

Použití nanočástic elementárního železa pro redukce kontaminantů in-situ

Miroslav Černík

katedra modelování procesů
fakulta mechatroniky
Technická univerzita v Liberci

habilitační práce

2006

Abstrakt

Použití nanočástic elementárního železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod a horninového prostředí metodou in-situ je velmi progresivní metoda sanace. Základem metody je změna oxidačního stavu kontaminantu, přičemž vzniká látka méně toxická, méně mobilní či méně rozpustná. Práce seznamuje se současným stavem metody, kdy intenzivně probíhají pilotní experimenty na různých lokalitách s cílem ověření a optimalizace metody pro různé typy kontaminantů a prostředí. Z velké škály možných kontaminantů byly vybrány chlorované eteny, šestimocný chróm a šestimocný uran jako nejdůležitější kontaminanty, které lze metodou nanočástic odbourávat. Na základě laboratorních experimentů byly definovány podmínky a vypracována metodika aplikace nanočástic pro pilotní ověření. Data získaná na lokalitách s různým typem propustnosti, znečištění a fyzikálně chemickými vlastnostmi ukazují velmi slibné výsledky použitelnosti metody pro plnou sanaci. Práce shrnuje současný stav problematiky a dává obecné návody pro provedení dalších laboratorních experimentů, pilotních ověření i plné sanace lokalit.

Seznam použitých zkratek

DO	dissolved oxygen, rozpuštěný kyslík v mg/l
CHC	chlorinated hydrocarbons = chlorované uhlovodíky
PCE	tetrachloreten
TCE	trichloreten
DCE	1,2-cis dichloreten
VC	vinylchlorid
T	teplota
COND	vodivost v mS/m
pH	-log aktivity volných H^+ iontů
ORP	oxidačně-redukční potenciál v mV = E_h
E_0	standardní redox potenciál v mV
p_ε	relativní aktivita elektronů
$p(O_2)$	parciální tlak kyslíku
ISCO	in-situ chemical oxidation = in-situ chemická oxidace
ZVI	zero-valent iron = elementární (nulmocné) železo = Fe^0
NZVI	nanosized zero-valent iron = elementární nanoželezo
DNAPL	dense non-aqueous phase liquid = těžká nevodná fáze CHC

Obsah

1 Úvod	1
2 Teoretická část	5
2.1 Vztah nanotechnologií a sanačních technologií	5
2.1.1 Přehled nanotechnologií pro sanace	6
2.2 Začlenění reduktivních metod	7
2.2.1 Oxidačně-redukční metody	8
2.2.2 Historie použití NZVI částic pro sanace	9
2.2.3 Porovnání s podobnými metodami	10
2.3 Typy nanočástic a jejich příprava	11
2.3.1 Monometalické částice Fe ⁰	11
2.3.2 Bimetalické částice Fe/Pd	13
2.4 Migrace Fe nanočástic	13
2.5 Popis reakcí nanoželeza v prostředí	14
2.5.1 Oxidačně redukční reakce	14
2.5.2 Reakce nanočástic Fe ⁰	20
2.5.3 Reakce v čisté vodě	21
2.5.4 Redukce vody	22
2.5.5 Redukce rozpuštěného kyslíku	22
2.5.6 Redukce nitrátů	25
2.5.7 Reakce s kontaminanty	29
2.5.8 Redukce šestimocného chromu	29
2.5.9 Odstranění arzenu	32
2.5.10 Redukce šestimocného uranu	35
2.5.11 Redukce chlorovaných etenů	38
3 Praktická část	41
3.1 Metodika laboratorních experimentů	41
3.1.1 Metodika vsádkových testů	42
3.2 Metodika praktických pilotních aplikací	45
3.2.1 Literární vzor: sanace Trenton, USA	45
3.2.2 Spolchemie Ústí nad Labem	47
3.2.3 Kuřívody	50
3.2.4 Piešťany	54
3.2.5 Permon	57
3.3 Výroba NZVI částic o specifických vlastnostech	60
3.3.1 Požadované vlastnosti NZVI	62

3.3.2	Porovnání „komerčních“ produktů TODA a ZHANG	68
4	Výsledky	71
4.1	Laboratorní experimenty	71
4.1.1	CHC na lokalitě Spolchemie	72
4.1.2	CHC na lokalitě Reinikensdorf	72
4.1.3	Experimenty se šestimocným chromem	74
4.1.4	Experimenty se šestimocným uranem	76
4.1.5	Závěry z laboratorních zkoušek	76
4.2	Pilotní aplikace	77
4.3	Spolchemie	77
4.3.1	Automatická pravidelná měření	78
4.3.2	Měření koncentrace CHC v aplikačním vrtu	81
4.3.3	Měření v pozorovacím vrtu	81
4.3.4	Závěry z aplikace Spolchemie	86
4.4	Kuřivody	86
4.4.1	Koncentrace CHC v měřených vrtech	87
4.4.2	Měřené fyzikálně-chemické parametry	91
4.4.3	Závěry z pilotní aplikace Kuřivody	95
4.5	Piešťany	98
4.5.1	Stopovací zkouška	98
4.5.2	Vlastní aplikace NZVI	100
4.5.3	Bilanční výpočty	109
4.5.4	Závěry z lokality Piešťany	109
4.6	Permon - aplikace NZVI pro odstranění Cr^{6+}	110
4.6.1	Časový průběh pilotního experimentu	110
4.6.2	Výsledky sledování parametrů	111
4.6.3	Bilance působení nanoželeza	115
4.6.4	Závěry z lokality Permon	115
5	Závěry	117
6	Poděkování	119
7	Autorova literatura k tématu	120

Seznam obrázků

1.1	Ilustrační foto nanoželeza	3
2.1	Redukce Fe z prekursorů	13
2.2	Závislost forem Fe na pH a koncentraci rozpuštěného kyslíku	21
2.3	Redox-pH diagram pro Fe při 25 °C a aktivitě 10^{-4} mol/l	23
2.4	pH diagram pro Fe^{3+} při 25 °C a $E_h = 0,75$ V	23
2.5	pH diagram pro Fe^{2+} při 25 °C a $E_h = 0$ V	24
2.6	E_h diagram pro Fe^{2+} při 25 °C a pH = 4	25
2.7	E_h diagram pro Fe^{2+} při 25 °C a pH = 7	25
2.8	E_h diagram pro Fe^{2+} při 25 °C a pH = 10	26
2.9	pH- E_h diagram pro NO_3^-	27
2.10	pH- E_h diagram pro NO_3^- bez vzniku N_2	28
2.11	Redox-pH diagram pro chrom pro 25 °C a aktivitu 10^{-3} mol/l	30
2.12	pH diagram pro Cr při $E_h = 0,75$ V a 25 °C	31
2.13	pH diagram pro Cr^{3+} při 25 °C	32
2.14	Redox-pH diagram pro arzén pro 25 °C a aktivitu 10^{-5} mol/l	33
2.15	pH diagram pro arzén za přítomnosti Fe^{3+} při 25 °C a $E_h = 0$ V	34
2.16	Redox-pH diagram pro uran pro 25 °C a aktivitu 10^{-5} mol/l	36
2.17	pH diagram pro UO_2^{2+} při 25 °C a $E_h = 0,75$ V	37
2.18	pH diagram pro U^{4+} při 25 °C a $E_h = 0$ V	37
3.1	Programovatelná třepačka pro vsádkové experimenty	43
3.2	Trenton - koncentrace TCE ve vrtech v závislosti na čase	46
3.3	Spolchemie - foto lokality	48
3.4	Spolchemie - schématický obrázek kontaminačního mraku	48
3.5	Spolchemie - rozmístění vrtů při pilotním experimentu	49
3.6	Kuřívody - foto lokality	51
3.7	Kuřívody - profil lokality	52
3.8	Kuřívody - ukázka torpédace vrtu na lokalitě	53
3.9	Kuřívody - schéma uspořádání experimentálních vrtů	54
3.10	Piešťany - kontaminovaná oblast	55
3.11	Piešťany - Schéma aplikačního a pozorovacích vrtů	56
3.12	Piešťany - foto zařízení na redukcí vzdušného kyslíku	58
3.13	Schéma zařízení na aplikaci nanočástic	58
3.14	Foto zařízení na aplikaci nanočástic	59
3.15	Permon - schéma lokality	61
3.16	Příklad velikostní distribuce částic rok starého vzorku TODA	65
3.17	TEM a AFM snímky nanočástic ferrihydridu	67

4.1	Spolchemie - laboratorní experimenty	73
4.2	Reinikensdorf - závislost CHC a ORP na Fe_{celk}	73
4.3	Reinikensdorf - kinetické laboratorní experimenty	74
4.4	Závislost vodivosti, ORP, pH a koncentrace uranu na navážce NZVI .	76
4.5	Spolchemie - graf hladin podzemní vody a teploty	78
4.6	Spolchemie - graf ORP a DO v aplikačním vrtu PV-131	79
4.7	Spolchemie - graf vodivosti a pH v aplikačním vrtu PV-131	80
4.8	Spolchemie - graf vývoje koncentrace jednotlivých CHC	82
4.9	Spolchemie - vrt PV-147: COND, sírany, CHC	83
4.10	Spolchemie - vrt PV-147: PCE, TCE, DCE, VC	84
4.11	Spolchemie - graf měřených parametrů na vrtu PV-147	85
4.12	Kuřivody - míchání NZVI částic před aplikací	87
4.13	Kuřivody - schéma umístění pilotního experimentu	88
4.14	Kuřivody - koncentrace sumy CHC ve vrtu PW-3	89
4.15	Kuřivody - koncentrace sumy CHC ve vrtu MW-3	90
4.16	Kuřivody - koncentrace jednotlivých CHC ve vrtu MW-2	92
4.17	Kuřivody - měřené hladiny podzemní vody	93
4.18	Kuřivody - měřené koncentrace rozpuštěného kyslíku DO	93
4.19	Kuřivody - měřené hodnoty ORP	94
4.20	Kuřivody - měřené hodnoty pH	95
4.21	Kuřivody - měřené koncentrace rozpuštěného Fe^{2+}	96
4.22	Piešťany - vývoj plošného rozsahu stopovače	99
4.23	Piešťany - kontinuální měření teploty	100
4.24	Piešťany - kontinuální měření pH a ORP na vrtu MRN-2	102
4.25	Piešťany - kontinuální měření vývoje pH a ORP na vrtu MRN-6B . .	103
4.26	Piešťany - vývoj parametrů na aplikačním vrtu A3	104
4.27	Piešťany - procentuální zastoupení CHC na vrtu A3	105
4.28	Piešťany - vývoj parametrů na vrtu MRN-2	106
4.29	Piešťany - vývoj parametrů na vrtech MRN-6a a MRN-6b	107
4.30	Piešťany - vývoj koncentrace CHC na všech měřených vrtech	108
4.31	Permon - vývoj koncentrace síranů a ORP na vrtu HV-19	111
4.32	Permon - vývoj koncentrace chromu na vrtu HV-19	112
4.33	Permon - vývoj koncentrace chromu na okolních vrtech	113
4.34	Permon - vývoj koncentrace dalších látek na vrtu HV-19	114

Seznam tabulek

2.1	Charakteristické hodnoty ORP pro jednotlivé typy prostředí	19
2.2	Základní charakteristiky chlorovaných etenů	38
3.1	Přehled lokalit	45
3.2	Spolchemie -základní údaje o pilotní aplikaci	49
3.3	Spolchemief - počáteční parametry	50
3.4	Kuřívody - základní údaje o pilotní aplikaci	54
3.5	Piešťany - základní údaje o pilotní aplikaci	56
3.6	Permon - základní údaje o pilotní aplikaci	61
3.7	Porovnání nanočástic	68
4.1	Koncentrace Fe stanovené různými metodami	75
4.2	Výsledky laboratorních experimentů s chrómem	75
4.3	Spolchemie - dlouhodobá měření na vrtu PV-147	85
4.4	Permon - časový průběh pilotního experimentu	110

"Nanotechnology could substantially enhance environmental quality and sustainability through pollution prevention, treatment, and remediation" (ES&T, 3, 2003)

1 Úvod

Metody sanace kontaminované podzemní vody a horninového prostředí byly po dlouhou dobu založeny převážně na čerpání podzemní vody či odsávání půdního vzduchu (metoda ventingu) s následným čištěním (ex-situ metody). Teprve v posledních letech se začaly testovat, ověřovat, používat a následně i optimalizovat metody založené na jiných principech. Do této skupiny patří metody založené na zasakování určité chemické látky či směsi látek za účelem chemické či biologické přeměny kontaminantů v podzemí na jiné netoxické či méně toxické látky (chemické či biologické metody in-situ). Jednou z nejdůležitějších skupin metod v této oblasti jsou oxidačně-redukční metody založené na změně oxidačního stavu kontaminantu, při které dochází ke snížení jeho mobility, toxicity či přeměně v látku jinou. Příkladem je např. in-situ redukce šestimocného chromu, při které dochází k přeměně na chrom trojmocný, který je podstatně méně rozpustný ve vodě a tím také méně mobilní a toxický. Dalším příkladem může být chemická redukce chlorovaných uhlovodíků, kdy tyto uhlovodíky ztrácejí substitucí atomy chlóru a přecházejí v podstatně méně toxické atomy uhlovodíků nechlorovaných. Všechny tyto metody jsou nové, ale přesto se již uplatňují v sanační praxi v různých stádiích aplikací. Některé z těchto sanačních metod jsou již v pokročilém aplikačním stavu, jiné teprve na počátku prvních laboratorních ověření či pilotních aplikací.

Tématem této práce je použití metody chemické redukce kontaminantů za použití elementárního (nulmocného) železa ve formě nanočástic (NZVI). Práce se nezabývá principem metody, který je známý a byl teoreticky objasněn již v polovině devadesátých let minulého století, ale technickou stránkou použití metody při inženýrské praxi založené na znalosti přírodních procesů a aplikací těchto přírodních procesů až do stádia nové sanační technologie. S tímto tématem také souvisí přínos práce, který je v praktických testech, optimalizaci a použití nové sanační technologie; získání celkového technického a technologického pohledu na použití této metody včetně jejich limitů a omezení; prokázání široké použitelnosti metody založené na několika praktických aplikacích.

Pojem nanotechnologie či nanomateriály se týká použití struktur či materiálů o

rozměrech mezi 1 nm a 1 μm , většinou v řádu jednotek či desítek nanometrů. Pojem však neznamená pouhé použití materiálů, které jsou zmenšeninou materiálů či struktur existujících v mili- či mikrorozměrech, ale důležitější je, že tyto materiály a struktury dostávají díky svým rozměrům či uspořádání nové vlastnosti dané výraznou změnou fyzikálních, chemických či biologických vlastností. Toto vyplývá z faktu, že rozměry těchto částic jsou tak malé, že dokáží ovlivňovat, řídit či reagovat s okolním prostředím na úrovni jednotlivých atomů či molekul. Příkladem může být použití elementárního nanoželeza, které má podobné chemické reduktivní účinky jako makroskopické železo, které je používáno jako náplň reaktivních podzemních stěn, ale nanoželezo díky velikosti částic v oblasti koloidů se transportuje podzemní vodou od místa injektáže do kontaminované oblasti, kde dochází k chemické degradaci kontaminantů.

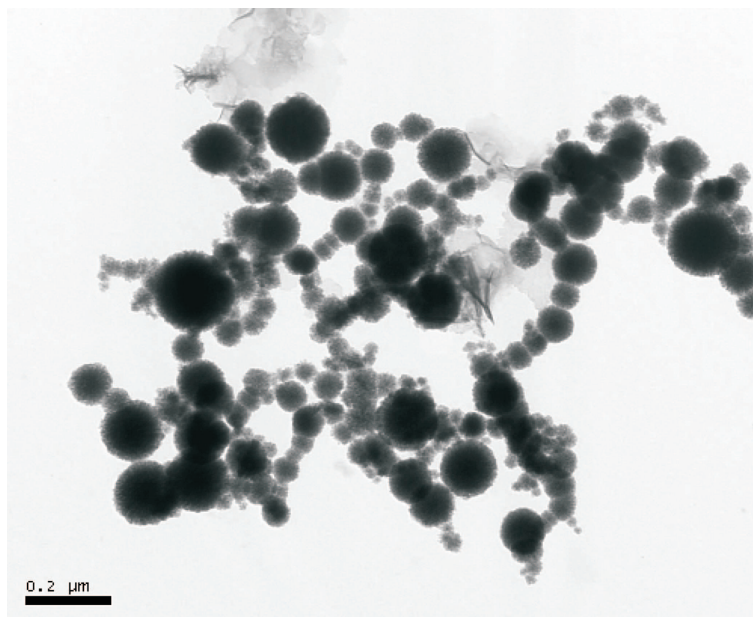
První železné nanočástice byly vyrobeny prof. W.-X. Zhangem v roce 1996 a první ověřovací experimenty s praktickým použitím pro sanaci chlorovaných uhlovodíků se objevily v USA v roce 2000. Díky navázané spolupráci s firmou Golder Associates a potažmo s prof. W.-X. Zhangem z Lehigh University jsme v roce 2004 provedli první pilotní aplikaci této metody v Evropě na lokalitě Spolchemie v Ústí nad Labem. Potom následovaly pilotní aplikace na dalších několika lokalitách, zobecnění získaných výsledků, laboratorní výzkum vlastností a reaktivity nanočástic s cílem optimalizovat jejich použití, určení ideálních vlastností nanočástic a nakonec i experimentální příprava nového typu nanočástic a práce spojené s jejich ověřováním.

Předložená práce předkládá soubor výsledků dosažených v rámci tohoto samostatného výzkumu a výsledky, které dokládají plnou aplikovatelnost metody pro sanaci čtyř zcela různých typů kontaminantů: chlorovaných etenů, šestimocného chromu, šestimocného uranu a troj- a pětimocného arzenu. Zatímco redukce chlorovaných etenů je příkladem odstranění organických kontaminantů jejich dechlorinací, ostatní prvky jsou anorganické a nejsou z roztoku odstraňovány jejich přeměnou v jiné sloučeniny, ale změnou jejich vlastností tak, aby se staly méně toxické či méně mobilní. Šestimocný chrom je redukován na trojmocný, který vytváří nerozpustné komplexy, čímž je podstatně méně ve vodě rozpustný, a proto také podstatně méně toxický. Zcela jiný mechanismus má odstranění arzenu z podzemních vod. Principem metody použití elementárního nanoželeza je spontánní adsorpce a koprecipitace As^{3+} i As^{5+} s oxidy a hydroxidy Fe^{2+} a Fe^{3+} , které vznikají oxidací Fe^0 v prostředí podzemní vody. U^{6+} jako představitel radionuklidů se redukuje na U^{4+} , který je opět méně mobilní. U všech těchto kontaminantů je doložena teorie jejich odstraňování z podzemní vody, výsledky laboratorních zkoušek ve vsádkovém či kolonovém uspořádání a u některých výsledky pilotních aplikací na konkrétních lokalitách.

Práce se vedle aplikací existujících nanočástic zabývá i testováním nového typu

nanočástic vyráběných z levného přírodního prekursoru a majících specifické povrchové vlastnosti. Výzkum tohoto materiálu je v počátcích, ale první experimenty již prokázaly využitelnost tohoto levného materiálu pro sanace.

Z hlediska důležitosti předložené práce a její vazby na podobná témata výzkumu se práce opírá o čtyři základní projekty, jejichž je autor řešitelem: *Výzkumné centrum pokročilé sanační technologie a procesy - ARTEC* (projekt MŠMT 1M0554; vedoucí sekce nové sanační technologie in-situ), *Matematické modelování migrace a interakce nanočástic* (projekt 1ET408040515 v rámci programu Informační společnost AVČR), *Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod* (projekt KAN108040651 v rámci programu Nanotechnologie pro společnost AVČR) a projekt *Remediace podzemních vod prostřednictvím permeabilních reaktivních bariér* (projekt MPO TANDEM, řešitel části věnované Fe bariérám).



Obrázek 1.1: Ilustrační foto nanoželeza

"There is Plenty of Room at the Bottom" (Richard Feynman, 1959)

2 Teoretická část

Tématem této práce je použití metody chemické redukce za použití elementárního (nulmocného) železa ve formě nanočástic pro sanaci kontaminované podzemní vody a horninového prostředí metodou in-situ. Tato metoda představuje podobný princip jako metoda používající makroskopické elementární železo s tím rozdílem, že reagující železo je do prostředí dodáváno ve formě nanočástic, které díky svým rozměrům zůstávají v suspenzi a pohybují se v proudu podzemní vody.

Text této teoretické části vychází z kapitoly "Nanotechnologie pro sanace ekologických zátěží" Kompendia sanačních technologií [16], jejíž jsem autorem. Teoretická část má následující podkapitoly:

- Úvod do nanotechnologií používaných pro sanace podzemní vody (vysvětlení pojmu nanotechnologie ve vztahu k metodám použitelným v oblasti sanačních technologií a ochrany životního prostředí)
- Klasifikace sanačních metod a začlenění reduktivních metod za použití nanočástic do sanačních technologií (metody in-situ a ex-situ, začlenění chemických a biologických metod, výhody a nevýhody jednotlivých metod)
- Typy existujících nanočástic a jejich příprava (modifikace povrchů nanočástic oxidací či přidavkem dalších látek)
- Migrace nanočástic v prostředí
- Popis reakcí nanočástic v prostředí (reduktivní dechlorace chlorovaných etenů, změna valence šestimocného chromu a uranu, odstraňování arzenu spolusrážením a sorpcí na korodovaných částicích).

2.1 Vztah nanotechnologií a sanačních technologií

Moderní slovo nanotechnologie popisuje použití materiálů či struktur o rozměrech většinou v mezích od 1 do 100 nm (od 10^{-9} do 10^{-7} m). Přesto, že se jedná o velmi moderní a většinou technicky náročné technologie přípravy nanomateriálů, se setkáváme s objekty této velikosti v běžném denním životě i bez vymezení tohoto termínu. Např. běžné molekuly proteinů, viry, složité organické molekuly jako je například

hemoglobin mají rozměry v řádů jednotek až stovek nanometrů. I v oblasti anorganické chemie a mineralogie 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 [33].

Nanotechnologie však neznamena pouhé použití materiálů, které jsou zmenšeninou materiálů či struktur existujících v mili- či mikrorozměrech, ale důležitější je, že tyto materiály a struktury dostávají díky svým rozměrům či uspořádání nové vlastnosti dané výraznou změnou fyzikálních, chemických či biologických vlastností. Toto vyplývá z faktu, že rozměry těchto částic jsou tak malé, že dokáží ovlivňovat, řídit či reagovat s okolním prostředím na úrovni jednotlivých atomů či molekul. Příkladem může být právě použití elementárního nanoželeza, které má podobné chemické reduktivní účinky jako makroskopické železo, ale díky velikosti v oblasti koloidních částic se transportuje podzemní vodou od místa injekce do kontaminované oblasti, kde dochází k chemické degradaci kontaminantů.

2.1.1 Přehled nanotechnologií pro sanace

Jak již bylo uvedeno výše, nanotechnologie a nanomateriály začínají v posledním období pronikat do různých odvětví lidské činnosti. Jejich použití může vést k úsporám energií, materiálů či prodloužení životnosti zařízení, což se kladně projeví na snížení zátěže životního prostředí. Soustředíme se však na použití v oblasti ochrany životního prostředí, resp. sanací starých ekologických zátěží. Rostoucí význam nanotechnologií v oblasti technologií používaných v životním prostředí dokládá speciální číslo časopisu *Environmental Science & Technology* [19], které je celé věnováno nanotechnologiím. Ve vyspělých zemích EU a USA se využití částic o nanorozměrech pro procesy čištění vody od organické či anorganické kontaminace přesouvá ze stádií testovacích projektů do fáze komerčního využití. Např. nanočástice různých oxidačních a redukčních činidel se začínají komerčně používat pro podporu mikrobiálního růstu vedoucího k odstranění organické kontaminace vod; fotocitlivé nanočástice oxidů zinku či titanu jsou použitelné k odstranění chlorovaných uhlovodíků fotokatalitickou reakcí; trubičky nanorozměrů jsou testovány pro odstraňování dioxinů; senzory o nanorozměrech jsou schopny indikovat ionty těžkých kovů s velmi vysokou citlivostí v řádu několika atomů; polovodivé nanoklastry se začínají používat k cílené oxidaci organických molekul slunečním světlem.

Podle informací US EPA [22] se finančně podporovaný výzkum nanomateriálů soustřeďuje především do těchto oblastí:

1. Filtry pro odstranění arzenu z pitné vody na bázi kompozitních nanomateriálů

2. Filtrační materiály s velkým povrchem pro čištění vody a vzduchu
3. Analyzátory kvality ovzduší založené na nanoelektrických senzorech
4. Monitory organického znečištění vod založené na nanosenzorech
5. Nanostrukturní kovové membrány k redukci organických kontaminantů
6. Nanomateriály na bázi elementárního (nulmocného) železa pro redukce organických a anorganických kontaminantů
7. Nanostrukturní katalytické materiály pro redukci NO_x plynů

Předložená práce se zabývá převážně nanomateriály na bázi elementárního železa, ale aplikace tohoto materiálu se dotýká i některých ostatních oblastí (odstranění arzenu z vody, filtrační materiály s velkým povrchem, nanostrukturní kovové membrány).

