PZC} až mezi 8 a 8,5. Při nižších pH mají na povrchu kladný náboj, způsobený protony sorbovanými na povrchu částic, tudíž jsou schopny sorbovat aniony. Lze je tedy zapsat jako $\text{FeOOH}=\text{H}_2^{2+}$ (goethit) a rovnici interakce schematicky jako



kde $=\text{H}_2^{2+}$ značí dva protony sorbované na povrchu oxohydroxidu či hydroxidu trojmocného železa. Pro uvedený mechanismus svědčí také vývoj podmínek a koncentrací složek při samovolné oxidaci důlní vody z ložiska Kaňk, viz kapitola 3.3.3.2.

Případnou vyšší afinitu nanočástic železa k As^{3+} nebo As^{5+} se v rámci laboratorních zkoušek nepodařilo prokázat.

Aplikace nanočástic měla významný vliv také na pH a ORP systému. U všech testů došlo ke snížení pH z původních 7,2 až 9,6 na konečných 5,3 až 6,5, tzn. opačný trend než u chrómu. Důvodem opět pravděpodobně bude mechanismus sorpce nebo přímo chemická reakce na povrchu nanočástic železa. Reakcí arzenu na povrchu mohou mizet sorpční místa vázající protony, které jsou uvolňovány do roztoku a dochází tak k poklesu pH.

Snížení ORP vlivem nanočástic železa bylo v případě As^{3+} mírné, v řádu několika desítek mV. U zkoušek imobilizace As^{5+} bylo maximální snížení ORP pozorováno u testu číslo 18, viz tabulka 3.24, a to ze 466 na 286 mV.

V průběhu laboratorních zkoušek modelových vod nebyl pozorován vliv síranů v koncentracích řádově v g/l na koncentraci arzenu v roztoku a tento poznatek byl potvrzen také v rámci testování vod z lokalit.

Problematicke vlivu pH na koncentraci různých forem arzenu v roztoku byla věnována samostatná část laboratorních zkoušek. Pro zkoušky byly rozpuštěním arzenitanu sodného (AsNaO_2) nebo hydrogenarzeničnanu sodného ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) v destilované vodě připraveny tři modelové vody

- a) CE 52 s 70 mg As^{3+} /l H_2O .
- b) CE 53 s 70 mg As^{5+} /l H_2O .
- c) CE 54 s 35 mg As^{3+} a 35 mg As^{5+} /l H_2O .

Každé modelové vody bylo odměřeno po 200 ml do deseti odměrných baněk o obsahu 250 ml, ve kterých bylo upraveno pH od 1 do 10. Změny pH byly pravidelně kontrolovány a korigovány po dobu 7 dnů. Po skončení testu byly změřeny koncentrace As^{3+} a celkového arzenu. Celá série modelových zkoušek byla pro kontrolu provedena dvakrát za stejných podmínek. Výsledky jsou v tabulkách 3.27 až 3.29.

Tabulka 3.27: Modelová voda s As^{3+} , koncentrace arzenu v mg/l, ORP v mV

Parametr	CE52/0	CE52/1	CE52/2	CE52/3	CE52/4	CE52/5	CE52/6	CE52/7	CE52/8	CE52/9	CE52/10
pH počátek	9,5	1,0	2,0	3,1	4,0	5,1	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
pH konec	-	0,9	2,1	3,0	4,0	5,1	6,1	7,1	7,9	9,0	10,2
Konc. $\text{As}_{\text{celk.}}$	69,6	67,7	70,6	68,6	70,3	72,1	70,9	70,8	68,9	71,7	71,5
Konc. As^{3+}	65,6	63,5	66,0	64,9	66,3	57,0	55,7	62,7	63,3	62,9	63,0
Parametr	CE64/0	CE64/1	CE64/2	CE64/3	CE64/4	CE64/5	CE64/6	CE64/7	CE64/8	CE64/9	CE64/10
pH počátek	9,6	1,1	2,0	3,0	4,0	5,0	6,1	7,1	8,0	9,0	10,1
pH konec	9,5	1,1	2,1	3,1	4,0	5,1	6,0	7,0	8,1	9,0	10,1
ORP počátek	208	761	715	660	584	509	436	362	328	263	207
ORP konec	210	742	705	674	623	551	484	408	332	271	220
Konc. $\text{As}_{\text{celk.}}$	72,7	69,7	70,8	72,5	71,2	70,9	71,2	72,7	72,1	74,1	72,6
Konc. As^{3+}	67,4	66,9	67,3	64,2	65,2	53,9	52,5	48,0	41,5	66,2	66,1

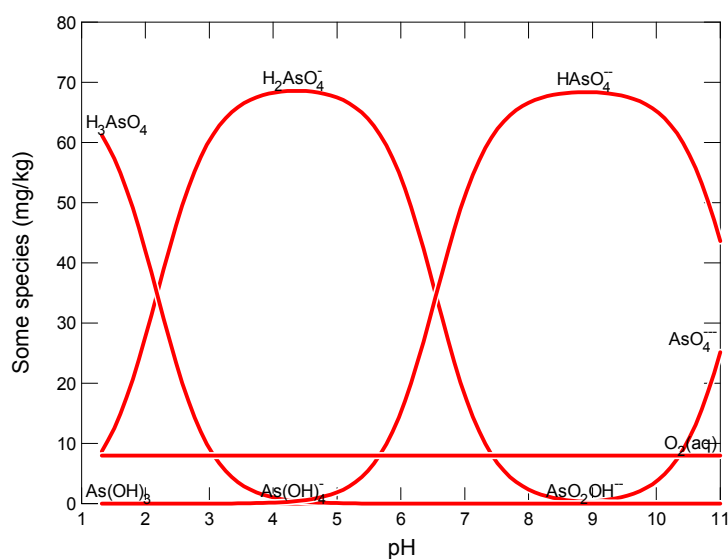
Tabulka 3.28: Modelová voda s As^{5+} , koncentrace arzenu v mg/l, ORP v mV

Parametr	CE53/0	CE53/1	CE53/2	CE53/3	CE53/4	CE53/5	CE53/6	CE53/7	CE53/8	CE53/9	CE53/10
pH počátek	7,9	1,1	2,0	3,1	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,1	10,0
pH konec	-	1,0	1,9	3,1	4,0	5,1	6,1	7,1	8,1	9,1	10,0
Konc. $\text{As}_{\text{celk.}}$	72,8	67,3	71,8	71,6	71,9	71,4	73,4	72,6	72,3	71,6	74,4
Konc. As^{5+}	72,1	66,6	71,2	70,9	71,3	70,8	72,8	72,0	71,7	71,0	73,8
Parametr	CE65/0	CE65/1	CE65/2	CE65/3	CE65/4	CE65/5	CE65/6	CE65/7	CE65/8	CE65/9	CE65/10
pH počátek	8,1	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
pH konec	8,0	1,3	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,1	8,1	9,1	10,1
ORP počátek	340	722	712	669	611	560	520	487	463	450	395
ORP konec	350	733	687	650	597	530	470	410	339	275	206
Konc. $\text{As}_{\text{celk.}}$	69,5	61,1	72,5	71,4	70,0	70,4	71,9	71,2	70,9	72,5	70,9
Konc. As^{5+}	68,9	60,6	71,9	70,8	69,4	69,8	71,3	70,6	70,3	71,9	70,4

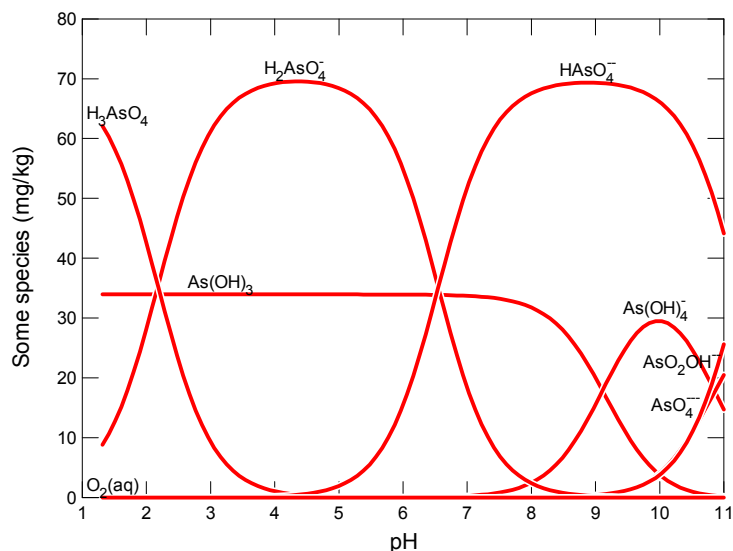
Tabulka 3.29: Modelová voda s As^{5+} a As^{3+} , koncentrace arzenu v mg/l, ORP v mV

Parametr	CE54/0	CE54/1	CE54/2	CE54/3	CE54/4	CE54/5	CE54/6	CE54/7	CE54/8	CE54/9	CE54/10
pH počátek	9,6	1,0	2,1	3,0	4,1	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
pH konec	-	1,2	2,1	3,1	4,0	5,1	6,1	7,1	8,1	9,1	10,0
Konc. $As_{celk.}$	70,7	70,4	72,1	72,3	72,6	72,4	72,2	70,5	71,6	72,3	70,1
Konc. As^{3+}	34,6	34,1	32,6	32,1	32,2	14,3	0,7	0,7	11,3	29,9	29,8
Konc. As^{5+}	36,1	36,3	39,5	40,2	40,4	58,1	71,5	69,8	60,3	42,4	40,3
Parametr	CE66/0	CE66/1	CE66/2	CE66/3	CE66/4	CE66/5	CE66/6	CE66/7	CE66/8	CE66/9	CE66/10
pH počátek	9,2	1,1	2,0	3,1	4,0	5,1	6,1	7,1	8,1	9,0	10,0
pH konec	9,1	1,0	2,0	3,1	4,1	5,0	6,1	7,0	8,2	9,1	10,4
ORP počátek	286,0	740,0	701,0	643,0	582,0	491,0	449,0	405,0	353,0	293,0	232,0
ORP konec	304,0	733,0	687,0	650,0	597,0	530,0	470,0	410,0	339,0	275,0	205,8
Konc. $As_{celk.}$	67,8	67,6	67,4	67,5	68,0	67,4	67,4	68,5	68,6	66,9	68,6
Konc. As^{3+}	32,6	32,6	32,2	33,2	32,0	15,5	2,6	0,6	0,7	32,6	33,7
Konc. As^{5+}	35,2	35,0	35,2	34,3	36,0	51,9	64,8	67,9	67,9	34,3	34,9

Z naměřených dat vyplývá, že arzen v pětimocné formě je při kontaktu s atmosférou stabilní v širokém rozsahu pH, viz obrázek 3.13. V případě trojmocného arzenu dochází k jeho pozvolné oxidaci na pětimocnou formu, za přítomnosti dostatečného množství kyslíku je rovnovážný stav v podstatě totožný jako v případě rozpuštění pětimocné formy. Při nedostatku kyslíku pro oxidaci zůstávají v roztoku zastoupeny obě formy, viz obrázek 3.14. Oxidace As^{3+} na As^{5+} je pomalá, což může být způsobeno pomalou interakcí arzenu s kyslíkem nebo pomalou difuzí kyslíku do vody. Nejrychlejší oxidace byla pozorována v oblasti neutrálního pH.



Obr. 3.13: Speciace arzenu v závislosti na pH, ve výchozím roztoku rozpuštěn As^{5+}



Obr. 3.14: Speciace arzenu v závislosti na pH, varianta zastoupení specií při spotřebování kyslíku v roztoku

3.3.3.2 Podzemní voda z lokality Kaňk u Kutné Hory

Podzemní voda z kontaminované oblasti Kaňk u Kutné Hory obsahuje arzen převážně v trojmocné formě. Na lokalitě byly uskutečněny dva odběry, při prvním v jarních měsících dosahovala koncentrace As^{3+} 84,1 mg/l, při druhém podzimním 73,9 mg/l. Přes uchovávání vzorků vod pod inertní atmosférou docházelo k částečnému provzdušnění a k samovolným oxidačním reakcím, což potvrzují i hodnoty ORP. Docházelo k precipitaci arzenu na produktech koroze ve vodě přítomného železa a snižování jeho koncentrace v roztoku až na jednotky mg/l. Pro zkoušky imobilizace arzenu byla využita tato stabilizovaná voda, výsledky jsou shrnuty v tabulkách 3.30 a 3.31. Vedle standardně sledovaných parametrů byly sledovány také koncentrace fosforečnanů, dusičnanů a síranů.

Přídavkem nanočástic došlo ke značnému zvýšení pH z přibližně 2,5 až na 4,5 u nejvyšších dávek železa a ke snížení ORP z řádově 600 mV až o 350 mV. Dávka nanoželeza potřebná pro imobilizaci arzenu je v reálných vodách silně závislá na koncentraci iontů, které jsou schopny kompetitivní sorpce a koprecipitace s oxohydroxidy železa. V testovaných vodách se pohybovala kolem 110 mg/mg arzenu při zbytkové koncentraci arzenu pod mezí stanovitelnosti, tj. 10 $\mu\text{g/l}$. Hlavním konkurenčním aniontem byly fosforečnany, jejichž koncentrace byla snížena až na 6,5 % původní hodnoty, z 5,66 na 0,37 mg/l. Obdobně došlo v průběhu imobilizace k významnému úbytku množství dusičnanů

Tabulka 3.30: Účinnost imobilizace As^{5+} , voda z lokality Kaňk u Kutné Hory, TODA 13 měsíců

Vzorek		CE 26/0 vstup	CE 26/1	CE 26/2	CE 26/3	CE 26/4	CE 26/5	CE 26/6	CE 26/7
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,438	0,875	1,75	2,625	3,5	4,375	5,25
Konc. Fe počátek	g/l	-	0,11	0,23	0,45	0,69	0,89	1,17	1,40
Barva	-	žlutá	na- žlut.	na- žlut.	na- žlut.	na- žlut.	na- žlut.	na- žlut.	na- žlut.
pH	-	2,6	2,5	2,5	2,8	4,2	4,3	4,4	4,6
ORP	mV	619	610	601	394	325	340	299	261
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	5,18	3,96	2,17	0,19	0,03	0,02	0,02	0,01
Konc. As^{5+}	mg/l	5,15	3,94	2,26	0,18	0,01	0,01	0,01	0,01
Účinnost odstranění $As_{celk.}$	%	-	23,6	58,1	96,3	99,4	99,6	99,6	99,8
Účinnost odstranění As^{5+}	%	-	23,5	58,1	96,5	99,8	99,8	99,8	99,8
Konc. Fe konec	g/l	3,47	3,65	3,64	3,82	3,98	4,2	4,23	4,39
Konc. SO_4^{2-}	g/l	10,9	11,0	10,5	11,0	10,8	11,1	10,5	11,0
Konc. NO_3^-	mg/l	4,54	4,18	1,95	1,44	1,08	1,20	1,44	0,66
Konc. PO_4^{3-}	mg/l	5,66	4,57	2,50	0,42	0,37	0,38	0,37	0,37

Tabulka 3.31: Účinnost imobilizace As^{5+} , voda z lokality Kaňk u Kutné Hory, TODA 15 měsíců

Vzorek		CE 27/0 vstup	CE 27/1	CE 27/2	CE 27/3	CE 27/4	CE 27/5	CE 27/6	CE 27/7
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,438	0,875	1,75	2,625	3,5	4,375	5,25
Konc. Fe počátek	g/l	-	0,11	0,20	0,43	0,66	0,89	1,09	1,34
Barva	-	světle hnědá	světle hnědá	světle hnědá	okrová	na- žlut.	na- žlut.	na- žlut.	na- žlut.
pH	-	2,4	2,3	2,3	2,4	2,4	2,5	3,4	4,5
ORP	mV	644	639	634	624	608	590	489	381
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	6,42	6,61	4,99	2,78	0,98	0,25	0,01	0
Konc. As^{5+}	mg/l	6,40	6,60	4,99	2,78	0,98	0,25	0,01	0,01
Účinnost odstranění $As_{celk.}$	%	-	0	22,1	56,5	84,6	96,0	99,8	100
Účinnost odstranění As^{5+}	%	-	0	22,0	56,6	84,7	96,1	99,8	99,8
Konc. Fe konec	g/l	3,83	3,83	3,76	3,93	4,17	4,37	4,61	4,68
Konc. SO_4^{2-}	g/l	12,6	12,3	11,8	12,1	12,2	12,2	12,2	12,1
Konc. PO_4^{3-}	mg/l	*	*	1,16	1,11	1,43	0,56	0,34	0,34

* Vzorky znehodnoceny

v roztoku, a to až o 85 %. Konkurenční schopnosti síranů nebyly při koncentracích v řádu 10 mg/l prokázány. Tyto poznatky byly potvrzeny také v rámci zkoušek imobilizace arzenu ve vodách z lokality Břeclav-Poštorná, viz kapitola 3.3.3.3.

