

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Studijní program: B2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: Informatika a logistika

Použití pokovených nanovláken pro katalytickou redukci

Using electroplated nanofiber for catalytical reduction

Bakalářská práce

Autor: Eva Kakosová

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

Konzultant: Ing. Lenka Lacinová

V Liberci 10. 5. 2007

Zadání

Prohlášení

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

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

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

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

Datum

Podpis

Poděkování

Za vedení bakalářské práce, poskytnutou pomoc v průběhu její tvorby a praktické rady děkuji Doc. Dr. Ing. Miroslav Černíkovi, CSc.. Za rady a připomínky a čas při realizaci praktické části laboratorních testů děkuji Ing. Lence Lacinové.

Anotace

Cílem bakalářské práce je odzkoušet účinnost pokovených nanovlákných filtrů v kombinaci s nulmocným nanoželezem k dekontaminaci různého typu kontaminantů.

Laboratorní práce byly prováděny v laboratoři Výzkumného centra ARTEC na Technické univerzitě v Liberci. Chemické analýzy prováděla laboratoř Aquatest a.s. Praha.

Písemná zpráva je koncipována na dvě samostatné části. V první části je provedena literární rešerše na dané téma a druhá část se zaměřuje na vlastní popis laboratorních experimentů a jejich výsledků.

Filtry, jež byly použity k experimentům, jsou získány z Textilní fakulty TUL (Profesor Oldřich Jirsák) a byly vyrobené za pomoci metody elektrostatického zvlákňování. Připravené nanovlákné vrstvy byly pokoveny na Strojní fakultě ČVUT (Doc. Rudolf Novák, DrSc.) a to mědí, niklem a paladiem za pomoci vakuového napařování.

Laboratorní testy byly provedeny za pomoci redukční metody používající nZVI částice (nanosized zero valent iron). Tato metoda provádí reduktivní dehalogenaci, za pomoci oxidačně – redukční reakce. Nanočástice Toda, použité k praktickým testům jsou od komerčního Japonského dodavatele. Jako polutanty použité v laboratorních podmínkách posloužily chlorované uhlovodíky. Tyto látky se vyskytují v průmyslových areálech po nešetrném zacházení lidmi. Kovy nanesené na filtru, měď, nikl a paladium, měli sloužit jako katalyzátor. Pokusy byly koncipovány do tří testů.

První experiment testoval možnost snížit koncentraci roztoku uranu pomocí pokoveného filtru a částic nulmocného železa. Test byl sestaven jako průtokový, kdy bylo použito zapojení do uzavřeného okruhu. Druhý test byl koncipován jako třepací. Jako polutant nám sloužily Cl-U, jež se dále použily i ve třetím testu. Filtr jako katalyzátor byl součástí uzavřeného reaktoru. Ke třetímu pokusu posloužilo opět uspořádání průtokové, obdobné jako u prvního testu. K realizaci byla použita skleněná kolona, v níž byl na jednom místě uchycen filtr a pomocí čerpadla jím protékala kapalina.

Annotation

The goal of baccalaureate work is in experiment testing of electroplated nanofiber filteres with the help of catalytical reduction. The work was do in laboratory Artec at the Technical university of Liberec. The Report is draw up on the two separate parts. In the first part is literary background search on a given subject is performed. Following part is survey on personal description of laboratory experiments. Filters become from Textilie faculty TUL (Prof. Oldřich Jirsák). Filters was manufactured with the method of electrostatic spinning. Prepared nano-fiber layers was electropated on Mechanical faculty ČVUT (Doc. Rudolf Novák, DrSc). Used metals was cooper, nickel and paladium. The Metals was smear with the help of vapour deposition. Laboratory tests were performed with the help of reduction method "nanosized zero valent iron". This method performs reductive dehalogenation on the oxidative-reduction reactions. Nanoparticles "Toda", used to practical tests originate from commercial Japanese supplier. Polutant used in laboratory conditions were chlorinated hydrocarbons. This matters exist as a pollution in industrial areas, and our project is to remove them. The three deposit metals on the filter have serve as catalyzer. Experiments were performed in three tests. First test was effort to reduce concentration of uranium with the help of small particles based on "zero valent iron". Test was build like through flow as closed circuit. The second test was drawn like batch, Chlorinated hydrocarbons were used as polutants to the experiments. They are also use in the last test. Filtr as catalyst was part of closed glass. Last test again serve ordering through flow, same as the first test. Using glass container, where was filter hold on same place and through pump driver traverse liquid.

Obsah:

0.	Úvod	9
1.	Základní pojmy, vysvětlivky	10
1.1	Seznam použitých zkratk	10
1.2	Vysvětlivky.....	10
2.	Literární rešerše	11
2.1	Chlorované uhlovodíky	11
2.2	Oxidace a redukce	12
2.3	Katalýza	13
2.4	Reduktivní dechlorace ~ dehalogenace	14
2.5	Sanace	14
2.5.1	Podle cíle, respektive technologické funkce	15
2.5.2	Podle technologické funkce sanace	15
2.5.3	Podle místa sanace	15
2.5.4	Podle zavedenosti technologie	16
2.6	Využití nanotechnologií a nanomateriálů v oblasti životního prostředí	16
2.6.1	Nanoželezo.....	18
2.6.1.1	Použití nanočástic na bázi Fe^0	20
2.7	Přehled a použití reduktivních sanačních technologií.....	21
2.7.1	nZVI – Nanosized zero valent iron - reduktivní dehalogenace za pomoci nanočástic	21
2.7.2	In – situ redukce těžkých kovů.....	22
2.8	Nanovlákná jako sledovaný nanoobjekt	23
2.8.1	Nanovlákná a jejich vlastnosti, STM	23
2.8.2	Výroba nanovláken.....	24
2.8.2.1	Princip procesu elektrospinningu	24
2.8.3	Princip pokovení a výroby filtrů	26
2.8.3.1	Výroba filtrů	26
2.8.3.2	Pokovení nanovláknenné vrstvy	26
3.	Praktické testy	29

3.1	Pokus 1	29
3.1.1	Použité nádobí a látky	29
3.1.2	Postup laboratorního pokusu.....	30
3.1.3	Výsledky	32
3.1.4	Závěr	35
3.2	Pokus 2	35
3.2.1	Použité nádobí a látky	35
3.2.2	Postup laboratorního pokusu.....	36
3.2.3	Výsledky	37
3.2.4	Závěr	40
3.3	Pokus 3	41
3.3.1	Použité nádobí a látky	41
3.3.2	Postup laboratorního pokusu.....	42
3.3.3	Výsledky	43
3.3.4	Závěr	46
3.4	Návrh pilotního projektu.....	46
4.	Závěr.....	48
	Literatura	49
A	Seznam tabulek:.....	50
B	Seznam obrázků:.....	50
C	Seznam grafů:.....	50
D	Seznam příloh:.....	51
E	Přiložené CD	51

0. Úvod

Celá práce byla zaměřena na testování degradace polutantů za pomoci pokovených nanovlákných filtrů. Sanační metoda použitá k degradaci využívá takzvané „nanosized zero valent iron“ nZVI. Metoda pracuje na principu reduktivní dehalogenace chlorovaných uhlovodíků, kdy při reakci bývá halogen nahrazen vodíkem. Tato technologie využívá velmi malých reaktivních částic nulmocného železa k odstranění kontaminantů z prostředí. Degradace probíhá za pomoci oxidačně – redukčních reakcí. Postup degradace CI-U, probíhá tímto směrem: $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{c-DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{Ethen}$. Experimenty, jež byly provedeny, mají určit funkčnost dodaných filtrů pro degradaci polutantů. V případě kladných výsledků se předpokládá možnost využití pokovených filtrů při sanačních pracích.

1. Základní pojmy, vysvětlivky

1.1 Seznam použitých zkratk

CI-U – chlorované uhlovodíky

PCE – tetrachlorethen

TCE – trichlorethan

DCE – dichlorethan

VC – vinylchlorid

nZVI - nanosized zero valent iron

PRBs – podzemní reaktivní bariéry (stěny)

DV – destilovaná voda

ŽP – životní prostředí

STM - Scanning tunneling microscope

PVD - Physical vapour deposition

Eh - oxidačně – redukční potenciál

pH – vodíkový exponent

1.2 Vysvětlivky

Halogeny (halové prvky) – první čtyři prvky VII.A skupiny periodické soustavy prvků. Tvoří je dvouatomové molekuly, které jsou velmi reaktivní a se zvyšujícím protonovým číslem reaktivnost klesá (F, Cl, Br, I).

Anaerobní – proces nebo prostředí, kde není přítomen vzdušný kyslík.

Aerobní – proces nebo prostředí, kde je dostatečné množství molekulárního kyslíku.

Prekurzor – výchozí látka, z níž vzniká chemickou reakcí výsledný produkt.

Persistentní - schopnost látky zůstat v prostředí dlouho beze změny.

2. Literární rešerše

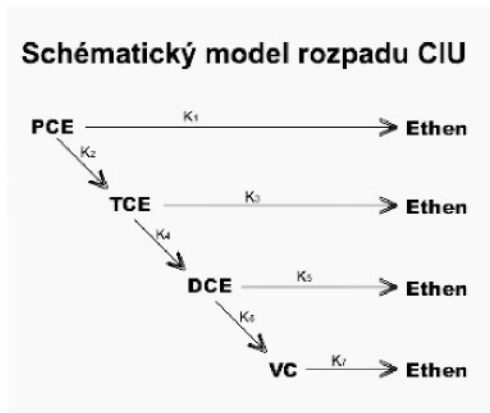
Literární část bakalářské práce se snaží komplexně uvést do dané problematiky, spolu s uvedením pojmů a základních principů používaných metod v rámci práce. Je zde uveden přehled sanačních prací s vysvětlením a chápáním slova nanotechnologie a možnost jejího využití při sanaci postiženého prostředí. Je vzhlíženo na problematiku nejen z pohledu efektivnosti, ale také možnosti aplikace v budoucnu. Nechybí popis základních vlastností použitých polutantů. Jedná se konkrétně o chlorované uhlovodíky a roztok uranu na nichž byla odzkoušena praktická část redukčních testů. Obsahem je samozřejmě popis výroby nanovlákných filtrů. K experimentům byly k dispozici filtry, které jsou vyrobeny za pomoci metody elektrostatického zvlákňování. Filtry byly pokoveny třemi kovy metodou vakuového napařování.

2.1 Chlorované uhlovodíky

Skupinu kontaminantů, se kterými bylo pracováno v praktické části laboratorních testů, představují chlorované uhlovodíky (Cl-U). Jedná se o polutanty vysoce toxické a obtížně odbouratelné. Mezi nejrozšířenější kontaminanty této skupiny patří chlorovaná rozpouštědla, pesticidy a polychlorované bifenylly. Tyto látky mají schopnost přetrvávat v prostředí po dlouhou dobu a beze změny. Je to způsobeno fyzikálně-chemickými vlastnostmi a chemickou strukturou těchto látek.

Uhlovodík je označení pro chemickou sloučeninu, jejíž molekula se skládá pouze z atomů uhlíku (C) a vodíku (H). Tyto látky mají uhlíkový řetězec (tzv. uhlíkovou kostru), na který jsou připojeny atomy vodíku. Běžně byly používány k odmašťování, chemickému čištění, barvení a podobným účelům. Setkáváme se s nimi prakticky pod každým strojírenským podnikem.

Chlorované uhlovodíky (Cl-U) podléhají reduktivní dechloraci na ethen a ethan (obrázek 1). Tyto látky jsou již snadněji odbouratelné.