2.2 Začlenění reduktivních metod za použití nanočástic do sanačních technologií

Kontaminace podzemních vod a horninového prostředí se objevila jako velký problém počátkem 90. let a záhy se problémy s tím spojené začaly řešit. Ve vztahu ke znalosti používaných metod ve světě se metody sanace kontaminované podzemní vody a horninového prostředí po dlouhou dobu opíraly převážně o metody založené na čerpání podzemní vody či odsávání půdního vzduchu s následným čištěním (ex-situ metody). Teprve v posledních letech se ukázalo, že tyto metody jsou často velmi zdoluhavé, málo efektivní či nevedou k předpokládanému cíli. Proto se ve světě začaly hledat jiné, efektivnější a rychlejší metody založené na jiných principech. Příkladem může být použití fyzikálních principů (např. ohřev kontaminovaného prostředí horkou párou s cílem zmobilnění lehce těkavých uhlovodíků a jejich následné odsávání ventingem [3], nebo použití elektrokinetických metod [21], kdy bylo horninové prostředí vystaveno elektrickému poli s cílem mobilizovat nabitě či polarizované kontaminanty. Další metody, které se začaly široce používat v sanační praxi, jsou metody biologické, které využívají specifické vlastnosti některých mikroorganismů a jsou založeny na zasakování živin či podpůrných látek do prostředí s cílem podpořit tyto biologické procesy (in-situ podporované biodegradace). Příkladem může být [44, 10].

Vedle těchto fyzikálních a biologických metod se před několika lety začaly testovat, ověřovat a optimalizovat metody založené na zasakování určité chemické látky či směsi látek za účelem chemické přeměny kontaminantů v podzemí na jiné netoxické či méně toxické látky (chemické metody in-situ). Jednou z nejdůležitějších skupin

metod v této oblasti jsou oxidačně-redukční metody založené na změně oxidačního stavu kontaminantu, čímž dochází ke snížení jeho mobility, toxicity či přeměně v látku jinou. Podmínkou těchto metod je použití levné chemické látky měnící oxidační stav kontaminantu a jednoduchá oxidačně-redukční reakce.

2.2.1 Oxidačně-redukční metody

Podle působícího činidla dělíme metody na metody oxidační a redukční. Metody oxidační, kdy je kontaminant oxidován vhodným oxidačním činidlem (např. manganistan draselný, kyslík či peroxid vodíku) s cílem, aby výsledné látky byly opět méně toxické. Nevýhodou této metody je, že přirozené horninové prostředí je většinou v reduktivním či anoxickém stavu a použití oxidačního činidla vede k intenzivní oxidaci tohoto horninového prostředí. Většina oxidačního činidla je tím použita neefektivně (účinnost oxidace kontaminantu se uvádí okolo 1-2 %) a navíc oxidací minerálů může dojít k uvolňování kationtů těžkých kovů [40], které mohou způsobit sekundární kontaminaci prostředí. Přes tato omezení jsou oxidační metody používány a dosahují v mnoha případech dobrých výsledků.

Opačnou chemickou reakci podstupují kontaminanty při metodách redukčních, kdy je působící činidlo látka schopná redukovat oxidační stav. Výhodou těchto metod je relativně malý zásah do horninového prostředí, které má v přirozeném stavu většinou redukční charakter, nedochází k mobilizaci těžkých kovů ani jiných látek a účinnost procesu je vyšší. Jednou z takových redukujících látek je elementární (nulmocné) železo (ZVI), které je ve formě kuliček či špon levným materiálem pro výplně podzemních reaktivních stěn [20]. Tyto stěny jsou konstruovány jako propustné části (okna) nepropustných podzemních bariér tak, aby nepropustná část hydraulické bariéry sváděla podzemní vodu do této propustné části, kde dochází k reakci mezi kontaminanty a reagující látkou (ZVI) za vzniku netoxického či méně toxického produktu. I přestože jsou tyto podzemní stěny velmi důležitou sanační technologií a jsou neustále předmětem výzkumu [20], je jejich použití omezeno dostupností prostoru k vybudování této stěny, maximální možnou hloubkou konstrukce stěny, finančními možnostmi a nutnou minimální tloušťkou stěny z hlediska rychlosti proudění podzemní vody a nutnou reakční dobou mezi kontaminantem a reagující látkou. I přesto, že ZVI částice jsou velmi levné (železné špony, obrubky, struska apod.) a laboratorní výsledky většinou ukazují na poměrně rychlou reakci s kontaminanty, je v praxi efektivita těchto stěn omezena stárnutím ZVI částic pasivací jejich povrchu [20] a nutností časté výměny náplně.

2.2.2 Historie použití NZVI částic pro sanace

První železné nanočástice (NZVI) byly vyrobeny prof. W-X. Zhangem v roce 1996 [50] a první ověřovací experimenty s praktickým použitím pro sanaci byly provedeny v USA v roce 2000 [18].

I když je fyzikální princip použití nanoželeza stejný jako u použití makroskopického ZVI, má tento nový materiál oproti makročásticím větší měrný povrch a větší povrchovou reaktivitu. Mnohem důležitější vlastností nanoželeza je, že díky svým rozměrům se částice mohou pohybovat v podzemní vodě a být s ní transportovány. Další výhodou oproti makročásticím je, že v průběhu procesu se jejich povrch mění a to vzhledem k celému objemu částice tak významně, že povrchovou reakcí je vlastně ovlivněna celá částice a tendence k povrchové pasivaci jsou výrazně menší než v případě makročástice.

Vlastní proces založený na železných makroskopických částicích (špony, železné kuličky) je známý a používán při konstrukci reaktivních bran podzemních stěn [20], ale snížení velikosti částic s sebou přináší naprosto nové vlastnosti aplikovaného materiálu, které lze charakterizovat především: - železná kulička o velikosti 0,4 mm má měrný povrch $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$, zatímco kulička o velikosti 100 nm v řádu $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Tento řádově větší měrný povrch má za následek podstatně větší reaktivitu nanočástic v porovnání v makročásticemi. Další výhodou nanočástice je to, že na rozdíl od železné kuličky o velikosti 1 mm, která má na svém povrchu méně než 0,0001 % atomů, nanočástice o velikosti cca 80 nm je složena z 6000 částic a 4 % z nich tvoří její povrch. Při snížení velikosti částic na 10 nm by na povrchu již bylo 15 % atomů a v případě částice o velikosti 1 nm, tvořené 64 atomy, by na jejím povrchu bylo 87,5 % atomů. Zvýšení podílu atomů na povrchu má za následek jejich lepší využití při redukčním procesu.

Použití nanočástic na bázi nulmocného (nulvalentního, elementárního) železa pro sanace podzemní vody a horninového prostředí metodou in-situ je nová moderní metoda sanací prostředí znečištěného chlorovanými uhlovodíky [39], [26], [36], [31], [17], těžkými kovy (např. šestimocným chromem), radionuklidy a dalšími kontaminanty [28], [55], [56].

Metoda je založena na injektáži nanočástic nulmocného železa do podzemní vody z aplikačních vrtů. Infiltrované nanočástice migrují spolu s kontaminovanou vodou horninovým prostředím za současných oxidačně-redukčních reakcí mezi těmito částicemi a kontaminantem rozpuštěným v podzemní vodě. Metoda se začala před několika lety pokusně používat v USA [33] a v současné době probíhají první sanace. Pilotní aplikace v Evropě proběhly v letech 2003 až 2005 na lokalitách Spolchemie Ústí nad Labem a Kuřívody ve spolupráci firem AQUATEST a.s. (ČR) a Golder Associates

(USA). Od roku 2005 pokračují navazující výzkumy na pilotní lokalitě Kuřívody také ve spolupráci AQUATEST a.s. a Výzkumného centra Pokročilé sanační technologie a procesy (ARTEC). Zkušenosti z těchto sanačních prací vedly k úpravám metody NZVI a její následné aplikaci firmou Golder Ass. na dalších lokalitách v Evropě. Později firma AQUATEST a.s. (v rámci spolupráce ve Výzkumném centru ARTEC) použila metodu také k pilotním testům na lokalitě kontaminované chlorovanými uhlovodíky na Slovensku, k laboratornímu ověření metody pro pilotní aplikace v SRN a Velké Británii a k laboratorní a terénní pilotní sanaci podzemní vody kontaminované šestimocným chromem. V současné době se připravuje několik dalších pilotních aplikací a plánují plné sanace založené na použití NZVI.

Základem metody je použití nanočástic nulmocného železa se specifickými povrchovými vlastnostmi, dostatečnou migrací v podzemní vodě a dostatečnou reaktivitou s kontaminanty. Detailní rozbor principu aplikace je uveden v Kapitole 2.5 a rozbor požadovaných vlastností nanočástic je uveden v Kapitole 3.3.1. Dostupnost produktu ve světě je zatím omezena prakticky na dva výrobce. Vedle firmy Golder Ass. úzce spolupracující s průkopníkem přípravy a aplikací NZVI částic prof. W.X. Zhangem (Lehigh University, USA), která vyrábí nanočástice procesem redukce v roztoku, je druhým hlavním producentem firma TODA (Japonsko) vyrábějící nanočástice redukcí v pevné fázi. Vedle těchto dominujících producentů existují ještě další výrobci (PARS Environmental, ARS Technologies), ale jejich produkce se prozatím omezuje na laboratorní a pilotní aplikace. V současnosti jsou výrobní kapacity situované především v zámoří, na evropském trhu jsou tyto produkty prozatím pouze omezeně komerčně dostupné. Právě z tohoto důvodu je cena nanočástic na trhu jen obtížně stanovitelná, protože jednotlivé dodávky se omezují na laboratorní či pilotní aplikace a výrobci ceny svých produktů tají, ale je možno ji odvíjet od orientační ceny produktu firmy TODA. Cena nanočástic se pohybuje v rozmezí 30-200 \$ za kg přičemž dle údajů výrobce tyto nanočástice obsahují 75 % elementárního Fe, dle literatury však pouze 50 % [39]. Povrch částic je pasivován magnetitem (Fe_3O_4), který je pro vlastní reakci nepoužitelný. S rozvojem metody a větším odbytem se dá předpokládat, že i cena NZVI částic bude klesat.

2.2.3 Porovnání s podobnými metodami

Účelem tohoto porovnání není jednoznačné stanovení výhod a nevýhod metody založené na použití NZVI částic, ale jen velmi stručné a bodové porovnání s některými dalšími sanačními technologiemi in-situ. Vedle těchto metod existují i další metody a i uvedené metody jsou v neustálém vývoji, a proto je nutné brát toto srovnání jen jako jakési obecné vodítko.

bioremediace - vyžaduje dlouhou dobu na vytvoření či adaptaci mikrobiální populace v prostředí; často nutné povolení k injektáži speciálních bakterií - HRC (hydrogen released compounds); periodické zasakování nutrientů

hydrogen released compounds, HRC - ester kyseliny mléčné (polylactate ester) je viskózní a vyžaduje tlakovou injektáž; nutnost speciálních tlakových vrtů; hydraulický režim oblasti může být zásakem ovlivněn

Fentonovo činidlo - bouřlivá reakce, nutnost monitoringu pohybu plynů; zničení existujících bakterií; nutnost snížení pH - možnost uvolňování těžkých kovů do podzemní vody

2.3 Typy nanočástic a jejich příprava

Metoda redukce za použití nanočástic elementárního železa z principu používá částice na bázi elementárního železa, ale z důvodů větší či menší reaktivity či pohyblivosti jsou používány NZVI částice ne čistým elementárním železem, ale jsou různými způsoby modifikovány. V literatuře [27] lze nalézt tyto typy:

- jednoduché nanočástice elementárního železa o rozměrech okolo 80 nm většinou pokryté vrstvou oxidu železitého nebo magnetitu
- bimetalické nanočástice s přídavkem ušlechtlejšího kovu či nanočástice jiného kovu než železa: Fe/Pd, Al, Cu/Al, Pd/Zn, apod.
- povrchově upravené částice - přidání hydrofilních a hydrofobních polymerů pro degradaci DNAPL fáze
- emulsifikované nanočástice (patent NASA) založené na NZVI částicích emulgovaných ve směsi jedlého oleje, surfaktantů a vody

Z hlediska prezentovaných technologií jsou důležité první dva typy z těchto částic.

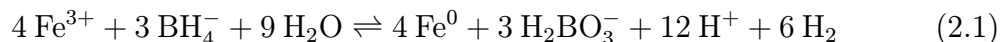
2.3.1 Monometalické částice Fe^0

Nanočástice na bázi nulmocného železa Fe^0 byly poprvé syntetizovány na konci 90. let minulého století. Dnes existují prakticky dvě metody jejich přípravy a to:

- mokrá cesta z borhydridu navržená prof. Zhangem
- redukce z oxidů suchou cestou

Protože se obě metody liší nejen způsobem reakce, ale i výsledným charakterem a vlastnostmi NZVI částic, je zde podán stručný popis jejich přípravy oběma metodami.

Nanočástice typu Zhang: Základní chemickou reakcí je smíchání roztoků 0,25 M NaBH₄ a 0,045 M FeCl₃ podle následující reakce:

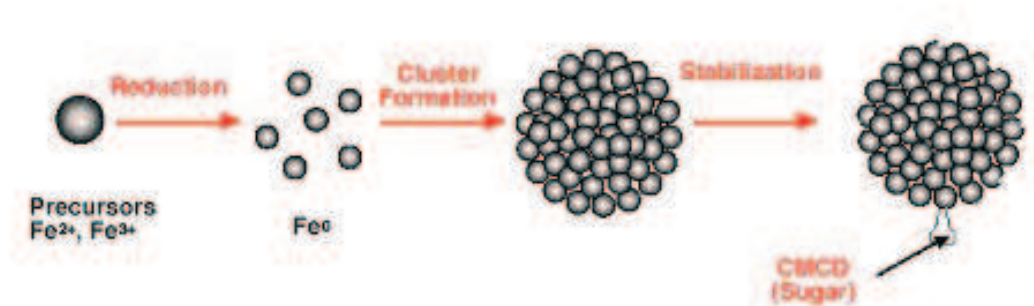


Reakce probíhá při pokojové teplotě a sraženiny železa se objeví během asi 5 minut. Vzhledem ke stechiometrii reakce je NaBH₄ přidáno ve značném nadbytku (7,4 násobku stechiometrického poměru podle uvedené reakce). Podle autorů [30] je tento nadbytek klíčovým faktorem pro rychlý a homogenní růst železných krystalů. Vysušené částice mají velikost obecně menší než 100 nm (většinou mezi 10 a 100 nm) a specifický povrch okolo 35 m²/g.

Částice se dodávají ve formě vodného roztoku, který vlivem reakce nanočástic s vodou produkuje bublinky vodíku a má silně zásaditou reakci.

Nanočástice typu TODA: Alternativní příprava je redukce nanočástic suchou cestou v reduktivní peci z prekursoru, kterým jsou oxidy železa. Tuto výrobu používá firma TODA, která je jedním z největších světových výrobců pigmentů (oxidů) do tiskových barev. Podrobnosti o výrobě nejsou známy, ale nanočástice se opět dodávají v roztoku. Vedle vody roztok obsahuje i blíže nespecifikované surfaktanty, které snižují reaktivitu NZVI částic ve vodě a silně omezují vývin vodíku.

Nově vyráběné nanočástice z ferrihydritu: Podobná metoda výroby se začala používat na Palackého Univerzitě v Olomouci v rámci společného projektu AV ČR „Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod“. Prekurzorem pro výrobu nanočástic je ferrihydrit (Fe₂O₃·nH₂O) získaný jako chemický vysoce čistý a netoxický materiál v důlních vodách. Částice ferrihydritu jsou 2-10 nm velké a tvoří agregáty cca 50-150 nm v průměru. Maximální plocha aktivního povrchu těchto částic je 270 m²/g. Amorfni či nanokrystalický charakter předurčuje tento materiál pro snadnou a především ekonomickou transformaci na částice α-Fe. Řízeným termickým procesem lze připravit částice v širokém rozmezí velikostí (cca 50-500 nm) s plochou povrchu až 45 m²/g. V porovnání s komerčně dodávanými nanoprášky firmy TODA je takto připravený materiál výrazně levnější (využití levného transformačního procesu a odpadní suroviny) a povrch je chráněn proti oxidaci na vzduchu tenkou vrstvou FeO (TODA nanočástice mají ochrannou povrchovou vrstvu z magnetitu - Fe₃O₄). Podle předpokladu výroby by měl být také obsah α-Fe ve vzorcích vyšší.



Obrázek 2.1: Redukce Fe z prekursorů

2.3.2 Bimetalické částice Fe/Pd

Povrchová implantace atomů paládia se provádí smícháním čerstvě připravených částic s roztokem octanu paládia v etanolu. Přítomné paládium v roztoku se vyredukuje na povrchu částic železa podle jednoduché oxidačně-redukční reakce:



Množství paládia na povrchu železných částic je velmi malé, běžně v řádu 0,1 %, ale má velmi zásadní vliv na rychlost rozkladné reakce chlorovaných uhlovodíků. Laboratorní porovnání rychlosti rozkladu TCE za pomoci prostých Fe^0 nanočástic a Fe/Pd nanočástic ukazuje, že zatímco k úplnému odbourání TCE bylo v případě prvních potřeba skoro 1 měsíc v případě bimetalických částic stačilo 12 hodin [18].

Přesná role paládia k rychlé a úplné degradaci chlorovaných uhlovodíků prostřednictvím bimetalického systému není známa. Podle pravděpodobné hypotézy vytváří paládium na povrchu železných částic velké množství drobných galvanických článků, které podporují uvolňování elektronů oxidací železa. Tyto elektrony pak reagují s protony (ionty H^+) a vytvářejí plyný vodík, který vstupuje do krystalické mřížky paládia. Pro atomy chlorovaných uhlovodíků, které se dostávají do kontaktu s železnými částicemi, pak plyný vodík působí jako velmi silné redukční činidlo pro dechlorinační proces.

2.4 Migrace Fe nanočástic

Při metodách sanace in-situ se v naprosté většině metod injektují do vrtů rozpuštěné látky. Tyto látky pak putují podzemní vodou a jsou retardovány, dispergovány a spotřebovávány při chemických reakcích v roztoku. V případě nanočástic je injektáž a následná disperze látek ve formě nerozpuštěných částic či koloidů, což způsobuje komplikace při jejich následné migraci horninovým prostředím. Materiál horninového prostředí v okolí aplikačního vrtů působí jako jemný filtr, který má snahu tyto částice

zachytit a omezuje tím jejich migraci. Například pískové filtry jsou schopny odstranit většinu přirozeně se vyskytujících koloidů. Ve skutečnosti migraci koloidních částic ovlivňují 4 hlavní mechanismy:

- (i) Brownovská či molekulární difúze, při které se částice pohybují v náhodných směrech
- (ii) konvektivní pohyb částic v proudu podzemní vody
- (iii) gravitační pohyb způsobující vertikální klesání částic
- (iv) interakce nanočástic s okolním horninovým prostředím

Zatímco difúzní pohyb způsobuje odstranění částic z proudu podzemní vody setráváním na místě náhodnými pohyby ve všech směrech bez preference směru proudění podzemní vody, gravitační pohyb způsobuje sedimentaci a vypadnutí částic z proudu podzemní vody. Oba tyto mechanismy závisí na velikosti částic a mají své hranice - Brownovský pohyb se uplatní především pro velmi malé částice (obecně $< 0,1 \mu\text{m}$) a gravitační sedimentace naopak pro částice větší (obecně $> 1 \mu\text{m}$). Mezi velikostními hranicemi těchto dvou mechanismů existuje oblast, kdy se částice koloidních rozměrů budou pohybovat převážně v proudu podzemní vody s tím, že příspěvek ostatních dvou mechanismů bude možné víceméně zanedbat. Tato "optimální" velikost částic pro jejich migraci podzemní vodou závisí na typu a velikostní distribuci částic horninového prostředí, hustotě materiálu koloidů, rychlosti proudění podzemní vody, teplotě apod. Pro přírodní koloidní částice s hustotou blízkou hustotě vody je tato "optimální" velikost okolo $1 \mu\text{m}$, což je rozměr bakteriální cely, zatímco pro kovové nanočástice je optimální rozměr pod hranici 100 nm [39].

Interakce nanočástic způsobí zpomalení jejich pohybu oproti proudění podzemní vody (retardaci) či úplné zachycení nanočástic a jejich odstranění z proudu podzemní vody. Tento jev je rozhodující pro dostatečnou migraci nanočástic ze sanačního vrtu a bude mu věnována pozornost při popisu vlastností ideálních nanočástic.

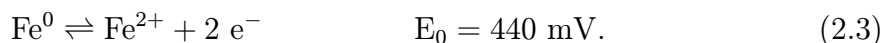
2.5 Popis reakcí nanoželeza v prostředí

V této kapitole se práce zabývá reakcemi mezi nanočásticemi a sloučeninami a prvky rozpuštěnými v podzemní vodě. Protože tento proces patří mezi oxidačně redukční procesy, celému popisu působení Fe^0 předchází stručný popis těchto dějů.

2.5.1 Oxidačně redukční reakce

Formálně existuje analogie mezi popisem acido-bazických a oxidačně-redukčních reakcí. Podobně jako kyseliny a zásady jsou interpretovány jako donory a akceptory

protonů, jsou redukční a oxidační činidla definována jako donory a akceptory elektronů. Pokud je látka donorem elektronů, čili redukčním činidlem, tak se její oxidační stav v průběhu reakce stává více kladným a sama se tudíž oxiduje. Elementární železo má tendenci ztrácet elektrony, být redukčním činidlem a samo se oxidovat podle reakce 2.3.



Ve skutečnosti v roztoku neexistují volné elektrony, a proto musí být každá oxidační reakce doprovázena redukční reakcí tak, aby počet vyměňovaných elektronů byl v obou reakcích stejný. V případě použití elementárního železa musí existovat komplementární proces přijímající elektrony, tedy redukce. Příkladem může být dvojmocná měď (Cu^{2+}), která se může redukovat na měď elementární (Cu^0) podle reakce 2.4.

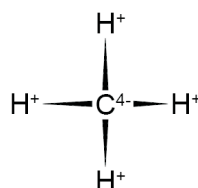


Oba procesy pak tvoří redox reakci ve formálním zápisu podle souhrnné reakce vyjádřené rovnicí 2.5.



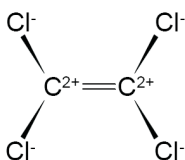
i když vlastní proces probíhá přes dvě samostatné reakce uvedené výše.

Oxidační stav Ve vodném roztoku dochází k disociaci molekul sloučenin a z neutrálních látek se stávají kladně a záporně nabitě ionty, které mají určitý oxidační stav. Tento proces se nejvíce projevuje u silných kyselin a silných zásad, kde je disociace úplná a všechny molekuly jsou v roztoku disociovány. V případě organických látek s kovalentní vazbou k této disociaci nedochází, nebo dochází k pouze částečné disociaci a oxidační stav těchto látek představuje hypotetický náboj, který by atom měl v případě úplné disociace. K určení takové teoretické disociace existují pravidla, podle kterých má organický uhlík takový oxidační stav, který mu určují na něj vázané atomy. Např. vodík má silnou tendenci ztrácet elektron a přecházet do kladného stavu (H^+), a proto v případě metanu má uhlík formální náboj C^{4-} podle vzorce:

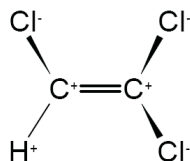


Tento uhlík je pak v záporném oxidačním stavu a může podléhat oxidaci.

Opačná situace je v případě halogenů (chlór, bróm, jód), které mají naopak tendenci elektrony přijímat a tím je atomu uhlíku odebírat. Např. uhlík tetrachlórethylenu je obklopen dvěma atomy chlóru, a proto má tendenci chovat se jako v oxidačním stupni C^{2+} podle vzorce:

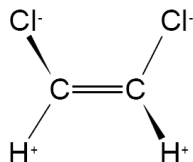


Tento uhlík je pak v kladném oxidačním stupni a má naopak tendenci k redukčním reakcím. Podobně je možné vyčíslit náboj uhlíku v trichlórethylenu (TCE) s tím, že oba uhlíky jsou obsazeny různými funkčními skupinami a tudíž z prvního pohledu by oba uhlíky měly být v různém oxidačním stupni (C^{2+} a C^0). Dvojná vazba však tento rozdíl vykompenzuje tím, že elektrony, které ji tvoří (dva páry elektronů), se posunou blíže kladně nabitému uhlíku a náboje se formálně vyrovnají na C^+ .

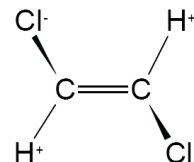


Při ztrátě dalšího atomu chlóru vznikají dvě různé konfigurace 1,2-dichlórethylenu (1,2-cis DCE a 1,2-trans DCE), které však z hlediska oxidačního stupně uhlíku představují stejnou situaci, kdy uhlík se projevuje jako nulmocný. Vedle těchto dichlórethelénů existuje i 1,1-dichlórethylen, kde jsou oba chlóry vázány na stejný atom uhlíku. Koncentrace tohoto uhlovodíku bývají ve směsi DCE v menšině s tím, že cis-DCE většinou převažuje.

cis-DCE:

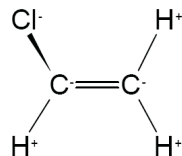


trans-DCE:



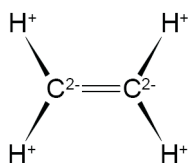
V dalším textu se budeme zabývat jen 1,2-cis DCE, který pro jednoduchost budeme zkracovat DCE.

Další redukcí počtu atomů chlóru vzniká monochlórethylén nazývaný vinylchlorid (VC):



Oxidační stav formálního zápisu uhlíků je opět různý (C^0 a C^{2-}) s tím, že posun dvojné vazby způsobí srovnání nábojů na C^- .