Obdobně jako u modelových vod byl také u vod z lokality Kaňk sledován vliv pH na koncentraci arzenu. V sadách deseti odměrných baněk s 200 ml důlní vody bylo upraveno pH od 1 do 10. Jeho změny byly opět kontrolovány a korigovány 7 dnů a po ukončení testu byly změřeny koncentrace As^{3+} a celkového arzenu a ORP. V tabulce 3.32 jsou znamenány výsledky testu s důlní vodou odebranou na jaře a pro porovnání v tabulce 3.33 výsledky s vodou odebranou na podzim. Vzorky označené /0 jsou důlní vody bez úpravy pH.

Tabulka 3.32: Důlní voda jarní odběr, koncentrace arzenu v mg/l, ORP v mV

Parametr	CE55/0	CE55/1	CE55/2	CE55/3	CE55/4	CE55/5	CE55/6	CE55/7	CE55/8	CE55/9	CE55/10
pH počátek	3,2	1,1	2,1	2,9	3,9	5,1	6,2	7,0	8,0	9,1	10,1
pH konec	2,5	1,1	2,1	3,0	4,0	5,0	6,0	7,1	8,1	9,1	10,0
ORP konec	664	648	728	585	519	476	149	61	-19	-77	-185
Konc. $\text{As}_{\text{celk.}}$	7,07	55,4	56,4	0,36	0,12	0,03	0,97	0,11	0,27	0,44	0,32
Konc. As^{3+}	0,06	39,2	32,7	<0,01	<0,01	<0,01	0,57	0,05	0,08	0,30	0,20
Konc. As^{5+}	7,01	16,2	23,7	0,36	0,12	0,03	0,4	0,06	0,19	0,14	0,12

Tabulka 3.33: Důlní voda podzimní odběr, koncentrace arzenu v mg/l, ORP v mV

Parametr	CE 63/0	CE 63/1	CE 63/2	CE 63/3	CE 63/4	CE 63/5	CE 63/6	CE 63/7	CE 63/8	CE 63/9	CE 63/10
pH počátek	3,0	1,1	2,1	3,0	4,0	5,0	6,1	7,0	8,0	9,1	10,0
pH konec	2,8	1,1	2,1	3,0	4,1	5,0	6,0	7,0	8,0	9,1	10,1
ORP počátek	534	597	571	535	456	379	200	106	-45	-26	-252
ORP konec	574	604	605	571	458	353	213	86	-264	-374	-400
Sraženina	žlutá	není	zákal	žlutá	žlutá	žlutá	hnědá	hnědá	tmavě hnědá	tmavě zelená	tmavě zelená
Konc. $\text{As}_{\text{celk.}}$	24,4	88,3	64,5	22,3	3,12	3,81	3,08	3,85	0,58	0,14	0,51
Konc. As^{3+}	9,8	53,1	46,5	10,4	0,16	1,27	2,18	2,98	0,37	0,03	0,36
Konc. As^{5+}	14,6	35,2	18,0	11,9	2,96	2,54	0,90	0,87	0,21	0,11	0,15

Při pH 1 a 2 zůstávala převážná část arzenu v roztoku a docházelo k jeho postupné oxidaci. Přibližně od pH 3 vznikala pevná fáze tvořená převážně oxidy kovů, ve které byl vázán také arzen. Jeho zbytkové koncentrace v roztoku se v alkalickém prostředí pohybovaly v desetinách mg/l. Vznikající sraženiny byly odfiltrovány, usušeny a podrobeny rentgenové spektrální analýze a rentgenové difrakční analýze. Sraženiny byly převážně amorfního charakteru s výskytem fází na bázi FeO , As_2O_5 , As_2O_3 , ZnO_2 a směsných oxidů arzenu a železa. Prvkové složení sraženin je uvedeno v tabulce 3.34, vzorek označený

/0 je sraženina příslušná důlní vodě bez úpravy pH, další čísla za lomítky označují hodnotu pH po úpravě. Je patrné proměnlivé složení sraženiny v závislosti na pH příslušného roztoku s nejvýraznějším přechodem zhruba mezi pH 7 a 8. Se zvyšujícím se pH výrazně klesal podíl železa přibližně ze 40 až na 6 hmotnostních % a současně se zvyšovalo zastoupení manganu ze setin až téměř na 50 %. Řádově také s rostoucím pH stoupl množství fosforu a klesl podíl síry. Množství arzenu klesalo z přibližně 15 % při pH 3 až na 0,4 % při pH 10. Detailní charakterizaci pevných produktů imobilizace arzenu je věnována také kapitola 3.4.

Tabulka 3.34: Prvkové složení sraženin, %

Prvek	Koncentrace								
	63/0	63/3	63/4	63/5	63/6	63/7	63/8	63/9	63/10
Si	0,36	0,27	0,26	0,37	1,00	0,98	0,64	0,48	0,41
P	0,20	0,16	0,08	0,06	0,03	0,01	6,41	5,95	5,47
S	7,41	7,67	6,59	6,51	7,68	6,92	0,05	0,08	0,08
Cl	0,30	0,11	0,06	0,06	0,07	0,07	0,02	0,02	0,03
K	0,05	0,05	0,03	0,02	0,04	0,03	0,39	0,55	0,93
Ca	0,61	0,34	0,47	0,55	0,89	0,53	0,09	0,37	1,11
Mn	0,01	0,02	0,02	0,03	0,09	0,07	47,4	49,0	47,7
Fe	39,3	40,1	43,6	44,8	43,6	45,9	8,00	5,90	5,70
Zn	0,07	0,12	0,28	0,52	1,37	5,43	1,67	1,13	1,05
As	16,2	15,4	13,3	10,3	6,90	3,46	0,64	0,48	0,41
Mg	-	0,21	-	-	0,32	0,22	0,15	0,24	0,98
Na	-	-	0,34	0,45	0,21	0,38	0,78	2,20	2,90
Al	-	-	0,44	1,39	1,40	0,83	0,22	0,11	0,10

Dalším typem zkoušky byl testován vliv ředění a stárnutí důlní vody na koncentraci arzenu. Do tří třílitrových kádinek bylo odměřeno

- 2 l důlní vody (test CE 61/1),
- 1 l důlní vody a 1 l destilované vody (test CE 61/2),
- 0,5 l důlní vody + 1,5 l destilované vody (test CE 61/3).

Vzorky byly ponechány v kontaktu s atmosférou, každý druhý den byl po promíchání odebrán vzorek, ve kterém byla změřena celková koncentrace arzenu, As^{3+} a fyzikálně-chemické parametry pH, ORP a vodivost. Byly zaznamenány změny barevnosti roztoku a přítomnost sraženiny. Výsledky jsou dokumentovány v tabulce 3.35. Po ukončení testu byla odebrána z každé kádinky sraženina a analyzována rentgenovou spektrální a rentgenovou difrakční analýzou.

Tabulka 3.35: Vliv ředění důlní vody na koncentraci arzenu

Parametr	Den	pH	ORP (mV)	Vodivost (mS)	Konc. As _{celk.} (mg/l)	Konc. As ³⁺ (mg/l)	Konc. As ⁵⁺ (mg/l)	Barva roztoku	Barva sraženiny
CE61/1a	1	3,2	562	8,83	66,1	50,3	15,8	tm.žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/1b	4	3,1	584	8,89	56,8	42,5	14,3	tm.žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/1c	6	3,1	594	8,90	45,5	38,0	7,5	tm.žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/1d	8	3,0	603	8,88	37,6	27,9	9,7	tm.žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/1e	11	2,9	614	8,75	25,7	16,4	9,3	tm.žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/1f	13	2,8	619	8,65	18,0	7,37	10,63	tm.žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/1g	15	2,7	625	8,46	14,7	1,18	13,52	tm.žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/1h	18	2,6	633	8,15	14,9	0,07	14,83	tm.hnědý,kalný	tm.žlutá
CE61/1ch	20	2,6	639	7,81	15,6	0,08	15,52	tm.hnědý,kalný	tm.žlutá
CE61/1i	22	2,6	644	7,54	14,9	0,08	14,82	tm.hnědý,kalný	tm.žlutá
CE61/1j	25	2,5	654	7,18	16,4	0,08	16,32	tm.hnědý,kalný	tm.žlutá
CE61/1k	27	2,5	665	6,44	17,3	0,09	17,21	tm.hnědý,kalný	tm.žlutá
CE61/1L	32	2,4	701	5,94	21,0	0,09	20,91	tm.hnědý,kalný	tm.žlutá
CE61/2a	1	3,3	563	5,11	*	*	*	žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/2b	4	3,1	593	5,20	26,5	21,1	5,4	žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/2c	6	3,1	605	5,23	9,86	8,19	1,67	žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/2d	8	3,0	617	5,24	17,2	13,5	3,7	žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/2e	11	2,9	634	5,17	11,9	8,62	3,28	žlutý,čirý	tm.žlutá
CE61/2f	13	2,7	642	5,11	8,84	5,55	3,29	žlutý,čirý	hnědá
CE61/2g	15	2,7	649	5,05	6,38	3,40	2,98	žlutý,čirý	hnědá
CE61/2h	18	2,5	659	4,99	3,87	1,01	2,86	sv.hnědý,sl.kalný	hnědá
CE61/2ch	20	2,5	667	4,89	1,16	0,33	0,83	sv.hnědý,sl.kalný	hnědá
CE61/2i	22	2,4	673	4,77	2,90	0,20	2,70	sv.hnědý,sl.kalný	hnědá
CE61/2j	25	2,5	687	4,58	3,08	0,05	3,03	sv.hnědý,sl.kalný	hnědá
CE61/2k	27	2,3	700	4,23	3,28	0,04	3,24	sv.hnědý,sl.kalný	hnědá
CE61/2L	32	2,3	754	4,01	3,87	0,02	3,85	sv.hnědý,sl.kalný	hnědá
CE61/3a	1	3,3	560	2,98	15,6	12,8	2,8	světle žlutý,čirý	žlutá, malé množství
CE61/3b	4	3,2	591	3,06	13,1	9,92	3,18	světle žlutý,čirý	žlutá, malé množství
CE61/3c	6	3,1	609	3,11	21,4	17,5	3,9	světle žlutý,čirý	žlutá, malé množství
CE61/3d	8	3,0	631	3,17	6,53	4,83	1,7	světle žlutý,čirý	žlutá, malé množství
CE61/3e	11	2,9	658	3,22	3,53	2,39	1,14	světle žlutý,čirý	žlutá, malé množství
CE61/3f	13	2,6	672	3,21	2,53	1,49	1,04	světle žlutý,čirý	hnědá,malé množství
CE61/3g	15	2,5	688	3,16	1,94	1,07	0,87	světle žlutý,čirý	hnědá,malé množství
CE61/3h	18	2,5	716	3,05	1,32	0,47	0,85	tmavě žlutý,čirý	hnědá,malé množství
CE61/3ch	20	2,5	755	2,99	3,11	0,48	2,63	tmavě žlutý,čirý	hnědá,malé množství
CE61/3i	22	2,4	791	3,00	1,31	0,38	0,93	tmavě žlutý,čirý	hnědá,malé množství
CE61/3j	25	2,5	831	3,01	1,34	0,52	0,82	tmavě žlutý,čirý	hnědá,malé množství
CE61/3k	27	2,3	834	2,95	1,42	0,55	0,87	tmavě žlutý,čirý	hnědá,malé množství
CE61/3L	32	2,2	833	2,97	1,68	0,62	1,06	tmavě žlutý,čirý	hnědá,malé množství

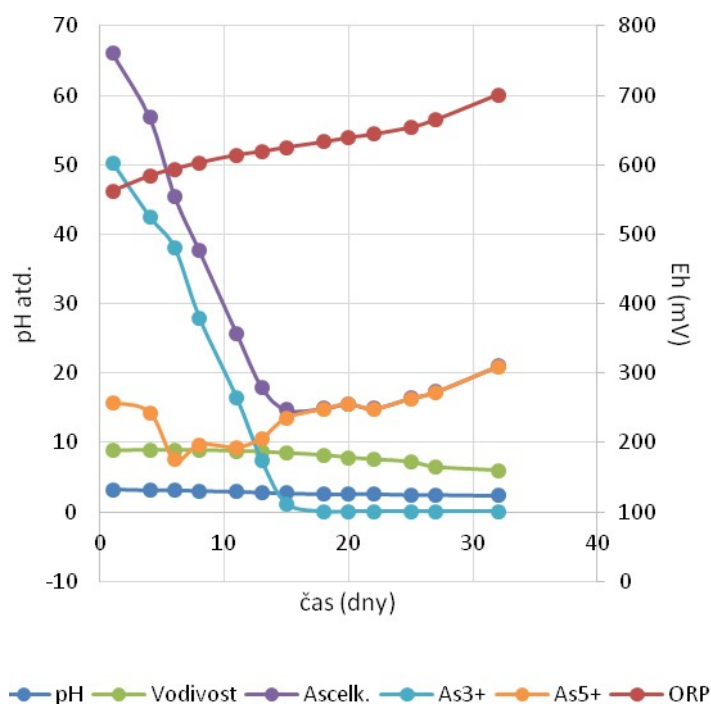
* vzorek při analýze znehodnocen

Ve všech roztocích docházelo k postupné oxidaci As³⁺ na pětimocnou formu, snižování celkového množství arzenu v roztoku a tvorbě sraženiny oxidů kovů, která obsahovala také arzen. Trendy vývoje jednotlivých specií arzenu v roztoku jsou patrné z obrázků 3.15 až 3.17. V neředěném roztoku se od 18. dne experimentu téměř všechen zoxidovaný As³⁺ srážel spolu se železem. U 50% roztoku byla oxidace poněkud pomalejší, byla dokončena mezi 22 a 25. dnem. U 25% roztoku byla i po 32 dnech pozorována

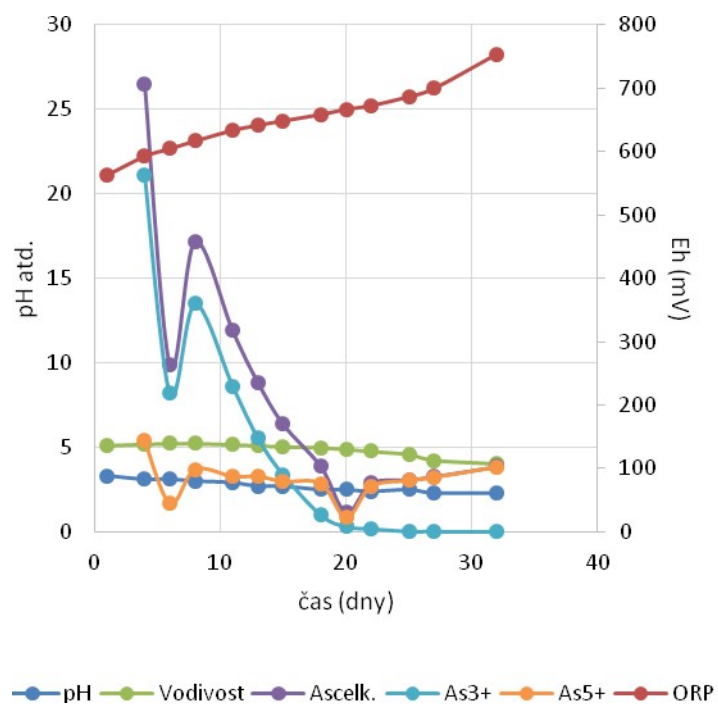
trojmocná forma arzenu v koncentracích přibližně 0,5 mg/l. Celková koncentrace arzenu byla na konci testu v neředěném roztoku 21 mg/l, což je asi třetina původní hodnoty, v 50% a 25% roztoku zůstala přibližně desetina.

V první dekádě zkoušky docházelo ke snížení koncentrace As^{5+} v důsledku srážení se vznikajícím trojmocným železem. Mezi 18. a 25. dnem zkoušky byl u všech variant pozorován mírný nárůst koncentrací As^{5+} v roztoku, který lze vysvětlit posunem rovnováhy mezi vysráženým skoroditem či sorbovaným As^{5+} a sraženinou v důsledku dalšího poklesu pH způsobeného dalším srážením trojmocného železa.