Obrázek 1. Model rozpadu CI-U

(zdroj: literatura č.[3] Poster2.pdf, J. Nosek, M. Černík, P.Kvapil, TUL, AQUATEST, ARTEC)

Mezi nejběžněji používané CI-U patří dichlorethan, dichlorethen, dichlormethan, tetrachlorethen, tetrachlormethan, trichlorethen, trichlormethan, chlorethen (vinylchlorid).

2.2 Oxidace a redukce

Při oxidačně - redukčních reakcích dochází k přeměně kontaminantu na netoxický, méně toxický a stabilní.

Principem oxidačně – redukčních reakcí je přenos elektronu. Při oxidaci dochází k odevzdání elektronu naopak při redukci dochází k příjmu elektronu. Oba tyto děje probíhají současně a jsou na sobě závislé, tvoří tzv. redoxní systém.

Obecné schéma: $ox_1 + red_2 \leftrightarrow ox_2 + red_1$

Redoxní děje probíhají vždy do ustanovení rovnovážného stavu, který charakterizuje rovnovážná konstanta.

- Oxidační metody
 - kontaminant (oxiduje se) + reagent (redukuje se) → produkty
- Redukční metody
 - kontaminant (redukuje se) + reagent (oxiduje se) → produkty

2.3 Katalýza

Katalyzátory jsou látky, vstupující do chemické reakce, urychlující ji a zároveň z ní vystupují jako nezměněné. Katalyzátory pouze snižují aktivační energii a tím zkracují čas potřebný k dosažení chemické rovnováhy.

Princip působení:

Katalyzátor vytvoří s jednou z výchozích látek nestálý meziprodukt – komplex. Tento komplex při reakci s druhou výchozí látkou vykazuje mnohem nižší hodnotu aktivační energie. Reakce tedy probíhá snadněji, rychleji a výsledkem reakce jsou šetrnější produkty, přičemž katalyzátor se uvolňuje.

Schematicky:

- bez katalyzátoru: $A+B \rightarrow C$
- s katalyzátorem: $A+K \rightarrow AK; AK + B \rightarrow C + K$

Katalyzátory lze podle jejich povahy dělit:

- homogenní katalyzátory – jsou ve stejném skupenství jako reagující látky. Nevýhodou je, že po skončení reakce zůstává katalyzátor přítomen v reakční směsi a je ho někdy nutno oddělit od výsledných produktů.
- heterogenní katalyzátory – jsou v rozdílném skupenství než reagující látky (nejčastěji v pevném). Výhoda je, že katalyzátor nekontaminuje výsledné produkty.

2.4 Reduktivní dechlorace ~ dehalogenace

Při dehalogenaci je halogen v molekule sloučeniny nahrazen vodíkem (reduktivní dehalogenace) nebo hydroxylem (hydrolytická dehalogenace).



Obecně platí, že za anaerobních podmínek jsou odbourávány vysoce halogenované sloučeniny, zatímco za aerobních podmínek dochází k degradaci mono a di- substituovaných sloučenin. Za aerobních podmínek je reduktivní dechlorace méně obvyklá. Probíhá pouze u malého množství halogenovaných látek.

2.5 Sanace

Pojem pochází z latiny (*sanation*) a znamená uzdravení. Za sanace jsou považovány všechny práce, které je potřeba učinit k nápravě škody vzniklé na krajině. Řešení sanace může probíhat prostou izolací kontaminace či sanačním čerpáním (*ex situ*). A však ani jedna technologie neřeší jak prostředí dekontaminovat. Velký potenciál pro nás představují technologie *in situ*, jež se aplikují přímo do postiženého prostředí.

Rozdělení sanačních metod:

- Fyzikální
- Chemické
- Biologické

Dále je možné dělit sanační technologie dle různých parametrů.

Citace literatury č. [5]

2.5.1 Podle cíle, respektive technologické funkce

Izolace kontaminovaného horninového prostředí – tato metoda neodstraňuje (buď vůbec ne, anebo ne v první fázi) vlastní znečištění, ale brání vložím mechanické nebo hydraulické překážky v šíření kontaminace v nesaturovaném pásmu anebo podzemní vodě do dosud čistého prostředí.

Úplná dekontaminace (revitalizace) ZNOVUOŽIVENÍ, POSÍLENÍ, VZPRUHA, horninového prostředí – obvykle kombinace několika sanačních technologií, jedná se o nákladnou a dlouhodobou záležitost.

Částečná dekontaminace horninového prostředí - dekontaminují se a izolují pouze ohniska znečištění.

2.5.2 Podle technologické funkce sanace

Odstranění kontaminovaného materiálu – nejčastěji odtěžení kontaminované zeminy, odsávání půdního vzduchu (venting) a čerpání znečištěné vody. Následují čistící procesy na povrchu terénu.

Rozklad kontaminovaného materiálu – biologickými nebo fyzikálně – chemickými pochody dojde k destrukci či mineralizaci kontaminantů (biodegradace, bioventing, spalování, katalytická oxidace). Např. firma REGENESIS pracuje s vlastní viskózní hmotou označovanou jako HRC, jež je injektována do postiženého prostředí. Princip HRC spočívá v rozkladu: polylaktát → kyselina mléčná → mikrobiální metabolismus a uvolnění H → reduktivní dechlorace.

Izolace, fixace kontaminantu – fyzikální nebo fyzikálně – chemické zachycení kontaminantu do zeminové či jiné matrice (např. solidifikace, enkapsulace, vitifikace).

2.5.3 Podle místa sanace

Metody in situ – probíhají v horninovém prostředí. V nesaturovaném pásmu je nejčastější metodou biodegradace, venting a bioventing, eventuálně promývání. V podzemní vodě je nejvíce v ČR používáno odstraňování

samostatné ropné fáze s následnou biodegradací a air spargingem.

Metody ex situ – sanace probíhá na povrchu terénu, proto je nutným předpokladem dodání kontaminovaného materiálu do předmětného čistícího zařízení. Metody ex situ dále dělíme na „on site“ a „off site“ metody.

Metody pomocné – pomáhají zlepšit odstranění nebo degradaci kontaminantů. Slouží ke zlepšení propustnosti prostředí, k odčerpání, odsávání nebo naopak dotaci dekontaminačních roztoků do těžko přístupných míst.

2.5.4 Podle zavedenosti technologie

Technologie ověřené – jedná se o zavedené a dlouhodobě ověřené technologie, kde je podrobně znám nejen technologický postup a účinnost, ale také případné nedostatky a omezení. Sem náleží: čerpání a stripování vody, adsorpce, odstraňování ropných látek z hladiny podzemní vody. U zemin je to zejména venting in situ, biodegradace ex situ a solidifikace/stabilizace ex situ.

Technologie vznikající – známé, ale dosud dlouhodobě neodzkoušené technologie (např. air sparging, biodegradace in situ, parní air sparging, termální venting).

Technologie experimentální – v ČR např. vitifikace in situ, elektrokinetické metody apod..

Konec citace literatury č. [5]

2.6 Využití nanotechnologií a nanomateriálů v oblasti životního prostředí

Pod pojmem *nanotechnologie* se obecně označuje technický obor, který se zabývá tvorbou a využíváním technologií v měřítku řádově nanometrů. Jedná se o operace na úrovni atomů a molekul. Předpona nano (z řečtiny: malý, trpasličí) přitom říká, že pokud tento objekt měříme v metrech, bude až osm nul za desetinou čárkou. Jde o biliontiny metru.

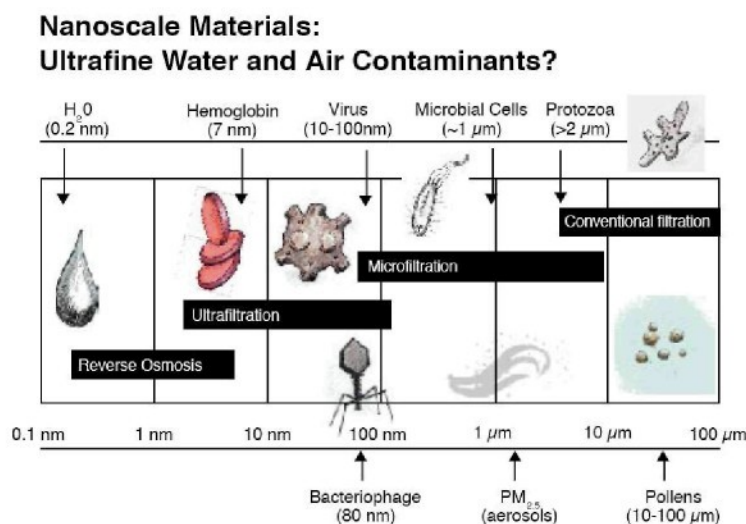
Jako jeden ze zakladatelů nanotechnologie (třebaže ještě nepoužil toho

slova) je označován Richard Feynman. Základní myšlenky představil na své slavné přednášce nazvané „Tam dole je spousta místa“ (*There's Plenty of Room at the Bottom*), kterou v roce 1959 přednesl na výroční schůzi Americké společnosti fyziků, pořádané na Caltechu.

Citace literatury č. [2]

Molekuly proteinů, viry, složité organické molekuly jako např. hemoglobin, mají rozměry v řádu jednotek až stovek nanometrů. I v oblasti výzkumu ochrany ŽP se vyskytují přirozené nanostruktury. Zvětrávání minerálů vede k produkci koloidních částic, které mají nanorozměry a putují podzemní vodou stejně jako bakterie a řasy. Migrace těchto látek a organismů může být důležitá pro transport, transformaci či biologickou dostupnost nebezpečných látek.

Konec citace literatury č.[2]



Obrázek 2. Nanoměřítka materiálů

(zdroj: Environmental Technologies at the Nanoscale, Environmental Science & Technology
March 1, 2003, Wei-Xian Zhang from Lehigh University)

Rozměry nanočástic jsou tak malé, že dokáží ovlivňovat, řídit či reagovat s okolním prostředím na úrovni jednotlivých atomů či molekul. Podstatou

nanotechnologie je konstruovat v podstatě cokoliv od začátku atom na atomu. Materiály a struktury v nanoměřítku pak dostávají díky svým rozměrům a uspořádání nové vlastnosti dané výraznou změnou fyzikálních, chemických a biologických vlastností.

Citace literatury č. [1] kapitola č. 5 od Doc. Dr. Miroslav Černík CSc.

Nanotechnologie a nanomateriály představují velký boom pro většinu oborů lidské činnosti. V klasických odvětvích, jako je chemický průmysl, medicína či farmaceutický průmysl, je jedním z rozvíjejících se odvětví i ochrana životního prostředí resp. sanace starých ekologických zátěží.

Použití nanomateriálů v oblasti ŽP:

- *nanočástice či nanokrystaly* (Struktury tvořené desítkami až tisíci atomy o výsledné velikosti pod 100 nm. Představují základní strukturu nanotechnologií).
- *nanovrstvách* (Vrstvy o tloušťce několika atomů nanosené na materiály větších rozměrů)
- *nanotrubkách* (Specifické svými zcela vynikajícími mechanickými, elektrickými a chemickými vlastnostmi. Všechny vlastnosti jsou testovány v různorodých aplikacích, jejich rozšíření je omezeno vysokou výrobní cenou.

Konec citace literatury č. [1]

2.6.1 Nanoželezo

Nanočástice železa pro nás představují efektivní redukční činidlo. Rozdělují se na bimetalické a emulzifikované. Reaktivita částic nulmocného železa je velmi vysoká a částice ve vodě vykazují výrazné snížení redox potenciálu. Redox potenciál je tak nízký, že částice jsou za normálních podmínek schopny redukovat protony na molekulární vodík. Tato reakce způsobuje zvýšení pH podzemní vody při aplikaci částic.