Konečným uhlovodíkem v řadě je eten, kde je formální náboj uhlíku C^{2-} :



Z vývoje oxidačního stavu uhlíku v řadě $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{eten}$ je zřejmé, že oxidační stav uhlíku klesá od +2 až k -2. CHC při těchto reakcích přijímá e^- , a proto se redukuje.

zápis redoxních rovnováh Každou z chemických reakcí lze zapsat ve formě rovnovážného vztahu mezi produkty a výchozími látkami. Podobně i každou z oxidačních či redukčních reakcí (poloviny vlastní globální reakce) lze zapsat ve formě rovnovážného vztahu a definovat pro ni rovnovážnou konstantu (K), např. pro jednoduchost definujeme redukcí Fe^{3+} na Fe^{2+} reakcí:



s rovnovážnou konstantou K definovanou rovnovážnými koncentracemi:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{e}^-]} \quad (2.7)$$

Obdobně jako je v roztoku zavedena formální relativní aktivita protonů (pH) jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity protonů, můžeme definovat podobný formální parametr $\text{p}\varepsilon$ jako:

$$\text{p}\varepsilon = -\log[\text{e}^-] \quad (2.8)$$

Aktivita elektronů je hypotetická veličina stejně jako aktivita protonů v pH definici a podobné analogie jsou použity i dále při odvození příslušných rovnovážných vztahů. Rovnice 2.7 může být pak přepsána v logaritmickém zápisu jako:

$$p\varepsilon = -\log K + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2.9)$$

obecně pak pro n vyměněných elektronů a n_j výchozích látek a n_i produktů jako Nernstova rovnice [48]:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{n} \log \frac{\prod_i [ox]^{n_i}}{\prod_j [red]^{n_j}} \quad (2.10)$$

V popisu redox procesů však velmi často zavádíme veličinu redox potenciál podle definice:

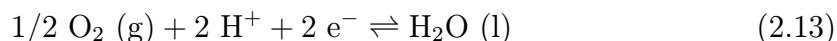
$$E_H^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{2,3 RT}{nF} \log K = \frac{2,3 RT}{F} p\varepsilon^0 \quad (2.11)$$

která definuje vztah mezi relativní aktivitou e^- ($p\varepsilon$), počtem vyměněných elektronů (n) a rovnovážnou konstantou redukční reakce (K). Výraz $2,3 RT/F$ má hodnotu 0,059 V, což znamená, že jednotka $p\varepsilon$ představuje 59 mV. Elektrodový potenciál E_H je potenciál poloviny redukční reakce vztažený k referenční reakci probíhající na standardní vodíkové elektrodě, kde dochází k redukci protonů na plynný vodík podle vztahu:



Standardní elektrodové potenciály proto představují porovnání jednotlivých redukčních procesů vůči standardní vodíkové elektrodě, jinými slovy velikost tohoto potenciálu porovnává jednotlivé redukční reakce vůči sobě navzájem. Proto jsou standardní elektrodové potenciály tabelovány a jejich hodnoty lze nalézt v různých monografiích či specializovaných publikacích [48, 42]. Zde je nutné podotknout, že standardní potenciál je vztažený k vodíkové elektrodě, která je však pro praktická měření ORP nepoužitelná a na místo ní se používá elektroda kalomelová. Její potenciál je na rozdíl od vodíkové elektrody nenulový a dosahuje podle teploty okolo 250 mV. Proto je nutno k hodnotám změřeným kalomelovou elektrodou tento její potenciál přičíst.

současné působení více reakcí Máme-li v systému více složek, které podstupují oxidačně-redukční reakce, musí výsledný oxidačně-redukční potenciál systému odpovídat všem příslušným lineárně nezávislým rovnicím odpovídajících příslušných dějů. V případě ORP přírodní vody je jednou ze základních reakcí rovnováha mezi rozpuštěným vzdušným kyslíkem, pH a ORP podle reakce:



kteřá definuje příslušný $p\varepsilon$ podle vztahu [48]:

$$p\varepsilon = 20,78 - pH + 1/4 \log(p_{O_2}) \quad (2.14)$$

Z rovnice (2.14) vyplývá, že závislost oxidačně-redukčního potenciálu na pH je výraznější než vliv parciálního tlaku kyslíku (vyjádřeného koncentrací rozpuštěného kyslíku). Další vlastností výše uvedené závislosti je, že místo vyjadřování oxidačně-redukčního potenciálu roztoku pomocí $p\varepsilon$, lze systém charakterizovat pomocí pH a p_{O_2} v případě dostupnosti kyslíku. Oba zápisy jsou přitom ekvivalentní podle rovnice 2.14. V povrchových vodách se historicky zavedl pojem aerobní (oxidické) podmínky, anoxické podmínky a anaerobní podmínky [42]. Koncentrace kyslíku odpovídající jednotlivým typům vod jsou v Tab 2.1.

typ	ORP (mV)	$p\varepsilon$	$p(O_2)$ pro pH=7 [atm]	konc [mg/l]
saturované	+800	13,6	0,21	9,08
1 %	+770	13,1	0,0025	0,1
aerobní	>+50 mV	>0,8	$>10^{-52}$	0
anoxické	>-50 mV	>-0,8	$>10^{-58}$	0
anaerobní	<-50 mV	<-0,8	0	0

Tabulka 2.1: Charakteristické hodnoty ORP, $p\varepsilon$, a koncentrace kyslíku ve vodě pro jednotlivé typy prostředí (saturované = 100 % koncentraci rozpuštěného kyslíku, 1 % = 1 % koncentraci rozpuštěného kyslíku)

První řádek uvádí saturované podmínky rozpustnosti kyslíku ve vodě při teplotě 20°C. Teoretická hodnota ORP je + 800 mV, což je hodnota nikdy v prostředí vod neměřená vlivem jiných reakcí snižujících ORP. Druhý řádek ukazuje, že snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku na pouhé 1% saturace má velmi malý vliv na ORP prostředí. Naopak při přechodu z aerobních do anoxických podmínek je teoretická koncentrace kyslíku nulová, stejně jako při nižších hodnotách ORP. Hodnota ORP je tedy velmi citlivá k množství kyslíku ve vodě.

Tato rovnováha samozřejmě neplatí v systémech, které v rovnováze nejsou a kyslík je spotřebováván oxidací některé ze složek v systému. Pak se oxidačně redukční rovnováha v systému může řídit jiným dějem nebo jiným oxidačně redukčním párem. Vedle rozpuštěného kyslíku, jehož koncentrace podle výše uvedené rovnice udává ORP potenciál, se v roztocích přírodních vod vyskytují další oxidačně redukční páry. Nejdůležitější pár je Fe^{2+}/Fe^{3+} , který je běžně ve vodě přítomen a svázán vzájemně rovnicí 2.6 a příslušnou rovnovážnou konstantou dle rovnice 2.7. Rovnice definuje relativní aktivitu e^- podle Nernstovy rovnice [2.10] jako:

$$p\varepsilon = 13 + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2.15)$$

Pokud je systém v rovnováze musí být ORP (nebo relativní aktivita e^- $p\varepsilon$) vypočtený podle obou rovnic (rovnice 2.14 a 2.15) shodný, a proto jsou rovnice závislé a lze vypočítat rovnovážnou koncentraci iontů v jedné z rovnic při znalosti druhé.

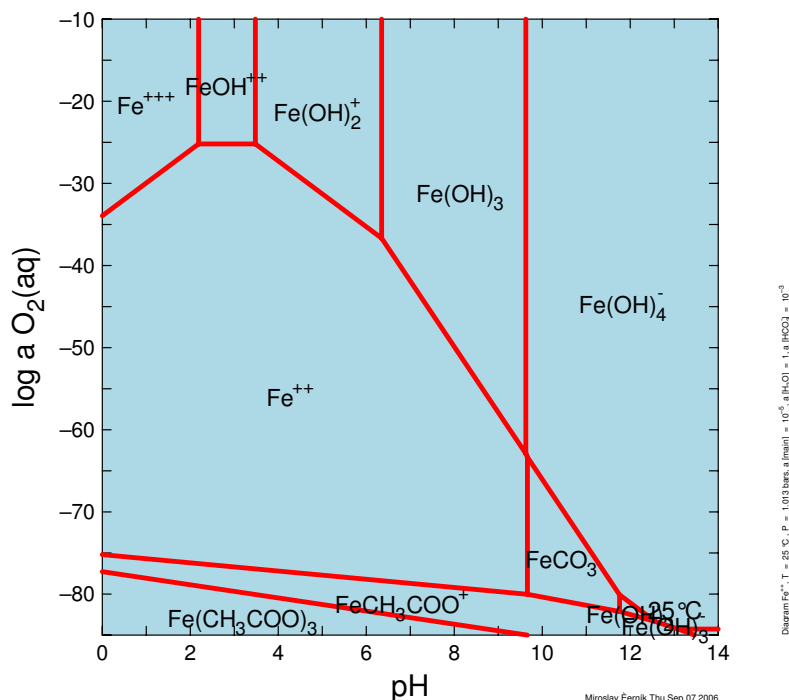
K popisu reakcí mezi sloučeninami je použito speciálního softwaru Geochemist's Workbench [13], který umožňuje grafické výstupy závislostí speciace látek na různých parametrech. Jako příklad je uveden graf zastoupení jednotlivých forem Fe v závislosti na pH a koncentraci rozpuštěného kyslíku na Obr. 2.2. Z obrázku je vidět, že v případě jakékoli nenulové koncentrace rozpuštěného kyslíku v podzemní vodě (správně řečeno koncentrace větší než 10^{-25} mol/l) je preferované mocenství železa Fe^{3+} . Pokud tedy naměříme ve vodě nějakou koncentraci rozpuštěného kyslíku a systém je v rovnováze, systém nemůže obsahovat Fe^{2+} (a ORP musí být výrazně kladný viz Tab.2.1). Ve vodě často měřené koncentrace rozpuštěného kyslíku však neodpovídají rovnovážným koncentracím, což je dáno velmi rychlou reakcí rozpouštění kyslíku ve vodě v porovnání s rychlostí reakcí, ve kterých se kyslík spotřebovává na oxidaci. Proto je v tomto případě měřená hodnota rozpuštěného kyslíku jen záznamem určité dynamické rovnováhy mezi rozpouštěním kyslíku a jeho spotřebou.

Vedle těchto reakcí existuje v přírodě množství dalších redox dvojic, podíl jejichž koncentrací je určován ORP ([48]). Jsou to např. přechody mezi dusičnany a amoniakálními ionty, oxidace a redukce Mn, redukce síranů, ale i oxidace organické hmoty sírany. Celý systém je navíc komplikován existencí mikroorganismů, které mohou výrazně ovlivňovat výše uvedené rovnováhy.

2.5.2 Reakce nanočástic Fe^0

Ve většině případů je horninové prostředí přirozeně reduktivní, a proto při aplikaci reduktivních metod není potřeba kompletně měnit fyzikálně chemické podmínky a lze k dosažení stanovených cílových parametrů použít relativně malé množství podpůrné látky. Již dříve bylo známo [20], že Fe^0 piliny či drobné kuličky mají silný redukční účinek a jsou proto využívány v reakčních branách propustných hydraulických bariér k dechlorinaci chlorovaných uhlovodíků. Ve srovnání s železnými pilinami milimetrových či centimetrových rozměrů mají nanočástice nesrovnatelně větší povrch ($30 \text{ m}^2/\text{g}$ ve srovnání s $1 \text{ m}^2/\text{g}$) a i výrazně větší reaktivitu.

Reaktivita vytvořených nanočástic 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 podle reakce [48]:



Obrázek 2.2: Závislost forem Fe na pH a koncentraci rozpuštěného kyslíku (srážení minerálů bylo pro výpočet vyloučeno)



Tato reakce způsobuje zvýšení pH podzemní vody při aplikaci částic. V případě, že podzemní voda nemá dostatečnou pufrací kapacitu, může být dlouhodobě pozorováno zvýšení pH až o 2 jednotky [18].

Bylo prokázáno [31], že NZVI částice jsou schopny redukovat cca 50 typů látek, což se dá využít v sanačních technologiích. Kromě většinou pro přirozené prostředí cizorodé látky, působí NZVI i na látky běžně se vyskytující ve vodě. Reakce NZVI částic proto rozdělíme na reakce probíhající v „čisté“ vodě a na reakce s různými typy cizorodých látek (kontaminantů).

2.5.3 Reakce v čisté vodě

První skupina reakcí, které probíhají v „čisté“ vodě, jsou vlastně konkurenční reakce, které odebírají část NZVI částic a snižují tím efektivitu procesu odbourávání kontaminace. Navíc tyto reakce mění prostředí (pH, koncentrace některých aniontů) a mohou ovlivňovat nepřímo průběh vlastní reakce s kontaminanty. Z hlediska látek schopných redukce se ve vodě běžně vyskytuje rozpuštěný kyslík, dusičnany a sírany.

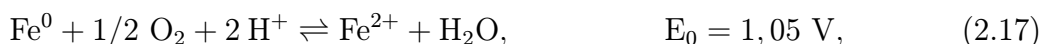
2.5.4 Redukce vody

Oxidace (koroze) NZVI částic ve vodě však probíhá i bez přítomnosti dalších látek reakcí se samotnou vodou, při které se voda redukuje a NZVI částice oxidují podle reakce 2.16.

Tato reakce způsobuje dvě důležité věci a to, že při uchovávání NZVI částic ve vodě vzniká plynný vodík, čímž je toto přechovávání částic spojeno s určitým nebezpečím, na které je třeba dávat pozor. Za druhé má uchovávání částic ve vodném roztoku za následek snížení jejich reaktivity a částice proto pod vodou stárnou (oxidují se). Celkově bude mít roztok nanočástic velmi výraznou bazickou reakci (pH 11-12), což potvrzuje protokol vlastností nanočástic od výrobce TODA, který udává pH dodávané směsi okolo 11.

2.5.5 Redukce rozpuštěného kyslíku

Jak již bylo uvedeno výše, silné redukční schopnosti nanoželeza způsobí v roztoku okamžitou reakci s rozpuštěným kyslíkem podle reakčního schématu:



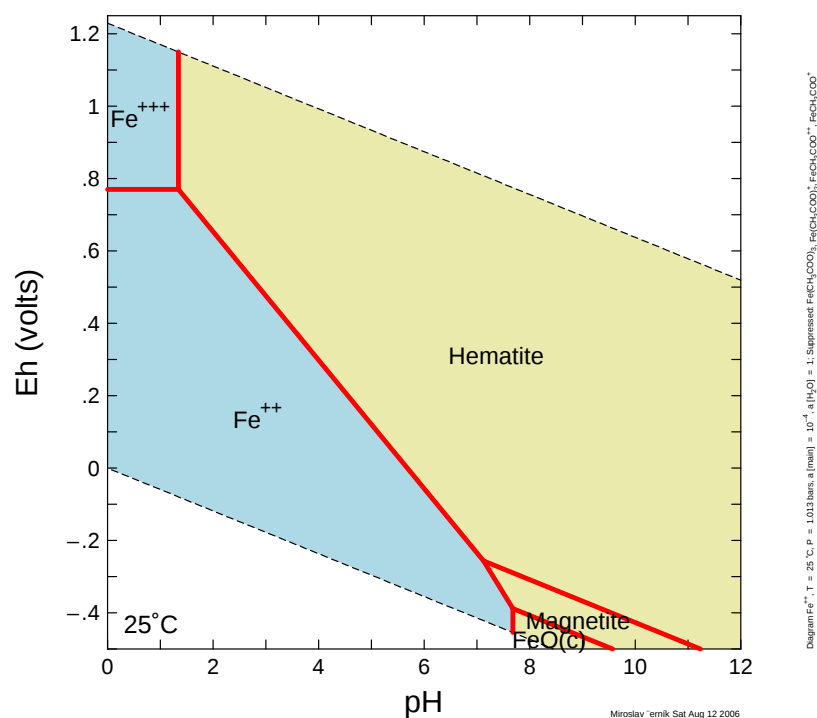
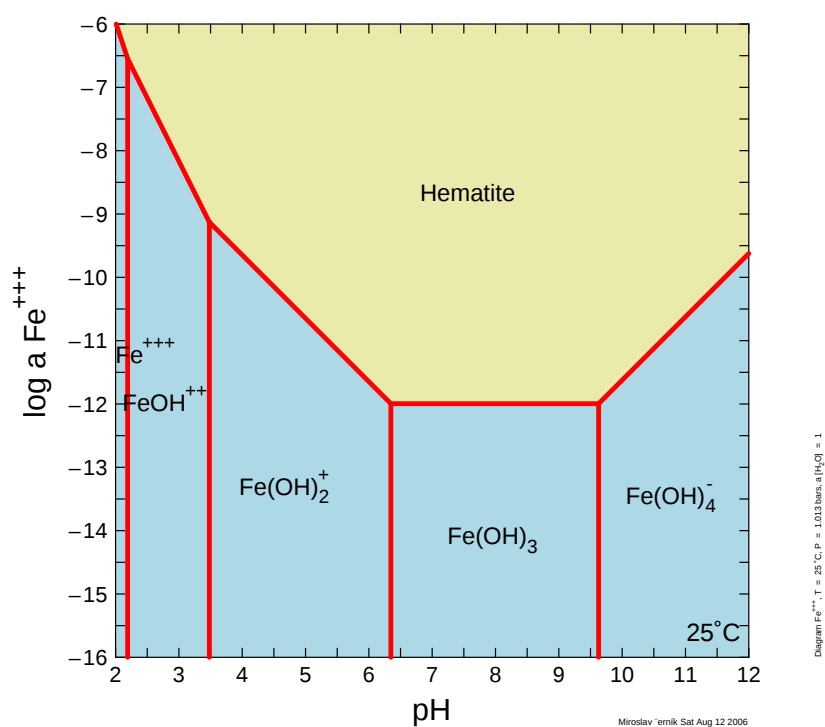
což je podobná reakce jako 2.16 doplněná o interakci vodíku a kyslíku. Experimentálně bylo prokázáno, že koncentrace rozpuštěného kyslíku v prostředí NZVI částic jsou prakticky nulové a nenulové hodnoty jsou způsobeny manipulací se vzorky.

Obě uvedené reakce 2.16 a 2.17 vedou ke vzniku železnatého iontu, který je v prostředí podzemní vody nestabilní a má podle podmínek tendenci k další oxidaci na Fe^{3+} nebo hydrolýze za vzniku hydratovaných oxidů a hydroxidů. Z diagramu oblastí převažující existence (E-pH diagram) vyplývá, že podle podmínek je možné překročit saturační indexy pro magnetit (Fe_3O_4) a hematit (Fe_2O_3).

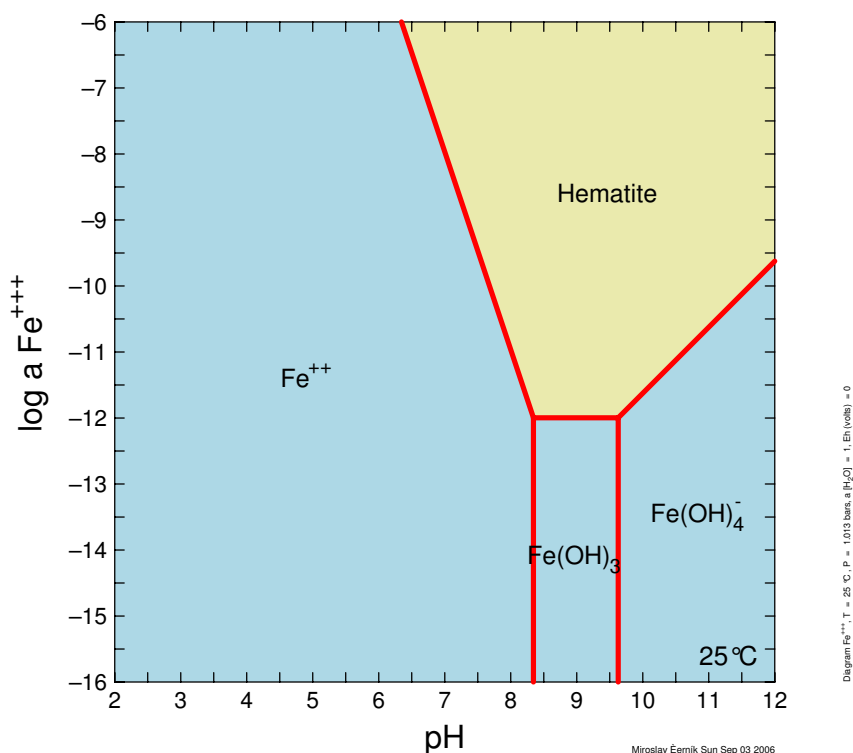
Při nízkém pH a anoxických podmínkách je převažující Fe^{2+} , ale v běžných podmínkách dochází k oxidaci a srážení Fe_2O_3 . Protože jednotlivé hranice mezi převažujícím výskytem složek jsou závislé na koncentraci železa (v grafu Obr.2.4 byla zvolena koncentrace Fe 5,6 mg/l), byly provedeny i výpočty koncentrace rozpuštěného železa pro dvě definované hodnoty ORP, a to 750 mV (silně aerobní podmínky) a 0 mV (anoxické podmínky).

V aerobních podmínkách se vyskytuje při všech hodnotách pH pouze Fe^{3+} (viz Obr. 2.4). Koncentrace rozpuštěného železa je velmi nízká a pro pH mezi 6 a 10 dosahuje pouze asi 10^{-12} mol/l. Podle pH jsou zastoupeny jednotlivé hydroxokomplexy s tím, že při snížení pH jejich koncentrace roste a koncentrace rozpuštěného železa tímto také.

Podobný graf byl sestaven i pro anoxické podmínky ORP = 0 mV (viz Obr. 2.5). Zde je situace jiná. Pro pH pod cca 8 je převládající sloučeninou volný železnatý

Obrázek 2.3: Redox-pH diagram pro Fe při 25 °C a aktivitě 10⁻⁴ mol/lObrázek 2.4: pH diagram pro Fe³⁺ při 25 °C a Eh = 0,75 V

kation a teprve pro vyšší pH dochází k jeho oxidaci na hydroxid železitý. Z toho také vyplývá vyšší možná koncentrace Fe při anoxických či anaerobních podmínkách.



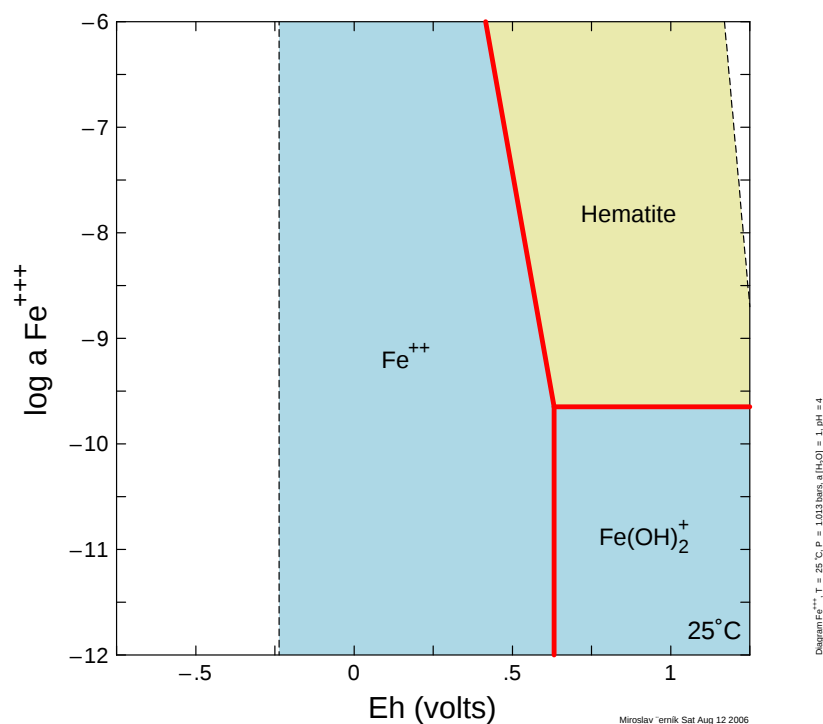
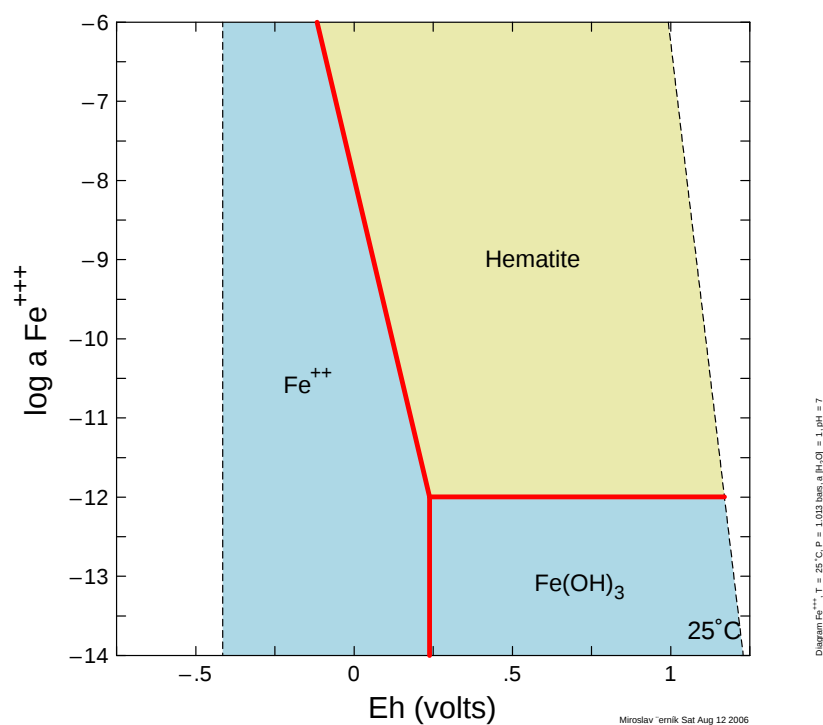
Obrázek 2.5: pH diagram pro Fe^{2+} při 25 °C a $E_h = 0\text{ V}$

Změnou na podmínky aerobní dochází k oxidaci a vysrážení trojmocného železa ve formě oxidu či hydrooxidů.