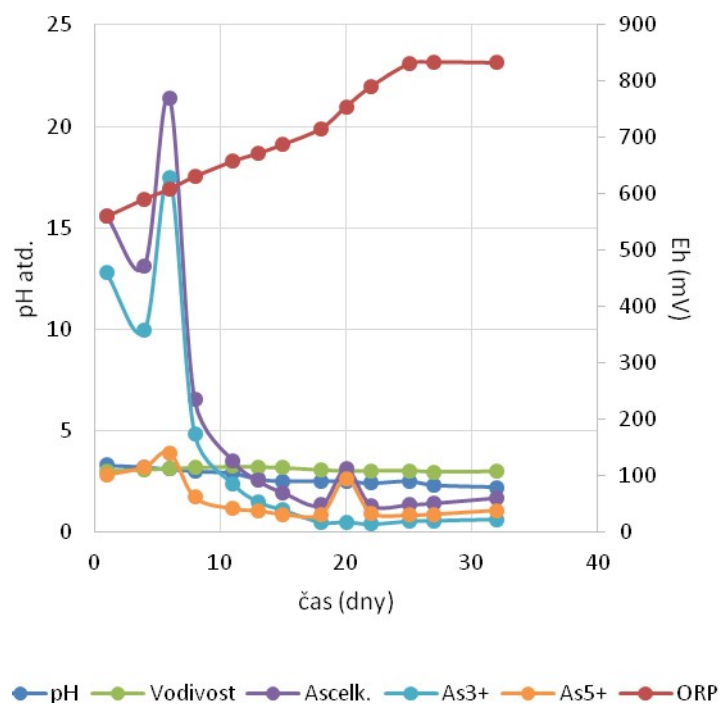
Z pohledu pH byly hodnoty u všech tří sérii srovnatelné se srovnatelným trendem poklesu. Hodnoty a trendy oxidačně redukčního potenciálu byly také obdobné, poněkud se vymyká série s ředěním 1:1, kde byly hodnoty ORP vyšší a trend měl strmější nárůst. Vývoj hodnot pH a ORP nasvědčuje tomu, že koncentrace arzenu v roztoku je kontrolována rozpustností scoroditu ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). K postupnému poklesu pH a růstu ORP dochází v důsledku oxidace dvojmocného železa na trojmocné a jeho srážení v podobě scoroditu, viz stabilitní diagram na obrázku. Výrazné ředění důlní vody destilovanou vodou nemá na průběh reakce podstatný vliv. Celkovou reakci lze popsat rovnicí



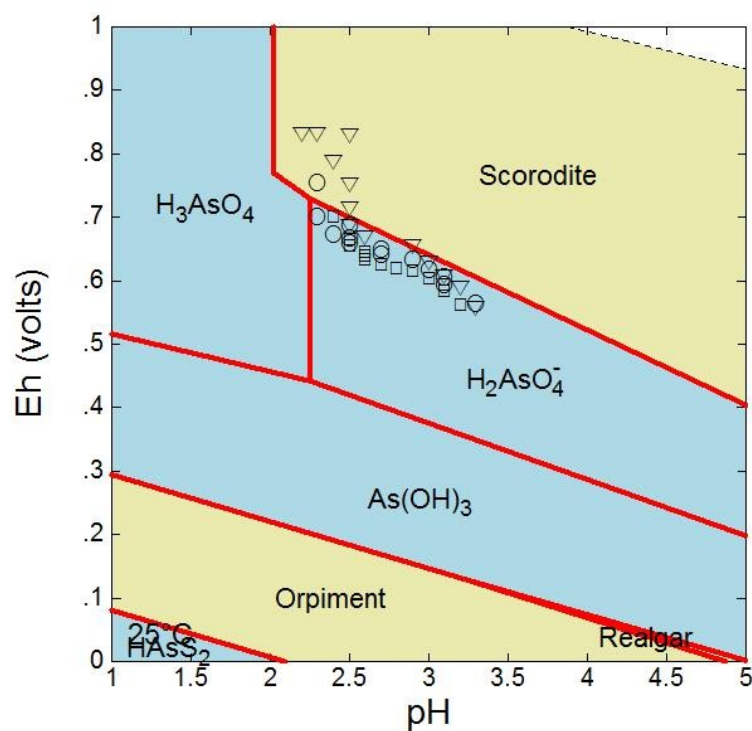
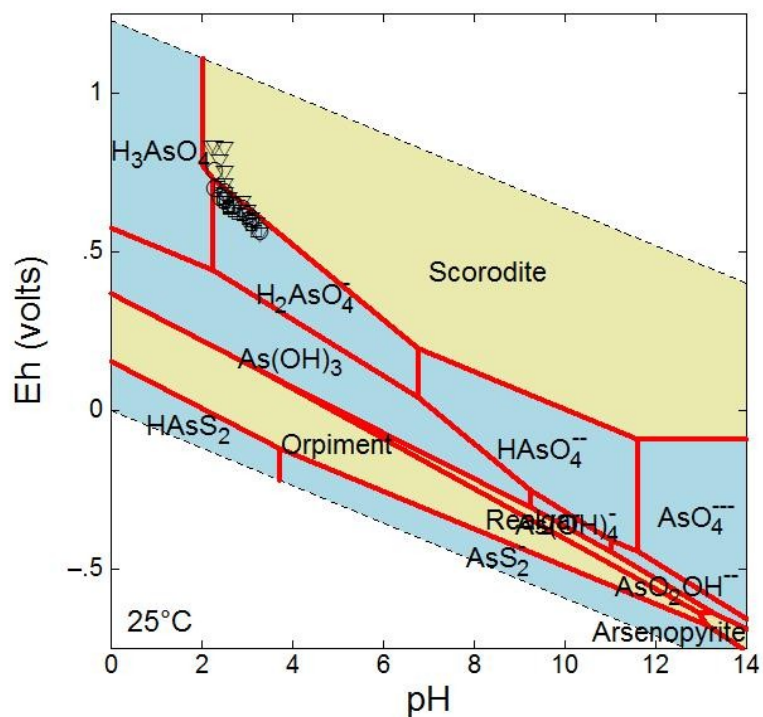
Obr. 3.15: Vliv ředění a stárnutí důlní vody na koncentraci arzenu, důlní voda neředěná



Obr. 3.16: Vliv ředění a stárnutí důlní vody na koncentraci arženu, důlní voda ředění 1:1



Obr. 3.17: Vliv ředění a stárnutí důlní vody na koncentraci arženu, důlní voda ředění 1:3



Obr. 3.18 Stabilitní diagram pro arzen v důlní vodě lokality Kaňk. Aktivity hlavních složek jsou: $Fe^{2+} = 1,0 \times 10^{-2}$, $SO_4^{2-} = 2,0 \times 10^{-2}$, $H_2AsO_4^- = 2,0 \times 10^{-4}$. Obrázek nahoře je celkový pohled, obrázek dole je zvětšená oblast naměřených hodnot. Čtverečky vyznačují neředitelnou důlní vodu, kroužky důlní vodu zředěnou 1:1, trojúhelníčky důlní vodu zředěnou 1:3. (Orpiment, česky auripigment - As_2S_3 , realgar - AsS_2 .)

Pro srovnání dosažených výsledků imobilizace arzenu v důlní vodě z lokality Kaňk u Kutné Hory pomocí nanočástic železa se stávající technologií čištění v čistírně odpadních vod, popsané v kapitole 3.3.1, byly provedeny experimenty založené na intenzivním provzdušňování a změnách pH v širokém rozsahu.

Byly odebrány dva vzorky důlní vody. Jeden byl ponechán samovolné stabilizaci v uzavřených vzorkovnicích zhruba po dobu tří měsíců, druhý byl zpracován do 24 hodin po odběru a následně ještě po třech měsících stabilizace. Každý test probíhal paralelně dvakrát vedle sebe, tyto vzorky byly značeny jako A a B. Do dvou 10 litrových kádinek bylo odměřeno pět litrů důlní vody, která byla provzdušňována a intenzivně míchána pomocí vzduchového čerpadla, jak je patrné z obrázku 3.15. Kontinuálně bylo měřeno pH. Postupně byl přidáván nasycený roztok hydroxidu sodného p. a. tak, aby se pH zvyšovalo vždy o jednu jednotku v rozmezí cca 3 až 10. Po každém přidavku a ustálení pH (stabilní pH alespoň po dobu 30 minut) byl odebrán vzorek ke stanovení celkového arzenu a As^{3+} . Analýzy všech vzorků byly provedeny do 24 hodin, před vlastní analýzou bylo pH měřeno pro kontrolu ještě jednou. Výsledky jsou sumarizovány v tabulkách 3.36 až 3.38.

Provzdušněním důlní vody a úpravou pH lze dosáhnout snížení koncentrace arzenu v roztoku na hodnoty pod limitem stanovení, tj. 10 $\mu\text{g/l}$. Za bezpečná lze považovat již pH v neutrální oblasti. Malé změny pH zaznamenané při jeho opakovaném měření těsně před stanovením arzenu ukazuje na dobíhající reakce složek důlní vody. Z výše prezentovaných výsledků vyplývá, že pro vody tohoto typu, obsahující železo, resp. Fe^{2+} řádově v koncentracích g/l, lze aplikaci nanočástic železa označit za neúčelnou.

Tabulka 3.36: Vliv změny pH na koncentraci arzenu, jarní odběr, důlní voda po samovolné stabilizaci

Parametr	Jednotka	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	8,8	1,09	0,64	0,07	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Konc. As^{3+}	mg/l	2,39	0,7	0,38	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH při odběru	-	3,1	4,3	4,9	6,0	7,0	8,0	9,0	10,1
pH před analýzou	-	3,1	3,7	4,0	5,8	6,5	7,8	8,1	9,2

Parametr	Jednotka	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	9,82	1,0	0,61	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Konc. As^{3+}	mg/l	3,18	0,67	0,35	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH při odběru	-	3,0	4,4	4,9	6,0	7,0	8,1	8,9	10,1
pH před analýzou	-	3,4	3,9	4,0	6,0	6,8	7,8	8,5	9,4

Tabulka 3.37: Vliv změny pH na koncentraci arzenu, letní odběr, důlní voda zpracovaná do 24 hodin

Parametr	Jednotka	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	35,9	11,9	0,02	0,04	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Konc. As^{3+}	mg/l	29,9	5,96	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH při odběru	-	3,1	4,1	5,2	6,4	7,7	9,7	9,7	10,4
pH před analýzou	-	2,8	2,9	3,6	4,0	5,0	9,0	9,1	9,5

Parametr	Jednotka	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	37,7	13,5	<0,01	0,01	0,05	0,04	0,04	0,04
Konc. As^{3+}	mg/l	30,3	8,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH při odběru	-	3,0	4,0	5,6	6,2	11,8	11,7	11,7	11,6
pH před analýzou	-	2,8	3,0	3,8	4,4	10,7	11,4	11,5	11,5

Tabulka 3.38: Vliv změny pH na koncentraci arzenu, letní odběr, důlní voda po samovolné stabilizaci

Parametr	Jednotka	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	1,78	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01
Konc. As^{3+}	mg/l	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH při odběru	-	2,7	4,2	5,1	6,2	7,9	8,5	9,6	10,3
pH před analýzou	-	2,7	3,4	4,1	4,6	7,6	7,7	9,2	9,9

Parametr	Jednotka	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	2,15	0,03	<0,01	0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
Konc. As^{3+}	mg/l	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH při odběru	-	2,7	4,2	5,0	6,5	7,9	8,4	9,4	10,2
pH před analýzou	-	2,7	3,1	4,1	6,2	7,8	8,1	9,5	10,1



Obr. 3.15: Zkoušky vlivu změny pH na koncentrace arzenu v důlní vodě

3.3.3.3 Podzemní voda z lokality Břeclav-Poštorná

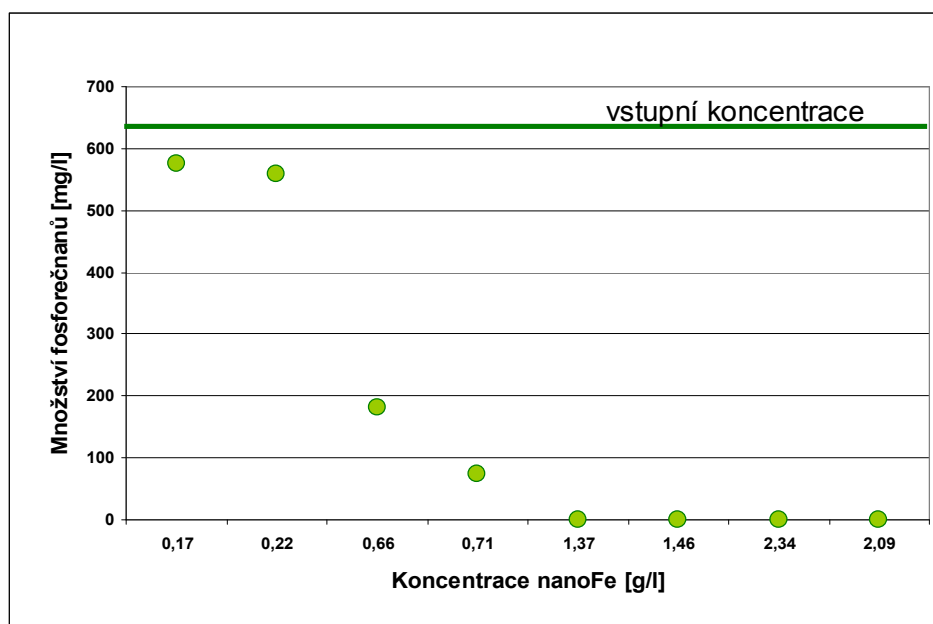
Pro laboratorní experimenty byla využita silně mineralizovaná voda, která natéká na dekontaminační stanici. Její vlastnosti byly podrobně popsány v kapitole 3.3.1. Suspenzi nanočástic elementárního železa typu NANOFER 25S s anorganickou i organickou stabilizací dodala firma NANOIRON, s. r. o. Cílem realizovaných zkoušek bylo posouzení možností selektivního odstranění arzenu pomocí nanočástic elementárního železa z odpadních vod. Výsledky zkoušek jsou shrnuty v tabulce 3.39. Každá z testovaných koncentrací nanočástic byla pro kontrolu sledována ve dvou paralelních vzorcích.

Vlivem redukčního působení nanočástic došlo k výraznému snížení oxidačně-redukčního potenciálu z počátečních 600 mV na hodnoty kolem 200 mV a zároveň ke zvýšení pH až o tři jednotky. Změny koncentrace síranů byly nevýznamné. Koncentrace fosforečnanů klesla z 634 mg/l ve vzorku původní odpadní vody až na hodnoty pod mezí stanovitelnosti, tj. 0,05 mg/l při dávce nanočástic vyšších než 1,4 g/l, viz obrázek 3.16. Důvodem je větší afinita železa k fosforečnanům ve srovnání s arsenem a tím jejich přednostní odčerpání z roztoku. Tento konkurenční pochod výrazně zvyšuje spotřebu nanočástic, ve srovnání s modelovými vodami bez fosforečnanů zhruba dvacetinásobně. Za podmínek testu bylo při dávce nanoželeza přibližně 0,7 g/l dosaženo více než 90% odstranění arzenu a při dávce 1,4 g/l byl již arsen odstraněn téměř ze 100 %, viz obrázek 3.17.

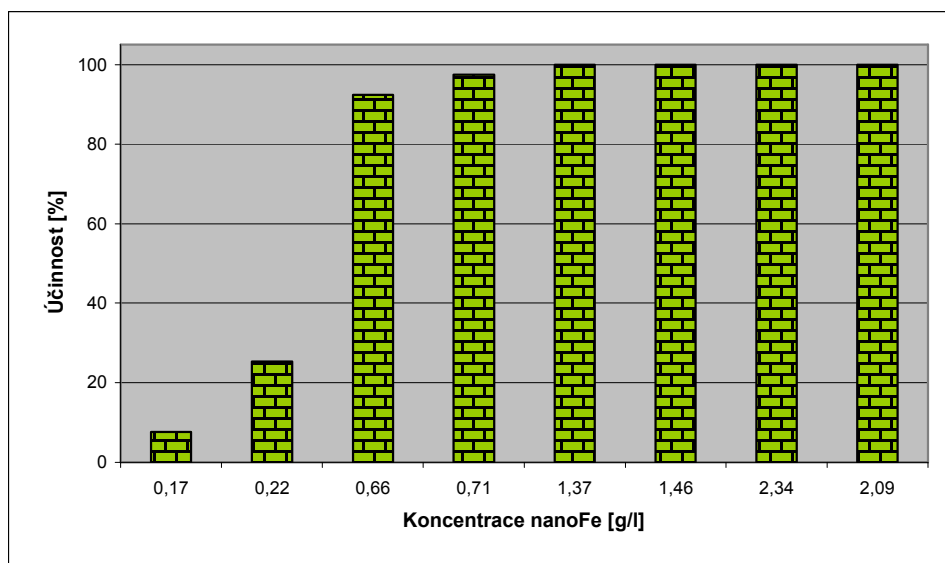
Z naměřených dat jednoznačně vyplývá, že aplikací nanočástic elementárního železa lze souběžně odstranit fosforečnany a arzen z odpadní vody s velmi vysokou účinností. Tento systém lze s výhodou použít, pokud bude vyčištěná odpadní voda po separaci zbytkových nanočástic vracena přímo do recipientu. V případě záměru využívat dekontaminovanou odpadní vodu v zemědělství je snížený obsah fosforečnanů nepříliš žádoucí. Pro vlastní technologii je možné uvažovat o čerpání odpadní vody a její zpracování on site v míchaném reaktoru s následnou magnetickou separací nanočástic.