Nanočástice nulmocného železa se v současné době používají dvojího typu:

1. Vyrobené mokrou cestou – výroba podle Prof. Zhang, USA
 2. Redukce z oxidů, suchou cestou – TODA KOGYO Corp., Japonsko
- Nanočástice TODA jsou vyráběné v reduktivní peci s prekurzorem, kterým jsou oxidy železa. Konkrétní detail výroby není znám. Nanočástice jsou dodávány v roztoku, vedle vody roztok obsahuje nespecifikované množství surfaktantů. Ty mají za úkol snižovat reaktivitu nZVI částic ve vodě a omezit vývin vodíku.

Toda materiály se převážně skládají z elementu kyslíku O₂ a železa Fe. Železo patří k nejhojnějšímu elementu, který se vyskytuje na zemi. Přirozeně se vyskytuje například hematit (železná ruda), magnetit. Jejich velikost a tvar je dán díky odlišným podmínkám, ve kterých se formovaly. Mezi faktory prostředí, které ovlivňují utváření oxidů železa z roztoku patří: teplota, obsah kyslíku, kyselost nebo zásaditost, přítomnost nebo absence dalšího elementu.

K výhodám při užití nanoželeza patří jeho mobilita, vysoká reaktivita a krátký čas spolu s cenou. Nanočástice oxidů železa vykazují biokompatibilitu, netoxičnost, vysokou hodnotu saturační magnetizace a chemicky aktivní povrch. Jsou hojně užívány v bioaplikacích, biomedicině ale také v průmyslových oblastech (např. plynové senzory, chemická katalýza).

Vlastnosti nanoželeza

- Rozmezí velikosti: 10 – 100 nm
- Střední velikost (mean size): 60 ± 15 nm
- Specifický povrch: 10 – 50 m²/g
- Zeta potential: 10 -30 mV
- Zdatný elektronový dárce donor $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

2.6.1.1 Použití nanočástic na bázi Fe^0

Citace literatury č. [1] kapitola č. 5 od Doc. Dr. Miroslav Černík CSc.

Při sanační technologii *in-situ* se většinou injektují dovnitř vrtu rozpuštěné látky. Látky putují podzemní vodou a jsou rozkládány, dispergovány a spotřebovávány při chemických reakcích v roztoku. V případě nanočástic se jedná o injektáž a následnou disperzi látek ve formě nerozpuštěných částic či koloidů. Disperze způsobuje komplikace při následné migraci nanočástic horninovým prostředím. Horninové prostředí v okolí aplikačního vrtu, má snahu tyto částice zachytit a omezuje tím jejich putování. Ve skutečnosti migraci koloidních částic ovlivňují 3 hlavní mechanismy:

- Brownovská či molekulární difúze, při které se částice pohybují v náhodných směrech
- Konvekční pohyb částic v proudu podzemní vody
- Gravitační pohyb způsobující vertikální klesání částic

Difúzní pohyb způsobuje odstranění částic z proudu podzemní vody. Částice setrvávají na místě náhodnými pohyby ve všech směrech bez preference směru proudění podzemní vody. Gravitační pohyb způsobuje usazení a vypadnutí částic z proudu podzemní vody. Oba mechanismy jsou závislé na velikosti částic a mají své meze. Brownovský pohyb se uplatní hlavně pro velmi malé částice (obecně $< 0,1 \mu\text{m}$). Gravitační sedimentace naopak pro částice větší (obecně $> 1 \mu\text{m}$). Mezi těmito dvěma hranicemi existuje oblast, kdy se částice o koloidních rozměrech budou pohybovat v proudu podzemní vody. „Optimální“ velikost částic závisí na typu a velikosti částic horninového prostředí, hustotě koloidů, rychlosti proudění podzemní vody, teplotě atd.

Konec citace literatury č. [1] kapitola č. 5 od Doc. Dr. Miroslav Černík CSc.

2.7 Přehled a použití reduktivních sanačních technologií

Reduktivní technologie se používají převážně v případech, kdy nelze dosáhnout sanačních limitů sanačním čerpáním nebo izolací kontaminace. Nespornou výhodou této technologie je efektivita sanačního zásahu. Bývá zpravidla dosaženo cílových parametrů sanace v mnohem kratší době v porovnání s ostatními technologiemi. Mezi další výhody patří relativní snadnost jejich použití. Nesporná výhoda použití reduktivní technologie je při aplikaci v horninovém prostředí. Ve většině případů je horninové prostředí přirozeně reduktivní, proto není třeba kompletně měnit fyzikálně chemické podmínky. K dosažení cílových parametrů stačí použití relativně malého množství podpůrné látky. S reduktivními technologiemi jsou v zahraničí velké zkušenosti a výsledky ukazují, že jejich použití je účinné.

K nevýhodám pro oblast ČR patří minimální praktické zkušenosti a z toho plynoucí prezentované výsledky. Další nevýhodou je poměrně vysoká finanční náročnost a manipulace se závadnými látkami, které mohou mít nebezpečné vlastnosti a mohou ovlivnit parametry horninového prostředí.

2.7.1 nZVI – Nanosized zero valent iron - reduktivní dehalogenace za pomoci nanočástic

Sanace podzemní vody má budoucnost v metodách, jež zavádějí kovové částice především nulmocného železa, povrchově pokrytého dalším kovem, do postižené oblasti. Nanočástice jsou účinné pro sanace podzemní vody i kontaminované půdy od alifatických či aromatických uhlovodíků, Cl-U, některých karcinogenních látek, PCB a těžkých kovů.

Při sanaci metodou in-situ, zůstává určitá část injektovaných nanočástic na horninovém prostředí. Zbytek migruje podzemní vodou a sanuje tak oblast ve směru proudění podzemní vody.

Redukce Cl-U pomocí nanočástic Fe^0 probíhá pomocí oxidačně – redukční reakce, při které dochází k úplné nebo částečné dechloraci. Nanočástice jsou díky svým rozměrům až 10 000 reaktivnější než např. železné špony vkládané do PRBs.

Rozpad CI-U pomocí nanočástic Fe^0 lze popsat zjednodušeným matematickým modelem vycházejícího ze schématu uvedeného na obrázku č. 1. **Chyba! Nebyla zadána posloupnost...** Kinetické konstanty k_i odpovídají rychlosti přeměny jedné složky CI-U na jinou, nižší. Pokud je znám řád kinetiky chemické reakce, lze tuto reakci popsat diferenciální rovnicí.

Nevýhodou dechlorace železem je poměrně vysoká cena nanoželeza. Samotné vrty, do kterých se aplikuje železo také nejsou finančně nejlevnější. Potíže může vyvolat i slabost nanoželeza pro kyslík, jelikož tyto částice mohou na vzduchu samovolně vzplanout a při hoření vyvíjí poměrně vysoké teploty. Proto musí být částice nanoželeza skladovány v kapalině, která je od vzdušného kyslíku účinně oddělí. Obecně však lze říci, že se jedná o poměrně efektivní a rychlou sanaci kontaminace in-situ. Procedura je podstatně jednodušší než ostatní sanační práce.

2.7.2 In – situ redukce těžkých kovů

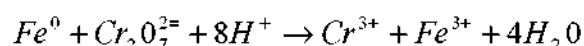
Těžké kovy se dají charakterizovat jako persistentní, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem.

Zdrojem těžkých kovů je těžba, metalurgie, splachy z městských aglomerací (koroze, různé produkty Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Fe, Mn, Hg...), textilní barviva, výtoky ze skládek, zemědělské splachy (půdy, hnojiva, pesticidy – Hg, As, Ni, Cu, Zn, Cd...). Existují různé škály nebezpečných kovů. Většinou jako nejnebezpečnější kontaminant se uvádí rtuť. Oblast dat porovnávající prvky dle nebezpečnosti: $Hg > Cr \sim V > Ti > Mo > Cu > Co > Cd > Ni > Pb > Zn$.

Princip metody redukce těžkých kovů spočívá ve snížení jejich oxidačního stavu, při čemž dochází ke změně fyzikálně – chemických vlastností kovů, zejména jejich mobility.

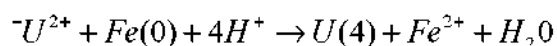
Úspěšně bylo odzkoušeno použití nulmocného nanoželeza na redukci rozpustného $Cr(6)$ na méně toxický a méně rozpustný $Cr(3)$.

Reakce probíhá podle rovnice:



Dalším těžkým kovem, který lze redukovat pomocí nanoželeza, je uran. Tento prvek patří mezi radioaktivní prvky a v přírodě se nejčastěji vyskytuje ve formě uranylu UO_2^{2+} .

Redukce probíhá podle rovnice:



2.8 Nanovlákná jako sledovaný nanoobjekt

Nanovlákná jsou vlákna submikronových průměrů silná pouze několik atomů. Pro představu: poměr velikosti průměru nanovlákná a fotbalového míče je srovnatelný s poměrem velikosti fotbalového míče a zeměkoule.

Jelikož je světelná vlna větší nelze zobrazit nanoobjekt pod normálním mikroskopem. Proto jej pozorujeme speciálním zařízením scanning tunneling microscope (rastrovací tunelový mikroskop). STM umožňuje nejen vidět polohu atomu na povrchu krystalové mřížky, ale i nástroj, který jimi dokáže v případě potřeby pohybovat a přenášet je z místa na místo.

2.8.1 Nanovlákná a jejich vlastnosti, STM

Nanovlákná mají speciální vlastnosti v poměru k jejich váze. Jedná se o velmi tenké vrstvy s odpovídající nízkou mechanickou odolností. Vrstvy nanovláken jsou obvykle vyráběny na různých výztužných útvarech. Příkladem je polypropylenová spun-bond textilie s plošnou hmotností 20 g/m^2 .

Vlastnosti nanovláken

- obrovský měrný povrch
- vysoká pórovitost a malé velikosti pórů
- průměry vláken: $50 - 500 \text{ nm}$
- plošná váha: $0,5 - 5 \text{ g/m}^2$

STM

Nanovlákná nelze pozorovat normálním mikroskopem. Je zapotřebí Scanning tunneling microscope (STM). Jde o druh neoptického mikroskopu, který mapuje povrch vodivého vzorku pomocí změny průběhu potenciálu, resp. proudu při pohybu vodivé sondy nad vzorkem. Přesněji se jedná o závislost množství elektronů (velikost el. proudu), které tuneluje z materiálu do hrotu sondy jež je exponenciálně závislé na vzdálenosti.

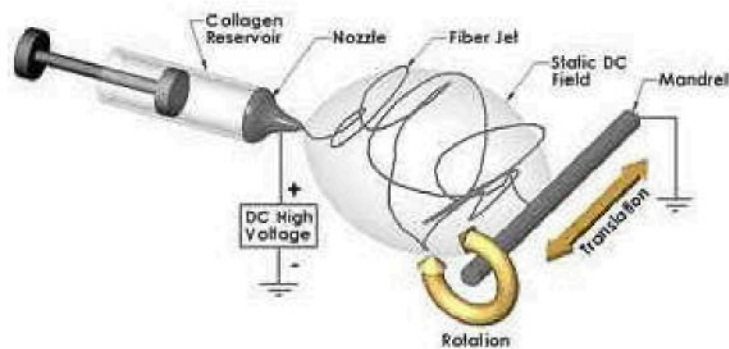
2.8.2 Výroba nanovláken

Všechny nanotextilie potřebují podklad, na který se nanášejí. Výroba nanovláken je možná třemi metodami. První je tažení proudem horkého vzduchu. Metoda je známa jako „meltblow“ a je schopna produkovat nanovlákná o průměru 1000 – 2000 nm. Druhou metodou je rozpuštění polymerního pojiva z mořských řas. Průmyslové využití této metody se ukázalo velmi obtížné. Třetí metoda výroby, která používá elektrické pole je známa jako „Elektrozvlákňování“ (aj. Elektrospinning).