Podobně lze sestavit opačné grafy, kdy pro fixní pH zobrazíme závislost koncentrace Fe na ORP potenciálu. Pro $\text{pH} = 4$ je tento graf na Obr.2.6. Z grafu je vidět, že pro ORP přes asi 600 mV jsou preferující podmínky pro trojmocné železo a rozpustnost Fe je limitována hematitem (či jiným hydroxidem) na nízkou koncentraci. Při poklesu ORP dojde k redukci Fe^{3+} na Fe^{2+} a rozpuštěná koncentrace není omezena tvorbou hydratovaných oxidů Fe^{3+} .

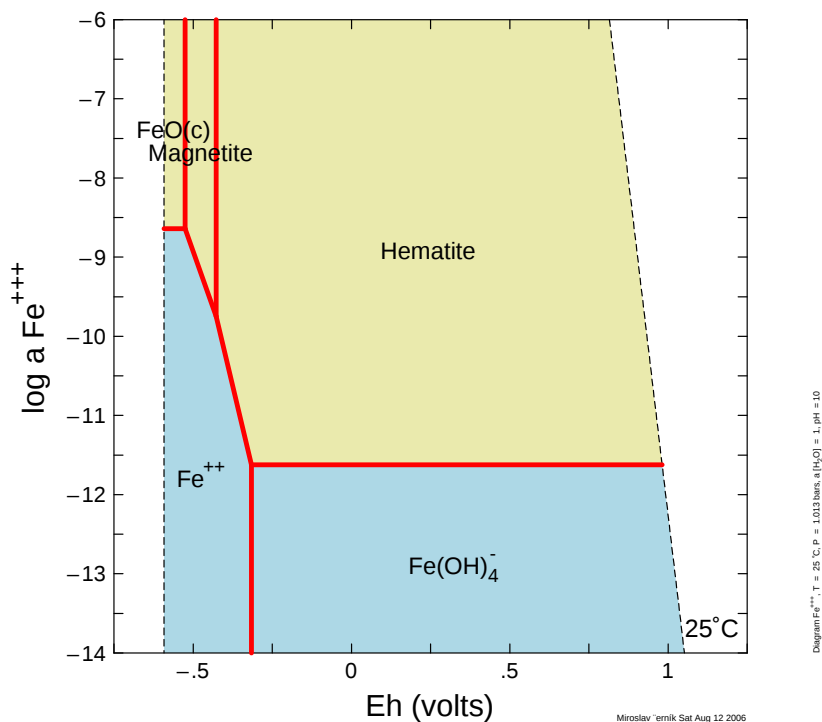
Přechodem z kyselého do neutrálního pH ($\text{pH} = 7$) se situace principiálně nijak neliší (viz Obr.2.7). Opět existuje hranice v ORP, kdy přechodem k nižším hodnotám dojde k redukci Fe a výraznému zvýšení jeho rozpustnosti. Posunem do nižší koncentrace protonů (změna pH ze 4 na 7) dojde k posunu přechodu mezi Fe^{3+} a Fe^{2+} z asi 600 mV na 250 mV a i koncentrace rozpuštěného Fe při vyšším ORP je nižší (v řádu 10^{-12} mol/l).

Další změna pH až na hodnotu $\text{pH} = 10$ opět posune ORP nutný k redukci až na -300 mV. Navíc vysoké koncentrace hydroxylových aniontů způsobí i srážení oxidu FeO a omezenou koncentraci rozpuštěného Fe i při velmi nízkém ORP.

Obrázek 2.6: Eh diagram pro Fe^{2+} při 25 °C a $\text{pH} = 4$ Obrázek 2.7: Eh diagram pro Fe^{2+} při 25 °C a $\text{pH} = 7$

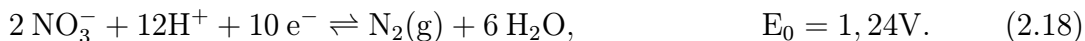
2.5.6 Redukce nitrátů

Reakce mezi elementárním Fe a nitráty běží až na plynný dusík, případně na amoniak [27]. Standardní redox potenciál této reakce lze odvodit od standardní redukční

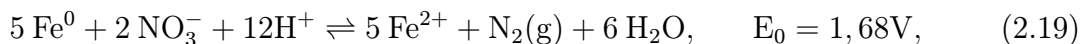


Obrázek 2.8: Eh diagram pro Fe^{2+} při 25°C a $\text{pH} = 10$

reakce nitrátů:

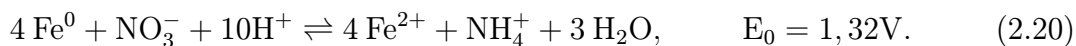


Spojením obou rovnic 2.16 a 2.18 dostaneme oxidačně redukční reakci mezi elementárním železem a nitráty ve formě:

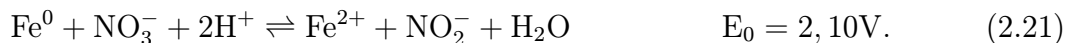


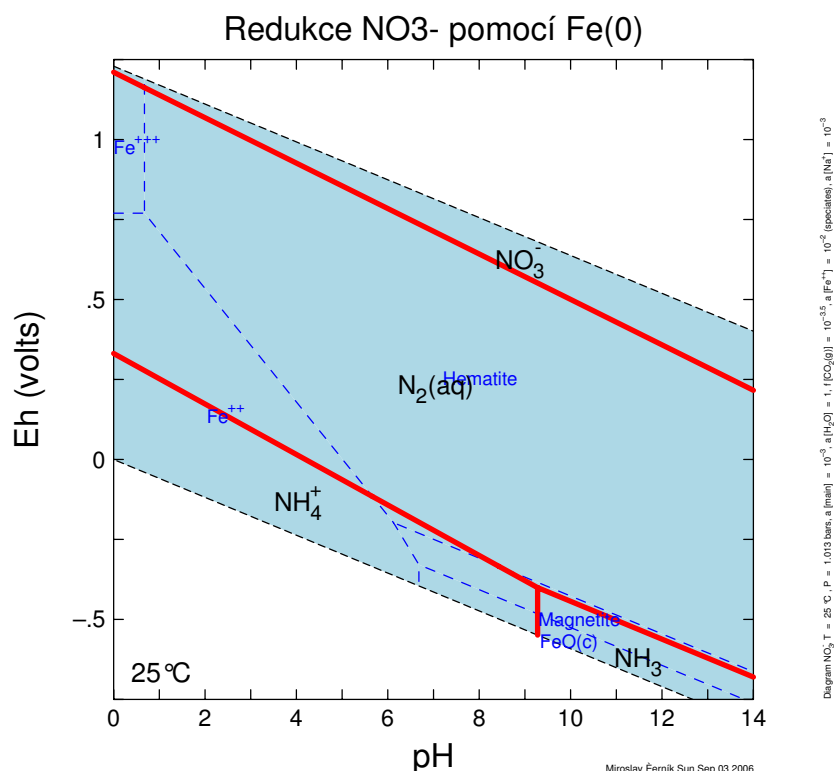
kde standardní redox potenciál byl vypočten jako součet obou procesů. Tento potenciál je výrazně kladný a reakce je termodynamicky příznivá za většiny podmínek.

Podobně probíhá redukce dusičnanů až na amoniak, kdy celková změna náboje dusíku je z $\text{N}(+5) > \text{N}(-3)$:



Podle [24] je další redukční mechanismus odstraňování dusičnanů jednoduchá redukce na dusitany dle rovnice:



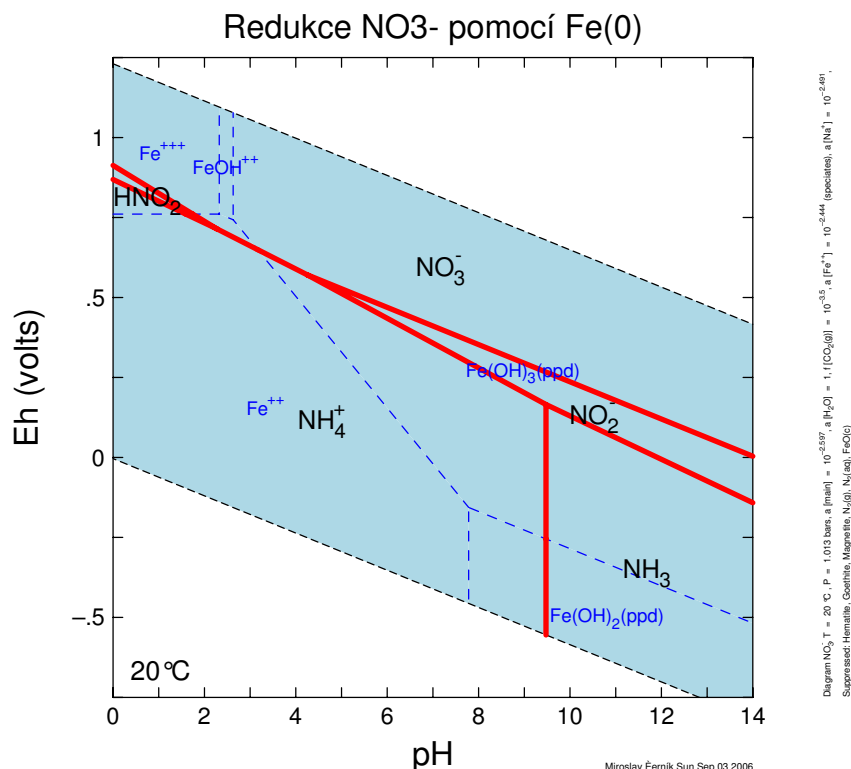


Obrázek 2.9: pH-Eh diagram pro NO_3^- při 25 °C a koncentraci dusičnanů 1 mmol/l

Všechny tři výše uvedené mechanismy jsou termodynamicky možné a jejich význam se mění s reakčními podmínkami. Ty jsou obecně dány hodnotou pH a ORP. Na Obr.2.9 je pH-Eh diagram pro dusičnany společně s diagramem pro Fe. Z obrázku je vidět, že snížením ORP dochází k redukci dusičnanů na molekulární dusík a při nižším ORP dochází ke vzniku amonných iontů. Pokud v diagramu zakážeme vznik plynného amoniaku bude graf vypadat trochu jinak (Obr.2.10). Přechod mezi dusičnany a amonnými ionty proběhne již při kladném ORP a tvorba amonných iontů je preferována. Pouze při vyšším pH je přechod provázen přechodným vznikem dusitanů.

V obou reakcích dochází ke spotřebě protonů, a proto bude při redukci dusičnanů růst celkové pH roztoku. Podrobnosti o redukci dusičnanů můžou být nalezeny v literatuře (např. [25, 53]).

Vlastní mechanismus redukce dusičnanů je zprostředkován volnými elektrony, které se uvolňují přímo či nepřímo korozí elementárního Fe^0 . Vlastní průběh reakce pro různé koncentrace dusičnanů (od 50 do 400 mg/l) byl studován v práci Choe et al. [27]. Pro studium byly použity nanočástice o velikosti do 100 nm a měrném povrchu 31,4 m²/g. Aby množství nanoželeza nebylo snižováno vlastní reakcí, byly nanočástice přidány v dostatečném nadbytku, tj. v koncentraci 4 g/l. Laboratorní vsádkové experimenty ukazují, že bez přítomnosti jiných látek dochází v tomto uspořádání k



Obrázek 2.10: pH-Eh diagram pro NO₃⁻ při 25 °C a koncentraci dusičnanů 1 mmol/l za podmínky přímé redukce bez vzniku plynného N₂

rychlé redukci dusičnanů. Výsledným produktem je na rozdíl od makroskopického železa, kde reakce končí u amonných iontů podle reakce [2.20], volný dusík a proces tedy běží podle reakce [2.18]. Reakci lze popsat kinetikou prvního řádu z pohledu koncentrace dusičnanů, což bylo potvrzeno i v jiných studiích s makroskopickým železem [46]. Z experimentálních dat byla určena průměrná hodnota poločasu reakce 4,52 min, což ukazuje na velmi rychlou redukci dusičnanů.

Druhým studovaným parametrem byla koncentrace NZVI částic. Vzhledem k tomu, že denitrifikační reakce probíhá přes mechanismus povrchové oxidace elementárního železa, je koncentrace železa důležitým parametrem určujícím rychlost vlastní reakce. Koncentrace NZVI byla měněna v rozmezí od několika g/l až po 150 g/l a bylo zjištěno, že pro relativně nízké koncentrace elementárního železa rychlost reakce roste lineárně s rostoucí koncentrací železa a tudíž je to reakce prvního řádu. Při koncentracích nad cca 50 g/l se nárůst reakční rychlosti zastavuje a reakce přechází do saturace projevující se konstantní reakční rychlostí v závislosti na množství železa (reakce nultého řádu).

2.5.7 Reakce s kontaminanty

Jak již bylo uvedeno výše, používané nanočástice na bázi Fe či Fe/Pd byly laboratorně testovány k chemické redukci asi 50 látek, které můžeme z hlediska typu kontaminace rozdělit do několika různých skupin [53]:

- alifatické chlorované uhlovodíky včetně PCE, TCE, DCE
- polychlorované bifenyly PCB
- anionty - dusičnany, chromany, arzeničnany a arzenitany
- kationty těžkých kovů - Ni, Hg
- radionuklidy - uran jako uranyl $U(6)$
- volná fáze chlorovaných uhlovodíků DNAPL

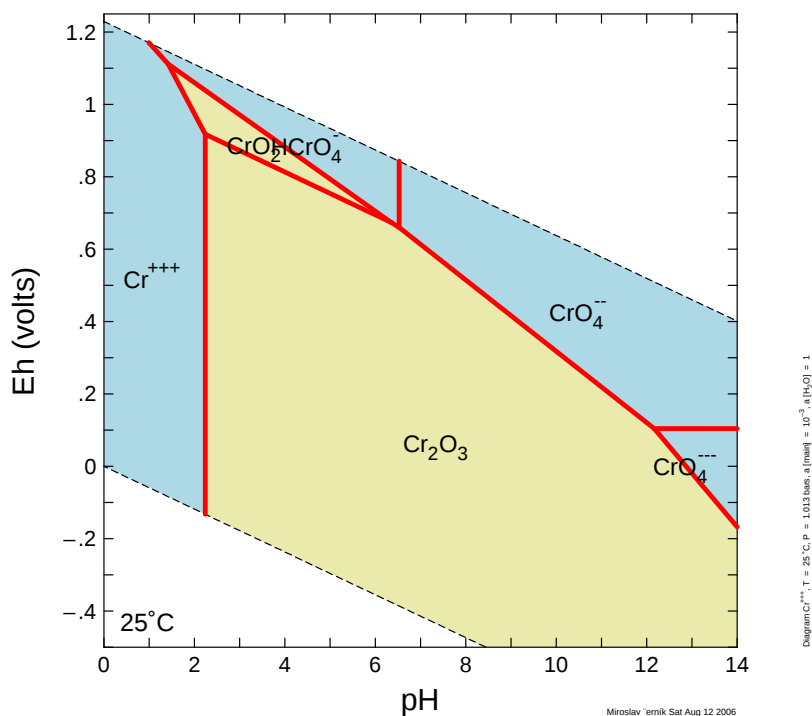
Výzkum reduktivního chování NZVI částic byl v této práci omezen pouze na některé kontaminanty, které jsou z hlediska současné sanační praxe aktuální a u nichž lze předpokládat plné nasazení nové technologie založené na použití nanoželeza. Jsou to:

- chlorované eteny
- šestimocný chróm
- šestimocný uran
- troj- a pětímocný arzén

2.5.8 Redukce šestimocného chrómu

Chróm je běžným kontaminantem podzemní vody v okolí průmyslových výroby typu pochromování, koželužnictví či výroby pigmentů. Z těchto výroby se chróm do podzemní vody dostává jako rozpuštěný šestimocný kationt. V podzemních vodách se vedle Cr^{6+} vyskytuje i Cr^{3+} , který vzniká z šestimocného chrómu redukcí. Tendence k redukci je při běžných podmínkách podzemních vod velká, a proto metoda odstranění rozpuštěného chrómu za pomoci srážení trojmocného chrómu je častá. Závislost jednotlivých forem Cr na pH a ORP (Eh) je zobrazena na Obr.2.11. Z obrázku je vidět, že pokud dojde v prostředí podzemní vody ke snížení ORP pod úroveň 400 mV, je pro běžná pH převažující formou vysrážený oxid Cr_2O_3 . Z grafu také vyplývá, že pro pH nad 2 je Cr^{3+} nerozpustný; pouze pokud by pH kleslo pod tuto hodnotu, je převládající formou volný kationt. Tento graf byl vytvořen pro celkovou koncentraci

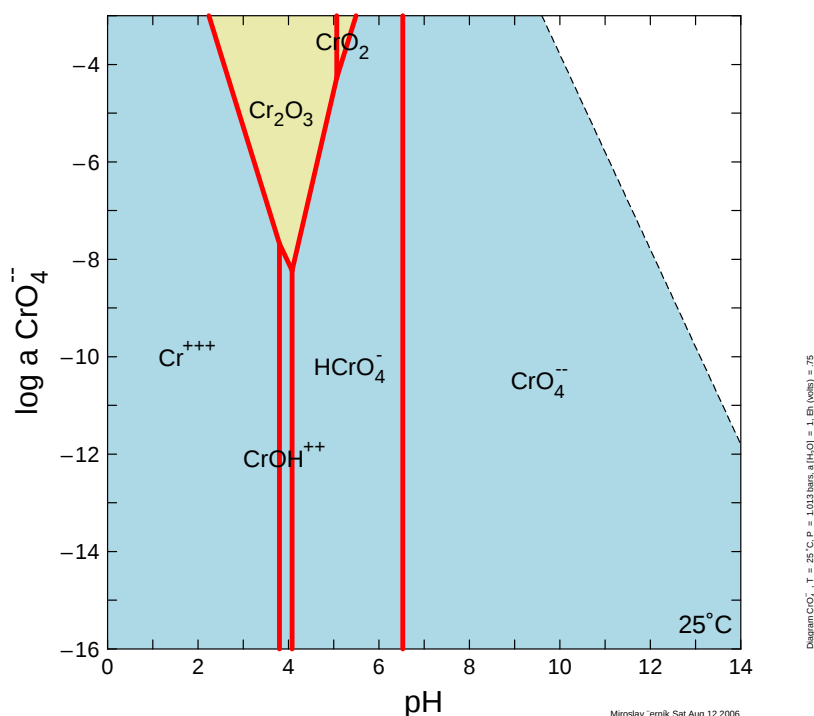
Cr 10^{-3} mol/l, což je koncentrace vysoká. Maximální koncentrace rozpuštěného Cr^{3+} v závislosti na pH je uvedena na Obr.2.13. Z obrázku vyplývá, že pro pH mezi 6 a 10 je maximální koncentrace rozpuštěného Cr^{3+} pod 10^{-13} mol/l.



Obrázek 2.11: Redox-pH diagram pro chróm pro 25 °C a aktivitu 10^{-3} mol/l

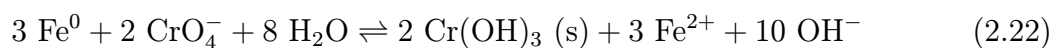
Jiná situace je v případě vysoké koncentrace rozpuštěného kyslíku, která zabrání redukcí Cr^{6+} na Cr^{3+} . Na Obr.2.12 je uvedena závislost koncentrace jednotlivých forem rozpuštěného Cr na pH pro výrazně kladný ORP ($E_h = 750$ mV). Rozpuštěné koncentrace Cr jsou při tomto ORP výrazně vyšší než v případě Obr. 2.13. Nejnižší koncentrace je pro $\text{pH} = 4$ a dosahuje 10^{-8} mol/l. Pro jiná pH je koncentrace rozpuštěného Cr výrazně vyšší s tím, že pro nižší pH je převládající složkou sice zredukovaný Cr^{3+} , ale v rozpuštěné formě. To, že je při těchto podmínkách termodynamicky nejstabilnější sloučeninou Cr^{3+} ještě neznamená, že k redukcí v přírodě dochází. Přírodě bližší podmínky jsou však pro pH větší než 4, kde je převládající sloučeninou CrO_4^{2-} nebo HCrO_4^- .

Metoda odstranění Cr z podzemních vod za pomoci železa se používá v reakčních stěnách podzemních bariér [52, 35]. V literatuře se objevují i studie používající železných nanočástic. Např. [43] se zabývá studiem použití „Ferragelu“, nanomateriálem připraveným podle receptury Zhanga [30], obsahujícím 22,6 % elementárního Fe. Autoři zjišťují, že pro použití Fe materiálu jako reakční náplně podzemních stěn je důležité, aby v podzemních vodách byla dostatečně vysoká koncentrace rozpuštěného Fe, které spouští zredukovaný trojmocný Cr na směsný hydroxid o pravděpodob-

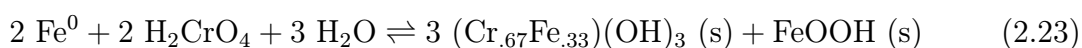
Obrázek 2.12: pH diagram pro Cr při $E_h = 0,75$ V a 25°C

ném poměru 2 atomů Cr : 1 atomu Fe. Další podmínkou je účinnost reduktantu, kde podle autorů je použité nanoželezo účinnější svým větším aktivním povrchem. Třetí podmínkou je dostatečná rychlost reakce a zde opět nanoželezo převyšuje konvenční materiál skoro o řád. Autoři proto na základě laboratorních experimentů odhadují, že účinnost nanoželeza jako výplně reaktivních bariér bude asi 30 x vyšší v porovnání s práškovým Fe.

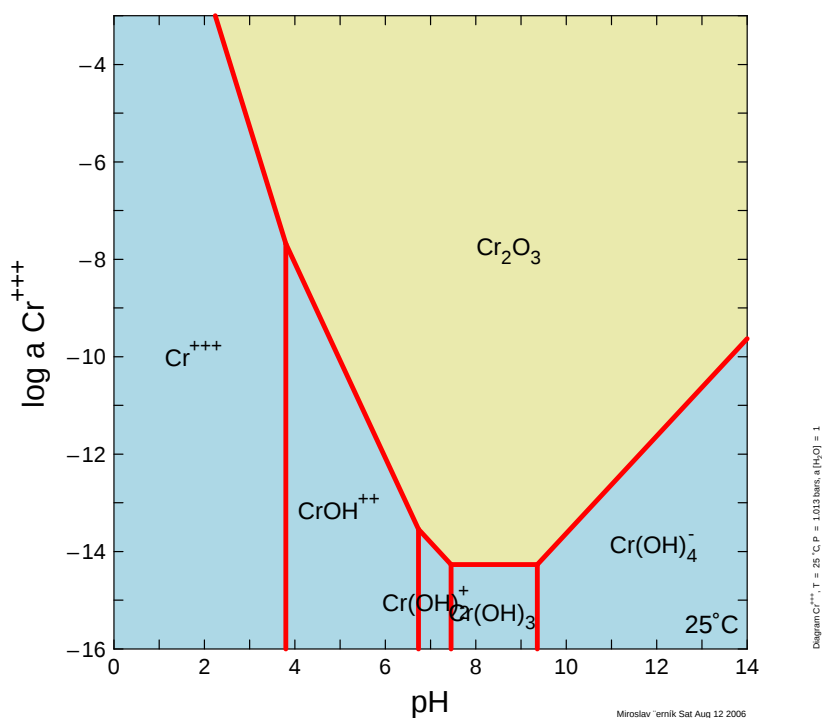
Vlastní redukce Fe probíhá podle reakce [2]:



Pokud reakce probíhá přes srážení směsného hydroxidu [43], pak reakce má stechiometrii zahrnující vznik směsného hydroxidu:



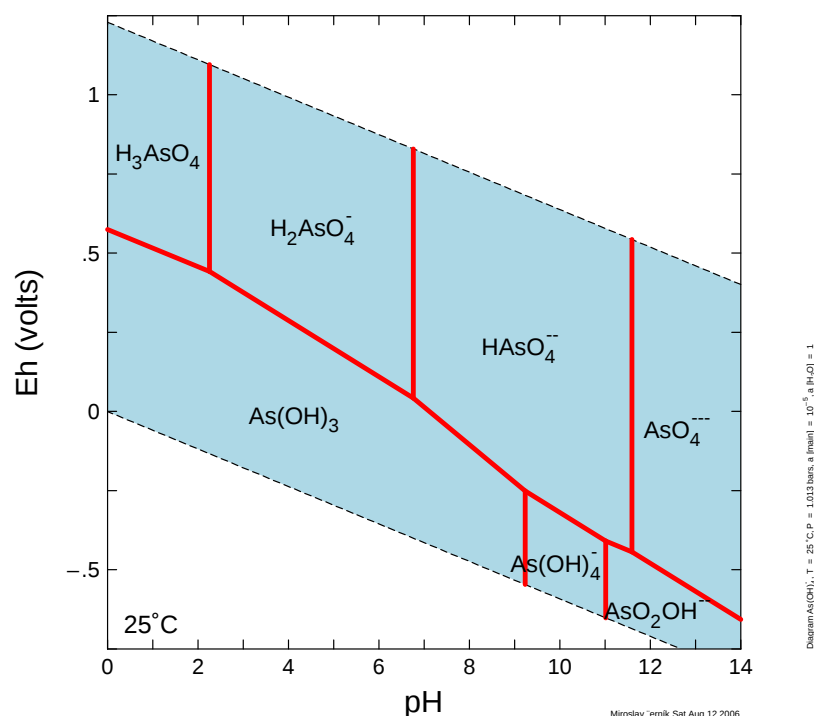
Bez ohledu na průběh a stechiometrii reakce je nanoželezo velmi vhodným redukčním materiálem pro odstranění šestimocného Cr z roztoku a bude dále studováno jak v laboratoři, tak i na pilotní lokalitě.