Tabulka 3.39: Účinnost imobilizace As^{5+} nanočásticemi železa, voda FOSFA

Vzorek		CE 42/0 vstup	CE 42/1	CE 42/2	CE 42/3	CE 42/4	CE 42/5	CE 42/6	CE 42/7	CE 42/8
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	1,75	1,75	5,25	5,25	10,5	10,5	15,75	15,75
Konc. Fe počátek	g/l	-	0,17	0,22	0,66	0,71	1,37	1,46	2,34	2,09
Barva	-	světle hnědá	čirá	čirá	čirá	čirá	čirá	čirá	čirá	čirá
pH	-	3,5	5,1	5,6	5,7	6,0	6,5	6,5	6,1	6,4
ORP	mV	600	321	300	249	232	228	223	203	203
Konc. $As_{celk.}$	mg/l	0,80	0,74	0,60	0,07	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Konc. As^{3+}	mg/l	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Účinnost odstranění $As_{celk.}$	%	-	7,5	25,0	91,3	96,3	98,8	98,8	98,8	98,8
Konc. Fe konec	mg/l	1,9	44,1	46,7	46,7	32,9	80,9	123	210	237
Konc. SO_4^{2-}	mg/l	675	559	690	686	703	689	661	644	629
Konc. PO_4^{3-}	mg/l	634	576	560	182	74	0,06	<0,05	<0,05	<0,05



Obr. 3.16: Změny koncentrace fosforečnanů po aplikaci nanočástic železa



Obr. 3.17: Účinnost odstraňování arzenu různými dávkami nanočástic NANOFE 25S

3.4 STUDIUM PEVNÝCH PRODUKTŮ IMOBILIZACE ARZENU

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, důlní vody z lokality Kaňk u Kutné Hory podléhají při kontaktu s atmosférou oxidačním reakcím, jejichž důsledkem je částečná samovolná imobilizace arzenu. Dochází k jeho koprecipitaci s produkty koroze ve vodě přítomného železa a snižování koncentrace v roztoku až jednotky mg/l. Pevné produkty těchto reakcí byly odfiltrovány, vysušeny na vzduchu a podrobeny detailní analýze na specializovaných pracovištích Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem a Univerzity Palackého v Olomouci. V tabulce 3.40 je pro úplnost uvedeno také složení důlní vody příslušné studované sraženině.

Tabulka 3.40: Složení důlní vody z lokality Kaňk, vzorek CE 57

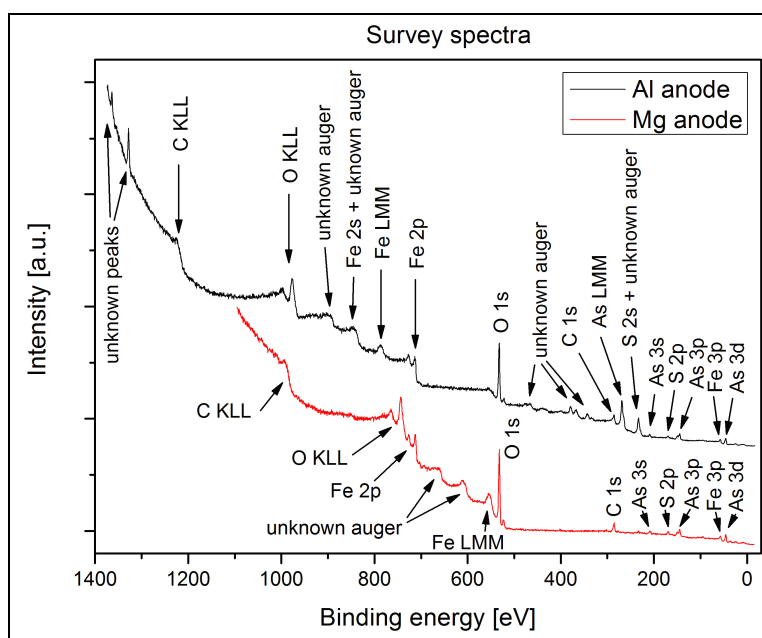
Parametr	Koncentrace	Jednotka	Parametr	Koncentrace	Jednotka
pH	3,4	-	Mg	326	mg/l
vodivost	8,93	mS/cm	Si	26,3	mg/l
CHSK _{Cr}	496,5	mg/l	Na	122	mg/l
NL	100	mg/l	Ni	0,3	mg/l
RL	15890	mg/l	P	< 0,5	mg/l
As - celkový	77,4	mg/l	S	3,17	mg/l
As ³⁺	63,2	mg/l	Mn	81,4	mg/l
Al	19,8	mg/l	Zn	432	mg/l
Be	< 0,03	mg/l	dusičnany	nelze stanovit	mg/l
Ca	475	mg/l	chloridy	nelze stanovit	mg/l
Cd	0,7	mg/l	dusitany	nelze stanovit	mg/l
Cr	< 0,2	mg/l	fluoridy	0,36	mg/l
Cu	0,8	mg/l	sírany	9,31	g/l
Fe	3240	mg/l	fosforečnany	2,09	mg/l
K	17,5	mg/l			

Ústecké materiálové centrum Přírodovědecké fakulty Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem provedlo chemickou analýzu povrchu vzorku sraženiny a identifikaci oxidačního stavu arzenu. Měření byla provedena rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) převážně s hliníkovou anodou a doplněna měřením s hořčíkovou anodou pro identifikaci augerovských přechodů. Spektra byla kalibrována na C1s peak C-C vazeb. Vzhledem k možné přítomnosti karbidů a k relativně slabému signálu C1s byla provedena kontrola kalibrace srovnáním peaků O1s a Fe2p s očekávanými hodnotami, které jsou 532eV pro O1s a 712eV pro Fe2p, což odpovídá přítomnosti kyslíku ve formě oxidu kovů (Fe, As) a přítomnosti železa ve formě oxidu.

Byla změřena high resolution spektra hlavních peaků (Fe2p, O1s, C1s, S2p, As3d). Kvantifikace byla provedena z přehledového spektra měřeného s hliníkovou anodou na základě citlivostních faktorů z knihovny programu CasaXPS. Vzorek byl pro měření sli-
sován do speciálního držáku pro vložení do měřicího systému. Zjištěné prvkové složení vzorku je uvedeno v tabulce 3.41. Složení je spočteno z přehledových spekter na obrázku 3.18.

Tabulka 3.41: Povrchové složení vzorku, analýza UJEP, atomární %

Prvek (orbital)	O1s	C1s	Fe2p	As3d	S2p
Koncentrace	54	26	8	8	3



Obr. 3.18: Přehledová spektra s identifikací prvků, analýza UJEP

Měření spekter jednotlivých významných peaků ukázalo, že poloha peaku O1s na 531,8eV odpovídá oxidům kovů. V tomto případě by mohlo jít o Fe_xO_y či o oxidy arzenu. O1s vykazuje pouze jednu komponentu a nelze rozlišit, je-li kyslík vázán na železo či arzen.

Peak $\text{Fe}2p_{3/2}$ na 712,2eV odpovídá železu ve formě přirozeného oxidu. Komponenta má větší pološířku (3,3eV), jde tedy pravděpodobně o směs oxidů železa Fe_2O_3 a Fe_3O_4 .

Peak arzenu As3d na 45,6eV dle dostupné literatury odpovídá arzenu ve vazbě s kyslíkem As_2O_5 . Ve vědeckých pracích zabývajících se analýzou usazenin nebo hornin

z dolů obsahující arzen je též udávána sloučenina Na_2HAsO_4 , případně ionty z této sloučeniny odvozené ^[58 až 63]. Přítomnost sodíku na povrchu vzorku se ale měřením nepodařilo prokázat a vodík pomocí techniky XPS není pozorovatelný. Pokud je arzen přítomný v podobě takové sloučeniny, nelze jej tímto způsobem od čistě oxidové formy odlišit. Dostupné prameny se shodují v tom, že komponenta 45,6eV odpovídá pětivaznému arzenu. Pokud by byl arzen ve formě sulfidu, v high resolution spektru As3d by musela být komponenta na hodnotě mezi 43,0 až 44,0eV. Toto pozorováno nebylo. Vzhledem k pološířce As3d peaku (1,9eV) se arzen v žádném dalším odlišitelném druhu vazby pravděpodobně nevyskytuje.

V rozkladu C1s peaku jsou pozorovatelné tři komponenty. Kromě C-C vazeb použitých pro kalibraci jde u zbylých dvou komponent pravděpodobně o vazby uhlíku s kyslíkem. Vzhledem k nízké intenzitě signálu C1s peaku je nutné brát tento rozklad spíše jako orientační. Karbidům železa nebo arzenu neodpovídá v rozkladu peaku C1s žádná komponenta. Pro karbid arzenu se nepodařilo v literatuře najít žádnou informaci o energii v C1s peaku, avšak u všech ostatních karbidů kovů obsahuje C1s peak komponentu s nižší vazebnou energií mezi 282 až 284eV a taková komponenta v C1s peaku pozorována nebyla.

Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci umožnilo detailní analýzu sraženiny, včetně identifikace 3D struktury. Cílem analýz bylo identifikování železo obsahujících fází, zejména ověření/vyloučení inkorporace arzenu do struktury železo obsahujících fází a prvková analýza vzorku.

Vzorek byl analyzován pomocí rentgenové práškové difraktometrie (XRD) pro identifikaci všech krystalických a amorfních fází, pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF) pro určení chemického složení vzorku a dále Mössbauerovou spektroskopií (MS) z důvodu identifikace a určení kvantitativního zastoupení železo obsahujících fází, včetně kovového železa. Další měření se provádělo skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a transmisní elektronovou mikroskopií (TEM) pro zjištění velikostně morfologických parametrů částic ve vzorku.

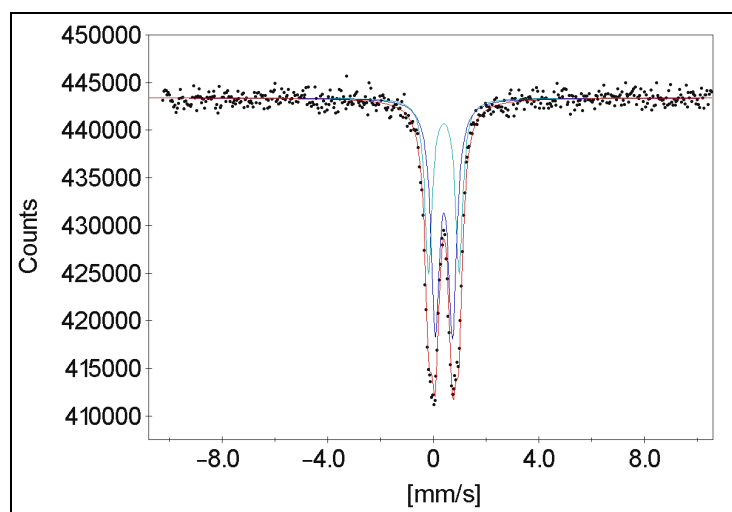
Ve vzorku sraženiny byly rentgenovou práškovou difrakcí identifikovány krystalické fáze reprezentované jarositem ($\text{K}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$) a natrojarositem (sodná forma jarositu - $\text{Na}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$). Dále byl identifikován minerál schwertmannit ($\text{Fe}^{3+}_{16}(\text{OH},\text{SO}_4)_{12-13}\text{O}_{16}\cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$). Výsledky jsou v souladu s rentgenovou fluorescenč-

ní spektroskopii, jak dokládá tabulka 3.42. Inkorporaci arzenu nelze touto metodou potvrdit.

Ve shodě s rentgenovou práškovou difrakcí je i výsledek měření Mössbauerovy spektroskopie, viz obrázek 3.19, kterou byly identifikovány fáze jarositu (40 atom. %) a schwertmannitu (60 atom. %).

Tabulka 3.42: Chemické složení sraženiny, analýzy Univerzita Olomouc

Parametr	Koncentrace (%)	Parametr	Koncentrace (ppm)
Fe ₂ O ₃	57,040	Cu	33
SO ₃	11,940	Zn	875
As ₂ O ₃	6,648	Ga	34
K ₂ O	1,300	Rb	43
MgO	0,598	Sr	166
Na ₂ O	0,584	Y	2
CaO	0,180	Zr	6
ZnO	0,145	La	114
SiO ₂	0,105	Pb	51
Cl	0,037		
P ₂ O ₅	0,028		
SrO	0,028		
MnO	0,026		

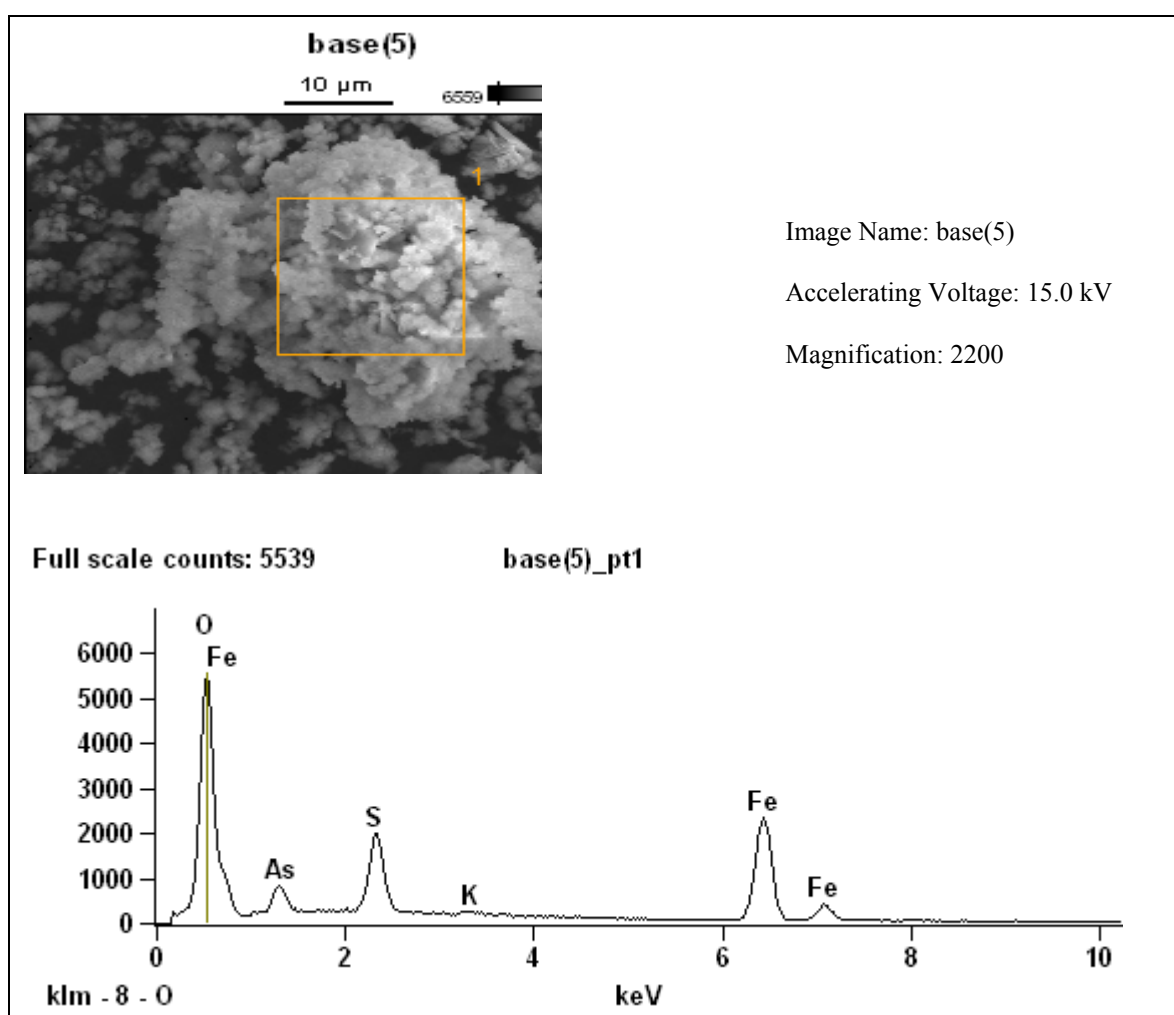


Obr. 3.19: Mössbauerovo spektrum vzorku sedimentu (měřeno při pokojové teplotě). Zeleně vyznačeno subspektrum schwertmannitu, modře subspektrum jarositu.