Podrobněji bylo rozepsáno pouze o poslední výrobní metodě, jelikož filtry používané při experimentech, byly vyrobeny právě touto metodou.

2.8.2.1 Princip procesu elektrospinningu

Technologie je založena na zvlákňování vodných roztoků polymerů v elektrickém poli. Odehrává se to tedy bez chemických rozpouštědel, takže je vysoce ekologická, prakticky neexistuje žádný odpad. Stroj na výrobu nanovláken pomocí elektrospinningu je pojmenován Nanospider™. Technologie byla vynalezena a patentována na Technické Univerzitě v Liberci. Technologie je schopna vyrábět vlákna o průměru 100 – 300 nm formou kontinuální výroby při nízkých provozních nákladech.



Obrázek 3. Detail výroby technologie nanospider

(zdroj: literatura č. [6] Kolagen zásoba, tryska, stejnosměrné vysoké napětí, proud vlákn, stejnosměrné statické pole, rotace, překlad, vřetenou soustruhové)

V procesu elektrovlákňování se využívá vysokého napětí pro tvorbu elektricky nabitého proudu polymerních roztoků nebo rozpouštědel. S roztokem polymeru je spojena vysokovoltážní elektroda. Roztok se odštěďuje přes kapiláru (otáčející se trysku). Díky vysokovoltážnímu elektrickému poli mezi špičkou kapiláry a uzemněného kolektoru (sběrného nosiče) vzniká Taylorův kužel. Na špičce kapiláry se vyrábí vlákna o submikronovém průměru. Jak se nabitý proud přibližuje k protější sběrné elektrodě (kolektoru), začíná zrychlovat, štěpit se a ztenčovat se. Polymerový roztok se vypařuje a proudy se přetvářejí na pevná vlákna, která pak tvoří spojenou vrstvu vláken na povrchu sběrného nosiče (kolektoru).

2.8.3 Princip pokovení a výroby filtrů

Tato část textu obsahuje popis výroby nanovláknenných filtrů a jejich pokovení. Jde o filtry, s kterými bylo pracováno v laboratorních experimentech.

Citace literatury [4] kapitola 4, Využití nanovláken pro sanace (Prof. RNDr. Oldřich Jirsák CSc., Doc. RNDr. Ing. Rudolf Novák, DrSc.)

2.8.3.1 Výroba filtrů

Příprava materiálu: Polyuretan Larithane 1086 firmy Novotex (Itálie) je polykarbonátový typ polyuretanu vyznačující se vysokou elasticitou s vratnou kaučukovitou tahovou deformací až 525 procent a vysokou chemickou odolností. Zpracováván byl 15-procentní roztok tohoto polymeru v dimethylformamidu obsahující 1 hmotnostní procento fotosenzitizeru TPP na hmotu polyuretanu. Roztok byl zvlákňován procesem elektrostatického zvlákňování technologií Nanospider na podklad – polypropylenový spun - bond o plošné hmotnosti 18 g/m^2 . Na tomto podkladu byla elektrostatickým zvlákňováním vytvořena nanovláknenná vrstva obsahující asi 99 procent polyuretanu [viz.Příloha 1] a 1 procento TPP ve hmotě polyuretanu.

2.8.3.2 Pokovení nanovláknenné vrstvy

Polyuretanové a polyamidové nanovláknenné vrstvy byly připraveny na podkladu tvořeném polypropylenovým spun-bondovým materiálem o plošné hmotnosti 18 g/m^2 . Plošná hmotnost nanovláknenných vrstev byla ca. 2 g/m^2 .

Vrstvy byly pokoveny na Strojní fakultě ČVUT Praha (Doc. RNDr. Ing. Rudolf Novák, DrSc.) mědí, niklem a paladiem. Pro technologie pokovení existují dvě metody. Jedná se o *vakuové napařování tenkých vrstev* a metoda druhá *magnetronové napařování*. Obě dvě metody vytváří tenké vrstvy fyzikální cestou. Označují se PVD (physical vapour deposition).

Pokovení filtrů bylo provedeno metodou *vakuového napařování* proto, aby byly všechny tři kovy naneseny stejně. Metoda *magnetronového napařování* šla také, ovšem napařování paladia by bylo možné pouze tehdy,

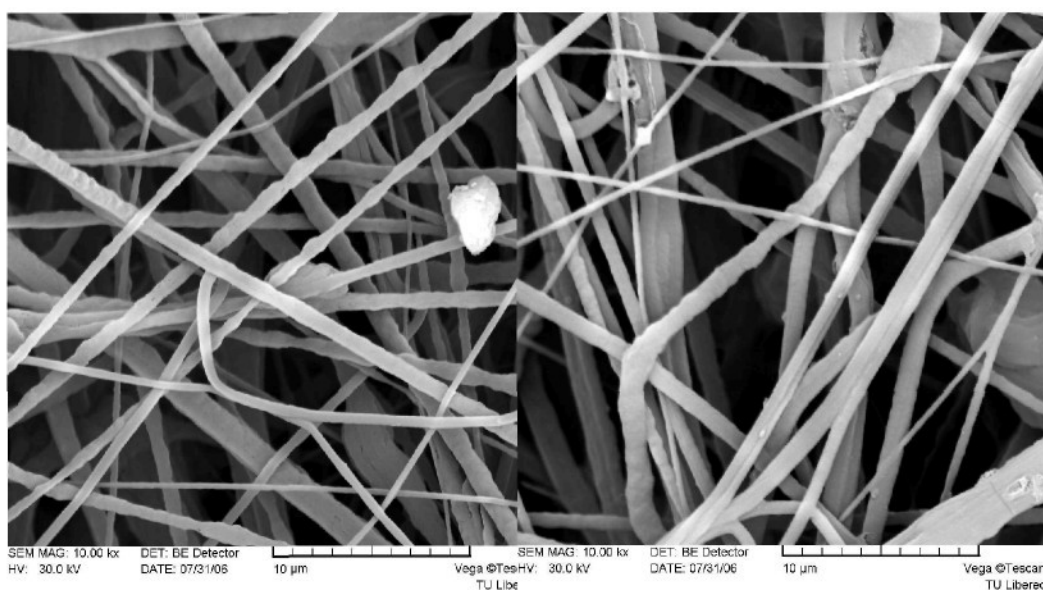
kdyby byl k dispozici paládiový target. Ten není bohužel v ČR dostupný na požadovaný průměr 92 mm a tloušťku minimálně 2 mm. Zahraniční dodavatelé magnetronových targetů uvedli cenu jež by přesáhla 100 tisíc Kč.

Vakuové napařování tenkých vrstev

Napařování vrstev je založeno na odpařování materiálů a následné kondenzaci jeho par na substrátu v prostředí se sníženým tlakem na hodnotu 10^{-2} Pa a nižší. Metoda je určena pro odpařování především nízkotavitelných kovů prostým ohřevem. Odpařovaný materiál je uložen na odpařovací lodičce, což je miska z wolframového, molybdenového nebo tantalového plechu. Lodička je zahřívána průchodem proudu, dochází k roztavení materiálu a posléze k jeho odpaření. Metoda využívá silné závislosti odpařované teploty na tlaku. Tímto způsobem je možné připravit tenké povlaky kovů, oxidů apod. na kovech i nekovových materiálech.

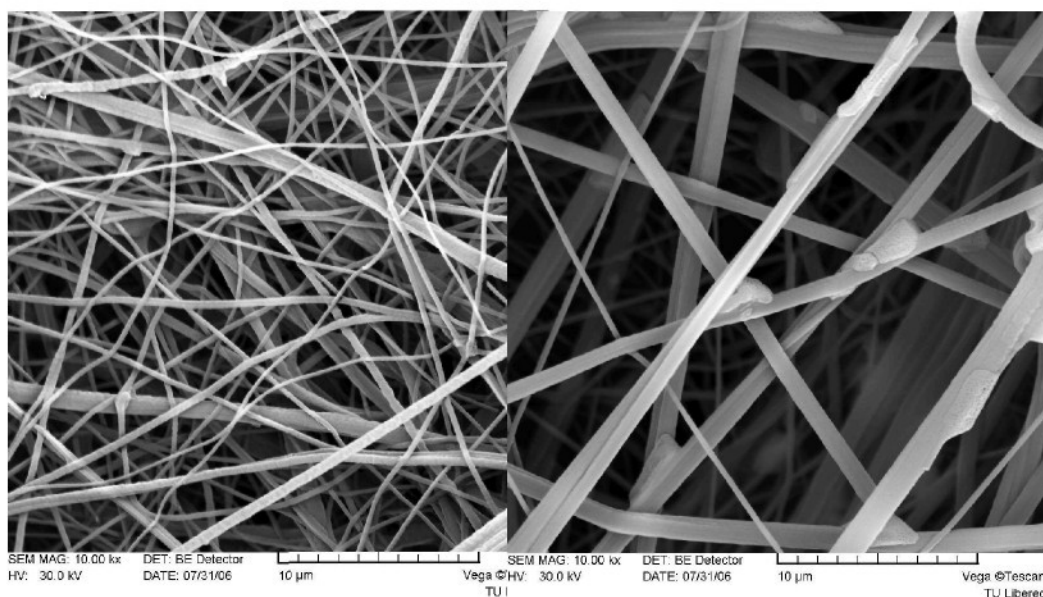
Konec citace literatury č. [4]

Fotografie pokovených vrstev pořízené pomocí SEM (zdroj: literatura č. [4])



Obrázek 4. Základní polyuretanová vrstva

Obrázek 5. Vrstva pokrytá mědí



Obrázek 6. Vrstva pokrytá niklem **Obrázek 7. Vrstva pokrytá paladiem**

3. Praktické testy

Mým úkolem, v rámci bakalářské práce, bylo otestovat schopnost čištění kontaminované vody pomocí katalytické redukce. K experimentům jsem obdržela filtry. Na podkladu, který byl tvořen polypropylenovým spun-bond, byl nanesen pomocí elektrostatického zvlákňování roztok polyuretanu a polyamidu. Tři filtry byly za pomoci metody vakuového napařování pokoveny. Jako kovy byly použity paladium, nikl, měď a jeden vzorek byl označen PUTTR (základní polyuretanová vrstva v testech označeno „slepý“). V laboratorních podmínkách byly odzkoušeny všechny filtry za pomoci pracovní suspenze komerčního produktu nanočástic TODA. Testy byly provedeny ve třech fázích. První a třetí test byl koncipován jako průtokový. Druhý byl stavěn jako třepací. Jako kontaminaty posloužily roztok uranu a chlorované uhlovodíky. Chemické analýzy byly prováděny v analytické laboratoři firmy Aquatest a.s..

3.1 Pokus 1

3.1.1 Použité nádobí a látky

- 4 × filtrační nádoba (plast)
- 2 × dvoucestné čerpadla označení PCD 61.4/PCD 62.4
- Silikonové hadice transparentní o průměru 3,1 mm
- kádinka, válec
- Mixér
- WTW Multi 350i (měřič pH, eH [mV], ISE, vodivosti, teploty a množství rozpuštěného kyslíku)
- Automatické pipety
- 250 ml roztoku uranu (10 mg U/l)
- 0,25 ml zásobní suspenze nanočástic TODA z 6.9
- Nanotextilie

3.1.2 Postup laboratorního pokusu

První pokus byl odzkoušen na filtračních nádobách z plastu. Na jedno dvoucestné čerpadlo byly nasazeny dvě filtrační nádoby. Každá nádoba byla uzavřeným okruhem, přes silikovou hadici na čerpadlo a do nádoby zpět. Do nádoby byl vystřižen kus nanotextílie o průměru cca 4,5 cm. Poté bylo odměřeno 250 ml roztoku uranu a vloženo do nádoby na vložený filtr. Obsah uranu ve vzorku byl 10mg/l. Po startu se nechalo čerpadlo zhruba 5 minut v oběhu. Mezitím byla připravena pracovní suspenze TODA, naředěním a rozmixováním nanočástic. Do jedné filtrační nádoby bylo napipetováno 0,25 ml nanočástic železa. Obsah nanočástic železa byl analyzován na 77 mg/l. Vzorky byly takto nasazeny jeden den.