Obrázek 2.13: pH diagram pro Cr^{3+} při 25°C

2.5.9 Odstranění arzénu

Výskyt arzénu v podzemních vodách je intenzivně sledován a studován vzhledem k jeho značné toxicitě a možnosti chronické expozice [1]. Světová zdravotnická organizace WHO stanovila maximální doporučenou koncentraci v pitné vodě na 0,01 mg/l [51], v Čechách je nejvyšší přípustná koncentrace v pitné vodě 0,05 mg/l, v kojenecké a stolní vodě 0,005 mg/l a v nevodárenských tocích 0,1 mg/l (ČSN 757143). Arzén se často vyskytuje v podzemních vodách v nadlimitních koncentracích, což je způsobeno jednak přirozenými procesy uvolňování z mateční horniny (zvětrávání, biologické reakce, vulkanická činnost), ale také antropogenním původem [47]. Antropogenním zdrojem je hlavně spalování fosilních paliv, hutní a rudní průmysl, aplikace herbicidů a insekticidů, sklářský průmysl [1]. Jeho odstranění je velmi problematické, což je způsobeno jeho výskytem v různých oxidačních stupních a hydratovaných sloučeninách [23] v závislosti na pH a redox potenciálu podzemní vody. Arzén se v podzemních vodách vyskytuje převážně ve dvou oxidačních stavech - jako arzenitan (As^{3+}) a arzeničnan (As^{5+}). Jednotlivé sloučeniny jsou odvozeny od příslušných trojsytných kyselin H_3AsO_3 (trihydrogen arzenitá) a H_3AsO_4 (trihydrogen arzeničná), které ve vodě částečně disociují na příslušné iontové formy ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, resp. $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$).

Na Obr.2.14 je zobrazen pH-Eh diagram pro arzén. V horní polovině grafu jsou



Obrázek 2.14: Redox-pH diagram pro arzén pro 25 °C a aktivitu 10^{-5} mol/l

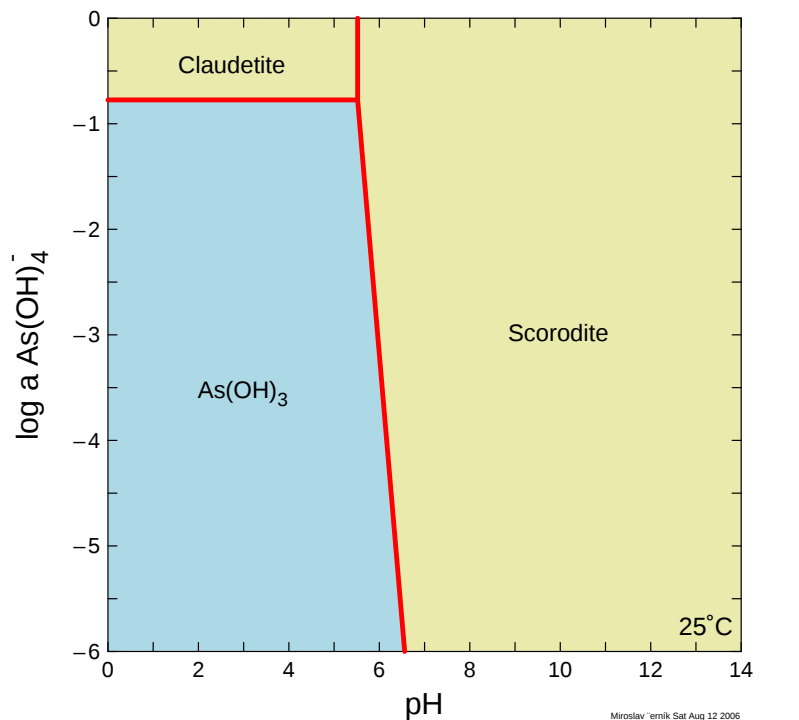
sloučeniny As^{5+} a v dolní As^{3+} . Je jasné, že pro pH okolo 7 se v podmínkách běžných ORP vyskytují oba oxidační stavy a mírnou změnou pH či ORP se poměr mezi nimi může výrazně měnit.

Přechod mezi oběma oxidačními stavy je možný jak chemickou tak biologickou cestou, ale kinetika procesu je většinou pomalá. To se týká oxidace (As^{3+}) na (As^{5+}) rozpuštěným kyslíkem i redukce v anoxických podmínkách. Proto se většinou vyskytují v podzemních i povrchových vodách oba oxidační stavy arzenu a ustavení rovnováhy se pohybuje v řádu desítek dní [1]. Z diagramu oblastí převažující existence (E-pH diagram) vyplývá, že v neutrálních a alkalických vodách za oxidických podmínek je stabilnější As^{5+} . V anoxických až anaerobních podmínkách dochází k redukci na As^{3+} , který se při běžném pH 5-9 vyskytuje jako neutrální trihydrogenarzenitá kyselina. Tato sloučenina je z hlediska toxicity arzenu nejdůležitější, protože As^{3+} je toxičtější než As^{5+} a neutrální forma kyseliny H_3AsO_3 je velmi mobilní. Obecně se uvádí, že sloučeniny As^{3+} jsou asi 5x až 20x toxičtější než sloučeniny As^{5+} .

Z hlediska možného odstranění arzenu z podzemní vody hrají největší roli dva stavy:

1. v oxidických podmínkách adsorpce As^{5+} na hydratovaných oxidech Fe a Mn. K adsorpci je zapotřebí, aby se arzén vyskytoval v anionové formě a mohl se vázat na kladně nabitě hydroxidy. Proto je As^{5+} v kyselé oblasti dobře vázán na kladně nabitě povrchy hydratovaných oxidů Fe a Mn.

2. v anaerobních podmínkách srážení málo rozpustných sulfidů a koprecipitace s FeS.



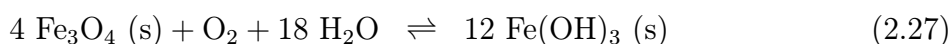
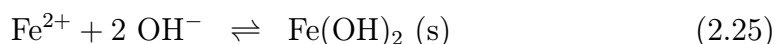
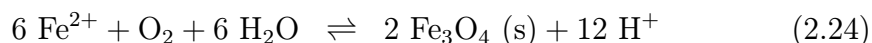
Obrázek 2.15: pH diagram pro arzén za přítomnosti Fe^{3+} při 25 °C a $E_h = 0 \text{ V}$

V současnosti existuje mnoho metod pro odstraňování As z vod (např. iontoměniče, reverzní osmóza, chemické srážení, mikrobiální metody, adsorpce), ale jedná se o většinou o metody ex-situ [34]. V poslední době se pozornost soustřeďuje na metody in-situ, kde se využívá vlastností elementárního železa [34]. Principem metody je spontánní adsorpce a koprecipitace As^{3+} i As^{5+} s oxidy a hydroxidy Fe^{2+} a Fe^{3+} , které vznikají oxidací Fe^0 v prostředí. Příkladem je graf na Obr.2.15 ukazující závislost výskytu jednotlivých sloučenin na pH pro $\text{ORP} = 0$ a koncentraci železa 10^{-5} mg/l . Z obrázku je vidět, že opět v oblasti neutrálního a zásaditého pH dochází ke srážení $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ minerálu scoroditu.

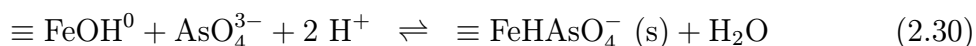
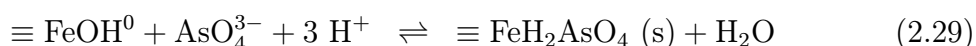
Výhodou nanočástic oproti mikročásticím je opět jejich migrační schopnost v podzemní vodě, větší měrný reakční povrch a malá tendence k povrchové pasivaci díky rychlé obnově tohoto povrchu. Oxidace (koroze) NZVI částic ve vodě probíhá i bez přítomnosti dalších látek redukcí vody nebo v oxidických podmínkách oxidací rozpuštěným kyslíkem, což bylo ukázáno výše v rovnicích 2.16 a 2.17.

Železnatý kation je v prostředí podzemní vody nestabilní a má podle podmínek tendenci k další oxidaci na Fe^{3+} nebo hydrolyze za vzniku hydratovaných oxidů a hydroxidů. Z diagramu oblastí převažující existence (E-pH diagram) vyplývá, že podle

podmínek je možné překročit saturační indexy pro magnetit (Fe_3O_4), hydroxid železnatý ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) i železitý ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Příslušné překročení saturačních indexů lze odvodit z reakcí:



Arzén pak reaguje s hydratovanými oxidy Fe^{3+} podle rovnic:



Jak je vidět z rovnice, imobilizace arzenu pomocí hydratovaných oxidů Fe běží lépe po oxidaci arzenu na pětimocný ion. Srážení je také závislé na pH a optimální hodnoty leží v rozmezí 6 až 8,5.

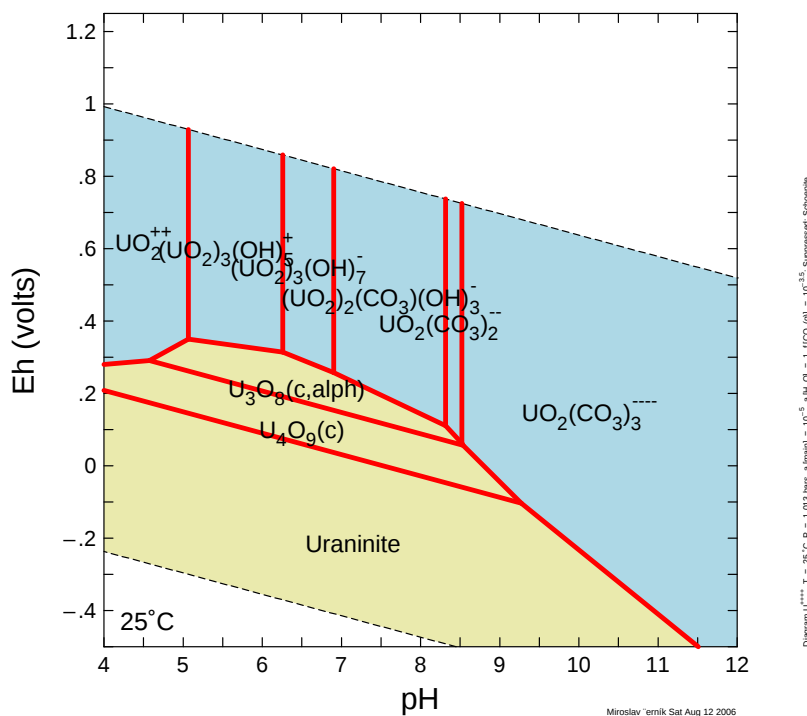
Praktické aplikace použití NZVI k odstranění As z podzemní vody vedly k velké účinnosti procesu [34, 14]. Podzemní voda z Nepálu a Bangladěše obohacená o As^{3+} v koncentraci 1 mg/l byla pročištěna zachytem As na oxidujících se NZVI částicích v koncentraci větší než 2 g/l. Bylo také zjištěno, že anionty jako HCO_3^- , SO_4^- , H_2PO_4^- konkurují adsorpci As, a proto při přítomnosti těchto anionů musejí být koncentrace NZVI částic větší [34].

Mechanismus odstranění As z podzemních vod je adsorpce na NZVI. Tato reakce je velmi rychlá (v laboratorních podmínkách je 100 % As odstraněno během několika minut) a pro běžné hodnoty pH na pH prakticky nezávislá (od 5 do 10). Sorbentem je nespecifikovaný oxid či hydroxid železitý nebo železnatý. Měření povrchu za pomoci XRD ukázalo, že v prvních asi 24 hodinách je povrch NZVI tvořen amorfním Fe^{2+} a Fe^{3+} , magnetitem a maghemitem. S postupem času (delší doba koroze NZVI) se stále více prosazuje krystalický magnetit a lepidocrocit. Navíc je As^{3+} v blízkosti zkorodovaného povrchu částic oxidován na As^{5+} . Protože NZVI částice podstupují neustálou korozi, je jejich povrch neustále měněn a stále více oxidován, čímž se As vlastně dostává do struktury a není dostupný z roztoku a As je nevratně odstraněn z roztoku.

2.5.10 Redukce šestimocného uranu

Dalším těžkým kovem, který se v přírodě běžně vyskytuje v šestimocném stavu je uran. Jeho vzláštní postavení mezi ostatními studovanými látkami je dáno tím, že

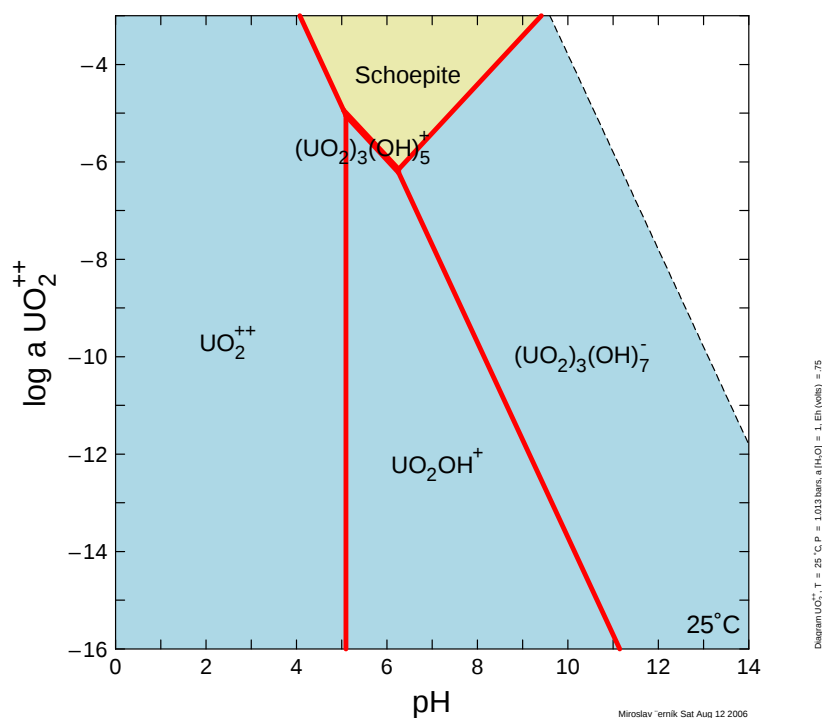
se jedná o prvek radioaktivní a tudíž z hlediska kontaminace zařazovaný mezi radionuklidy. Tímto se vlastně rozšiřuje skupina látek, na které se dají s dostatečnou účinností použít NZVI částice, o radionuklidy, i když z chemického hlediska se jedná o těžký kov vyskytující se v přírodě ve třech různých mocnostvích, a to jako U^{4+} , U^{5+} a U^{6+} .



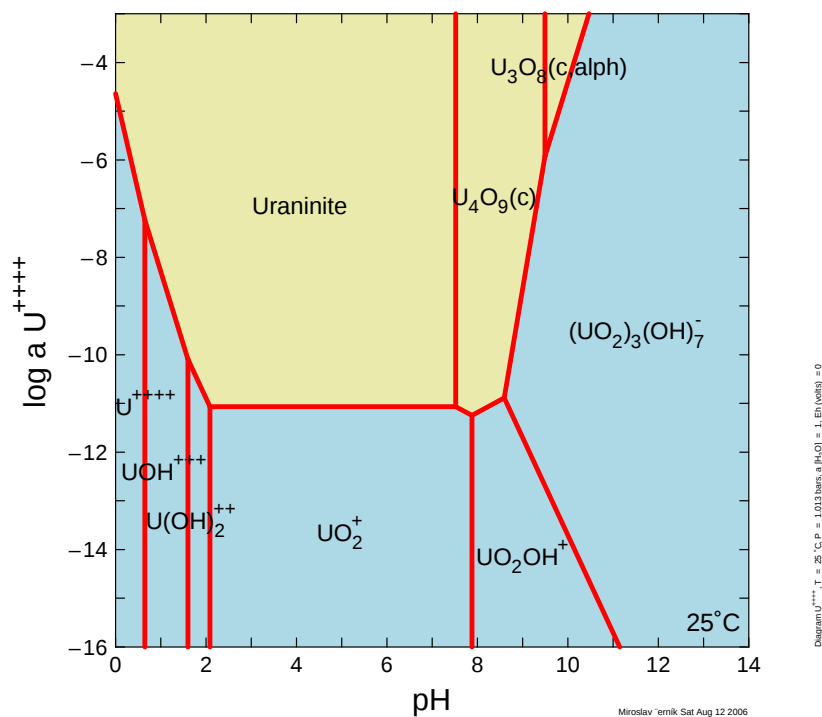
Obrázek 2.16: Redox-pH diagram pro uran pro 25 °C a aktivitu 10^{-5} mol/l

Nejčastější výskyt šestimocného uranu je ve formě uranylu UO_2^{2+} . Ten se působením redukčních činidel může redukovat na nižší oxidační stavy, z nichž čtyřmocný uran je termodynamicky stabilnější v běžných přírodních podmínkách, což je potvrzeno i na Obr.2.16. Při vyšších hodnotách ORP (nad 300 mV) je většinou uran ve formě rozpuštěné sloučeniny šestimocného kationtu uranylu (modrá oblast grafu). Teprve při nižším ORP přechází uran do oxidů s formálním nábojem mezi šesti a pětímocenstvím, které již mají tendenci vypadávat z roztoku jako sraženiny. Nejstabilnější je pak oxid UO_2 nazývaný uraninit. Podobný graf 2.17 ukazuje maximální koncentraci uranu ve vodě při ORP 750 mV, kdy koncentrace dosahují řádu 10^{-6} mol/l a to jen v úzkém rozmezí pH. Při nižším a vyšším pH než 7 jsou koncentrace rozpuštěného uranu ještě o jeden až dva řády vyšší.

Podstatně jiná situace je na Obr.2.18, který je obdobou předchozího obrázku jen s tím rozdílem, že ORP leží na nule. Na obrázku je vidět, že pro nízká pH je převládající volný U^{4+} , pro střední hodnoty pH rozpuštěný oxid pětímocného uranu UO_2^+ a pro vyšší pH sloučeniny šestimocného uranylu. Výrazný je také rozdíl v maximální

Obrázek 2.17: pH diagram pro UO_2^{2+} při $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $Eh = 0,75\text{ V}$

koncentraci rozpuštěných sloučenin, která dosahuje pro běžná pH v rozmezí 2 až 10 hodnotu 10^{-11} mol/l a dá se říci, že uran je při tomto ORP nerozpustný.

Obrázek 2.18: pH diagram pro U^{4+} při $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $Eh = 0\text{ V}$

Název	Cl ¹	M ²	ρ^3	rozpustnost ⁴	tlak par ⁵	log K_{ow}^6	Henry ⁷
PCE	4	165,8	1,62	150	17,8	2,60	0,0153
TCE	3	131,4	1,46	1100	57,9	2,38	0,0091
cis-1,2-DCE	2	96,9	1,28	3500	208	0,70	0,0037
trans-1,2-DCE	2	96,9	1,28	6300	324	0,48	0,0072
1,1-DCE	2	96,9	1,21	2250	600	1,84	0,018
VC	1	62,5	plyn	2670	2660	1,38	0,315

¹ počet atomů chlóru v molekule

² molekulová hmotnost [g/mol]

³ hustota při 4 °C [g/cm³]

⁴ rozpustnost ve vodě při 25°C [mg/l]

⁵ tlak par při 25 °C [mm Hg]

⁶ octanol-voda rozdělovací koeficient

⁷ Henryho konstanta [atm.m³/mol]

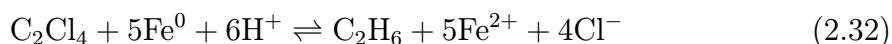
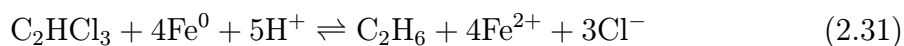
Tabulka 2.2: Základní charakteristiky chlorovaných etenů

2.5.11 Redukce chlorovaných etenů

Chlorované eteny jsou jedním z nejběžnějších kontaminantů horninového prostředí a podzemní vody. Jejich základní charakteristika je uvedena v Tabulce 2.2.

Vzhledem k výskytu CHC jako kontaminujících látek v podzemní vodě a horninovém prostředí je jejich odstranění in-situ za pomoci nanočástic nejdůležitějším úkolem této nové technologie.

Princip reakce je stejný jako v případě anorganických látek. Na povrchu železných částic dochází k redukčnímu rozkladu chlorovaných uhlovodíků na bázi metanu, etanu, benzenu i polyaromatických bifenyliů. Při tomto rozkladu působí Fe⁰ jako donor elektronů a chlorovaný uhlovodík, který je z pohledu reakce redukovanou sloučeninou, je akceptor elektronů. Při této reakci jsou chlorované uhlovodíky transformovány na méně toxické sloučeniny. Dva nejběžnější chlorované uhlovodíky TCE a PCE jsou transformovány podle těchto reakcí:



Výhodou nanočástic na bázi Fe⁰ oproti např. biodegradačním reakcím je, že vzniká podstatně méně chlorovaných meziproduktů či konečných produktů jako např. vinylchlorid, který bývá biologicky těžko odbouratelný. I zde však bylo pozorováno, že rychlost degradační reakce klesá od PCE > TCE > DCE > VC. Tento fakt vede k

určité akumulaci CHC s menším počtem atomů chlóru. Jedná se o přechodný stav, protože i tyto látky jsou příslušnými reakcemi dále odbourávány. Např. ve studii s makroskopickým železem [41], kde byl degradován TCE, bylo množství těchto meziproduktů (součet všech DCE a VC) na úrovni 3 - 3,5 % počáteční koncentrace TCE. V případě použití bimetalických částic je množství těchto meziproduktů ještě výrazně nižší [30]. Dalším faktem, který přispívá k tvorbě meziproduktů, je mikrobiální redukce, která v případě příznivých podmínek může doprovázet aplikaci nanočástic a paradoxně tím přispívat ke vzniku těchto meziproduktů. I v tomto případě je však podíl těchto látek velmi malý.

Rychlost odbourávání jednotlivých chlorovaných uhlovodíků byla sledována také v práci [32], kde rychlost rozkladu 7 různě chlorovaných etanů byla sledována při laboratorní reakci s Pd/Fe nanočásticemi. Jmenovitě se jednalo o HCA (C_2Cl_6), PCA(C_2HCl_5), 1,1,2,2-TeCA ($C_2H_2Cl_4$), 1,1,1,2-TeCA ($C_2H_2Cl_4$), 1,1,1,-TCA ($C_2H_3Cl_3$), 1,2-DCA ($C_2H_4Cl_2$) a 1,1-DCA ($C_2H_4Cl_2$). Zatímco rychlá a kompletní dechlorinace byla pozorována u více chlorovaných etanů (HCA, PCA, TeCA a TCA), skoro neměřitelná byla redukce u DCA sloučenin. Podrobnější analýza výsledků ukázala, že rychlost rozkladné reakce silně závisí na počtu chlorovaných uhlovodíků v molekule. Uhlovodíky se čtyřmi a více atomy chlóru se degradují velmi rychle, zatímco atomy s dvěma a méně chlory mají výrazně menší reaktivitu k redukčnímu rozkladu. Ve všech případech však byl konečným produktem nechlorovaný uhlovodík, který se však lišil. Pro vysoce chlorované etany byl dominantním konečným produktem etan (61 - 87%), zatímco etylén byl zastoupen pouze 6 - 16%.

I přesto, že redukční snižování koncentrace HCA koresponduje s okamžitou tvorbou etanu a etylénu, reakce má několik meziproduktů, mezi nimiž je nejdůležitější PCE. Jak již bylo uvedeno výše, PCE se velmi dobře rozkládá v prostředí Fe nanočástic, a proto se tento meziprodukt nehromadí a jeho koncentrace byla maximálně 7,5% počáteční koncentrace HCA. Malá tvorba chlorovaných meziproduktů a velké procento etanu jako konečného produktu reakce jsou nesporné přednosti použití Fe nanočástic oproti Fe v rozměrech milimetrů či mikrometrů, kde vznikají chlorované meziprodukty, které se dále redukují pouze obtížně, a proto zůstávají v roztoku jako konečné vedlejší produkty.

Podobně jako bimetalické částice na bázi Pd/Fe byly v literatuře sledovány i jiné kombinace kovů. Donorem elektronů může být vedle Fe i Zn, katalytickým příjemcem je pak vedle Pd i Ni a Pt. Vlastnosti těchto částic jsou rozdílné a to díky jak vlastnímu donoru, tak katalytickými vlastnostmi ušlechtilého kovu, které závisí na elektrických vlastnostech obou kovů ([54]).

"Nanotechnology is...

the art and science of manipulating matter at the atomic or molecular scale"

3 Praktická část

Praktická část se zabývá experimentálním studiem reakcí mezi NZVI částicemi a různými kontaminanty či látkami běžně rozpuštěnými ve vodě. Cílem těchto experimentů je ověření redukční síly nanočástic a jejich schopnosti čistit podzemní vodu a horninové prostředí od vytipovaných kontaminantů. Vlastní ověření nanočástic proběhlo v laboratoři, kde cílem experimentů bylo určit kinetiku příslušné reakce a optimalizovat koncentraci NZVI částic pro pilotní aplikace, které tvořily druhou část experimentálního ověření použitelnosti NZVI částic. V závěru kapitoly jsou specifikovány optimální vlastnosti NZVI částic pro připravovanou výrobu.