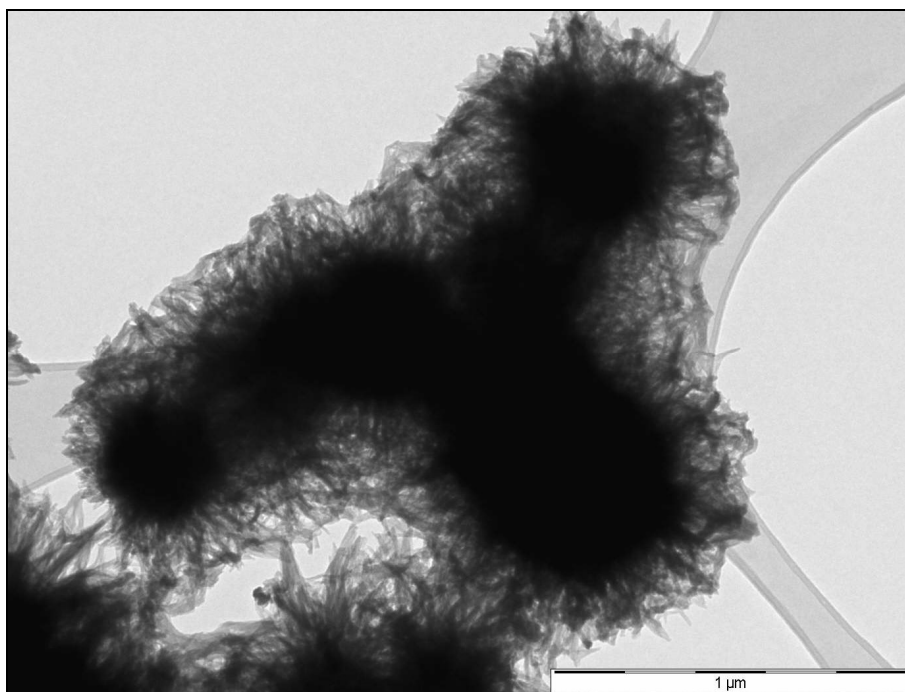
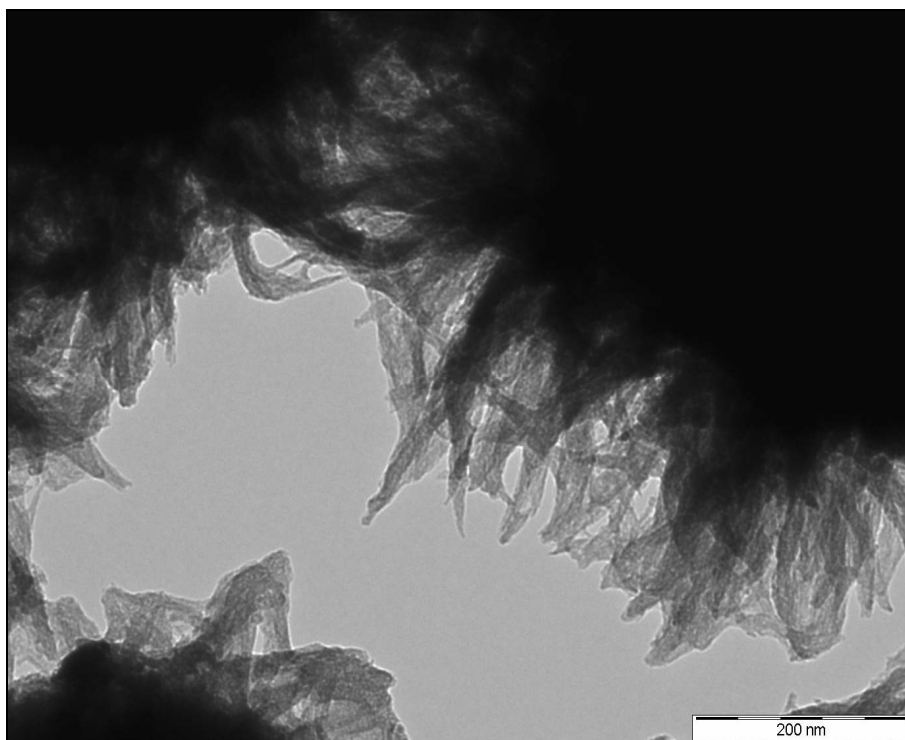
Vzorek sraženiny byl pro měření skenovací elektronovou mikroskopií nanesen na oboustranně lepicí uhlíkovou pásku a měřen bez pokovení. Přiložená EDX spektra na obrázku 3.20 ukazují pouze na přítomnost již dříve detekovaných prvků. Odlišné rozlože-

ní obsahu arzenu na povrchu vzorku a ve vnitřních strukturách nebylo prokázáno. Fotografie na obrázku 3.21 byly pořízeny transmisí elektronovou mikroskopií.

Měřením vzorku sedimentu byla potvrzena přítomnost jarositu a schwertmannitu a také arzenu. Inkorporace arzenu do struktury jarositu a schwertmannitu nebyla jednoznačně prokázána i přes pozorované posuny hodnot kvadrupólového štěpení od tabulkových hodnot v rámci Mössbauerovské analýzy. Arzen je typickým prvkem zejména v přírodních vzorcích schwertmannitu ^[64], avšak jarosit v tomto vzorku mohl vzniknout rekrystalizací schwertmannitu ^[65], tudíž koncentrace arzenu mohou být v obou fázích srovnatelné.



Obr. 3.20: Záznam SEM mikroskopu



Obr. 3.21: Záznamy TEM mikroskopu

3.5 LABORATORNÍ ZKOUŠKY EXPERIMENTÁLNÍCH TYPŮ NANOČÁSTIC

Řada laboratorních zkoušek nanočástic elementárního železa prokázala problematickou kvalitu komerčně dodávaných produktů především z pohledu deklarované velikosti částic, jejich stability a cenové dostupnosti. Proto byla navázána spolupráce Technické univerzity v Liberci a Centra výzkumu nanomateriálů Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci v oblasti výzkumu a vývoje nanočástic železa z tuzemských surovin. V rámci předkládané dizertační práce byla testována účinnost imobilizace chrómu pomocí jedné z typových řad experimentálních nanočástic stabilizovaných různými druhy anorganické a organické stabilizace. Sledováno bylo deset receptur. Postup přípravy a složení nanočástic jsou chráněnou informací, proto budou v dalším textu uvedeny pouze pod číslem.

Z důvodu minimalizace rušivých vlivů byly pro zkoušky použity modelové vody připravené z destilované vody a dichromanu draselného v p. a. čistotě, výsledná koncentrace chrómu se pohybovala mezi 50 a 60 mg/l. Testy probíhaly ve standardizovaných laboratorních podmínkách, byly koncipovány jako třepací vsádkové a byly hodnoceny na základě změn fyzikálních parametrů a koncentrace celkového chrómu a Cr^{6+} . Pracovní postup byl podrobně popsán v kapitole 3.2.2. U nanočástic číslo 3 až 6 byla zaznamenána zhoršená homogenita vzorků, proto byla testována každá koncentrace nanočástic dvakrát vedle sebe. Získané výsledky byly srovnávány s komerčně dodávanými nanočásticemi od firmy TODA z Japonska a jsou shrnuty v tabulkách 3.43 až 3.53. Při hodnocení zkoušek nanoželeza ve formě suspenzí bylo nutno mít na zřeteli poněkud zhoršenou opakovatelnost testů v porovnání s materiály s přesně definovaným obsahem vody. Přesto bylo, až na výjimky, dosaženo při opakovaných zkouškách rozptylu hodnot 10 až 15 %, což lze za daných podmínek považovat za velmi dobrou shodu.

U všech vzorků bylo provedeno stanovení velikosti částic. Střední velikost částic se pohybovala v jednotkách μm a pouze 10 % částic dosahovalo velikostí menších než 1 μm . Tyto výsledky potvrzují již několikrát diskutovanou skutečnost, že částice nanoželeza obecně nedosahují nanorozměrů, což může přinášet řadu problémů s jejich mobilitou v sanovaném prostředí.

Zkoušky experimentálních typů nanočástic ukázaly, že jejich schopnosti imobilizace chrómu jsou srovnatelné nebo horší, než v případě nanočástic TODA. Spotřeba nanočástic číslo 1 až 10 se pohybovala v rozmezí 9 až 48 mg/mg chrómu, zatímco spotřeba nano-

částic TODA byla přibližně 8 mg/mg, jak je dokumentováno v tabulce 3.43 i v řadě měření předchozích kapitol. Nejlepší z receptur byly proto dále modifikovány a testovány a staly se základem později komerčně vyráběných nanočástic NANOFER české firmy NANO IRON, s.r.o. z Rajhradu.

Tabulka 3.43: Účinnost imobilizace Cr^{6+} nanočásticemi železa TODA

Vzorek		CE 28/0 vstup	CE 28/1	CE 28/2	CE 28/3	CE 28/4	CE 28/5	CE 28/6	CE 28/7	CE 28/8
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,175	0,350	0,875	1,750	2,625	3,500	4,375	5,250
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,03	0,06	0,17	0,34	0,51	0,74	0,91	1,03
Barva	-	žlutá	žlutá	žlutá	nažloutlá	nažloutlá	čirá	čirá	čirá	čirá
pH	-	6,5	6,6	6,9	8,9	10,2	10,4	10,3	10,3	9,9
ORP	mV	539	544	511	432	318	265	220	219	219
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	61,0	53,2	51,6	37,0	6,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Koncentrace $Cr_{celk.}$	mg/l	63,5	60,1	54,4	41,1	10,4	0,05	0,01	<0,005	<0,005
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	12,8	15,4	39,3	90,1	100	100	100	100
Účinnost odstranění $Cr_{celk.}$	%	-	5,4	14,3	35,3	83,6	99,9	100	100	100

Tabulka 3.44: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.1

Vzorek		CE 29/0 vstup	CE 29/1	CE 29/2	CE 29/3	CE 29/4	CE 29/5	CE 29/6	CE 29/7	CE 29/8
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,175	0,350	0,875	1,750	2,625	3,500	4,375	5,250
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,11	0,31	0,60	1,29	1,77	2,66	2,91	2,91
Barva	-	žlutá	žlutá	žlutá	žlutá	žlutá	nažloutlá	nažloutlá	nažloutlá	čirá
pH	-	6,5	6,6	6,8	7,7	9,2	9,5	10,2	10,1	10,1
ORP	mV	539	491	487	438	388	350	326	322	282
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	61,0	54,8	51,8	46,8	33,9	24,6	4,8	5,7	0,07
Koncentrace $Cr_{celk.}$	mg/l	63,5	60,6	56,4	49,1	35,1	26,2	6,4	8,4	2,8
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	10,2	15,1	23,3	44,4	59,6	92,2	90,7	99,9
Účinnost odstranění $Cr_{celk.}$	%	-	4,6	11,2	22,7	44,7	58,7	89,9	86,8	95,6

Tabulka 3.45: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.2

Vzorek		CE 32/0 vstup	CE 32/1	CE 32/2	CE 32/3	CE 32/4	CE 32/5	CE 32/6	CE 32/7	CE 32/8
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,350	0,875	1,750	2,625	3,500	4,375	5,250	6,125
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,09	0,23	0,43	0,69	0,91	1,14	1,34	1,63
Barva	-	žlutá	žlutá	žlutá	žlutá	žlutá	žlutá	nažloutlá	nažloutlá	čirá
pH	-	6,5	6,5	7,1	8,8	9,9	10,5	10,5	10,9	11,0
ORP	mV	610	586	494	471	411	381	364	347	344
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	61,4	53,81	47,4	40,6	35,1	27,9	18,6	8,9	0,02
Koncentrace $Cr_{celk.}$	mg/l	58,6	56,2	48,9	41,1	33,7	26,3	17,6	7,8	<0,20
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	12,4	22,9	34,0	42,8	54,5	69,8	85,6	100
Účinnost odstranění $Cr_{celk.}$	%	-	4,1	16,6	29,9	42,5	55,1	70,0	86,7	99,7

Tabulka 3.46: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.3

Vzorek		CE 38/0 vstup	CE 38/1	CE 38/2	CE 39/1	CE 39/2	CE 39/3	CE 39/4
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	1,750	1,750	3,500	3,500	5,250	5,250
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,34	0,34	0,60	0,60	0,89	0,86
Barva	-	žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	světle zeleno- žlutá	světle zeleno- žlutá
pH	-	6,5	7,5	7,7	9,9	10,3	10,8	10,8
ORP	mV	652	548	549	451	398	328	342
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	54,3	37,6	38,2	28,0	24,5	10,4	9,5
Koncentrace $Cr_{celk.}$	mg/l	54,4	37,8	36,7	28,6	25,8	10,6	9,5
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	30,8	29,6	48,4	54,9	80,8	82,5
Účinnost odstranění $Cr_{celk.}$	%	-	30,5	32,5	47,4	52,6	80,5	82,5

Tabulka 3.47: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.4

Vzorek		CE 38/0 vstup	CE 38/3	CE 38/4	CE 39/5	CE 39/6	CE 39/7	CE 39/8
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	1,750	1,750	3,500	3,500	5,250	5,250
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,34	0,31	0,46	0,49	0,63	0,71
Barva	-	žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	světle zeleno- žlutá	světle zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá
pH	-	6,5	6,7	6,8	7,1	7,1	7,6	7,6
ORP	mV	652	571	574	516	534	520	520
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	54,3	45,9	44,7	39,6	40,8	36,0	35,7
Koncentrace $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	mg/l	54,4	44,6	43,5	42,2	42,8	38,7	38,8
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	15,5	17,7	27,1	24,9	33,7	34,3
Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	%	-	18,0	20,0	22,4	21,3	28,9	28,7

Tabulka 3.48: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.5

Vzorek		CE 38/0 vstup	CE 38/5	CE 38/6	CE 39/9	CE 39/10	CE 39/11	CE 39/12
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	1,750	1,750	3,500	3,500	5,250	5,250
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,14	0,14	0,49	0,46	0,63	0,69
Barva	-	žlutá	okrová	okrová	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá
pH	-	6,5	3,7	3,3	7,1	7,2	7,7	7,7
ORP	mV	652	646	684	563	552	531	522
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	54,3	19,0	14,1	39,2	40,8	36,6	36,4
Koncentrace $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	mg/l	54,4	24,2	32,6	42,3	41,0	38,1	37,5
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	64,9	74,1	27,8	24,9	32,6	33,0
Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	%	-	55,5	40,0	22,2	24,6	30,0	31,1

Tabulka 3.49: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.6

Vzorek		CE 38/0 vstup	CE 38/7	CE 38/8	CE 39/13	CE 39/14	CE 39/15	CE 39/16
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	1,750	1,750	3,500	3,500	5,250	5,250
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,20	0,20	0,26	0,29	0,40	0,43
Barva	-	žlutá	světle hnědá	světle hnědá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá	zeleno- žlutá
pH	-	6,5	3,1	3,1	7,4	7,5	7,9	8,0
ORP	mV	652	707	692	537	525	517	502
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	54,3	8,8	7,1	23,4	22,6	12,8	11,8
Koncentrace $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	mg/l	54,4	42,8	42,2	24,6	23,6	12,5	11,8
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	83,8	86,9	56,9	58,4	76,4	78,3
Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	%	-	21,3	22,4	54,8	56,6	77,0	78,3

Tabulka 3.50: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.7

Vzorek		CE 45/0 vstup	CE 45/1	CE 45/2	CE 45/3	CE 45/4
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,875	1,750	5,250	8,750
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,20	0,37	1,14	1,90
Barva	-	žlutá	zelená	zelená	zelená	čirá
pH	-	6,5	6,9	7,2	10,4	10,7
ORP	mV	602	551	537	370	174
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	62,6	53,2	46,4	13,3	0,02
Koncentrace $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	mg/l	54,0	43,7	41,3	12,2	0,015
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	15	25,9	78,8	100
Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	%	-	19,1	23,6	77,4	100

Tabulka 3.51: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.8

Vzorek		CE 47/0 vstup	CE 47/1	CE 47/2	CE 47/3	CE 47/4
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,875	1,750	5,250	8,750
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,14	0,29	0,94	1,40
Barva	-	žlutá	žlutá	zelená	zelená	čirá
pH	-	6,5	7,0	8,4	10,7	10,8
ORP	mV	602	492	488	410	228
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	61,0	50,3	44,2	8,6	0,02
Koncentrace $Cr_{celk.}$	mg/l	55,0	46,7	37,5	7,7	0,003
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	17,5	27,5	85,8	100
Účinnost odstranění $Cr_{celk.}$	%	-	15,2	31,8	86,0	100

Tabulka 3.52: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.9

Vzorek		CE 43/0 vstup	CE 43/1	CE 43/2	CE 43/3	CE 43/4
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,875	1,750	5,250	8,750
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,23	0,46	1,31	2,26
Barva	-	žlutá	zelená	šedá	čirá	čirá
pH	-	6,5	7,3	10,0	6,3	5,9
ORP	mV	602	516	416	227	218
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	62,0	33,0	8,6	0,02	0,02
Koncentrace $Cr_{celk.}$	mg/l	53,1	29,4	6,1	0,03	0,03
Účinnost odstranění Cr^{6+}	%	-	46,8	86,1	100	100
Účinnost odstranění $Cr_{celk.}$	%	-	44,6	88,5	100	100

Tabulka 3.53: Účinnost imobilizace Cr^{6+} experimentálními nanočásticemi železa č.10

Vzorek		CE 46/0 vstup	CE 46/1	CE 46/2	CE 46/3	CE 46/4
Dávka suspenze nanočástic	ml	-	0,875	1,750	5,250	8,750
Koncentrace železa (AAS)	g/l	-	0,03	0,06	0,14	0,23
Barva	-	žlutá	žlutá	zelená	zelená	čirá
pH	-	6,5	7,0	8,4	10,7	10,8
ORP	mV	602	492	488	410	228
Koncentrace Cr^{6+}	mg/l	60,0	53,4	49,2	40,7	31,8
Koncentrace $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	mg/l	56,1	50,0	46,1	37,5	30,6
Účinnost od- stranění Cr^{6+}	%	-	11,0	18,0	32,2	47,0
Účinnost od- stranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$	%	-	10,0	17,8	33,1	45,4

4 SANACE LOKALITY KARA TRUTNOV POMOCÍ NANOČÁSTIC

Výsledky laboratorních zkoušek imobilizace chrómu realizovaných v rámci předkládané dizertační práce byly publikovány na řadě tematických konferencí i v monografii a dány tak k dispozici odborné veřejnosti, viz kapitola 8. Získané poznatky byly využity při přípravě pilotních zkoušek imobilizace chrómu i vlastních sanačních prací na několika lokalitách v České republice. Jednou z nich je lokalita KARA Trutnov, která se nachází v Královéhradeckém kraji na východním předměstí Trutnova, v katastrálním území Poříčí u Trutnova. Průmyslový areál leží na levém břehu řeky Úpy v prostoru její kvartérní nivy na dně údolí a je zatížen starou ekologickou zátěží chlorovanými uhlovodíky a později identifikovaným šestimocným chromem. Sanaci provádí firma EKORA s. r. o., která pro tuto dizertační práci poskytla primární data z dlouhodobého monitoringu sanačních prací a další materiály, např. údaje o geologických a hydrogeologických podmínkách lokality a mapové podklady ^[66].