Rychlost průtoku uvedená v Tabulka 1 byla stanovena dle manuálu peristaltického čerpadla. Jedná se o násobení koeficientu rychlosti × nastavené promile. Byla snaha nasadit dva vzorky na jedno čerpadlo aby měli zhruba stejný průtok, nežádoucí bylo, aby kapalina na jednom filtru stála a na druhém nebyla žádná.

6.9.2006 - Nasazeny vzorky:

- 1) 2 × PUTTR nanotextílie
- 2) 1 × Paladium PU (A03/2305/01)
- 3) 1 × Měď PU (A01/0304/04)

7.9.2006 - Nasazeny vzorky:

- 1) Paladium PU (A03/1105/05)
- 2) Nikl PA6 (B02/1004/01)
- 3) Měď PA6 (B01/3033/01)
- 4) Nikl PU (A02/0704/01)

11.9.2006 - Nasazeny vzorky:

- 1) Paladium PA6 (B03/1804/04)
- 2) Paladium PA6 (B03/1804/05)

- 3) Nikl PU (neoznačený vzorek)
- 4) Měď PA6 (B01/3033/04)

Poznámka: U prvního a třetího vzorku nám nanoželezo protéklo do spodní části nádoby, z důvodu nerovnoměrného pokovení. Při manipulaci s filtrem byla vrstva pokovené nanovlákněné vrstvy sloupnuta a nedržela na svém podkladu.

12.9.06 - Nasazený 4 vzorky:

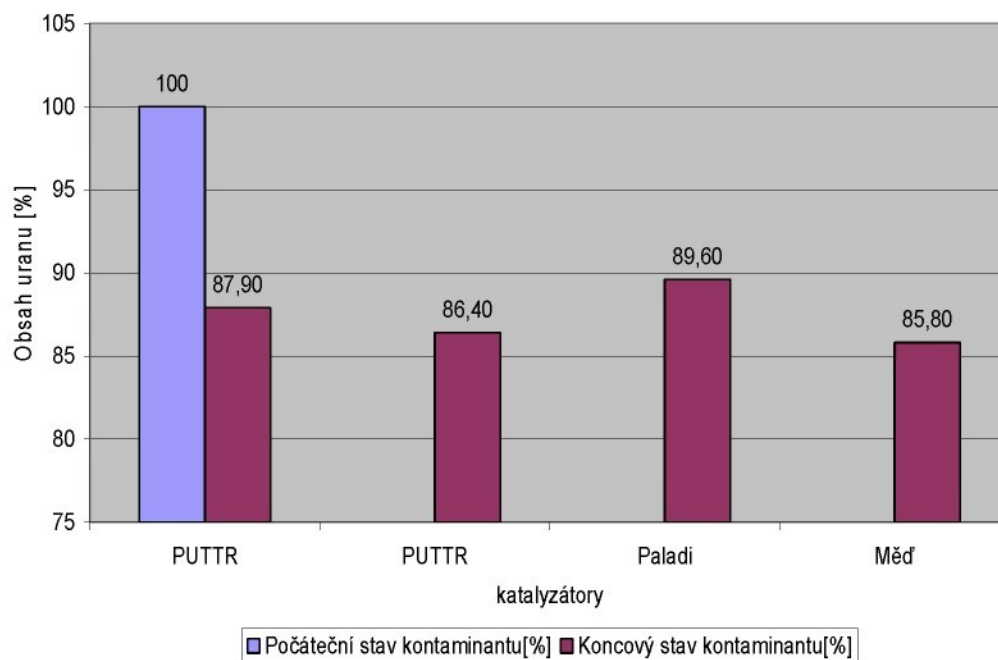
- 1) Nikl PA (B02/1004/02)
- 2) Měď PU (A01/0304/03)
- 3) PUTTR nanotextilie s označením SL1 a SL2.

3.1.3 Výsledky

Datum		Druh katalyzátoru	označení filtru	výkon [%]	průtok [ml/min]	výsledky [mgU/l]	
6.9.	1	PUTTR	neoz. SL1	50	8,01	8,79	Graf 1
	2	PUTTR	neoz. SL2	50	8,01	8,64	
	3	Paladium (PU)	A03/2305/01	20	3,20	8,96	
	4	Měď (PU)	A01/0304/04	20	3,20	8,58	
7.9.	1	Paladium (PU)	A03/1105/05	20	3,20	9,00	Graf 2
	2	Nikl (PA6)	B02/1004/01	50	8,01	8,49	
	3	Měď (PA6)	B01/3033/01	50	8,01	9,11	
	4	Nikl (PU)	A02/0704/01	20	3,20	9,15	
11.9.	1	Paladium (PA6)	B03/1804/04	40	6,41	8,39	Graf 3
	2	Paladium (PA6)	B03/1804/05	40	6,41	9,02	
	3	Nikl (PU)	neoz.	50	8,01	8,85	
	4	Měď (PA6)	B01/3033/04	50	8,01	8,94	
12.9.	1	Nikl (PA)	B02/1004/02	15	2,40	8,37	Graf 4
	2	Měď (PU)	A01/0304/03	70	11,21	8,87	
	3	PUTTR	neoz. SL1	15	2,40	8,79	
	4	PUTTR	neoz. SL2	70	11,21	8,98	

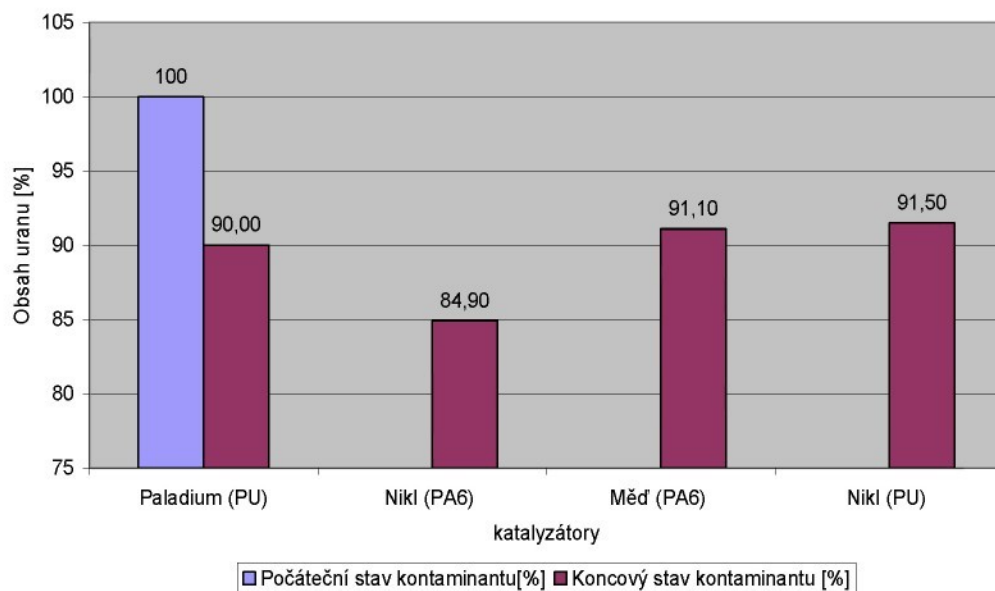
Tabulka 1. Výsledky prvního pokusu

Test 6.9.

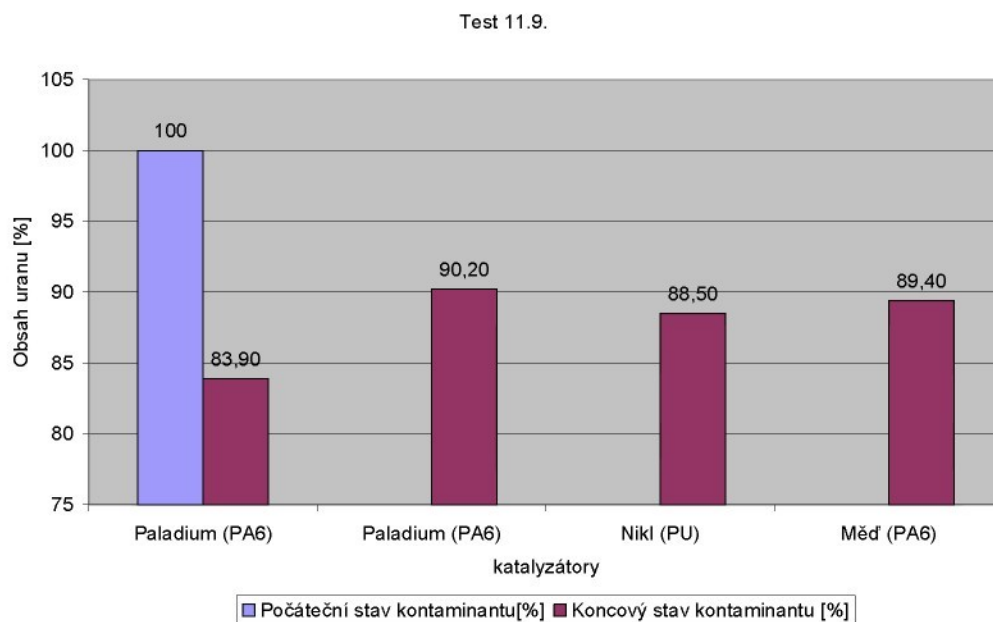


Graf 1. Test 6.9

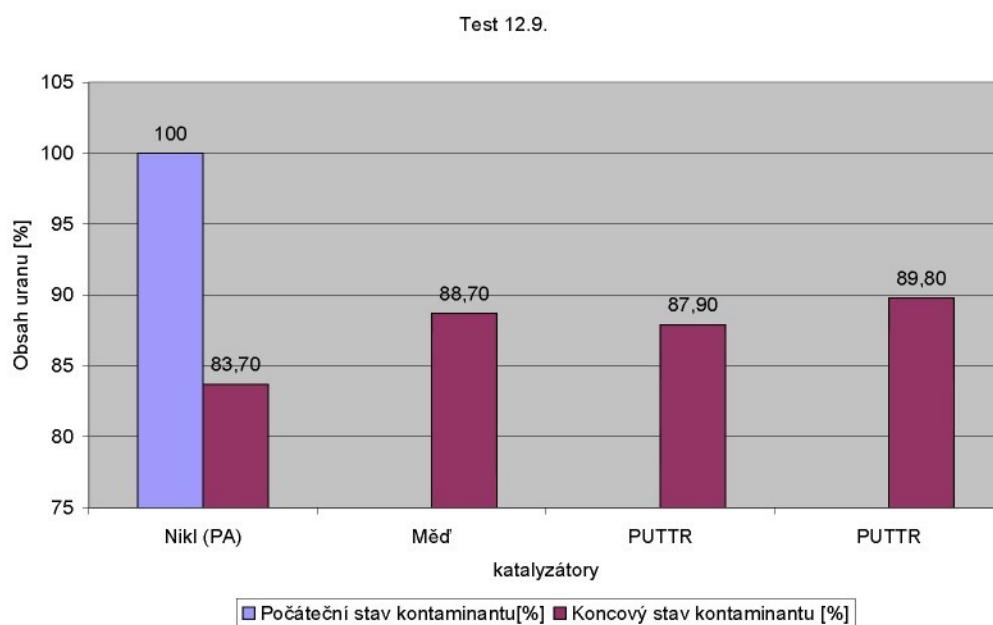
Test 7.9.