3.1 Metodika laboratorních experimentů

I když cílem ověření metody použití NZVI na sanaci různých typů kontaminace jsou praktické pilotní aplikace, prvním krokem k porozumění podstaty a rychlosti dějů jsou laboratorní zkoušky. První zkoušky k ověření metody byly opět provedeny prof. W.X. Zhangem na Lehigh univerzitě a ukázaly na velký potenciál této sanační metody, který je teprve v posledních letech ověřován při pilotních aplikacích. Od té doby bylo v literatuře představeno velké množství různých laboratorních testů s NZVI částicemi. Cílem experimentů prováděných v rámci této práce proto není opakovat či zlepšit známé laboratorní experimenty, ale provést experimenty vedoucí k přípravě pilotního ověření sanační metody na lokalitách.

V laboratorních experimentech byly použity dvě základní techniky a to třepací zkoušky ve vsádkovém uspořádání a kolonové zkoušky. Třepací zkoušky jsou základní metodou pro určení reaktivity nanočástic, kinetiky procesu odstraňování kontaminace a porovnávání různých typů nanočástic. Zkoušky v laboratorních kolonách mají za cíl ověření mobility nanočástic a vliv různých parametrů na rychlost jejich pohybu v horninovém prostředí. Vzhledem k tomu, že kolonové testy nemají přímý vliv na praktické pilotní aplikace NZVI a jejich použití je teprve na počátku, budeme se v následujícím textu věnovat pouze třepacím („batch“) testům.

3.1.1 Metodika vsádkových testů

Vzhledem k tomu, že se uspořádání vsádkových testů v průběhu získávání znalostí o chování nanoželeza vyvíjelo, nebudou zde interpretovány všechny drobné modifikace metodiky vsádkových testů, ale bude zde prezentováno jen to nejdůležitější mající vliv na aplikaci metody a na konečné uspořádání třepacích zkoušek.

Z hlediska kontaminantů lze třepací zkoušky rozdělit na 5 skupin:

- zkoušky reduktivní síly nanočástic
- zkoušky se šestimocným chromem
- zkoušky s chlorovanými eteny
- zkoušky se šestimocným uranem
- zkoušky s dusičnany a sírany

Metodika jednotlivých zkoušek se liší a to podle vlastností kontaminantů (sorpce na skle či PE, těkavost, toxicita), ale také podle prováděného pracoviště (většina zkoušek byla provedena v Laboratoři ARTEC TUL v Liberci, ale zkoušky s Cr byly prováděny v Laboratoři ARTEC v Ústí nad Labem).

Zkoušky reduktivní síly nanočástic Cílem třepacích zkoušek bylo určit reduktivní sílu nanočástic a to z hlediska ovlivnění ORP vzorku podzemní vody z určité kontaminované lokality. Dalším typem zkoušek bylo porovnání síly různých druhů nanočástic na modelových roztocích. V případě „komerčních nanočástic“, které se dodávají v kapalném stavu jako směs s vodou, byla prvním krokem experimentů příprava zásobního roztoku nanočástic o určité definované koncentraci (v řádu desítek g/l). Tato koncentrace pak byla ověřena jednak vysušením vzorku, jednak oxidací železa a určením celkového železa ve vzorku. Vlastní experiment probíhal v zábrusových skleněných lahvích. Do láhve bylo naváženo příslušné množství nanočástic (odpovídající předpokládané koncentraci Fe), přidáno takové množství vody, aby byla nádoba plná bez zbytečného prostoru pro vzduch (390 ml vody do zábrusové lahve prodávané pod označením „250 ml“), láhev byla neprodyšně uzavřena a nechána po určitou dobu na rotační třepačce při nízkých otáčkách (2 otáčky /minutu) v termostatovaném prostředí 20 ± 1 °C. V určených časových intervalech byla láhev otevřena a provedeno měření pH, ORP, DO a COND.

Během měření byly vzorkovnice otevřeny, krátce míchány elektrodou, po ustálení hodnot byly naměřené údaje zaznamenány a láhev opět neprodyšně uzavřena a vrácena na třepačku. Měření parametrů probíhalo nejprve v intervalu hodin, později dní



Obrázek 3.1: Programovatelná třepačka pro vsádkové experimenty a příklad vsádkových experimentů

a ke konci experimentu v intervalu týdnů. Měření fyzikálně chemických parametrů byla prováděna přístrojem WTW Multi 340i a elektrodami SenTix ORP, ConOx, SenTix 41-3.

Metodika zkoušek se šestimocným chromem Zkoušky odstraňování chromu Cr^{6+} z podzemní vody z modelové lokality PERMON Křivoklát pomocí nanočástic železa probíhaly v laboratorních podmínkách ve vsádkovém uspořádání. Testovány byly nanočástice od dvou dodavatelů, z USA a Japonska a nanočástice vyrobené v Olomouci. Pro zachování identické matrice AQUATEST odebral vzorky vody v okrajové části kontaminace a voda byla uměle dotována chromem na koncentraci 20 až 30 mg/l odpovídající poměrům v ohnisku, z něhož z důvodů probíhající sanace pyrosiřičitanem nemohla být voda odebrána.

Ve vzorcích podzemní vody bylo změřeno pH a provedeno semikvantitativní stanovení prvků. Potřebné množství vody (počet vzorků x 1 liter) bylo dotováno dichromanem draselným tak, aby výsledná koncentrace celkového chromu byla cca 25 mg/l. Do Erlenmeyerovy baňky, ze které byl dusíkem vytěsněn vzduch (minimálně po dobu 1 minuty), byl nalit 1 liter kontaminované vody, opět vytěsněn vzduch dusíkem a baňka ihned uzavřena. Z nanočástic železa byla dekantována voda, pod kterou jsou uchovávány. Dále byl použit jeden z následujících postupů:

1. Požadované množství nanočástic železa pro celou sérii zkoušek bylo v kádince rychle zváženo s přesností 0,1 g, doplněno malým množstvím destilované vody tak, aby bylo docíleno kašovitě struktury. pH bylo upraveno pomocí pH papírku kyselinou chlorovodíkovou (1:1) na hodnotu cca 7. Suspenze byla po dobu 40 minut vystavena působení ultrazvuku, aby došlo k rozdělení částic a potom rozvážena po 1,5 g do 50 ml kádinek, každá doplněna 4 ml vody a opět vysta-

vena ultrazvuku po dobu 15 minut. Obsah kádinek byl pomocí malého množství destilované vody převeden do připravených Erlenmeyerových baněk s předloženým 1 litrem podzemní vody kontaminované chromem.

2. Z průměru vzorkovnice a výšky vrstvy nanočástic železa byl vypočten jeho objem. Nanoželezo pro celou sérii testů bylo rychle odváženo s přesností 0,1 g, přeneseno do mixéru a doplněno známým množstvím vody tak, aby nádobka mixéru byla plná asi z 1/3. Suspenze byla míchána 15 minut pod dusíkem, potom bylo upraveno pH pomocí papírku kyselinou chlorovodíkovou (1:1) na cca 7 a suspenze byla znovu krátce promíchána. Přibližně 1 ml suspenze byl předán ke stanovení velikosti částic. Suspenze byla ihned po homogenizaci dávkována mikropipetou nebo odměrným válečkem (dle dávkovaného množství) do Erlenmeyerových baněk s 1 litrem kontaminované vody. Koncentrace železa v suspenzi byla vypočtena jako podíl jeho hmotnosti a celkového objemu suspenze (nanoželezo + voda).

Vzduch z baněk byl vytěsněn dusíkem, baňky byly připevněny na laboratorní třepačku a třepány po dobu 1 až 180 hodin. Vzorky byly odstřeďovány 15 minut na vysokofrekvenční odstředivce při 10 000 ot/min. V kapalných podílech bylo změřeno pH, ORP, vodivost, zaznamenána barva, stanoven rozpuštěný kyslík, sírany, dusičnany, mangan, celkový Cr, Cr^{3+} , Cr^{6+} a Fe.

Metodika zkoušek s chlorovanými eteny Cílem třepacích zkoušek bylo určit reduktivní sílu nanočástic z hlediska odstranění chlorovaných etenů z podzemní vody nebo ze směsi podzemní vody a kontaminovaného horninového prostředí. Tyto zkoušky byly prováděny podobně jako zkoušky předchozí s tím, že pro měření koncentrace CHC byly vzorky odebrány do vialek a později měřeny na plynovém chromatografu. Zkoušky byly provedeny s různými koncentracemi nanočástic s cílem definovat koncentrační rámec, ve kterém jsou nanočástice účinné.

Kontrolní měření na slepém vzorku ukázala, že během experimentu (několik odběrů se stejnou nádobkou) došlo vlivem volatilizace k úbytku celkového množství CHC o několik desítek %, což v některých případech (speciálně s nízkou koncentrací NZVI) zkreslovalo výsledky. Nutno zde podotknout, že analytická chyba určení organických těkavých látek je také v řádu několika desítek %. I tak byla metoda modifikována tak, že měření fyzikálně chemických parametrů bylo provedeno v jiné nádobce se stejnými vstupními parametry.

Zkoušky byly provedeny pro vzorky z lokalit Spolechemie, Kuřívody, Reinikensdorf (SRN), Piešťany a Pontypool (Anglie).

Zkoušky s uranem: Obdobou zkoušek s Cr jsou zkoušky s uranem. Opět byla použita voda z modelové lokality, do níž vzhledem k nízké koncentraci uranu byl uran dodán v koncentracích odpovídajících 10 mg/l.

Zkoušky s dusičnany a sírany: Tyto zkoušky měly za cíl posoudit redukční sílu NZVI částic pro tyto anionty běžně se vyskytující v podzemní vodě. Metodika zkoušek se opět nelišila s tím rozdílem, že experimenty probíhaly se směsí obou látek.

3.2 Metodika praktických pilotních aplikací

V době první aplikace NZVI na lokalitě Spolchemie byly v literatuře jen velmi omezené reference na provedení aplikace nanoželeza pro sanaci horninového prostředí. Jako vzor pro provedení pilotních testů byl použit literární příklad použití železných nanočástic na testovací lokalitě v Trentonu, USA [18]. Je to jedna z prvních pilotních aplikací nanoželeza vůbec a byla provedena firmou Golder Ass. v roce 2001. Podrobnosti experimentu byly později diskutovány s autorem prof. W.-X. Zhangem a vedly k doporučením pro provedené pilotní experimenty, které jsou součástí této práce.

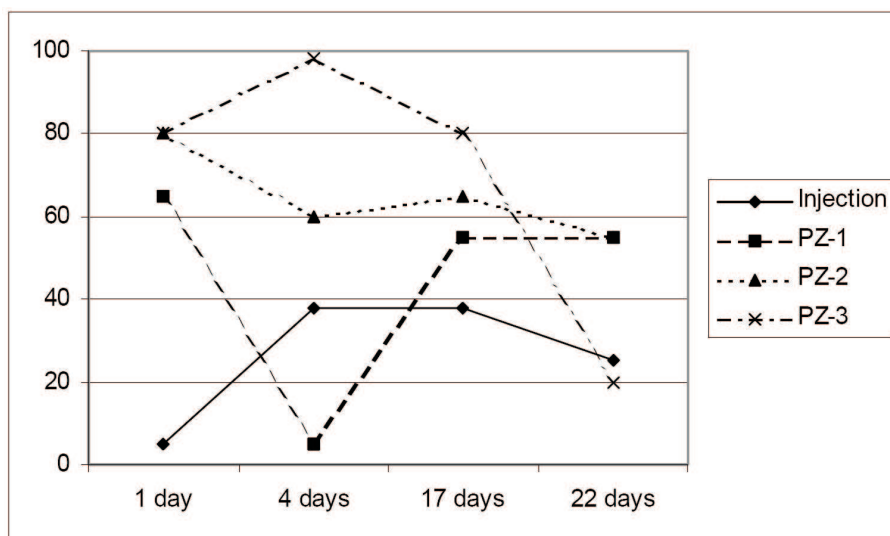
V průběhu let 2004 - 2006 bylo firmou AQUATEST a.s. v rámci vlastních komerčních zakázek či v rámci činností ve Výzkumném centru ARTEC provedeno (či připraveno k realizaci) několik pilotních aplikací za použití NZVI částic. Přehled těchto aplikací udává Tabulka 3.1.

Název aplikace	Podrobnosti lokality	Typ kontaminace	Poznámka
Spolchemie	Ústí nad Labem	CHC	První aplikace NZVI v Evropě
Kuřívody	Kuřívody	CHC	Průlinově - puklinový systém
Piešťany	Slovensko	CHC	Průlinový systém
Permon	Křivoklát	Chrom (6)	Krátkodobá zkouška
Reinikensdorf	SRN	CHC	Vypracovaný projekt zkoušky
Pontypool	Anglie	CHC	Příprava zkoušky

Tabulka 3.1: Přehled lokalit, na nichž proběhly (či se připravují) pilotní aplikace in-situ za účasti autora

3.2.1 Literární vzor: sanace Trenton, USA

Zdrojem TCE v podzemní vodě byly na lokalitě úniky ze zásobní nádrže závodu v Trentonu, NJ [18]. Testovací oblast byla přibližně 4,5 x 3,0 metrů velká a saturovaná mocnost kolektoru byla 6,0 metrů. Hladina podzemní vody je přibližně v hloubce



Obrázek 3.2: Koncentrace TCE ve vrtech v závislosti na době od aplikace nanočástic (původní koncentrace TCE odpovídající 100 % se na jednotlivých vrtech lišila mezi 400 a 800 $\mu\text{g/l}$)

2,0 metry pod povrchem a jílové podloží se nachází přibližně v hloubce 9,0 m. Na této oblasti byly vybudovány 4 vrty, jeden sloužící pro injektáž a tři ve vzdálenostech po 1,5 metru ve směru proudění podzemní vody jako pozorovací. Injektážní vrt byl perforován v hloubce mezi 3,0 a 4,5 metry pod povrchem, zatímco pozorovací vrty byly otevřeny ve dvou úrovních a to 2,4 až 3,6 a 4,7 až 5,9 metrů.

Horninové prostředí vykazuje vysokou hodnotu propustnosti okolo $2 \cdot 10^{-3}$ m/s, která dává rychlost proudění v řádu 0,3 m/den. Celkové množství vody v testovaném území bylo vypočteno na 14 m³. Území je kontaminováno širokou škálou chlorovaných uhlovodíků od PCE, TCE, cis-1,2-DCE, 1,1-DCE, VC, chloroformu až po tetrachlormetan. Z pohledu experimentu byl jako základní kontaminant zvolen TCE, jehož koncentrace leží v intervalu 445 až 800 $\mu\text{g/l}$. Před vlastním experimentem byla podzemní voda čerpána z pozorovacích vrtů a zasakována do injektážního vrtu po dobu 2 dnů. Celkové množství čerpané vody bylo 3-5 l/min.

Vlastní aplikace částic byla rozdělena na dva dny. Během prvního dne experimentu bylo do injektážního vrtu aplikováno 1,34 kg nanočástic v suspenzi během 6,3 hodin. Na počátku byla rychlost zasakování 7,5 l/min, ale později se ustálila na 3,7 l/min. Druhý den bylo zasáknuto dalších 0,34 kg nanočástic během 4 hodin. Snížení zasakovací rychlosti během prvního dne nebylo způsobeno snížením hydraulické propustnosti kolektoru, což bylo ověřeno expresní čerpací zkouškou (slug test) provedenou 6 týdnů po aplikaci nanočástic.

Vzhledem k tomu, že hydraulická vodivost kolektoru je velmi vysoká a celková

kontaminovaná oblast je podstatně větší než oblast pilotního testu, podzemní voda s čerstvou kontaminací neustále vstupuje do oblasti, a protože množství nanočástic nebylo příliš velké, není možné znečištění kompletně odstranit. Časový vývoj ukazuje, jak vlivem migrace mraku nanočástic kolektorem dochází k postupnému snižování koncentrace TCE. V aplikačním vrtu poklesne koncentrace TCE téměř okamžitě a již 1 den po aplikaci je na úrovni cca 5 % původní hodnoty. Vlivem přílivu nové kontaminované vody do vrtu vzroste koncentrace TCE v následujících dnech a po 22. dnech od aplikace je na úrovni cca 25 % původní koncentrace. U prvního pozorovacího bodu PZ-1 vzdáleného od aplikačního vrtu 1,5 metru bylo minimum koncentrace pozorováno 4 dny po aplikaci, u druhého PZ-2 jsou poklesy přibližně konstantní po celou dobu pozorování a u třetího pozorovacího bodu PZ-3 klesá koncentrace TCE a minimum dosahuje až po 22. dnech měření.

Vedle sledování poklesu TCE byly sledovány koncentrace celkového a dvojmocného železa. Obecné pozadí celkového železa v podzemní vodě, které je víceméně shodné s Fe^{2+} koncentracemi, je na sledované lokalitě nižší než 1 mg/l. Během experimentální aplikace nanočástic vzrostla koncentrace celkového železa na 135 mg/l a ještě 22 dní po experimentu byla 32 mg/l.

3.2.2 Spolchemie Ústí nad Labem

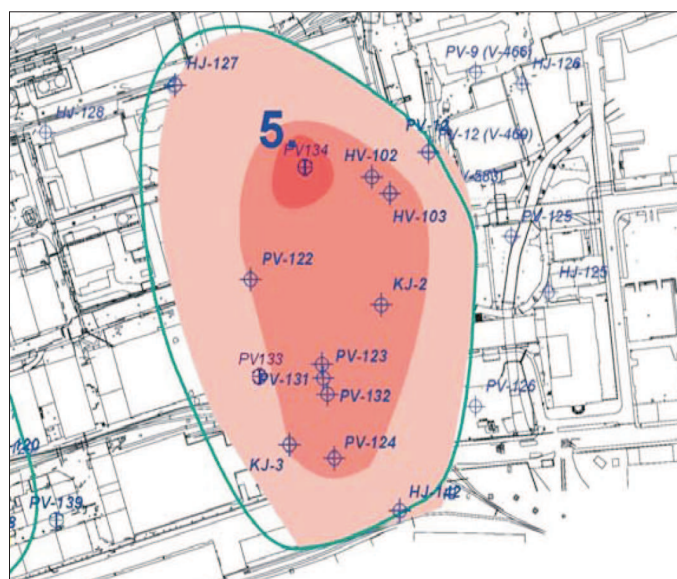
Díky spolupráci s firmou Golder Associates došlo v roce 2004 k dohodě o použití NZVI částic pro redukci chlorovaných uhlovodíků na pilotní lokalitě Spolchemie Ústí nad Labem. Jedná se o první aplikaci v Evropě a pravděpodobně i první aplikaci mimo území USA. Lokalita Spolchemie byla zvolena proto, že v té době zde byly prováděny ověřovací testy různých sanačních metod a plánovala se plná sanace lokality. Experiment probíhal v roce 2004, kdy byly znalosti o použití metody NZVI pro sanace velmi omezené a praktické zkušenosti pouze zprostředkované firmou GOLDER Ass.

Popis pilotní lokality Lokalita Spolchemie Ústí nad Labem je chemický kombinát, který leží uprostřed města a patří v Evropě mezi nejstarší chemické závody v provozu. Na lokalitě bylo identifikováno několik kontaminačních mraků s obsahem různých kontaminantů od CHC, přes BTEX, až po těžké kovy (rtuť) [5]. Pro pilotní aplikaci byla zvolena oblast č.5, která je geologicky tvořena šterkopísky říční terasy o vysoké propustnosti ($k_f = 5 \cdot 10^{-5}$ m/s). Oblast však není homogenní a obsahuje zajiřované polohy o velmi nízké propustnosti v řádu 10^{-8} m/s. Z hlediska kontaminace se zde vyskytují různé koncentrace CHC od jednotek mg/l po DNAPL fázi (Obr. 3.4).

Protože se jednalo o první aplikaci, bylo známo velmi málo o optimálním uspořádání, koncentraci nanočástic, principu injektáže apod. Z těchto důvodů jsou výsledky



Obrázek 3.3: Spolchemie - foto lokality



Obrázek 3.4: Spolchemie - schématický obrázek kontaminačního mraku

aplikace na této lokalitě důležité nejen proto, že mají prokázat, že metoda reduktivní dechlorace in-situ funguje a dochází ke snižování koncentrace chlorovaných uhlovodíků, ale i proto, že zjištěné nedostatky v metodice se odrazily v metodice pilotních aplikací na dalších lokalitách.

Základní parametry pilotního experimentu ukazuje Tabulka 3.2.

Parametr	Hodnota
název aplikačního vrtu	PV-131
název monitorovacích vrtů	PV-146, PV-147
délka experimentu	30 dní
počáteční koncentrace CHC	cca 7 mg/l
typ kolektoru	průlinový, nehomogenní
použité množství nanočástic	6 kg
měřené parametry	pH, ORP, CHC, T, UCHR, COND

Tabulka 3.2: Spolchemie -základní údaje o pilotní aplikaci

Popis pilotní zkoušky Pilotní zkoušky předcházely laboratorní ověřovací testy, jejichž úkolem bylo zjistit optimální koncentraci NZVI částic z hlediska horninového prostředí, obsahu kontaminantů a dalších redukujících látek (síranů, dusičnanů). Pro pilotní zkoušku byly vybudovány zvláštní monitorovací objekty tak, aby bylo možné výsledky zkoušky jednoznačně prokázat. Vlastní pilotní zkouška byla provedena 4.6.2004 a po provedení následoval měsíční monitoring lokality. Pro stručnost uvádím jen zásadní parametry provedené zkoušky:

- Pro ověření metody byla zvolena trojice vrtů s označením PV-131 (aplikační vrt) a PV-146 a PV-147 (pozorovací vrty) se vzdáleností přibližně 3 metry.



Obrázek 3.5: Spolchemie - rozmístění vrtů při pilotním experimentu

- Vlastnosti kolektoru v místě vrtů byly ověřeny čerpací zkouškou, kdy oběh

Název vrtu	DO [mg/l]	ORP [mV]	COND [mS/m]	PCE [μg/l]	TCE [μg/l]	DCE [μg/l]	VC [μg/l]
PV-131	0,1	89	501	2860	1280	1150	49
PV-146	0,48	184	211	627	1250	7050	230
PV-147	0,38	181	460	2490	1560	927	41

Tabulka 3.3: Počáteční parametry změřené na vrtech před zahájením aplikace NZVI

podzemní vody byl zajištěn čerpáním vody z vrtu PV-131 a vsakováním do vrtu PV-123 (vrt ve směru proudění podzemní vody za vrtem PV-146). Výsledky ukázaly na velmi malé hydraulické propojení mezi aplikačním vrtem PV-131 a pozorovacím vrtem PV-123.

- Počáteční koncentrace chlorovaných uhlovodíků a ostatní měřené fyzikální parametry jsou uvedeny v Tab.3.3.
- V průběhu experimentu bylo do vrtu zasáknuto 6 kg NZVI částic během několika hodin. Zasakování bylo následováno ještě mícháním vody v aplikačním vrtu ponorným čerpadlem po dobu jednoho dne.
- Po aplikaci NZVI částic byl oběh podzemní vody podporován čerpáním z vrtu PV-123.

3.2.3 Kuřívody

Pilotní zkouška na lokalitě Kuřívody již probíhala v rámci Výzkumného Centra AR-TEC „Pokročilé sanační technologie a procesy“, což mimo jiné znamenalo, že na provedení zkoušky bylo podstatně více času i finančních prostředků než na provedení zkoušky v areálu Spolchemie. Aplikaci také předcházela opakovaná návštěva firmy Golder Ass. a návštěva prof. W.-X. Zhanga na Lehigh University, což vedlo k optimalizaci metody aplikace nanočástic.

Stručný popis lokality Zájmové území se nachází v katastrálním území obce Kuřívody, 8 km jihovýchodně od města Mimoň. Širší zájmové území je především okolí bývalé vojenské prádelny po sovětské armádě o přibližné rozloze cca 0,8 x 2 km.