4.1 GEOLOGICKÉ A HYDROGEOLOGICKÉ POMĚRY

Nesaturovaná zóna lokality KARA Trutnov je v prostoru ohnisek znečištění tvořena především navážkami proměnlivé mocnosti (stavební suť, zbytky betonových konstrukcí, hlíny písčité a jílovité apod.), pod kterými leží povodňové hlíny. V hloubce asi 2,5 m se nachází kvartérní fluvialní štěrkopísky a glacifluviální balvanité štěrky, rezavě hnědé, hlinité až jílovité. Balvany jsou tvořeny masivním bílým žilným křemenem, žulou krkonošsko-jizerského plutonu a metamorfovanými horninami krystalinika.

V hloubce 2,5 až 4,5 m pod terénem tvoří skalní podklad kvartérních sedimentárních hornin zvětralé permské pískovce a arkózové pískovce, které se střídají s deskami a lavicemi prachovců a jílovců. Tyto horniny patří k trutnovskému souvrství vnítrusudetské pánve Českého masivu. Pásmo zvětrání pískovců představuje střídání písčitých a jílovitých poloh s kompaktnější horninou a je patrné do hloubky přibližně osmi metrů, pak následuje pevné skalní podloží.

Podloží permské horniny, resp. zóna jejich zvětrání vytváří určité deprese, které byly identifikovány provedeným geofyzikálním průzkumem a ve kterých může docházet k akumulaci kontaminace.

Svrchní kolektor podzemních vod je vázán na bázi kvartérních štěrkopísků, které jsou zvodněny v decimetrových polohách a místy vůbec, především ale na pásmo přípovrchového zvětrání permských hornin. Směr proudění podzemní vody je k jihovýchodu, tj. k řece Úpě pod úhlem 30° až 45°, v ohniscích kontaminace nebo v prostorech realizovaných hydraulických bariér vlivem dlouhodobého sanačního čerpání proudí podzemní vody směrem do těchto ohnisek.

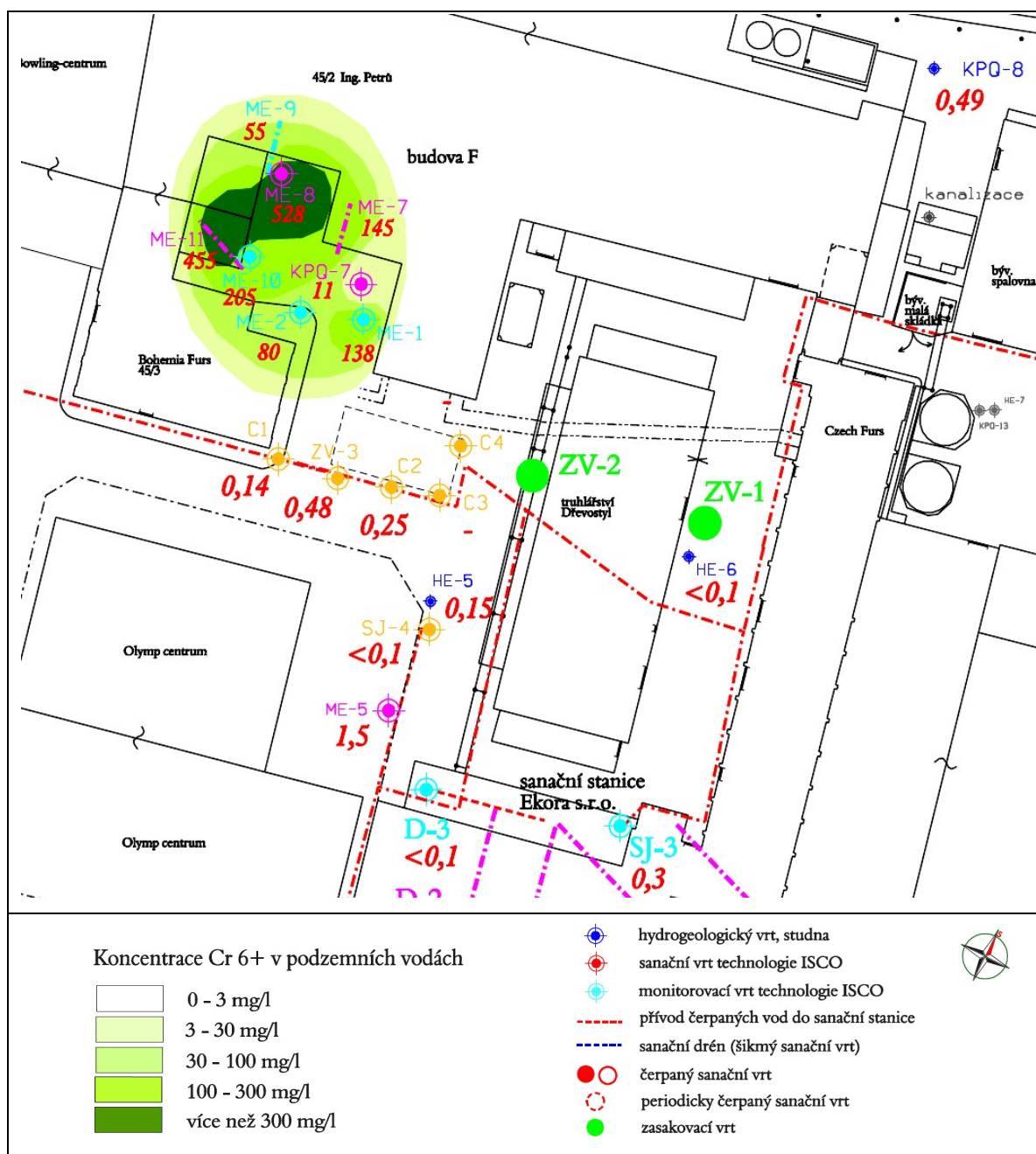
Hladina podzemní vody se nachází v hloubce 3 až 3,5 m pod terénem v prostoru vrtu KPQ-7, viz obrázek 4.1 na následující straně. Dlouhodobá elevace hladiny podzemní vody je dána netěsností blízkých inženýrských sítí nebo přetokem podzemní vody z permské zvodně s mírně napjatou hladinou podzemní vody do kvartérní zvodně. Živější zvodnění se v tomto kolektoru pohybuje do hloubky 8 až 9 m pod terénem. Součinitel filtrace kvartérního kolektoru se snižuje se vzdáleností od Úpy. Ve vzdálenosti do 50 m je řádově v jednotkách 10^{-4} m/s, ve vzdálenosti do 100 m v jednotkách 10^{-6} m/s, ve vzdálenosti přes 100 m je horninové prostředí kvartéru málo propustné řádově až 10^{-7} m/s. Tomu odpovídá specifická vydatnost vrtů, která činí u vrtů v blízkosti řeky kolem 0,1 l/s na 1 m snížení. U nejvzdálenějších vrtů pak je pouze kolem 0,01 l/s na 1 m snížení. Vody kvartérní zvodně jsou mimo ohniska probíhající sanace oxické, ve vodách permské zvodně byly zjištěny neutrální až anoxické podmínky. V prostoru lokality dochází ke komunikaci vod v obou zvodních. Průměrné roční srážkové úhrny dosahují 650 až 700 mm ^[66].

4.2 ROZSAH KONTAMINACE

V areálu závodu KARA Trutnov se chlorované uhlovodíky používaly po několik desetiletí již od 40. let 20. století, k největším únikům docházelo v odmašťovně. Roční spotřeba tetrachlorethenu ve výrobě se pohybovala v rozmezí 10 až 50 tun. Z tohoto množství představovaly úniky do životního prostředí přibližně 3 %, větší část pronikala do ovzduší, část do kanalizace a saturované i nesaturované zóny horninového prostředí a do povrchových vod řeky Úpy.

V počátcích sanačních zásahů byla odtěžena kontaminovaná nesaturovaná zóna horninového prostředí, následovala sanace kontaminovaných vod. Rozsah kontaminačního mraku chlorovaných uhlovodíků v podzemních vodách zahrnoval na počátku tisíciletí větší část lokality, koncentrace sumy chlorovaných uhlovodíků dosahovaly až 300 mg/l, což odpovídá maximální rozpustnosti PCE, TCE a DCE ve vodě. Místy se chlorované

uhlovodíky vyskytovaly ve zvodnělém horninovém prostředí i v nesaturované zóně také ve formě DNAPL (volná organická fáze těžší než voda). Kontaminace se nacházela v kvartérních štěrkopiscích při jejich zvodnělé bázi a dále ve svrchní části puklinovo-průlinově propustném horninovém prostředí permských pískovců a prachovců.



Obr. 4.1: Kontaminace podzemních vod chromem v silně oxidačním prostředí, stav v únoru 2009 ^[66]

Sanace probíhala technologiemi aplikace horké páry, ventingu a sanačního čerpání s odstraňováním chlorovaných uhlovodíků na horizontálním aerátoru a s jejich zachytem ze vzdušiny na filtrech s aktivním uhlím. Tyto metody neměly požadovanou efektivitu a byly časově, energeticky a finančně velmi náročné.

Od roku 2005 byla nejprve v pilotním měřítku, následně v provozním rozsahu, aplikována technologie in situ chemické oxidace (dále jen ISCO). Pomocí 60 tun manganistanu draselného bylo v kvartérní zvodni prakticky zlikvidováno hlavní ohnisko kontaminace chlorovanými uhlovodíky. Odstraněná množství jsou odhadována na desítky až stovky kilogramů. Dále přetrvávala nadlimitní koncentrace chlorovaných uhlovodíků pouze v několika izolovaných dílčích ohniscích kontaminace relativně malého plošného rozsahu u budovy F, na východním okraji hlavního ohniska a v permských vrstvách v hlubších partiích horninového prostředí v prostoru bývalé odmašťovny a na východním okraji hlavního ohniska kontaminace.

V průběhu sanace ISCO byla zjištěna masivní kontaminace horninového prostředí trojmocným chromem u budovy F, která nebyla zastižena předchozími etapami průzkumných a sanačních prací. Vlivem působení oxidačních činidel došlo k mobilizaci části této zátěže, viz obrázek 4.1. Koncentrace Cr^{6+} v podzemních vodách dosahovala řádově až 500 mg/l. Významné znečištění chromem bylo zaznamenáno ještě ve dvou oblastech lokality, kde koncentrace dosahovaly desítek mg/l. Další použití oxidačních technologií ve vybraných prostorech v ohnisku u budovy F a také po směru proudění podzemních vod ve východní části hlavního ohniska byly proto vyloučeny.

V rámci ochrany okolního prostředí bylo přistoupeno k realizaci chemické bariéry pomocí redukčního činidla dithioničitanu sodného v kombinaci s pufrem na bázi uhličitanu draselného a hydrogenuhličitanu draselného, který brání rychlému rozkladu redukčního činidla. Aplikace činidel byla provedena opakovaně v letech 2009 a 2010, ale nepodařilo se dosáhnout snížení koncentrace Cr^{6+} v podzemních vodách pod stanovený sanační limit 0,15 mg/l. Tímto způsobem také nebylo možné snížit koncentrace ve vodách přítomných chlorovaných uhlovodíků.

Proto byla doporučena reduktivní technologie in situ aplikace vodné disperze povrchově upravených nanočástic elementárního železa, popř. s přídavkem aniontu kyseliny mléčné (laktátu) pro úpravu prostředí. Tato sanační technologie byla navržena také pro sanaci permské zvodně v hloubkách do 20 metrů pod terénem v jižní části areálu.

V horninách permských vrstev byly zjištěny koncentrace chromu mezi 13 a 22 mg/kg sušiny a proto ani zde nebylo možné metodu ICSO použít ^[66].

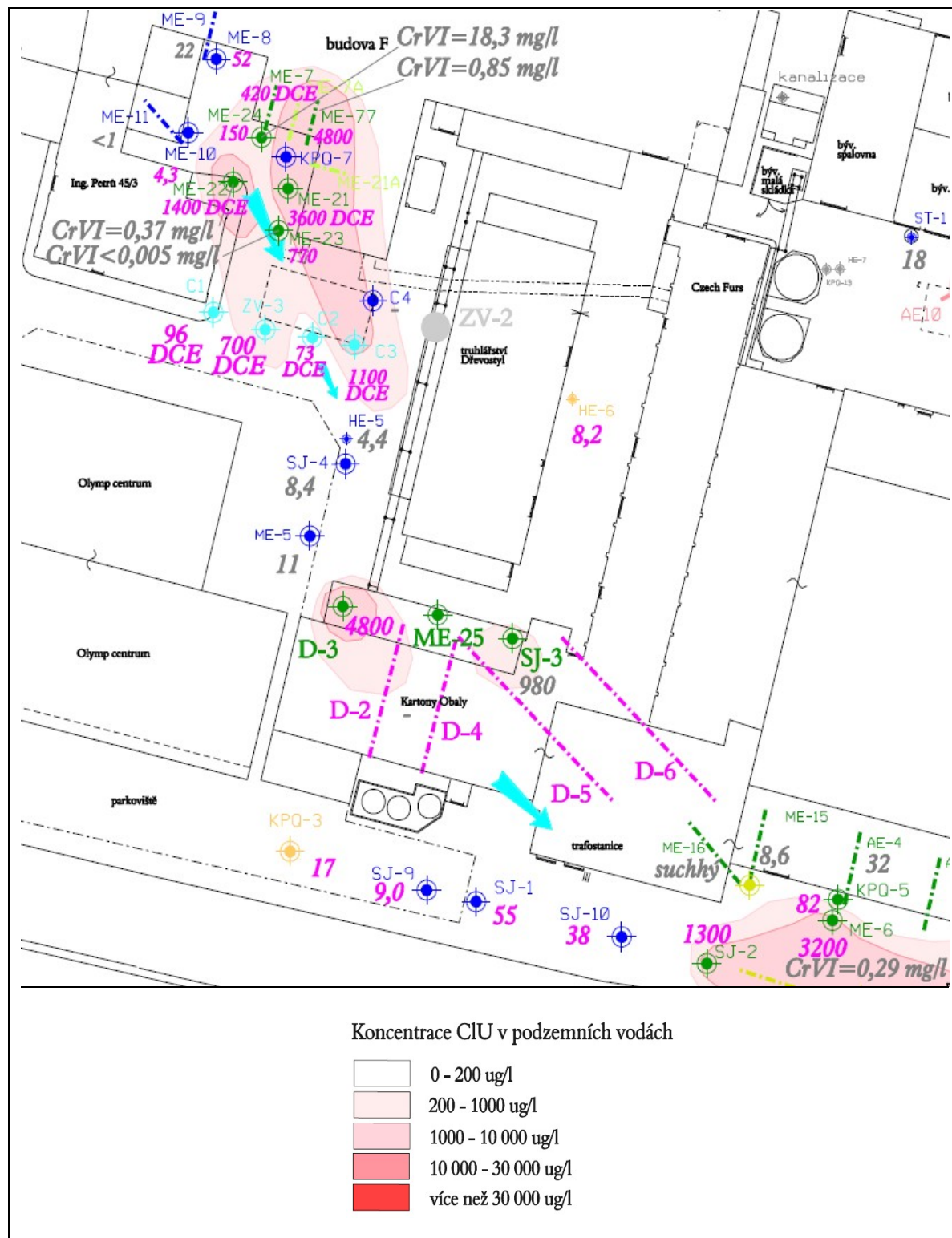
4.3 PILOTNÍ APLIKACE

Terénní pilotní test byl navržen a realizován na základě výsledků a vyhodnocení laboratorních zkoušek, v rámci kterých byla testována účinnost aplikace nanočástic v koncentracích 0,6 až 1 g/l při odstraňování směsné kontaminace Cr^{6+} a chlorovaných uhlovodíků. Vzorky vod pro ověření v laboratoři byly odebrány z vrtu ME-24 na okraji ohniska u budovy F a z vrtu ME-6 v jihovýchodní části areálu, viz obrázek 4.2. Vstupní koncentrace Cr^{6+} byly do 20 mg/l, vstupní koncentrace sumy chlorovaných uhlovodíků řádově do 2000 $\mu\text{g/l}$. Zkoušky byly koncipovány jako vsádkové, metodicky odpovídaly testům prezentovaným v kapitole 3.2 této práce. Použity byly nanočástice elementárního železa od firmy NANOIRON, s.r.o. z Rajhradu typu NANOFER 25 a NANOFER 25S. Celkem bylo testováno 100 vzorků podzemních vod a podzemních vod s přídavkem horniny z lokality. Pro úpravu redoxních vlastností prostředí byl použit laktát. Ve všech laboratorních zkouškách bylo dosaženo rychlého snížení koncentrace chromu pod mez detekce (do 24 hodin), ale koncentrace chlorovaných uhlovodíků se i po 27 dnech udržovala nad 1000 $\mu\text{g/l}$, především z důvodu spotřebování nanoželeza v roztoku. Z výsledků vyplynulo, že pro pilotní aplikaci bude použita vyšší koncentrace nanoželeza, řádově mezi 2 a 3 g/l a reakční doba bude alespoň tři až čtyři měsíce.