Graf 2. Test 7.9



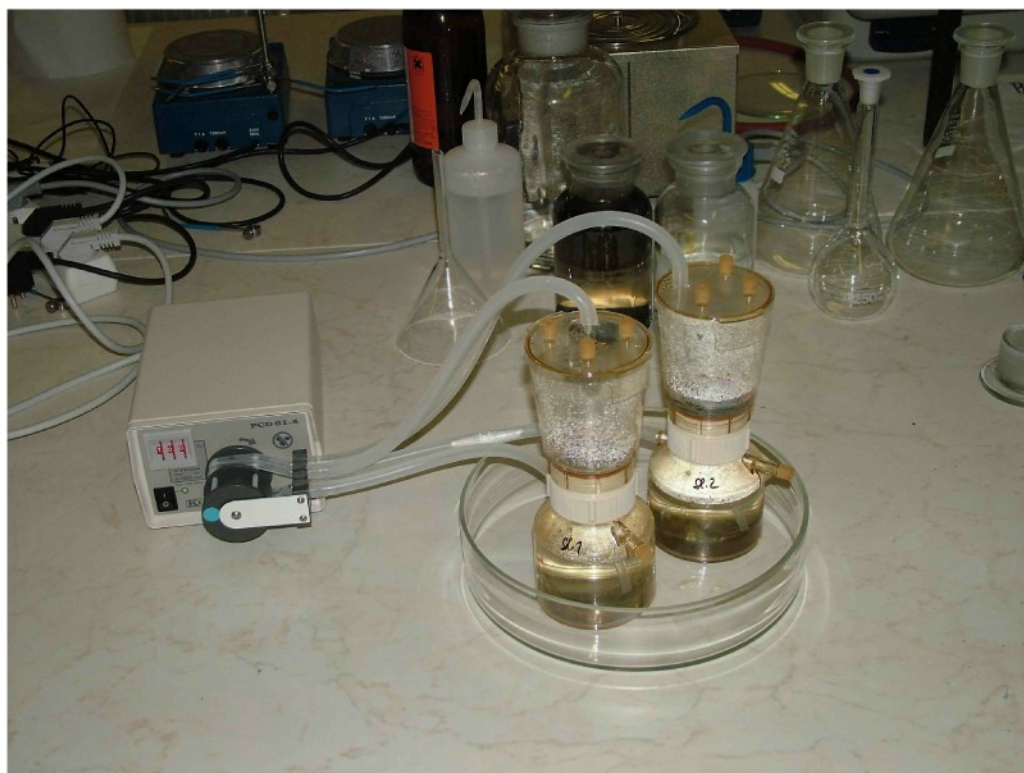
Graf 3. Test 11.9.



Graf 4. Test 12.9.

3.1.4 Závěr

Uspořádání tohoto typu se nejeví jako vhodné pro použití na roztok uranu. Průtoky jsou poměrně malé a efektivita na polutant se pohybuje okolo 10 až 14 procent. Obtížné bylo postavit proti sobě dvě filtrační nádoby s filtry tak, aby měly zhruba stejný průtok. Bylo potřeba aby přes filtr neustále protékala kapalina. Občas se stávalo, že na filtru stála voda a občas, že byl suchý. V jednom případě nám vzniklo při manipulaci s filtrem sloupnutí nanovláknenné vrstvy při kontaktu s mokrou rukavicí.



Obrázek 8. Výsledky prvního pokusu

3.2 Pokus 2

3.2.1 Použité nádobí a látky

- 8 × skleněná láhev s víčkem PTFE těsnění 250 ml
- Třepačka UNIMAX 1010
- Automatická pipeta
- Válec, kádinka

- Mixér
- WTW Multi 350i
- Pracovní suspenze nanočástice železa TODA 24.10.
- Uměle připravený kontaminant PCE
- Nanotextilie

3.2.2 Postup laboratorního pokusu

Pro druhý bylo zvoleno uspořádání zcela odlišné od prvního pokusu. Do skleněných lahví s těsnícím víčkem bylo nadávkováno 250 ml uměle připraveného kontaminantu. Poté byl vložen filtr nanotextilie o ploše 31,31 cm². Pracovní suspenze nanočástic železa byla nejprve mixována a následně nadávkována ve dvou koncentracích 0,5 a 1,5 ml. Celkem byly nasazeny čtyři filtry z nanotextilie tři pokovené a jeden s vrstvou PUTTR. Vzorky byly vsazeny na vertikální třepačku a rychlost nastavena na hodnotu 209 rpm/min. Vzorek připraveného Tetrachlorethenu (PCE) byl analyzován v laboratoři a hodnota stanovena na 41800 µg/l. Obsah železa byl stanoven pro dávkování 0,5 ml na hodnotě 111 mg/l a ve vyšším dávce 1,5 ml Fe⁰ na hodnotě 344 mg/l. Po prvním týdnu třepání od nasazení byl odebrán vzorek a analyzován. Zbytek vzorků se třepal ještě čtyři týdny. Poté byl proveden odběr a následně analýza. U všech nasazených vzorků byl měřen stav pH a Eh vždy při manipulaci.

30.10. 2006 - Nasazení vzorky :

- 1) PA6 – Ni B02/1004/01
- 2) PU – Měď A01/0304/04
- 3) PU- Pd A03/2305/01
- 4) Slepý PUTTR

Po týdnu třepání bylo odebráno 100 ml kapaliny z každého vzorku a byla provedena analýza. Zároveň bylo provedeno měření základních parametrů viz tabulka č.3. Protřepané znamená, že vzorek byl odebrán z třepačky a byly

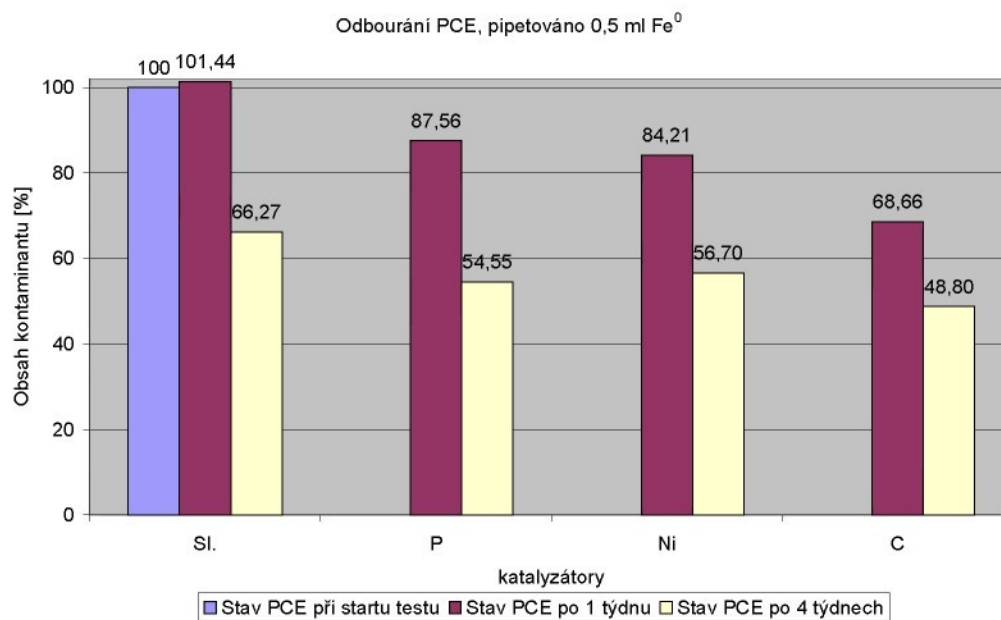
změřeny základní parametry elektrodou. Netřepaný znamená, že vzorek sedimentoval a poté bylo provedeno měření parametrů tak, aby se nanočástice železa nerozmísily.

Po pěti týdnech od nasazení byl proveden odběr 18 ml kontaminantu. Změřeny základní parametry uvedené v tabulce č.3. Byla provedena analýza.

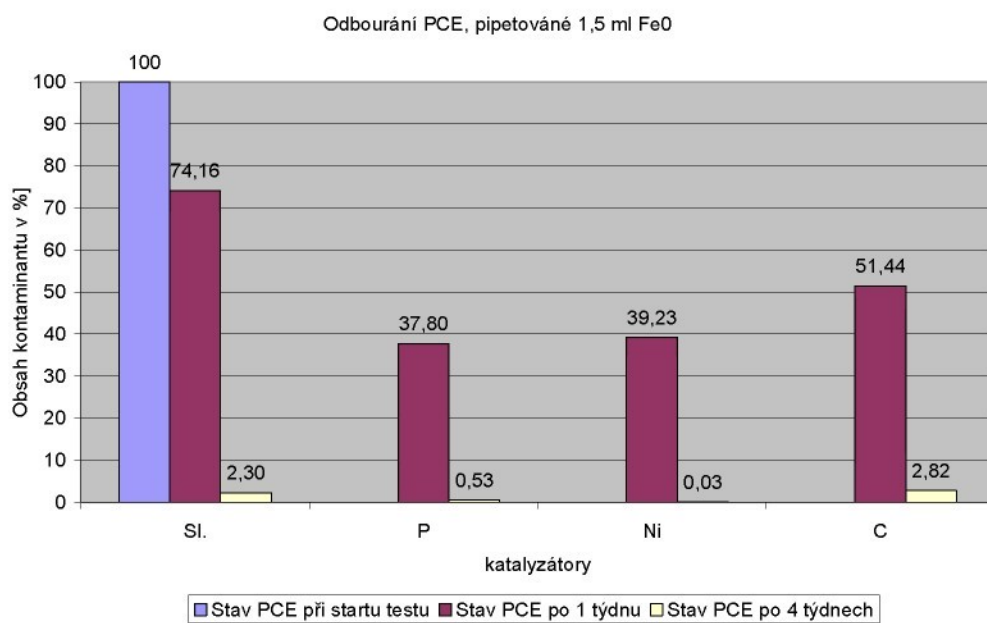
3.2.3 Výsledky

	Tota	Měď	Nikl	Olovo	Vinylchlorid	Chloroform	Tetrachlormethan	1,1-Dichlorethylen	1,2-cis-Dichlorethylen	1,2-trans-Dichlorethylen	1,2-Dichlorethan	Trichlorethylen	Tetrachlorethen	1,1,1-Trichlorethan	1,1,2-Trichlorethan	1,1,1,2-Tetrachlorethan	1,1,2,2-Tetrachlorethan	Chlorbenzen	1,2-Dichlorbenzen	1,3-Dichlorbenzen	1,4-Dichlorbenzen
	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
<i>odběr po 1 týdnu</i>																					
SI	0,5	<0.01	<0.004	<0.01	<0.2	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.5	42400	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pd 01	0.5	<0.01	<0.009	<0.01	<0.2	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	42	36600	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni 01	0.5	<0.01	<0.147	<0.01	<0.2	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	18.5	35200	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu 01	0.5	<0.01	<0.004	<0.01	<0.2	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	158	28700	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
SI	1.5	<0.01	<0.004	<0.01	<0.2	<0.5	<0.5	<0.3	15.8	<0.3	<0.5	181	31000	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pd 01	1.5	<0.01	<0.004	<0.01	<0.2	<0.5	<0.5	32.5	112	<0.3	<0.5	438	15800	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni 01	1.5	<0.01	<0.004	0.01	<0.2	<0.5	<0.5	<0.3	64.7	<0.3	<0.5	273	16400	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu 01	1.5	0.134	<0.004	<0.01	<0.2	<0.5	<0.5	<0.3	11.9	<0.3	<0.5	140	21500	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<i>odběr po 5 týdnech</i>																					
SI	0,5	--	--	--	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3	<0,3	<0,3	<0,5	5,5	27700	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pd 01	0.5	--	--	--	<0,2	<0,5	<0,5	1,3	3,2	<0,3	<0,5	69	22800	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ni 01	0.5	--	--	--	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3	<0,3	<0,3	<0,5	14	23700	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu 01	0.5	--	--	--	<0,2	<0,5	<0,5	1,2	3,6	2,1	<0,5	143	20400	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
sl	1.5	--	--	--	0,4	<0,5	<0,5	<0,3	29,4	<0,3	<0,5	6,8	960	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pd 01	1.5	--	--	--	<0,2	<0,5	<0,5	3,8	55,9	<0,3	<0,5	<0,5	221	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ni 01	1.5	--	--	--	0,8	<0,5	<0,5	<0,3	33,2	<0,3	<0,5	<0,5	12,3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu 01	1.5	--	--	--	<0,2	<0,5	<0,5	1,8	32,3	<0,3	<0,5	3,6	1180	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabulka 2. Výsledky druhého pokusu