Z *geologického hlediska* náleží zájmové území k lužické litofaciální oblasti české křídové tabule - Strážský blok. Celková mocnost křídových sedimentů se pohybuje okolo 330 metrů. Báze křídových sedimentů je tvořena perucko - korycanským souvrstvím cenomanského stáří o mocnosti cca 50 až 130 metrů. Nadloží tohoto souvrství je tvořeno bělohorským souvrstvím (jílovce až prachovce) spodnoturonského stáří o



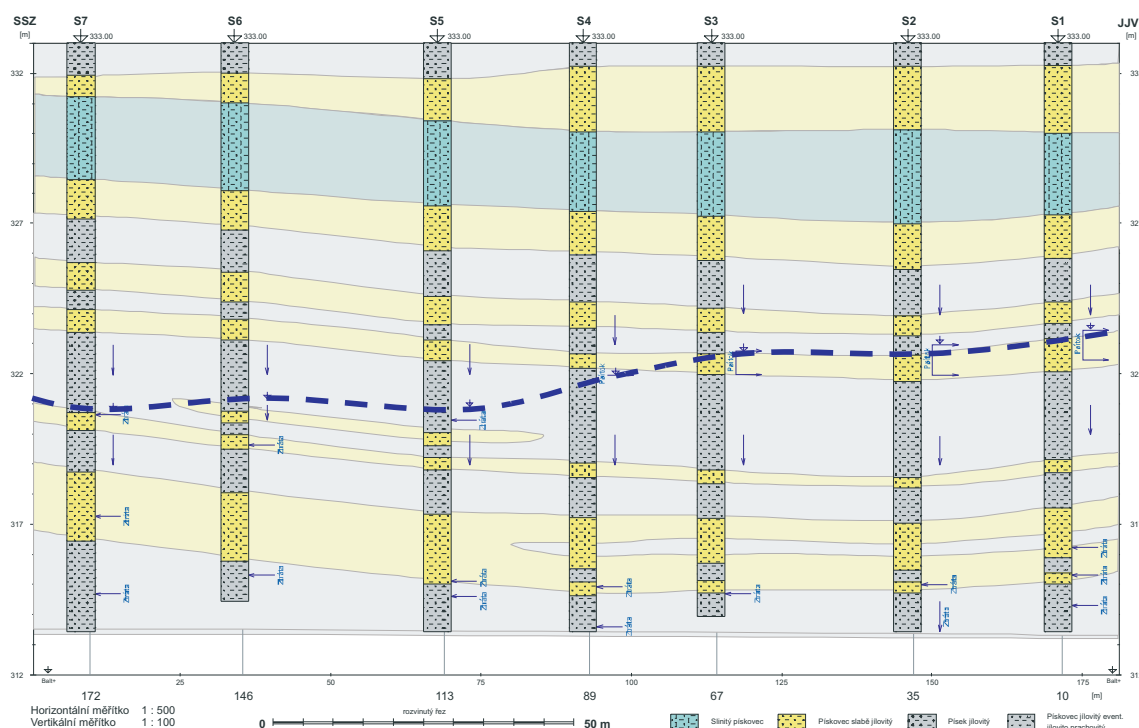
Obrázek 3.6: Kuřívody - foto lokality

mocnosti cca 100 metrů. Na tyto sedimenty navazuje až přes 100 metrů mocné nadloží středno až svrchnoturonského jizerského souvrství. Jizerské souvrství je v zájmové oblasti tvořeno velmi pevnými jemno až střednězrnnými pískovci se slabě jílovitými nebo naopak hrubozrnnými polohami. Ve svrchní části vrstevního sledu do hloubky cca 30 metrů je přítomnost jílovito-prachovité frakce významnější, hlouběji mizí. Kvarterní pokryv je tvořen 1-5 metrů mocnou vrstvou písčitých hlín a písků. Souvrství je intenzivně postiženo tektonikou, převážně SV-JZ směru, případně příčnou. Jednotlivé bloky jsou vzájemně vertikálně posunuty [7].

Hydrogeologické poměry zájmového území jsou poměrně složité, podmíněné vertikálně pestrým složením pískovců a tektonickým postižením oblasti. Kromě bazálního cenomanského kolektoru A krytého izolátorem bělohorského souvrství je na lokalitě předpokládáno několik navzájem omezeně komunikujících zvodněných systémů:

1. vodohospodářsky významný regionální kolektor BC (střední turon) o mocnosti cca 200 m s volnou hladinou v oblasti zájmového území v hloubce cca 40 m pod terénem ($k_f = 10^{-4}$ až 10^{-5} m/s),
2. více lokálních zvodní vzájemně oddělených méně propustnými makroskopicky obtížně odlišitelnými polohami umožňujícími vznik zavěšených kolektorů.

Proudění podzemních vod ve vertikálním směru je na lokalitě laterálně sestupné, všechny kolektory jsou odvodňovány do vlastního turonského kolektoru zejména po tektonicky predisponovaných liniích.



Obrázek 3.7: Kuřívody - profil lokality

Kontaminace: Obecně lze konstatovat, že zájmové území je zatíženo zejména chlorovanými alifatickými uhlovodíky. V distribuci jednotlivých složek CHC převažuje PCE, na druhém místě je TCE a DCE. Obsah VC, 1,1-DCE a 1,2-trans-DCE je nízký. Nejintenzivnější znečištění ($> 60 \text{ mg/l}$ CHC v podzemní vodě) je zakotveno v nesaturované a saturované části nejvyšší zavěšené nespojitě zvodně, v ploše cca 1000 m^2 . Plošný rozsah dalších stupňů znečištění vázaných již na zvodněné systémy více-méně spojitě zvodnělé svrchní zvodně s koncentracemi CHC mezi 60 a 20 mg/l je cca 3000 až 5000 m^2 a zejména oblasti s koncentracemi CHC mezi 20 a $2,5 \text{ mg/l}$ je 22.000 m^2 . Pro sanaci byly v minulosti použity metody odtěžby, ventingu, sanačního čerpání, čištění čerpané vody stripováním.

Sanační metody: Vedle použití nanočástic byly na lokalitě provedeny testy mikrobiálně podpořené reduktivní dechlorace a in-situ chemické oxidace za pomoci manganistanu draselného (metoda ISCO). Všechny tři metody byly navíc podpořeny metodami na zvýšení hydraulické vodivosti kolektoru (hydraulické štěpení a torpedace vrtů), zkouškami propustnosti a karotážními měřeními.

Popis pilotní zkoušky V místě, kde koncentrace chlorovaných uhlovodíků dosahuje hodnot cca 20 mg/l , byla provedena experimentální infiltrace nanočástic s následným měřením koncentrace chlorovaných uhlovodíků. Při předpokládaném dosahu

NZVI částic 10 metrů od vrtu, předpokládané puklinové propustnosti a množství vodou satureovaných puklin na úrovni 5% celkového objemu bylo možné očekávat celkové množství kontaminace jako dvojnásobek množství rozpuštěného (sorbované množství kontaminantu lze těžko odhadnout). Množství kontaminované podzemní vody okolo vrtu je při porositě (objem volných prostor puklin) okolo 240 m³. Při koncentraci chlorovaných uhlovodíků 20 mg/l je množství kontaminace 10 kg. Protože tento odhad množství kontaminace je pouze orientační a založen na velmi těžko určitelných parametrech, bylo provedeno jednorázové dávkování nanočástic (celkem 7 kg) s následným měřením poklesu koncentrace chlorovaných uhlovodíků ve vrtech. Přehled vypočtených údajů pro experimentální ověření je uveden v Tabulce 3.4.

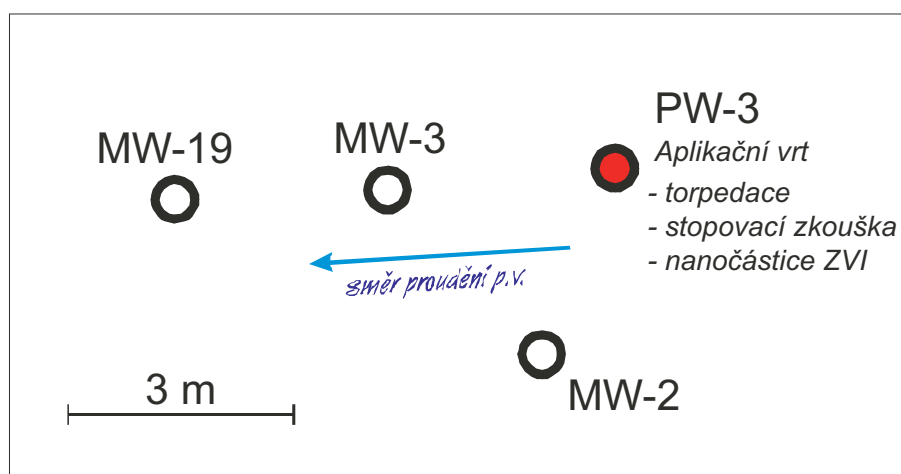


Obrázek 3.8: Kuřívody - ukázka torpédace vrtu na lokalitě

Protože přirozená hydraulická vodivost prostředí je nízká, byla před vlastním pilotním experimentem provedena torpédace vrtů. Všechny 3 vrty byly postupně naplněny náloží obsahující 3 kg plastické trhaviny, zality vodou a trhavina odpálena (viz Obr.3.8). Tímto výbuchem došlo k rozrušení struktury pískovce a zvýšení hydraulické vodivosti v okolí vrtů o přibližně 2 řády. Stopovací zkouška potvrdila komunikaci mezi všemi vrty s tím, že odezva mezi aplikačním a prvním pozorovacím vrtem MW-3 byla 7 dní. Odezva druhého vrtu MW-2 byla, díky jeho poloze mírně ze směru proudění, o několik dní delší. Po několika měsících pozorování byl dodatečně vyvrtán ještě vrt MW-19 dále ve směru proudění podzemní vody. Schéma umístění vrtů je na Obr.3.9.

Parametr	Hodnota
název aplikačního vrtu	PW-3
název monitorovacích vrtů	MW-2, MW-3
délka experimentu	200 dní
počáteční koncentrace CHC	cca 12 mg/l
typ kolektoru	průlinově puklinový
předpokládané množství kontaminace CHC	10 kg
předpokládané množství kontaminované vody	230 m ³
použité množství nanočástic	7 kg
měřené parametry	pH, ORP, CHC, T, UCHR, COND

Tabulka 3.4: Kuřívody - základní údaje o pilotní aplikaci



Obrázek 3.9: Kuřívody - schéma uspořádání experimentálních vrtů

3.2.4 Piešťany

Další modelovou lokalitou pro pilotní ověření dechlorinace CHC za pomoci NZVI částic byla lokalita v katastru města Piešťany na Slovensku (Obr. 3.10). V rámci návrhu vhodné sanační technologie pro odstranění staré ekologické zátěže vzniklé dlouhodobými úniky CHC ze závodu TESLA Piešťany byl proveden průzkum ohniska i předpolí kontaminované oblasti a rozhodnuto o pilotní aplikaci chemické oxidace manganistanem draselným, mikrobiálně podpořené redukci za pomoci laktátů a chemické redukci za pomoci NZVI částic.

Stručný popis lokality Pilotní zkoušky byly realizovány v prostoru sekundárního ohniska znečištění, kde byly indikovány nejvyšší koncentrace alifatických chlorova-



Obrázek 3.10: Piešťany - kontaminovaná oblast

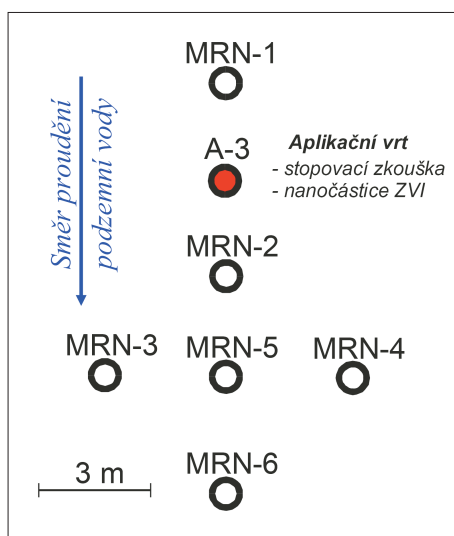
ných uhlovodíků.

Z hlediska geologického patří území do oblasti Poddunajské nížiny oddílu Dolno-vážská niva. Terén je rovinatý s mírným svahem k jihu s nadmořskou výškou mezi 158 a 161 m n. m. Vlastní kolektor je tvořen štěrkem a pískem značně heterogenním co do velikosti zrn. Štěrková zrna tvoří granitoidy, krystalické břidlice, křemen, pískovce a karbonáty. Nejsvrchnější vrstva je tvořena jíly a písky s vysokým podílem organické hmoty. Mocnost tohoto štěrkového kvartéru je v průměru 30 metrů, v místě prováděných pilotních experimentů 19 metrů a podloží tvoří jílová vrstva o nízké propustnosti ([8]).

Hydrogeologicky je oblast typická příbřežní niva s dobrou až velmi dobrou propustností s vysokou variabilitou a to jak horizontální tak vertikální. Typický koeficient filtrace leží v rozmezí $2 \cdot 10^{-4}$ až $4 \cdot 10^{-2}$ m/s. Na lokalitě bylo karotážními měřeními, stopovacími zkouškami a i vlastními pilotními zkouškami potvrzeno velmi rychlé proudění podzemní vody v řádech až prvních jednotek m/den. Tato skutečnost má velký význam na velikost kontaminačního mraku, kdy dochází vlivem rychlého přirozeného proudění podzemní vody k roztažení kontaminace do širokého okolí od zdroje znečištění [8].

Znečištění tvoří převážně alifatické chlorované uhlovodíky PCE, TCE a DCE. Plošný rozsah znečištění v místě aplikace NZVI částic je ukázán na Obr.3.11.

Další podrobnosti týkající se vrtných prací a dalších technických prací, které nesouvisí přímo s aplikací NZVI částic lze nalézt v [8].



Obrázek 3.11: Piešťany - Schéma aplikačního a pozorovacích vrtů pro aplikaci NZVI částic

Parametr	Hodnota
název aplikačního vrtu	A-3
název monitorovacích vrtů	MRN-1,2,3,4,5A,5B,6A,6B
délka experimentu	3 měsíce
počáteční koncentrace CHC	2 mg/l
typ kolektoru	průlinový s vysokou vodivostí
množství kontaminace CHC	1,35 kg
použité množství nanočástic	20 kg
fyzikální parametry	pH, ORP, T, COND
chemické parametry	Fe _{celk} , O ₂ , CHC, UCHR

Tabulka 3.5: Piešťany - základní údaje o pilotní aplikaci

Popis pilotní zkoušky Na lokalitě byla provedena stopovací zkouška za účelem ověření směru proudění a rychlosti proudění podzemní vody a k určení vzájemné komunikace mezi aplikačním a pozorovacími vrty. Zkouška byla provedena nalitím 50 litrů vody obsahující konzervativní stopovač (50 g Na-fluorescein a 5 kg KBr). Před zahájením vlastní zkoušky bylo ověřeno, že přirozené pozadí fluoresceinu i bromidů (Br^-) je dostatečně nízké a nemůže dojít k interferenci a chybné interpretaci výsledků. V následujícím období cca jednoho měsíce pak byly v pozorovacích vrtech sledovány koncentrace obou stopovačů s tím, že intervaly odběrů byly modifikovány podle výsledků měření tak, aby byly zaregistrovány průchody maximálních koncentrací stopovače v měřených vrtech. Výsledky stopovací zkoušky jsou uvedeny v příslušné části

kapitoly Výsledků.

Způsob aplikace NZVI částic vycházel ze zkušeností získaných na předchozích lokalitách a odrážel nedostatky, které byly na těchto lokalitách vyzorovány. Zlepšení oproti předchozím aplikacím jsou především:

zamezení přístupu vzduchu: Ukázalo se, že na rozdíl od podzemní vody, která je v místech výskytu CHC velmi chudá na rozpuštěný kyslík, je povrchová voda, která se používala na zasakování NZVI částic i ostatní práce velmi bohatá na vzdušný kyslík, který tvoří až saturaci. Proto bylo před vlastní zařízení na rozmíchávání nanočástic umístěno zařízení pro zachyt rozpuštěného kyslíku. Jednalo se o nádobu vyplněnou směsí železných pilin makroskopických rozměrů a písku (Obr. 3.12). Výsledky jasně ukázaly, že koncentrace rozpuštěného kyslíku klesá po přibližně 1/2 hodině zdržení v nádobě s makroskopickým Fe^0 skoro na nulu.

speciální míchací zařízení: Bylo zkonstruováno speciální míchací zařízení, jehož úkolem bylo dostatečné rozmíchání suspenze nanočástic. Schéma zařízení je na Obr. 3.13 a foto zařízení na Obr. 3.14. Zařízení tvoří tyto hlavní technologické jednotky:

- vysokorychlostní míchací jednotka na rozmíchání dodané suspenze
- zdroj inertního plynu pro omezení kontaktu částic se vzduchem
- míchací jednotka k udržení naředěné suspenze ve vzhledu
- dávkovací čerpadlo pro dákování nanočástic do proudu vody
- šnekové míchadlo pro dostatečnou disperzi nanočástic v proudu vody

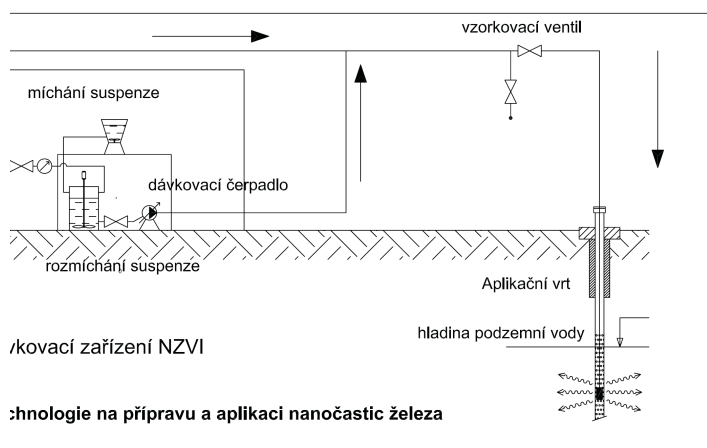
kontinuální měření v aplikačním a pozorovacím vrtu: Na lokalitě bylo prováděno kontinuální měření pH, ORP, vodivosti s tím, že v pravidelných hodinových intervalech byla zaznamenávána měřená data. Výsledky těchto měření budou rozebrány v kapitole Výsledků.

3.2.5 Permon

Vedle pilotních aplikací nanočástic pro ověření sanační schopnosti pro chlorované uhlovodíky byl proveden i pilotní experiment ověření sanační schopnosti pro sanaci šestimocného chromu konkrétně na lokalitě Permon Křivoklát.



Obrázek 3.12: Piešťany - foto zařízení na redukci vzdušného kyslíku



Obrázek 3.13: Schéma zařízení na aplikaci nanočástic

Stručný popis lokality Lokalita PERMON se nachází na nejvyšším terasovém stupni řeky Berounky na jihozápadním okraji obce Roztoky.

Na základě regionálně geologického členění lze širší zájmové území Českého masivu zařadit k jednotce Barrandien, která je zde tvořena horninami svrchního proterozoika a staršího paleozoika. Svrchnoproterozoické horniny jsou zastoupeny převážně kralupsko-zbraslavskou skupinou tvořenou břidlicemi, prachovci, drobami, dále tufy a tufity a rovněž polohami spilitů, křemenných porfyrů, porfyrů a lyditů. Starší paleozoikum je zastoupeno křivoklátsko-rokycanským pásmem, prezentovaným převážně andezity a andezitovými tufy. Přípovrchové rozpojení hornin dosahuje většinou



Obrázek 3.14: Foto zařízení na aplikaci nanočástic

prvních desítek metrů, pouze v oblastech tektonických poruch zasahuje do hloubek větších. Z hlediska tektoniky se v zájmovém území nachází několik regionálně nevýznamných poruch v převažujícím směru sever - jih.

Hydrogeologicky jsou v areálu zdokumentovány dva odlišné hydrogeologické typy hornin. Prvním typem jsou fluviální šterkopískové sedimenty a prachovité břidlice s lokálními proniky spilitů a tufů. Šterkopískové sedimenty, které vyplňují staré koryto řeky Berounky, se nacházejí převážně v jižní a jihovýchodní části areálu závodu, směrem k severu a západu zcela vyklíňují. Hladina podzemní vody v těchto horninách je volná až mírně napjatá a byla zdokumentována v úrovni cca 7 m pod terénem (báze šterkopísků). Horniny proterozoického stáří tvoří relativně nepropustné nebo jen polopropustné podloží uvedeným fluviálním sedimentům. Hladina podzemní vody v přípovrchovém pásnu zvětrání těchto hornin je volná až mírně napjatá a pohybuje se v úrovni cca 8 - 11 m pod terénem. Přes výše uvedený rozdíl úrovní hladin podzemní vody dochází ke vzájemné komunikaci obou zvodní. Koeficient transmisivity obou horninových typů zájmového území závodu se pohybuje převážně v řádu 10^{-5} m²/s a koeficient filtrace v řádech 10^{-4} - 10^{-6} m/s, což podle klasifikace odpovídá dosti slabě propustným až slabě propustným horninám. Podzemní voda je zde převážně alkalická, dosti tvrdá, neagresivní. Lokalita se nachází téměř na rozvodnici, generelní směr proudění podzemní vody je převážně severozápadní až jihozápadní, v případě dílčí lokální zvodně ve fluviálních sedimentech ovlivňuje směr proudění poloha starého

koryta řeky Berounky. V areálu závodu jsou vybudovány dva nové zdroje pro zásobení pitnou vodou, další zdroj se nachází cca 150 m jihovýchodně od areálu. Ani jeden z těchto zdrojů není v současné době exploatován. V okolí lokality jsou využívány domovní studny v chatové kolonii.

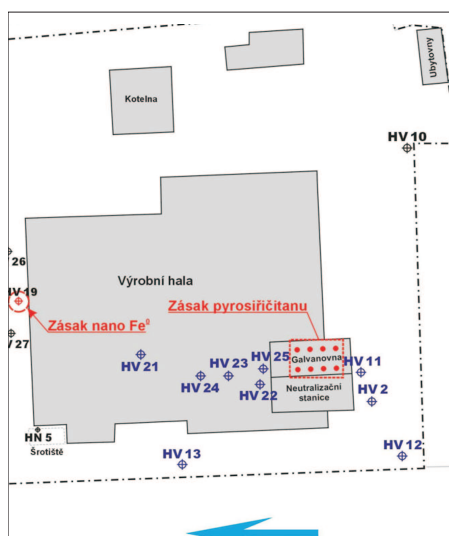
Kontaminace podloží závodu byla způsobena dlouhodobými úniky Cr^{6+} z provozu. Monitoring ukázal výraznou oscilaci hladiny podzemní vody, která má pravděpodobně za následek vysokou koncentraci rozpuštěného kyslíku, která je na hranici saturace. Počáteční hodnoty koncentrací Cr^{6+} na úrovni několika desítek mg/l se v ohnisku znečištění podařilo snížit za pomoci redukce chromu pyrosiřičitanem. Aplikace má za následek zvýšení koncentrace síranů na lokalitě, zvýšení vodivosti prostředí a mírný pokles ORP v místě aplikace pyrosiřičitanu.

Metodika pilotní zkoušky Lokalita je dlouhodobě sanována pomocí reduktivního působení pyrosiřičitanu s celkem dobrým výsledkem v úbytku šestimocného chromu. Vzhledem k možnosti provést na této lokalitě další pilotní aplikace, byla provedena pilotní aplikace zásaku NZVI částic. Celý experiment byl omezen časově i prostorově a k zasakování byl použit jeden vrt, který je v normálním sanačním provozu zapojen jako vrt čerpací k odčerpávání kontaminované vody. Tento vrt byl na dobu přibližně dvou měsíců vyřazen ze sanačního režimu a použit k pilotní aplikaci nanočástic. Vzhledem k tomu, že hydraulické spojení mezi aplikačním vrtem a okolními vrty je velmi omezené, nepředpokládali jsme v omezené době experimentu nějaké změny v kvalitě podzemní vody na okolních vrtech. Úkolem experimentu bylo ověřit vývoj koncentrací na zasakovaném vrtu po ukončení zasakování a obrácení režimu zpět do čerpacího. Časový průběh celé zkoušky je uveden v kapitole Výsledky.

Schéma lokality je na obrázku 3.15. Aplikační vrt pro nanočástice je HV-19 s tím, že měření probíhalo i na okolních vrtech HV-18, HV-27 a HV-26. Vzhledem k tomu, že hydraulická vodivost mezi vrty je obecně velmi malá, nebyla odezva na aplikaci NZVI očekávána na těchto monitorovacích vrtech.

3.3 Výroba NZVI částic o specifických vlastnostech

Pro úspěšnou aplikaci metody sanace kontaminovaných vod za pomoci NZVI částic je nutné mít k dispozici dostatečné množství NZVI částic o specifických vlastnostech a za příznivou cenu. Vzhledem k tomu, že v současnosti ve světě existuje pouze jediný skutečný výrobce nanoželeza (firma TODA, částice od firmy Golder jsou dodávány na základě vědecké spolupráce) a vzhledem k tomu, že vlastnosti jejich nanočástic nejsou z hlediska aplikací ideální, byla zvolena cesta vlastní výroby NZVI částic v ČR (Projekt „Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanace



Obrázek 3.15: Permon - schéma lokality

Parametr	Hodnota
název aplikačního vrtu	HV-19
název monitorovacích vrtů	HV-18, HV-26, HV-27
délka experimentu	2 měsíce + monitoring
počáteční koncentrace Cr^{6+}	9 mg/l
typ kolektoru	puklinový
použité množství nanočástic	6 kg
fyzikální parametry	pH, ORP, T, COND
chemické parametry	Cr, Fe_{celk} , sírany, dusičnany

Tabulka 3.6: Permon - základní údaje o pilotní aplikaci

kontaminovaných podzemních vod“ AV ČR, 2006-2008). Tento projekt, jehož jsem řešitelem, si dal za cíl laboratorně a poloprovozně odzkoušet výrobu NZVI částic o specifických vlastnostech z přírodního prekursoru.

Základní metodou řešení úkolu je cílená výroba různých typů NZVI částic, jejich charakterizace a laboratorní testování pro redukci běžných typů kontaminantů (chlorovaných uhlovodíků, šestimocného chromu, případně dalších kontaminantů). Projekt je založen na úzké spolupráci mezi vývojovým pracovištěm výroby nanomateriálů (CVN-UP Olomouc) a pracovištěm pro testování jejich reaktivity v různých podmínkách (ARTEC Liberec). Schéma spolupráce představuje v první fázi výrobu několika gramů nanomateriálu reakcí v pevné fázi (CVN-UP) a následně laboratorní

testování jeho vlastností (redukční vlastnosti, stabilita, doba setrvání ve vznosu, reakce s vybranými látkami apod. - ARTEC Liberec). Současně je použitý materiál podroben analýze z hlediska velikosti částic, chemického složení, podílu nulmocného železa, povrchových vlastností částic apod. Výsledky všech analýz jsou vyhodnoceny s cílem optimalizovat syntetické podmínky tak, aby bylo dosaženo co nejlepších vlastností NZVI částic (změna velikosti částic, povrchových vlastností, příměsí apod.) pro účely praktické aplikace.