Pro vlastní pilotní test byly zvoleny nanočástice elementárního železa NANOFER 25S. Jeho cílem bylo především ověřit aplikační koncentrace nanočástic 2 g/l, kinetiku úbytku kontaminace i aplikovaného činidla v reálných podmínkách testované lokality, stanovení poloměru dosahu účinku aplikačního vrtu, ověření schopnosti migrace aplikované vodné disperze nanoželeza v reálné zvodni, ověření způsobu aplikace činidla, technologických parametrů a kapacity navržených zařízení. Celkový stav kontaminace před aplikací je přehledně uveden na obrázku 4.2.

Před pilotní aplikací nanočástic byl pro navození redukčních podmínek zasakován laktát, v každém aplikačním místě 2 m³ roztoku o koncentraci 1 %. Vlastní aplikace nanočástic byla provedena v září 2011 do vrtů ME-24 (ohnisko kontaminace u budovy F) a ME-6 (východní okraj hlavního ohniska). Z pohledu kontaminace chromem je zajímavý především vrt ME-24, protože ve vrtu ME-6 se vyskytovala převážně kontaminace chlo-

rovanými uhlovodíky. Do každého z uvedených vrtů bylo aplikováno po 100 kg nanočástic NANOFER 25S (20% suspenze) ředěných na aplikační koncentraci 2 g/l.



Obr. 4.2: Kontaminace podzemních vod chrómem a chlorovanými uhlovodíky, stav v červnu 2011 [66]

K ředění suspenze nanočástic byla použita pitná voda z vodovodního řadu města Trutnova, redukční činidlo bylo dávkováno pomocí dávkovacího peristaltického čerpadla společnosti NANOIRON s.r.o. Následující téměř dva měsíce probíhal monitoring.

V tabulce 4.1 je uveden chemismus podzemních vod v aplikačním vrtu ME-24 před aplikací a časový vývoj kontaminace po aplikaci nanoželeza. Nanočástice prokázaly velmi dobrou účinnost při odstraňování šestimocného chromu i chlorovaných uhlovodíků. Došlo k řádovému snížení koncentrace Cr^{6+} až pod mez detekce, tj. 0,005 mg/l a poklesu koncentrací chlorovaných uhlovodíků až o dva řády. Rychlost úbytku sumy chlorovaných uhlovodíků lze ve srovnání s chromem označit jako pozvolnou.

Tabulka 4.1: Výsledky pilotního testu aplikace nanoželeza

Parametr	Jednotka	Doba testu			
		0	12	42	51
pH	-	6,94	8,58	7,98	7,87
konduktivita	mS/m	357	72,1	130	-
suma kationtů	mg/l	1070	183	313	-
suma aniontů	mg/l	1680	302	656	-
amoniak, amonné ionty	mg/l	4,27	1,64	1,55	-
chloridy	mg/l	61,3	30,1	63,6	-
CHSK-Mn	mg/l	4,16	1,44	1,51	-
dusičnany	mg/l	2,54	<2	19,2	-
dusitany	mg/l	1,48	<0,005	0,16	-
fluoridy	mg/l	0,61	0,53	0,3	-
fosforečnany	mg/l	<0,04	<0,04	0,055	-
sírany	mg/l	1470	189	330	-
uhličitany	mg/l	0	3,4	0	-
hydrogenuhličitany	mg/l	152	83,4	242	-
RL (105°C)	mg/l	2590	400	798	-
vápník	mg/l	217	15,4	33,1	-
chrom celkový	mg/l	42,5	<0,001	0,874	<0,001
chrom šestimocný	mg/l	42,2	<0,005	0,873	<0,005
železo	mg/l	<0,002	0,032	<0,002	-
draslík	mg/l	347	79,6	38,4	-
hořčík	mg/l	42,5	3,24	11,2	-
mangan	mg/l	38,2	1,63	1,05	-
sodík	mg/l	421	81,8	228	-
vinylchlorid	ug/l	278	70,4	<4	<4
trans-1,2-dichlorethen	ug/l	14,1	1,9	<1	<1
1,1-dichlorethen	ug/l	4,4	<1	<1	<1
cis-1,2-dichlorethen	ug/l	2340	1060	3,1	18,9
trichlorethen	ug/l	642	92,4	1,64	<0,50
tetrachlorethen	ug/l	903	62,6	3,77	<0,50
suma chlorovaných uhlovodíků včetně vinylchloridu	ug/l	4182	1287	8,5	18,9

Z počátečních 4182 $\mu\text{g/l}$ došlo po sedmi dnech k poklesu na 1300 $\mu\text{g/l}$ a po 45 dnech na zhruba 20 $\mu\text{g/l}$. V průběhu testu nebyl zjištěn nárůst koncentrací cis-1,2-DCE, byl však pozorován přechodně zvýšený obsah vinylchloridu, jež byl odbourán přibližně dva týdny po redukci PCE a TCE.

V průběhu aplikace vzrostlo pH ze 7 na 8,5 s následným velmi pozvolným poklesem zhruba po 40 dnech od aplikace na hodnoty kolem 8. Oxidačně-redukční potenciál se snižoval z počátečních +102 mV na -534 mV týden po aplikaci a opětovně zvolna rostl na 132 mV asi 45 dní po aplikaci. Došlo také ke snížení vodivosti a obsahu rozpuštěných látek včetně síranů a dusičnanů.

Byla prokázána dobrá migrační schopnost nanoželeza ve zvodnělém horninovém prostředí lokality, nanočástice elementárního železa byly zaznamenány v nejbližších okolních vrtech do vzdálenosti do 10 m od aplikačního vrtu ME-6. Část aplikovaného nanoželeza v množství do tří kg z aplikovaných 100 kg byla při závěrečném monitoringu zjištěna ve formě jemného sedimentu černé barvy na počvě aplikačních vrtů [66].

Výsledky pilotního testu aplikace nanočástic železa byly hodnoceny jako velmi úspěšné a proto byla připravena provozní sanace velké části lokality touto metodou. Celkem byla navržena aplikace 2400 kg 60% laktátu a 17200 kg 20% nanoželeza NANOFER 25S, oba v aplikačních koncentracích 1 % ve čtyřech aplikačních cyklech vždy po šesti měsících. Sanovány byly čtyři oblasti lokality, kde byly zaznamenány nadlimitní koncentrace Cr^{6+} . Ty přetrvávaly především ve vrtech, kde patrně docházelo k nátoky kontaminovaných vod z permských vrstev. Koncentrace se pohybovaly od mírně zvýšených na úrovni sanačního limitu, tj. 150 $\mu\text{g/l}$ až po 800 $\mu\text{g/l}$. Dávky byly vypočteny na základě rozsahu ložiska, vertikálního dosahu kontaminace, porózity horninového prostředí a koncentrace polutantů kvartérní a permské zvodně. Provozní sanace pomocí nanočástic byla zahájena v polovině roku 2013 a bude včetně monitoringu pokračovat až do roku 2015.

5 ZÁVĚR

V průběhu několika let vědecké práce, především v laboratorních podmínkách, se podařilo získat řadu poznatků o interakcích nanočástic elementárního železa s toxickými kontaminanty chromem a arzenem a splnit stanovené cíle dizertační práce.

Byly získány ucelené informace o možnostech imobilizace šestimocného chromu pomocí nanoželeza. Laboratorní zkoušky probíhaly ve vsádkovém uspořádání na modelových vodách a podzemních vodách z kontaminovaných lokalit PERMON Křivoklát a TRW Jablonec. Schopnost nanočástic imobilizovat chrom byla prověřována z pohledu mobility v horninovém prostředí, optimálního dávkování, vlivu pH na účinnost sanačního procesu, sledována byla také rychlost stárnutí a ztráta aktivity nanočástic.

Bylo zjištěno, že nanočástice elementárního železa mají vzhledem ke své vysoké reaktivitě a magnetickým vlastnostem značný sklon k aglomeraci a řetězení. Tvorba sekundárních částic o velikosti řádu desetin jednotek mikrometrů způsobuje sedimentaci a snižuje jejich migraci horninovým prostředím. Tuto vlastnost lze do určité míry omezit minimalizací doby skladování a mechanickou úpravou (ultrazvukem, mixováním) před vlastní aplikací.

Dlouhodobým skladováním nanočástic v řádu měsíců dochází ke ztrátě jejich reaktivity a nutnosti zvýšení aplikačních dávek. Pozorované 100 až 200% zvýšení spotřeby výrazně ovlivňuje ekonomiku sanačního zásahu. Proto je nezbytné důkladně sladit harmonogram sanačního zásahu s dodávkou nanočástic a jejich přípravou k aplikaci.

Dávkování nanočástic závisí na množství kontaminantu a míře konkurenčních reakcí v souvislosti se složením podzemní vody a horninového prostředí. Pro základní propočty lze pro testované lokality použít dávku nanoželeza v rozmezí 8 až 10 mg na mg chromu. V případě aplikace nanočástic na jiné lokality byla zpracována metodika pro orientační stanovení potřebné dávky/koncentrace nanočástic. Je nezbytné připomenout, že tato práce se zabývala pouze interakcí nanočástic železa a kontaminovaných vod, do vzájemných interakcí však mohou vstupovat také složky horninového prostředí. Tato problematika byla předmětem výzkumu v rámci dalších disertačních prací a výzkumných projektů Technické univerzity v Liberci.

Aplikací nanočástic dochází k významnému snížení koncentrace dusičnanů v roztoku, byla pozorována redukce až o 50 %. Změny koncentrace síranů reakcí s nanoželezem nebyly indikovány.

Nanočástice železa ovlivňují pH a oxidačně-redukční potenciál systému. Intenzita změn je závislá na složení kontaminované vody, počátečním redoxním stavu a její pufrací kapacitě. Metodu lze použít v širokém rozmezí pH, dobrá účinnost byla prokázána při pH 2 až 10. Vzhledem k charakteru podzemních vod tedy tento parametr nepředstavuje pro sanační účely omezení. Rovněž reakční doba podle podmínek v rozmezí hodin, maximálně dnů není limitující.

Získané výsledky a poznatky laboratorních zkoušek imobilizace chrómu pomocí nanočástic elementárního železa již byly využity v praxi při přípravě pilotních a provozních aplikací na několika lokalitách. Jako příklad byly v této práci prezentovány některé výsledky sanace lokality KARA Trutnov.

V oblasti imobilizace arzenu pomocí nanočástic elementárního železa byly práce vzhledem k současnému stavu poznání zaměřeny více do oblasti základního výzkumu. Vedle studia základních charakteristik imobilizace byl posuzován vliv koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu a přínosy případné aplikace nanočástic ve srovnání se stávajícími způsoby zpracování kontaminovaných vod na konkrétních lokalitách. Metodika laboratorních zkoušek imobilizace arzenu v trojmocné a pětímocné formě byla obdobná jako v případě chrómu, vedle modelových vod byly testovány kontaminované vody z důlní lokality Kaňk u Kutné Hory a průmyslové oblasti Břeclav-Poštorná.

V rámci zkoušek optimalizace dávkování nanočástic byla na studovaných modelových matricích pro téměř 100% odstranění As^{3+} nebo As^{5+} stanovena dávka 20 až 25 mg nanoželeza na miligram arzenu. Stárnutí nanočástic v případě imobilizace arzenu nezpůsobuje ztrátu jeho aktivity a degradaci, naopak lze především v případě As^{5+} pozorovat dílčí zvýšení účinnosti procesu. To může být způsobeno sorpčním mechanismem imobilizace arzenu.

Problematicke vlivu pH na koncentraci různých forem arzenu v roztoku byla věnována samostatná část laboratorních zkoušek. Arzen v pětímocné formě je při kontaktu s atmosférou stabilní v širokém rozsahu pH, v případě trojmocného arzenu dochází k jeho pozvolné oxidaci na pětímocnou formu, za přítomnosti dostatečného množství kyslíku je rovnovážný stav v podstatě totožný jako v případě rozpuštění pětímocné formy. Při nedostatku kyslíku pro oxidaci zůstávají v roztoku zastoupeny obě formy. Oxidace As^{3+} na As^{5+} je pomalá, což může být způsobeno pomalou interakcí arzenu s kyslíkem nebo pomalou difuzí kyslíku do vody. Nejrychlejší oxidace byla pozorována v oblasti neutrálního pH.

Byly porovnány výsledky imobilizace arzenu nanočásticemi elementárního železa v důlní vodě z lokality Kaňk u Kutné Hory se stávající technologií čištění v čistírně odpadních vod založené na úpravě pH a intenzivním provzdušňování. Hlavním konkurenčním aniontem imobilizace byly fosforečnany, jejichž koncentrace byla snížena až na 6,5 % původní hodnoty, z 5,66 na 0,37 mg/l. Obdobně došlo k významnému úbytku množství dusičnanů v roztoku, a to až o 85 %. Konkurenční schopnosti síranů nebyly při koncentracích v řádu 10 mg/l prokázány. Pro vody tohoto typu, obsahující železo, resp. Fe^{2+} řádově v koncentracích g/l, však lze aplikaci nanočástic železa označit za neúčelnou.

Naopak technologii lze velmi dobře využít pro dekontaminaci silně mineralizovaných vod z lokality Břeclav-Poštorná. Při dávce 1,4 g/l nanoželeza byl arzen odstraněn téměř ze 100 %. Výrazné zvýšení spotřeby nanočástic, ve srovnání s modelovými vodami zhruba dvacetinásobně, způsobuje extrémní koncentrace fosforečnanů, řádově 600 mg/l. Aplikací nanočástic se podařilo snížit také jejich koncentraci až na hodnoty pod mezí stanovitelnosti, tj. 0,05 mg/l, což je velkou výhodou, pokud je voda vracena do recipientu.

Pozornost byla věnována také studiu pevných produktů samovolné imobilizace arzenu v důlní vodě z lokality Kaňk u Kutné Hory. Specializované analýzy metodami rentgenové fotoelektronové spektroskopie, Mössbauerovy spektroskopie, skenovací a transmisní elektronové mikroskopie a rentgenové spektrální a rentgenové difrakční analýzy probíhaly ve spolupráci s Materiálovým centrem Přírodovědecké fakulty Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem a Regionálním centrem pokročilých technologií a materiálů Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a byly zaměřeny na chemickou analýzu povrchu sraženin a identifikaci oxidačního stavu arzenu.

Charakterizace vlastností experimentálních typů nanočástic a zkoušky jejich účinnosti při imobilizaci toxických kovů přispěly k vývoji nového typu nanočástic elementárního železa z tuzemských surovinových zdrojů, který je již vyráběn komerčně a standardně využíván pro sanace různých typů kontaminace.

Výsledky vědecké práce byly publikovány na odborných konferencích, v monografii i v impaktovaném časopisu a bylo generováno několik nosných témat pro navazující vědecké práce.

6 PŘEHLED POUŽITÝCH ANALYTICKÝCH METOD

Distribuce velikosti nanočástic železa byla měřena metodou laserové difrakce na analyzátoru velikosti částic MASTERSIZER 2000 s disperzní jednotkou HYDRO 2000MU od firmy Malvern Instruments, Velká Británie.

Pro měření pH byla zvolena kombinovaná pH elektroda od firmy Monokrystaly Turnov, pro měření oxidačně-redukčního potenciálu platinová elektroda CE 105 se srovnávací argentochloridovou elektrodou pro měření ORP od téže firmy. Obě veličiny byly měřeny na pH metru od firmy HANNA. Výsledné hodnoty ORP byly přepočteny na standardní srovnávací vodíkovou elektrodu, korekční hodnota při 20 °C byla +211 mV.