Graf 5. Odbourání PCE dávkování 0,5 ml Fe⁰



Graf 6. Odbourání PCE dávkování 1,5 ml Fe⁰

Ozn.vzorku	Dávkování Fe ⁰ [ml]	pH	Eh - protřepané [mV]	Eh - netřepané [mV]
Kontaminant	—	6,6	201,00	—
Měřené parametry po 1 týdnu od nasazení.				
SI	0,50	7,02	109,50	165,20
Pd 01	0,50	6,86	-222,60	88,70
Ni 01	0,50	6,83	65,40	136,00
Cu 04	0,50	7,14	-354,00	99,50
SI	1,50	6,72	-601,00	250,00
Pd 01	1,50	6,54	-623,00	218,00
Ni 01	1,50	6,41	-578,00	34,60
Cu 04	1,50	7,63	-568,00	106,60
Měřené parametry po 5 týdnech od nasazení.				
SI	0,50	6,53	146,50	114,10
Pd 01	0,50	5,50	173,30	148,30
Ni 01	0,50	6,45	95,40	139,50
Cu 04	0,50	5,48	211,20	272,60
SI	1,50	6,25	-529,50	-205,30
Pd 01	1,50	6,22	-510,30	-262,90
Ni 01	1,50	6,17	-585,20	-218,40
Cu 04	1,50	6,22	-525,60	-222,60

Tabulka 3. Výsledky měření pH, Eh.

3.2.4 Závěr

Druhý pokus se ukázal velmi působivý. Obecná manipulace se vzorky byla oproti prvnímu pokusu bezproblémová. U všech vzorků byl zaznamenán pokles kontaminantu, jak je patrné z tabulky 2. Patrný je i rozdíl po pěti týdnech při dávkování 1,5 ml Fe⁰, kdy je zaznamenán pokles ve srovnání kontaminant + nanotextilie versus kontaminant + paladium a kontaminant + nikl. Procentuelně to činí oproti nepokovenému filtru, nasazenému také 5 týdnů, sražení u paladia až na 0,53 % a u niklu dokonce na 0,03 % kontaminantu. Původní slepý vzorek byl sražen na 2,30 %. U filtru pokoveného mědí byl zaznamenán rovněž pokles. Ovšem při vyšším dávkování železa to nebylo až tak patrné oproti nepokovenému filtru. Při nižším dávkování železa tj. 0,5 ml byl filtr s vrstvou mědi účinnější než kovy paladium a nikl.



Obrázek 9. Fotografie z laboratorního pokusu číslo 2

3.3 Pokus 3

3.3.1 Použité nádobí a látky

- 2 skleněná kolona o objemu 500 ml
- Čerpadlo Heidolph PUMP DRIVE 5201
- Teflonové hadice VITON o průměru 6/10 (vnitřní/vnější průměr)
- Držáky a stojan
- Automatická pipeta
- Válec, kádinka
- Mixér
- WTW Multi 350i

- Pracovní suspenze nanočástice železa TODA 4.4.
- Kontaminant vzorek HP3 – Uherský Brod + zbytek PCE starý spike
- Nanotextilie
- Perlinka

3.3.2 Postup laboratorního pokusu

Třetí pokus byl koncepčně zpracován obdobně jako pokus první s filtračními nádobami. Cílem bylo, aby filtr byl skutečně použit jako filtrační prvek, což se nám při kolonovém testu podařilo. Při prvních pokusech s kolonou, kdy nastal nezdar, bylo rozhodnuto, že se aplikace vyzkouší ve zkrácené době a to osmi hodin.

Nejprve byla upevněna skleněná kolona, zapojen okruh čerpadla za pomoci teflonových hadic a do kolony vložen filtr. Průměr vloženého filtru byl 5, 575 cm. Nad i pod filtr byl vložen vystřižený kruh perlinky (sklovláknitá armovací fasádní mřížka ze stavebnictví), aby se zamezilo propadu filtru a zároveň plutí filtru v koloně. Na poslední pokus byl použit filtr z nanotextilie pokovené paladiem a jeden slepý. Za pomoci válce bylo odměřeno 250 ml kontaminantu a vlito do kolony. Následně, z připravené suspenze nanočástic TODA, bylo nadávkováno 1,5 ml Fe^0 . Po zapojení okruhu bylo spuštěno čerpadlo s nastavením rychlosti na 20 rpm/min. Průtok byl změřen na hodnotě 39 ml/min. Po osmi hodinách bylo provedeno odebrání vzorku a analýza. Zároveň provedeno měření základních parametrů. Obsah železa byl stanoven pro dávkování 1,5 ml na hodnotu 249 mg/l. Uměle připravený vzorek kontaminantu měl, jak ukázala analýza, obsah: VC, 1,2cis DCE, 1,2trans DCE, TCE, PCE. Hodnoty všech látek viz. tabulka níže.

11.4.2007 - Nasazené vzorky:

- 1) PUTTR nanotextilie (slepý)
- 2) Pd – A03/1105/05

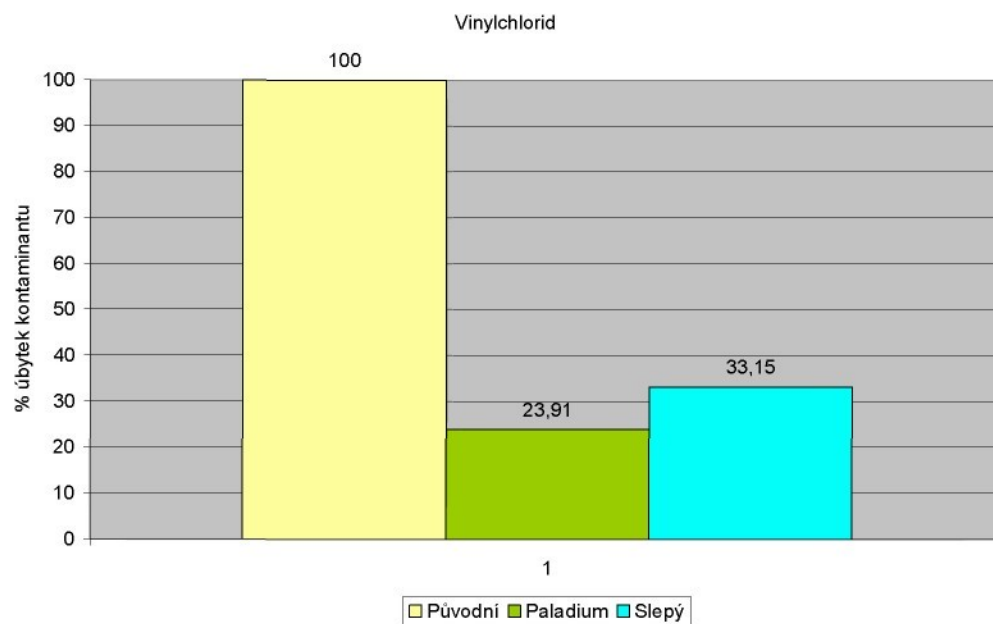
3.3.3 Výsledky

	Tota Ml	Vinylchlorid μg/l	Chloroform μg/l	Tetrachlormethan μg/l	1,1-Dichlorethylen μg/l	1,2-cis-Dichlorethylen μg/l	1,2-trans-Dichlorethylen μg/l	1,2-Dichlorethan μg/l	Trichlorethylen μg/l	Tetrachlorethen μg/l	1,1,1-Trichlorethan μg/l	1,1,2-Trichlorethan μg/l	1,1,1,2-Tetrachlorethan μg/l	1,1,2,2-Tetrachlorethan μg/l	Chlorbenzen μg/l	1,2-Dichlorbenzen μg/l	1,3-Dichlorbenzen μg/l	1,4-Dichlorbenzen μg/l
Původní	1,5	18,4	<0,5	<0,5	<0,3	7100	7,9	<0,5	157	5060	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Paladium	1,5	4,4	<0,5	<0,5	<0,3	1330	<0,3	<0,5	18,1	309	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Slepý	1,5	6,1	<0,5	<0,5	<0,3	3230	<0,3	<0,5	38,7	630	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

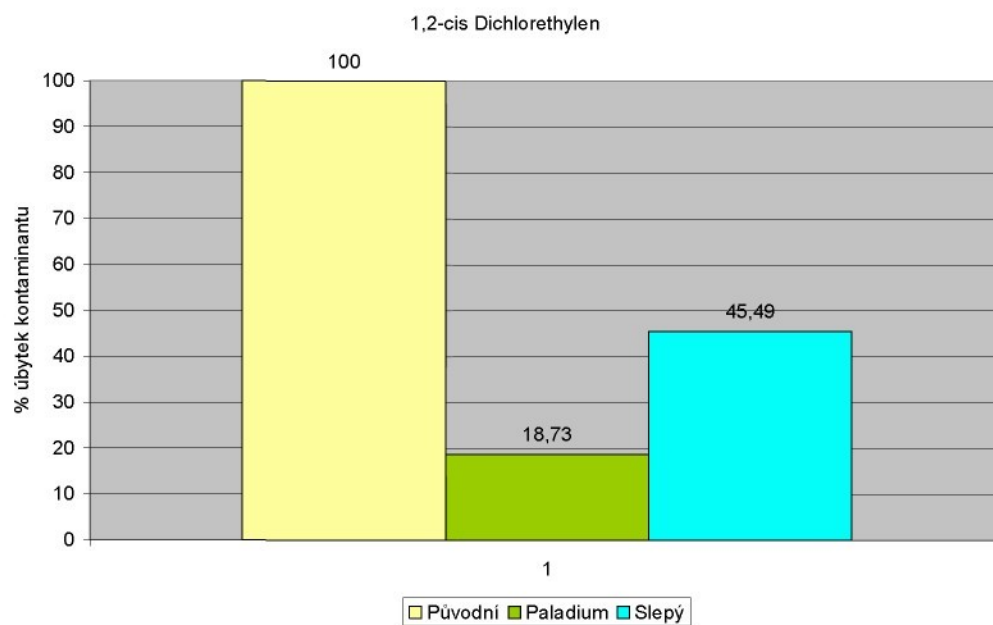
Tabulka 4. Výsledky třetího pokusu

označení vzorku	Eh	pH
Původní	209,6	7,37
PUTTR (sl.)	-130,4	8,34
Paladium	215	7,95