Semikvantitativní stanovení koncentrace celkového chrómu a doprovodných prvků ve vodách (Al, Be, Ca, Cu, Cd, K, Mg, Si, Na, Ni, P, S, Mn, Zn) bylo provedeno spektrometricky podle ČSN EN ISO 11885 Jakost vod – Stanovení 33 prvků atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem.

Šestimocný chróm byl měřen spektrofotometrickou metodou podle normy ČSN ISO 11083 Jakost vod - stanovení chrómu (VI) Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem.

Pro stanovení celkového arzenu byla využita atomová absorpční spektroskopie - metoda generování hydridů podle ČSN EN ISO 11969 Jakost vod - stanovení arzenu.

Stanovení trojmocného arzenu bylo provedeno hydridovou technikou atomové absorpční spektrometrie v prostředí citrátového pufru pH 5.

Koncentrace železa byla pro srovnání měřena pomocí atomové absorpční spektrometrie v plameni podle TNV 757385 Jakost vod - stanovení železa a manganu metodou plamenové absorpční spektrometrie a také pomocí manganometrické titrační metody s korekcí na chloridy.

Vodivost byla stanovena podle ČSN 27888 (ISO 7888:1985) Jakost vod - Stanovení elektrické konduktivity.

Sírany byly měřeny podle TNV 757476 Jakost vod - Stanovení rozpuštěných síranů – gravimetrická metoda s chloridem barnatým.

Dusičnany byly stanoveny podle ČSN EN ISO 10304-2 Stanovení dusičnanů kapalinovou chromatografií.

Pro stanovení fluoridů byla použita metoda ČSN ISO 10359-2 Stanovení anorganicky vázaných celkových fluoridů po rozkladu a destilaci.

Pro stanovení fosforečnanů bylo použito spektrofotometrické metody s molybdenanem amonným dle ČSN EN ISO 6878.

CHSK_{Cr} byla stanovena podle normy ČSN ISO 6060 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku.

Rozpuštěné látky byly stanoveny podle ČSN 757346 Jakost vod – stanovení rozpuštěných látek.

Nerozpuštěné látky byly stanoveny podle ČSN EN 872 Jakost vod - Stanovení nerozpuštěných látek -metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken.

Pro stanovení prvků ve sraženinách a identifikaci oxidačního stavu arzenu byly použity rentgenová spektrální a rentgenová difrakční analýza, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, Mössbauerova spektroskopie a skenovací a transmisní elektronová mikroskopie.

7 LITERATURA

1. KOLEKTIV AUTORŮ: Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim, 2006, ISBN: 80-86832-15-5
2. KANEL S. R., MANNING B., CHARLET L. A CHOI H.: Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 1291-1298
3. ZHANG, W. X.: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.*, 2003, 5, 323-332
4. NOVÁKOVÁ T., ŠVÁB M., ŠVÁBOVÁ M.: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav, *Chem.listy*, 2009, 103, 524-532
5. Citace z <http://www.nanoiron.cz/>, webové stránky firmy NANO IRON, s.r.o.
6. LI X. Q., ELLIOTT D. W., ZHANG W. X.: Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Material and Engineering Aspect, *Crit. Rev. Solid State*, 2006, 31, 111
7. WANG, C., ZHANG, W. X.: Synthesizing Nanoscale Iron Particle for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(7), 2154-2156
8. LIEN H. L., ZHANG W. X.: Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloid Surface A.*, 2001, 191, 97-105
9. ZHANG W., WANG C., LIEN H.: Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles. *Catalysis Today*, 1998, 40, 387-395
10. NURMI T. J., TRATNYEK P. G., SARATHY V., BAER D. R., AMONETTE J. E., PECHEM K., WANG C., LINEHAN J. C., MASON D. W., PENN R. L., DRIESSEN M. D.: Characterization and properties of metalloid iron nanoparticles: Nanocrystalline NaY zeolites. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (5), 1221-1230
11. XU Y., ZHANG W.: Subcolloidal Fe/Ag Particles for Reductive Dehalogenation of Chlorinated Benzenes, *Indus. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39(7), 2238-2244
12. HOCH L. B., MACK E. J., HYDUTSKY B. W., HERSMAN J. M., SKLUZACEK J. M., MALLOUK T. E.: Carbothermal Synthesis of Carbon-supported Nanoscale Ze-

- ro-valent Iron Particles for the Remediation of Hexavalent Chromium, Environ. Sci. Technol., 2008, 42, 2600–2605
13. ČERNÍK M.: Použití nanočástic elementárního železa pro redukce kontaminantů in situ, habilitační práce, Technická univerzita v Liberci, 2006
 14. ELLIOT D., ZHANG W. X.: Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment, Environ.Sci. Tech., 2001, 35(24), 4922-4926
 15. SU C., PULS R. W.: Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate, and Nitrate, Relative to Chloride, Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 4562–4568
 16. NOSEK J., ČERNÍK M.: Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza, monografie, vydavatelství AQUATEST, a. s., 2011, ISBN 978-80-263-0076-2
 17. LUPIN O. X., HUG S. J.: Oxidation and Removal of Arsenic (III) from Aerated Groundwater by Filtration Through Sand and Zero-Valent Iron, Water Research, 2005, 39, 1729–1740
 18. GREENWOOD N. N., EARNSHAW A.: Chemie prvků, Informatorium, Praha, 1993
 19. PALEČEK J. A KOL.: Toxikologie a bezpečnost práce v chemii, vydavatelství VŠCHT Praha, 1999
 20. Integrovaný registr znečišťování na webových stránkách
http://www.irz.cz/repository/latky/chrom_a_jeho_slouceniny.pdf,
http://www.irz.cz/latky/arsen_a_sl
 21. Vyhláška 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody
 22. ČERNÍK A KOL.: Chemicky podporované in situ sanační technologie, monografie, vydavatelství VŠCHT, 2010, ISBN 978-80-7080-767-5
 23. GILLHAM, R.W., BLOWES, D.W., PTACEK, D.J. AND O'HANNESIN, S.F.: Use of zero-valent metals in in-situ remediation of contaminated ground water, Scientific Basis for Current and Future Technology, Part 2, 1994, 913-915

24. BLOWES, D.W., PTACEK, C.J. AND JAMBOR, J.L.: In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls, *Environ. Sci. Tech.*, 1997, 31, 3348-3357
25. NIKOLAIDIS N. P., DOBBS G. M., LACKOVIC J. A.: Arsenic Removal by Zero-Valent Iron: Field, Laboratory and Modeling Studies, *Water Research*, 2003, 37, 1417-1425
26. FARRELL J., WANG J., O'DAY P. A CONKLIN M.: Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 2026-2032
27. HUANG, Y. Y., LIU, D.-D. AND LI, G. R.: Adsorption kinetics of As (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, *Diqiu Kexue - Zhongguo Dizhi Daxue Xuebao/Earth Science - Journal of China University of Geosciences*, 2012, Vol. 37(2), 294-300
28. TANBOONCHUY, V., GRISDANURAK, N.B. AND LIAO, C.H.: Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 205-206, 40-46
29. LIU, T., RAO, P., MAK, M., WANG, P. AND LO, I.: Removal of co-present chromate and arsenate by zero-valent iron in groundwater with humic acid and bicarbonate, *Water Research*, 2009, Vol. 43(9), 2540-2548
30. LIU, T., ZHAO, L., TAN, X., LIU, S., LI, J., QI, Y. AND MAO, G.: Effects of physicochemical factors on Cr(VI) removal from leachate by zero-valent iron and Fe₂O₃ nanoparticles, *Water Science and Technology*, 2010, Vol. 61(11), 2759-2767
31. LIU, T.B. AND LO, I.: Influences of humic acid on Cr(VI) removal by zero-valent iron from groundwater with various constituents: Implication for long-term PRB performance, *Water, Air, and Soil Pollution*, 2011, Vol. 216(1-4), 473-483
32. WANG, Q., CISSOKO, N., ZHOU, M. AND XU, X.: Effects and mechanism of humic acid on chromium(VI) removal by zero-valent iron (Fe⁰) nanoparticles, *Physics and Chemistry of the Earth*, 2011, Vol. 36(9-11), 442-446
33. MAK, M., LO, I. AND LIU, T.: Synergistic effect of coupling zero-valent iron with iron oxide-coated sand in columns for chromate and arsenate removal from

- groundwater: Influences of humic acid and the reactive media configuration, *Water Research*, 2011, Vol. 45(19), 6575-6584
34. GIBERT, O.B., DE PABLO, J.C., CORTINA, J.L.B., AYORA, C.: In situ removal of arsenic from groundwater by using permeable reactive barriers of organic matter/limestone/zero-valent iron mixtures, *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, Vol. 32(4), 373-378
 35. CAPECCHI, C. AND BEZBARUAH, A.: Arsenic contaminated groundwater remediation by entrapped nanoscale zero-valent iron, *World Environmental and Water Resources Congress: Bearing Knowledge for Sustainability - Proceedings of the 2011 World Environmental and Water Resources Congress*, 2011, 3389-3395
 36. KLIMKOVA, S., CERNIK, M., LACINOVA, L., FILIP, J., JANCIK, D. AND ZBORIL, R.: Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching, *Chemosphere*, 2011, Vol. 82(8), 1178-1184
 37. GUPTA, A.B., YUNUS, M. AND SANKARARAMAKRISHNAN, N.: Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres - A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems, *Chemosphere*, 2012, Vol. 86(2), 150-155
 38. KRAJANGPAN, S., BEZBARUAH, A. AND CHISHOLM, B.: Groundwater arsenic remediation using amphiphilic polysiloxane graft copolymer coated iron nanoparticles, *World Environmental and Water Resources Congress 2011: Bearing Knowledge for Sustainability - Proceedings of the 2011 World Environmental and Water Resources Congress*, 2011, 1083-1088
 39. LI, Y., JIN, Z. AND LI, T. B.: Silica fume supported Fe⁰ nanoparticles for removal of hexavalent chromium and enhanced transport in water and soil, *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, Vol. 39(7), 1211-1217
 40. LI, Y., JIN, Z., LI, T.B. AND LI, S.: Removal of hexavalent chromium in soil and groundwater by supported nano zero-valent iron on silica fume, *Water Science and Technology*, 2011, Vol. 63(12), 2781-2787
 41. SINGH, R.B., MISRA, V. AND SINGH, R.: Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, Vol. 184(6), 3643-3651

42. CHRYSOCHOOU, M., JOHNSTON, C. AND DAHAL, G.: A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 201-202, 33-42
43. LI, X. Q., CAO, J. AND ZHANG, W. X.: Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zero valent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, Vol. 47(7), 2131-2139
44. FRANCO, D., DA SILVA, L. AND JARDIM, W.: Chemical Reduction of Hexavalent Chromium and Its Immobilisation Under Batch Conditions Using a Slurry Reactor Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 1-11
45. CISSOKO, N., ZHANG, Z.B., ZHANG, J. AND XU, X.: Removal of Cr(VI) from simulative contaminated groundwater by iron metal, *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, Vol. 87(6), 395-400
46. GENG, B., JIN, Z., LI, T. AND QI, X.: Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe₀ nanoparticles, *Chemosphere*, 2009, Vol. 75 (6), 825-830
47. WU, J.B., TIAN, X.-J., WANG, J. AND JING, C. Y.: Treatment of Cr(VI) in deoxygenated simulated groundwater using nanoscale zero-valent iron, *Huanjing Kexue/Environmental Science*, 2010, Vol. 31(3), 645-652
48. RIVERO-HUGUET, M. AND MARSHALL, W.: Influence of various organic molecules on the reduction of hexavalent chromium mediated by zero-valent iron, *Chemosphere*, 2009, Vol. 76(9), 1240-1248
49. WU, P., LI, S., JU, L., ZHU, N., WU, J., LI, P., DANG, Z.: Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 219-220, 283-288
50. LAI, K.C., LO, I.: Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions *Environmental Science and Technology*, 2008, Vol. 42(4), 1238-1244

51. SELVARANI, M., PREMA, P.: Removal of toxic metal hexavalent chromium CR(VI) from aqueous solution using starch - stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: Equilibrium and kinetics, *Agris On-line Papers in Economics and Informatics*, 2012, Vol. 2(4), 1974-1987
52. SCOTT, T., POPESCU, I., CRANE, R. AND NOUBACTEP, C.: Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 186(1), 280-287
53. GOTTINGER, A.B., WILD, D., MCMARTIN, D., MOLDOVAN, B., WANG, D.: Development of an iron-amended biofilter for removal of arsenic from rural Canadian prairie potable water, conference, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 2010, Vol. 135, 333-344
54. Přednáška Metody stanovení distribuce velikosti částic
<https://www.email.cz/download/i/RZhqUfYZskK42aMtAODG94EWF5MEtU9f-nkfYQ4WTYY26yuGlxn3ctLBFMveTSBX29ks48c/prednaska-02.pdf>
55. Ústní sdělení specialisty RTG pracoviště Výzkumného ústavu anorganické chemie, a.s. Ústí nad Labem ing. Petra Ryšánka
56. MALEC J.: Orientační zhodnocení kontaminace životního prostředí arsenem a těžkými kovy v okolí Kutné Hory, zpráva ÚNS-Výzkum, s.r.o., Kutná Hora, 2001
57. MYTYZKOVÁ A.: Geochemický vývoj důlních vod na uzavřeném ložisku Kaňk u Kutné Hory a jejich ekologické dopady, diplomová práce MU v Brně, 2005
58. BRIGGS J., GRANT J.T.: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ISBN 1-901019-04-7
59. CRIST B.V.: *Handbook of Monochromatic XPS Spectra, (Vol.1 The Elements and Native Oxides)*, XPS International LLC, Mountain View, 2004
60. ZHANG S., XIAO-YAN LI, CHEN J. P.: An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343, 232–238
61. A.G. DE LA ROCQUE ET AL.: XPS studies of Cu incorporation in arsenic chalcogenides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 299–302, 953–957

62. SOMA M., TANAKA A., SEYAMA H., SATAKE K.: Characterization of arsenic in lake sediments by X-ray photoelectron spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, Vol. 58, No. 12, pp. 2743-2745
63. WANG S., MULLIGAN C. N.: Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review, *Environment International*, 2008, 34, 867–879
64. BURTON, E. D., BUSH R. T., JOHNSTON S. G. ET AL.: Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite – *Environmental Science and Technology*, 2009, 43 (24): 9202-9207
65. ASTA M. P., CAMA J., MARTINEZ M. ET AL.: Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. – *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171 (1-3): 965-972
66. Elektronický soubor informací o lokalitě KARA Trutnova a ústní sdělení zaměstnanců firmy EKORA s. r. o. (mapové podklady, protokoly analytických zkoušek, informace o geologických a hydrogeologických podmínkách na lokalitě, informace o průběhu sanačních prací atd.)

8 SEZNAM PUBLIKACÍ V RÁMCI DOKTORSKÉHO STUDIA

Příspěvek v odborném časopisu

- RODOVÁ A., ZEMAN, J., ČERNÍK, M.: Arsenic immobilization by nanoscale zero-valent iron (submitted to Ecological Chemistry and Engineering S, The Journal of Society of Ecological Chemistry and Engineering)

Kapitola v knize

- ČERNÍK A KOL.: Chemicky podporované in situ sanační technologie, monografie, vydavatelství VŠCHT, 2010, ISBN 978-80-7080-767-5

Příspěvky na odborných konferencích

- RODOVÁ A., KUBRICHT J., ČERNÍK M.: Využití nanoželeza pro imobilizaci arzenu, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci Sanační technologie XI, 20. až 22. května 2008, Třebíč
- RODOVÁ A., KOLESÁROVÁ J., LACINOVÁ L.: Srovnávací testy odstraňování anorganických a organických kontaminantů pomocí různých typů nanoželeza, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci Sanační technologie XII., 19. až 21. 5. 2009, Uherské Hradiště
- KOLESÁROVÁ J., RODOVÁ A.: Možnosti využití nových typů nanoželeza pro odstraňování toxických kovů, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi II., 7. až 8. 10. 2009, Žďár nad Sázavou
- RODOVÁ A., KOLESÁROVÁ J.: Možnosti využití nanoželeza pro odstraňování arzenu z odpadních vod z odkaliště firmy FOSFA, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci NANOCON, 20. až 22. 10. 2009, Rožnov pod Radhoštěm
- KOLESÁROVÁ J., RODOVÁ A., NEŠETŘIL K., ZEMAN J.: Arsenic occurrence and geochemical evolution of the abandoned ore mine Kaňk in the Czech Republic, recenzovaný článek do sborníku mezinárodní konference International Mine Water Association – Mine Water and Innovative Thinking, 495 – 499, Sydney, Nova Scotia, Cape Breton Univ. Press, 2010, ISBN 978-1-897009-47-5
- KOLESÁROVÁ J., RODOVÁ A.: Česká důlní lokalita může pomoci k řešení celosvětového problému zvanému arzen, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci Sanační technologie XIV, 24. až 26. května 2011, Uherské Hradiště