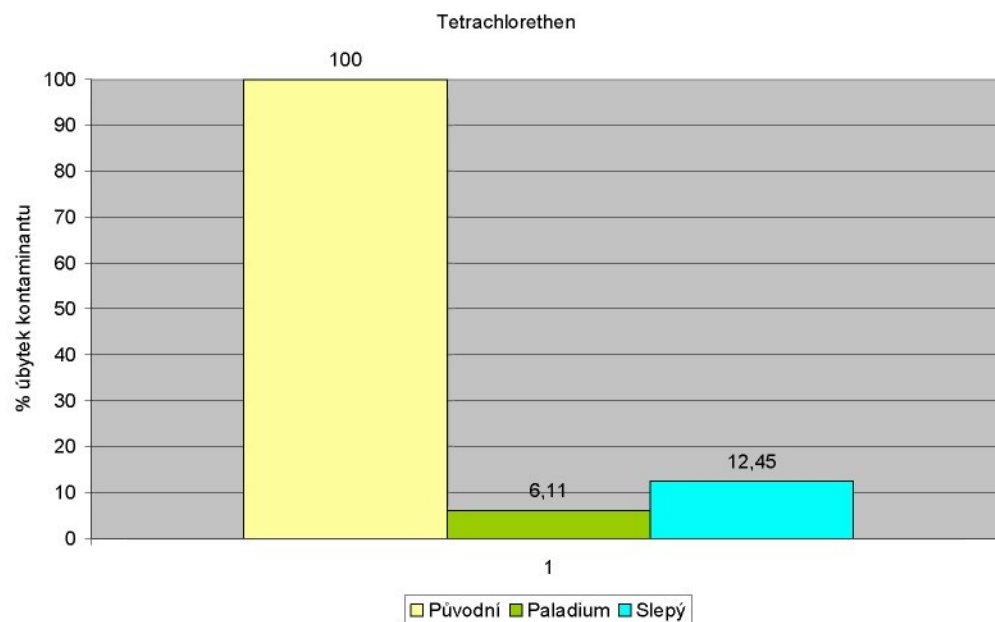
Tabulka 5. Měřené parametry Eh a pH



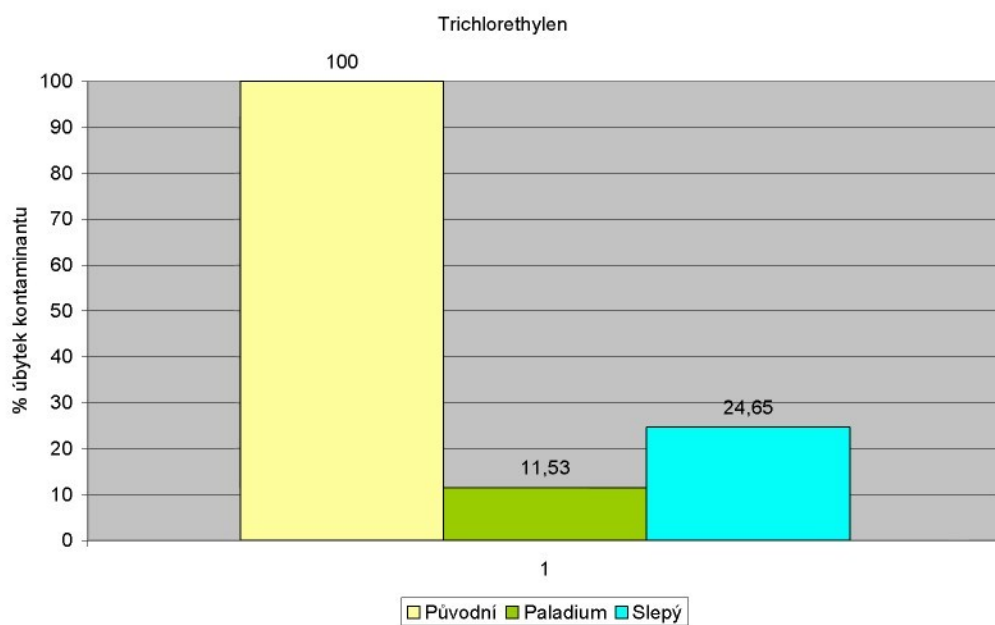
Graf 7. Odbourání VC



Graf 8. Odbourání 1,2-cis Dichlorethylen



Graf 9. Odbourání Tetrachlorethen



Graf 10. Odbourání Trichlorethylen

3.3.4 Závěr

I přes poměrně krátký čas nasazení se tento pokus ukázal jako velmi efektivní. Při realizaci proběhlo odbourání kontaminantu VC, 1,2 cis DCE, 1,2 trans DCE, TCE a PCE. Procentuální úbytky ukazují výsledné grafy. Ve vzorku, kde byl přítomen pokovený filtr, je patrnější vyšší úbytek kontaminantu oproti filtru, který nenesl žádný kov.



Obrázek 10. Fotografie z laboratorního pokusu číslo 3

3.4 Návrh pilotního projektu

Nejprve bychom si měli zvolit lokalitu, na kterou bude metoda aplikována. Je potřeba zvážit hydrologické a geochemické parametry, které jsou na dané lokalitě. Zamezíme tak plýtvání snahy a peněz. Je potřeba zvážit faktory ovlivňující výběr sanační metodiky.

- Fyzikální parametry prostředí: jako je migrační rychlost, rychlost proudění, pórozita efektivní i celková, hydraulická vodivost (nejvhodnější je $>10^{-6}$), hydraulický gradient (při nízkém zásah čerpáním nebo bariéry), půdní vlhkost (nutná pro biodegradaci)

procesy), homogenita prostředí (nevhodné příliš heterogenní).

- Chemické parametry prostředí: obsah CI-U (volná fáze → omezení pro biodegradační reakce, cenové omezení technologií), obsah degradačních produktů (pro biodegradační procesy), obsah organických donorů elektronů (pro bioremediace: toulén, metan, fenoly, organické kyseliny), obsah anorganických látek: Fe, nitráty, sírany, nutrienty (Ca, Mg, Mn, N, K, P) pro biodegradace, obsah rozpuštěného kyslíku (anaerobní podmínky, omezení reakcí, zpětná oxidace)
 - pH [6 až 8] – zásadní parametr omezující bio i chemické procesy.
 - Eh [redox potenciál <0] – zásadní parametr omezující procesy, je indikátorem samovolných procesů. Nevhodnost velkých změn (přirozené prostředí většinou reduktivní → nevhodnost oxidačních metod z důvodů nízké účinnosti)
- Biologické faktory: přítomnost a koncentrace nespecifických a specifických mikrobů, mikrobiální aktivita. Dostatečný zdroj elektronových donorů → aditiva (mléčnany = laktáty, melasa, apod.).
- Další: efektivnost v porovnání s cenou. Možnost aplikování technologie v místě.

4. Závěr

Sanační technologie použitá pro odbourání CI-U za pomoci nulmocného železa se nazývá „nanosized zero-valent iron“. Pomocí této technologie probíhá reduktivní dechlorace kontaminantů. Laboratorní testy v rámci bakalářské práce byly provedeny právě touto cestou. Jako nanočástice nulmocného železa byly použity částice TODA, od Toda Kogyo Corp.. Tyto částice mají vysokou reaktivitu a jejich výhodou je, že nejsou toxické. Zkoumaná metoda je založena na kombinaci použití nZVI částic a nanovlákných pokovených filtrů jako katalyzátoru. Byly testovány pokovené filtry pro odbourání uměle připraveného vzorku CI-U. V případě pokusu dva a tři, se vzorkem jež obsahoval chlorované uhlovodíky zejména PCE, došlo k výraznému úbytku koncentrace uhlovodíku. Ve srovnání se slepým pokusem, kde pokovené filtry nebyly použity. Jako nejúčinnější se jeví použití pokovených filtrů, kde se jako kov používá nikl a paladium. U prvního provedeného pokusu jsme se pomocí nanočástic nulmocného železa a dodaných pokovených filtrů snažili odbourat roztok uranu, byla efektivita velmi nízká.

Nevýhodou zacházení s nanovláknými filtry je odlučování nanosené vrstvy kovu od netkané textilie. K odlučování dochází už při manipulaci za sucha.

Testovaná metoda se tedy jeví jako progresivní s tím, že nanovlákné filtry musejí být lépe zabezpečeny proti odlupování z podkladu.

Literatura

- [1] Kompendium. Sanační technologie, Ekomonitor, 2005
- [2] Masciangioli, Zhang. Technologies at The Nanoscale, Enviromental Science&Technologies at The Nanoscale, Enviromental Science&Technology, March 2003
- [3] Pokročilé sanační technologie a procesy, publikace ARTEC, 2005
- [4] Jirsák, O. a kol.: Production and Properties of Nanofibres, Sborník Nano 03, Brno 2003
- [5] Sanační práce – příručka Ministerstva životního prostředí: www.env.cebin.cz/publikace/3_sanace/02.html.
- [6] www.elmarco.com
- [7] <http://www.todakogyo.co.jp/docs/english/index.html>

A Seznam tabulek:

Tabulka 1. Výsledky prvního pokusu.....	32
Tabulka 2. Výsledky druhého pokusu	38
Tabulka 3. Výsledky měření pH, Eh.....	40
Tabulka 4. Výsledky třetího pokusu	43
Tabulka 5. Měřené parametry Eh a pH	43

B Seznam obrázků:

Obrázek 1. Model rozpadu CI-U.....	12
Obrázek 2. Nanoměřítko materiálů	17
Obrázek 4. Detail výroby technologie nanospider	25
Obrázek 5. Základní polyuretanová vrstva Obrázek 6. Vrstva pokrytá mědí	28
Obrázek 7. Vrstva pokrytá niklem Obrázek 8. Vrstva pokrytá paladiem	28
Obrázek 9. Výsledky prvního pokusu.....	35
Obrázek 10. Fotografie z laboratorního pokusu číslo 2.....	41
Obrázek 11. Fotografie z laboratorního pokusu číslo 3.....	46

C Seznam grafů:

Graf 1. Test 6.9	33
Graf 2. Test 7.9	33
Graf 3. Test 11.9.	34
Graf 4. Test 12.9.	34
Graf 5. Odbourání PCE dávkování 0,5 ml Fe ⁰	39
Graf 6. Odbourání PCE dávkování 1,5 ml Fe ⁰	39
Graf 7. Odbourání VC	44
Graf 8. Odbourání 1,2-cis Dichlorethylen	44
Graf 9. Odbourání Tetrachlorethen	45

Graf 10. Odbourání Trichlorethylen.....	45
---	----

D Seznam příloh:

Příloha 1. Polymery

Příloha 2. Oxid železitý Fe_2O_3

E Příložené CD

Příloha 1. Polymery

Polymery rozpustné v roztoku neobsahující vodu

Polyurethan (PUR)

Polyurethany jsou řetězce z polymerů, vyráběné reakcí multifunkčních isokyanatů s polyalkoholy (polyoly) - jsou to vlastně estery kyseliny karbamové. Mohou být použity i polymery s různými vlastnostmi kombinací různých di- nebo polyisokyanatů a di- nebo polyalkoholů.

Polyamid (PA)

Polyamidy jsou lineární polymery s řetězcem amidové skupiny –CONH-. Nejběžnější jsou polyamidy obsahující alifatické řetězce. Polyamidy mají všeobecně dobré mechanické vlastnosti (houževnatost, tvrdost, odolnost proti odírání). Také mají dobré elektroizolační vlastnosti a odolnost proti elektrostatickému napětí. Jejich absorpce vody je omezená. Zmíněné vlastnosti je předurčují jako vhodný materiál pro výrobu nanovláken a vláken všeobecně.

Příloha 2. Oxid železitý Fe_2O_3

Tento prvek je neskutečně různorodý. Jde o látku s výrazně polymorfním charakterem, tj. krystalizuje v několika různých modifikacích. Oxid železitý vždy byl v ohromné zásobě. Neškodí lidskému zdraví a je šetrný k prostředí. Jedná se o přirozeně čerpající materiál, a jako takový může značně měnit kvalitu a čistotu.