Základem projektu je využití prekurzorů na výrobu nanočástic z odpadních produktů. Velmi perspektivním prekurzorem se jeví ferrihydrit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ získaný jako chemicky vysoce čistý a netoxický materiál obsažený v důlních vodách.

3.3.1 Požadované vlastnosti NZVI

Na základě zkušeností s používáním NZVI částic od firmy TODA i GOLDER, lze specifikovat optimální vlastnosti NZVI částic pro použití při sanacích a to nejen podzemních, ale i potenciálně povrchových vod. Tuto definici optimálních vlastností, které samozřejmě závisí na předpokládaném použití nanočástic, lze použít nejen pro optimalizaci vyráběných produktů v rámci výše specifikovaného výzkumu, ale i pro posouzení „ideálnosti“ dostupných produktů TODA a Zhang. Vlastnosti požadované od NZVI částic lze rozdělit do následujících kritérií:

1. dostatečně rychlá a úplná reakce s kontaminanty bez vzniku toxických meziproduktů,
2. dostatečně vysoká mobilita v horninovém prostředí,
3. nízký podíl vedlejších reakcí snižujících množství NZVI v prostředí (voda, sírany, dusičnany, kyslík),
4. stálost produktu před aplikací i během aplikace,
5. účinnost na dostatečně široké spektrum kontaminantů,
6. co nejvyšší podíl účinné složky (nulmocného železa) k neaktivní složce a bez zvýšeného obsahu toxických příměsí,
7. minimální negativní vliv na životní prostředí,
8. nízká výrobní cena, využití odpadních produktů k jejich výrobě,
9. transportovatelnost, jednoduchost aplikace, nízká míra nebezpečí při aplikaci.

Jednotlivá kritéria jsou důležitá z hlediska posouzení jednotlivých typů nanočástic, ale důležitost jednotlivých kritérií je různá. Ta může záviset na způsobu použití nanočástic, např. pokud je cílem zásak do kolektoru podzemní vody, je kritérium o dostatečné mobilitě rozhodující, pokud je cílem sanace povrchových vod, nebo vytvoření podzemní reaktivní bariéry zásakem nanočástic, je jejich mobilita podstatně méně důležitá. Z výčtu kritérií je také vidět, že některá kritéria jdou proti sobě a NZVI částice, které by vynikaly v tomto kritériu by špatně obstály v kritérii jiném. Příkladem může být nízký podíl vedlejších reakcí a účinnost na dostatečně široké spektrum kontaminantů.

Dostatečně rychlá a úplná reakce s kontaminanty bez vzniku toxických meziproduktů Protože cílem použití NZVI částic je sanace kontaminovaného prostředí, je toto kritérium nejdůležitější. Jenom částice způsobující dostatečně rychlé a účinné odbourávání kontaminantů bez vzniku toxických produktů či meziproduktů mohou být použitelné ve větším měřítku sanační praxe. Nanočástice vyrobené podle receptury prof. W-X. Zhanga byly intenzivně laboratorně sledovány z pohledu reakční rychlosti s více než 70. různými kontaminanty (např. [17, 55, 56]). Vedle přímé redukce mohou nanočástice v případě nižší reaktivní síly podpořit in-situ mikrobiální procesy dechlorace. V tomto případě ovšem může v podzemních vodách docházet ke zvyšování koncentrací meziproduktů rozkladu chlorovaných uhlovodíků.

Vysoká mobilita v horninovém prostředí Základním principem metody je prostá injektáž NZVI částic do vrtu a následná samovolná migrace částic z tohoto vrtu podzemní vodou do okolí za současné interakce s kontaminanty, které zajistí sanaci podzemní vody a horninového prostředí. Migrací se NZVI odlišují od metod založených na reaktivních stěnách, jejichž náplní je makroskopické nulmocné železo [12, 52]. Z ekonomického hlediska je při budování soustavy aplikačních vrtů žádoucí, aby dosah částic v horninovém prostředí byl co možná největší, tj. aby z jednoho injektážního vrtu bylo možné sanovat oblast s poloměrem v řádu mnoha jednotek až desítek metrů. Proto je ideální, aby částice horninovým prostředím putovaly nějakou dobu bez výrazné interakce s okolím a nedocházelo k jejich sedimentaci, shlukování ani sorpci na horninové prostředí.

Nízký podíl vedlejších reakcí snižujících množství NZVI Ideální sanační technologie by selektivně reagovala pouze s vybraným kontaminantem vyskytujícím se v podzemní vodě a nereagovala s ostatními látkami, které se ve vodě vyskytují. Většina procesů však není selektivních a v podzemní vodě existují konkurenční látky, které mohou být chemicky měněny při oxidačně-redukčních reakcích. Na rozdíl od oxi-

dačních procesů, kdy je v prostředí dramaticky zvyšován oxidačně-redukční potenciál (ORP), jsou redukční procesy podstatně selektivnější, protože horninové prostředí je přirozeně většinou v reduktivním nebo anoxickém stavu a změny prostředí pak méně radikální.

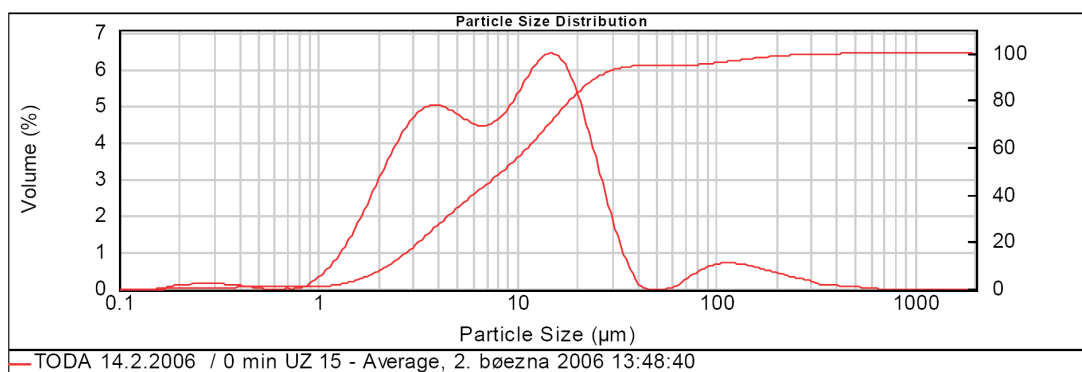
Redukční potenciál nulmocného železa je velmi vysoký, a proto dokáže redukovat i jiné látky obsažené ve vodě, jako jsou rozpuštěný kyslík, sírany, dusičnany. V případě, že je obsah kyslíku ve vodě vyšší, bude část NZVI spotřebována na odstranění tohoto kyslíku tak, aby ORP mohl klesnout dostatečně nízkou a mohly probíhat redukce sledovaných kontaminantů. Už sama povaha NZVI částic vede k reakci s rozpuštěným kyslíkem a vodou a tyto procesy nemohou být eliminovány. Částice však mohou mít takové vlastnosti, že k reakci s kyslíkem a sírany nedochází okamžitě (ve fázi skladování, aplikace i migrace částic horninovým prostředím), ale až po určité době, za kterou částice doputují horninovým prostředím na určitou potřebnou vzdálenost z aplikačního vrtu.

Sírany se mohou redukovat na sulfidy, dusičnany mohou přecházet na dusitany až amonné ionty [33, 49]. U NZVI vyrobených podle receptury Zhanga a firmy TODA byla konkurence síranů a dusičnanů vlastními experimenty prokázána, ale nebylo pozorováno jejich přednostní odbourávání oproti chlorovaným uhlovodíkům a v běžných koncentracích běží oba procesy současně. Obecně je však nutné u sledovaných NZVI provést testy na tyto konkurenční reakce, které by teoreticky mohly velmi výrazně snižovat efektivitu vlastní reakce.

Stálost produktu před aplikací i během aplikace Ve vodě skladované částice mají tendenci snižovat výrazně ORP prostředí, čímž vodu redukují na vodík a hydroxoskupinu a výrazně tím zvyšují pH se současným vývinem plynného vodíku. Tím dochází k oxidaci částic a ke snižování jejich reaktivity. Podobné snižování reaktivity způsobuje přítomnost rozpuštěného kyslíku a podle měření i vzdušného dusíku, který je redukován na amoniak. Bylo potvrzeno, že dlouhodobě skladované NZVI částice se povrchově silně oxidují, čímž klesá nejenom množství dostupného nulmocného železa pro vlastní aplikaci, ale dochází k vyššímu stupni aglomerace částic, které se nechovají jako původní koloidní železo, ale jako makroskopické železo [39].

Migrace těchto shluků je v podzemní vodě výrazně omezena. Proto se pro dlouhodobou stálost NZVI částic používají různé metody částečné pasivace jejich povrchu za účelem dočasného omezení jejich reaktivity, např. pasivace magnetitem (TODA), škrobem či celulosou.

Účinnost na dostatečně široké spektrum kontaminantů Jedno z výše uvedených kritérií vyžaduje vysokou selektivitu reakce mezi Fe^0 a kontaminantem, aby



Obrázek 3.16: Příklad velikostní distribuce částic rok starého vzorku TODA

nedocházelo ke spotřebování NZVI částic vedlejšími reakcemi. Na druhou stranu se většinou setkáváme se směsí kontaminantů a z tohoto pohledu je žádoucí, aby Fe^0 reagovalo se všemi přítomnými kontaminanty s dostatečně vysokou rychlostí reakce. Nejběžnější a pro aplikaci NZVI v současnosti nejdůležitější skupinou kontaminantů jsou chlorované eteny (PCE, TCE, DCE a VC), které se vždy vyskytují jako směs. To je dáno nejen jejich často společným používáním ale i tím, že bioremediační procesy, které v určité míře většinou samovolně probíhají, vedou k postupnému rozkladu vyšších chlorovaných uhlovodíků na nižší méně chlorované. Reakce však většinou končí u DCE a vinylchloridu, pro něž jsou poločasy biologického odbourávání podstatně delší než pro TCE a PCE. Proto je nutné, aby proces založený na redukčním působení Fe^0 byl schopen rozkládat všechny výše uvedené chlorované eteny dostatečně rychlou reakcí a pokud možno neselektivně. Především rychlost rozkladu DCE a VC je velmi důležitý parametr pro úspěšnou použitelnost metody.

Co nejvyšší podíl účinné složky, bez obsahu toxických příměsí Jak již bylo specifikováno výše, dostupné NZVI produkty nejsou čistým nulumocným železem, ale obsahují i další sloučeniny, převážně oxidy železa, které vznikají buďto přímo při výrobě nanočástic jako vedlejší produkt částečné oxidace povrchu, nebo jsou produkovány záměrně jako ochranná vrstva pro delší skladovatelnost a nižší reaktivitu a stárnutí, nebo vznikají právě při procesu skladování při oxidaci vzdušným kyslíkem či při oxidaci železa při redukci vody. Analýzou bylo prokázáno, že podíl nulumocného železa u komerčního produktu TODA je na počátku pouze 2/3 a během skladování ve vodním roztoku se snižuje tak, že u vzorků starých přibližně jeden rok může klesnout až na 1/3 celkového obsahu železa. Vytvoření produktu s maximálním možným podílem nulumocného železa je žádoucí, a proto je podíl nulumocného železa důležitým parametrem NZVI.

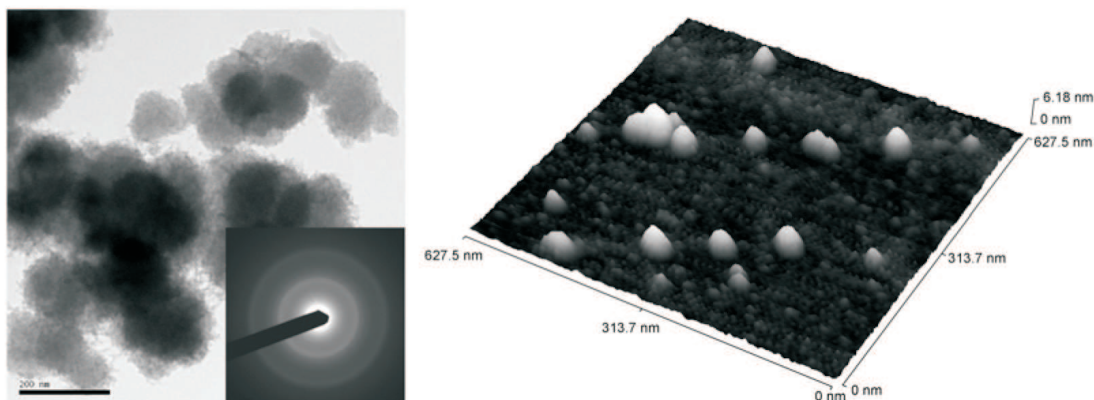
Dalším kritériem je přítomnost toxických látek v produktu, které mohou pocházet

z prekursoru, z výrobního procesu či mohou být k produktu záměrně dodávány pro zlepšení jeho vlastností. Příkladem může být opět TODA, která je dodávána v roztoku obsahujícím blíže nespecifikovaný detergent a je nutné provést testy k určení jeho případné toxicity. Toto kritérium klade určité nároky na prekursor výroby, obzvláště pokud je zamýšleným prekurzorem odpadní produkt.

Minimální negativní vliv na životní prostředí Nanotechnologie jsou obecně založeny na použití nových materiálů a struktur, které mají výrazně odlišné vlastnosti oproti běžným materiálům makroskopickým, a proto jsou tyto materiály považovány za potenciálně rizikové. V USA probíhá nákladný a rozsáhlý výzkum vlivu nanotechnologií na životní prostředí, který by měl vyústit v legislativní rámec jejich použitelnosti a definovat omezující podmínky [22]. NZVI částice jsou založeny na netoxickém a rozsáhle se vyskytujícím prvku železe, který patří mezi hlavní prvky hornin se zastoupením obvykle několik hmotnostních procent. Při přirozeném zvětrávání hornin se železo jako dvojvalentní uvolňuje do podzemní vody a při kontaktu s atmosférou se oxiduje na běžné oxyhydroxidy železa, které se jako koloidní částice vyskytují v prostředí podzemní vody. Po jejich přirozené přírodní agregaci se usazují ve dnových sedimentech toků a vodních nádrží, kde opět tvoří kolem několika hmotnostních procent minerálního obsahu. Jediným potenciálním rizikem spojeným s používáním NZVI částic je jejich kontakt s živými organismy v době, kdy mají velkou redukční sílu a mohou tímto výrazně měnit prostředí (zvyšování pH a snižování ORP). Vzhledem k jejich omezené mobilitě však dosah reaktivních částic není příliš velký (menší než by pro účely sanačního zásahu bylo optimální), a proto se dá předpokládat i malý negativní vliv těchto částic na větší vzdálenosti od místa aplikace. Z tohoto pohledu je předpokládaný vliv NZVI na živé organismy pravděpodobně zanedbatelný. Přesto je nutné při aplikaci věnovat pozornost možným změnám oxidačně-redukčního potenciálu a geochemických podmínek prostředí. Je nutné spolehlivě prokázat, zda jsou i nově vyvíjené modifikované částice plně odbouratelné v prostředí podzemní vody a zda při jejich rozkladu nevznikají žádné toxické produkty.

Příkladem mohou být bimetalické nanočástice Pd/Fe, které kromě lehce oxidovatelného železa obsahují i elementární Pd, které po zoxidování Fe může být uvolněno a putovat prostředím jako velmi malá nanočástice, kterou prakticky nelze odbourat.

Nízká cena Výrobní cena komerčních NZVI částic je těžko odhadnutelná, protože oba výrobci vyrábějí zatím relativně malá množství a v jejich výrobě je odražena i cena za výzkum a vývoj. Přesto se dá předpokládat, že výroba realizovaná jednoduchým způsobem z levných či odpadních prekursorů povede k relativně nízké ceně výsledného produktu a tím k výraznému nárůstu užití této metody. Tento nárůst



Obrázek 3.17: TEM a AFM snímky nanočástic ferrihydritu odebraného z důlních vod na lokalitě Zlaté Hory

aplikací se dá očekávat v horizontu několika let, protože ve světě probíhá mnoho pilotních ověření, z nichž alespoň některá povedou k plné sanaci. V záměrech výroby je využít ferrihydritu z odpadních důlních vod jako prekursoru výroby nanočástic. Tato možnost, která byla prakticky ověřena při předběžných experimentech, má několik výrazných aspektů. Za prvé povede k levné výrobě NZVI částic, protože prekurzorem jsou již existující nanočástice přírodních oxidů železa, jejichž cena je prakticky nulová. Za druhé dojde k upotřebení odpadních materiálů, které se srážejí ve formě hydroxyoxidů železa během procesu čištění důlních vod od vysokých koncentrací železa. Za třetí je jejich zdroj velmi stabilní v čase a může být pravděpodobně dlouhodobě využíván. V neposlední řadě je důležitý nanokrystalický charakter částic prekurzoru 2-8 nm (viz Obr.3.17), který dovoluje řídit rozměr syntetizovaných NZVI částic a vysoká chemická čistota nanočástic ferrihydritu ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ~96 %, SiO_2 ~3 %, Ca, C, S < 1 %).

Transportovatelnost, jednoduchost aplikace, nízká míra nebezpečí při aplikaci Současný způsob skladování a dopravy nanočástic ve vodném prostředí je nevhodný kvůli reakci mezi částicemi a vodou. Reakcí s vodou vzniká atomární vodík, který se uvolňuje do vzduchu a může tak vznikat výbušná směs. Tento fakt, i když je množství uvolněného vodíku z krátkodobého hlediska malé, omezuje distribuci částic (leteckou přepravu). Tato reakce také vede ke spotřebě určité části NZVI částic a ke snižování jejich reaktivity a výtěžnosti pozdější reakce při aplikaci. Ideální by bylo distribuovat částice v jiné formě např. v práškovém stavu, nevodním roztoku nebo v inertní atmosféře, která současně uchovává částice po dlouhou dobu v nezměněném stavu. Je obecně známo, že jednoduchá aplikace je základem pro široké rozšíření

jakékoli metody a je proto žádoucí, aby i metoda použití NZVI byla co možná nej-jednodušší a jednoznačná z hlediska nutných úkonů. Současná aplikace představuje rozředění produktu v potřebném množství vody a vsakování suspenze do aplikačního vrtu. Tato aplikace však není tak jednoduchá a vyžaduje několik důležitých kroků spojených s odkysličením vody, mícháním suspenze nanočástic, speciálním dávkováním apod. Proto je jedním z kritérií hodnocení výsledného produktu snadnost aplikace, což bude sledováno v laboratoři a odzkoušeno při pilotních aplikacích. Míra nebezpečí při manipulaci s nanočásticemi je nízká a požadavkem na nové nanočástice je, aby nízká zůstala.

3.3.2 Porovnání „komerčních“ produktů TODA a ZHANG

Pro přípravu vlastní výroby nanočástic bylo provedeno porovnání dvou typů existujících nanočástic s tím, že byly určeny směry, kde by mohly nové částice stávajícím konkurovat. Přehled tohoto porovnání je v Tab.3.7.

Kritérium	Parametr	TODA	ZHANG	nové
1	rychlá reakce s kontaminanty	dostatečná	dostatečná	
1	vznik toxických meziproduktů	ne	ne	
2	mobilita v prostředí	omezená	omezená	zlepšit
3	podíl vedlejších reakcí	dostatečný	dostatečný	
4	stálost produktu	omezená	omezená	zlepšit
5	účinnost na CHC	dobrá	dobrá	zlepšit
5	účinnost na Cr^{6+}	dostatečná	dostatečná	
5	účinnost na U^{6+}	dostatečná	neurčeno	
6	podíl Fe^0	malý	malý	zlepšit
7	negativní vliv na ŽP	minimální	minimální	
8	prodejní cena	125 US\$/kg	100 US\$/kg	zlepšit
9	skladování a přeprava	ve vodě	ve vodě	zlepšit
9	jednoduchost aplikace	míchání	míchání	zlepšit
9	nebezpečí při aplikaci	malé	malé	

Tabulka 3.7: Porovnání nanočástic typu TODA, Zhang a směry možného zlepšení nově vyráběných NZVI částic

Z tabulky vyplývá, že v mnohých vlastnostech nejsou dostupné nanočástice zcela ideální, a proto existují možnosti jejich vlastností zlepšit. Zejména se jedná o:

- Mobilitu v horninovém prostředí, která je dnes limitujícím faktorem použitelnosti.

- Stálost produktu, transportovatelnost a jednoduchost aplikace mají své nedostatky plynoucí z uchovávání částic ve vodném prostředí, kde dochází k jejich stárnutí, agregaci a problémy s transportem. Produkt v práškovém stavu by byl řešením.
- Podíl Fe^0 je podle měření okolo 50 %, a proto je zde prostor na zlepšení a tím i zvýšení účinnosti.
- Cena je dána velikostí výroby, ale výroba z odpadních materiálů by měla být konkurencí pro komerční produkty.

”Výskyt nemoci v lidské populaci je ovlivněn kvalitou ovzduší, vody a potravy. Tyto nemoci mohou souviset s výskytem velmi malých okem nepozorovatelných látek - nanočástic” (Hypokritos)

4 Výsledky

4.1 Laboratorní experimenty

V laboratořích bylo provedeno velké množství třepacích experimentů s cílem ověřit reaktivitu NZVI částic na vzorcích zemin a podzemní vody z konkrétních lokalit, specifikovat podmínky aplikace nanočástic a určit kinetické konstanty reakcí kontaminantů na těchto vzorcích. Experimenty sloužily také k vypracování experimentálních postupů, protože hlavně experimenty s chlorovanými uhlovodíky vyžadují dobré zvládnutí manipulace se vzorky, aby nedocházelo v průběhu experimentů či při odběru vzorků k únikům CHC a zkreslení výsledků. Hlavním cílem experimentů však bylo ověření reduktivního působení NZVI částic na těchto lokalitách:

- CHC na lokalitě Spolchemie (realizované zkoušky předcházely pilotní aplikaci na lokalitě, jedná se o první laboratorní zkoušky na území ČR)
- CHC na lokalitě Kuřivody (velký soubor laboratorních zkoušek, protože lokalita Kuřivody je primární lokalita k ověření a testování NZVI v rámci projektu ARTEC)
- CHC na lokalitě Piešťany (součást pilotních zkoušek na lokalitě na Slovensku)
- CHC na lokalitě Reinikensdorf (laboratorní zkoušky vedly k návrhu pilotního ověření v SRN)
- CHC na lokalitě Pontypool (laboratorní zkoušky s cílem budoucí pilotní aplikace v Anglii)
- CHC porovnávací na standardních vzorcích (série experimentů k porovnání různých typů NZVI částic pro projekt AV ČR)
- Chrom na lokalitě Permon (laboratorní zkoušky jako příprava pilotního ověření metody pro sanaci Cr)

- Chróm porovnávací na standardních vzorcích (série experimentů k porovnání různých typů NZVI částic pro projekt AV ČR)
- Uran testovací experimenty (laboratorní experimenty s radionuklidem s možností aplikace pro odstranění uranu z odpadních vod)

Jednotlivé experimenty zde nebudou vzhledem k jejich rozsahu podrobně komentovány, podrobnosti lze získat v dalších interních zprávách či studentských pracích [29, 45, 37, 15, 9, 8, 6]. Částečné výsledky z některých experimentů budou podrobněji komentovány.

4.1.1 CHC na lokalitě Spolchemie

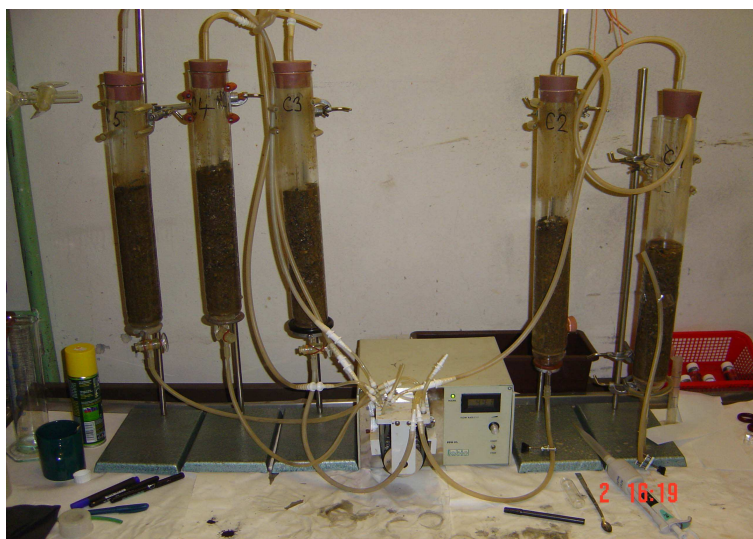
Experimenty byly provedeny před aplikací NZVI částic na lokalitě Spolchemie. Ve spolupráci s firmou Golder Ass. byly provedeny dvě sady experimentů - třepací zkoušky a kolonové experimenty s cílem určit optimální koncentraci nanočástic pro aplikaci. Vzhledem k tomu, že se jednalo o krátkodobé zkoušky, protože reaktivita nanočástic byla očekávána v řádu několika dní, jsou výsledky pouze orientační. Experimenty odhadly optimální koncentraci NZVI částic v podzemní vodě okolo 3 g/l. Dále bylo ověřeno, že hodnota koncentrace síranů 200 mg/l není limitující pro použití nanočástic a ani nedochází k jejich přednostní redukci na úkor CHC.

Z výsledků zkoušek bylo jasné, že pro relevantní provedení laboratorních experimentů je nutné provést podrobnější a ucelenější experimenty a rezervovat si na zkoušky určitý čas, protože krátkodobé experimenty s dobou třepání či průchodu kolonou v řádu dní neukazují hodnověrné výsledky, ty lze získat po několika týdenních odběrech s celkovou dobou experimentu minimálně 1 měsíc.

4.1.2 CHC na lokalitě Reinikensdorf

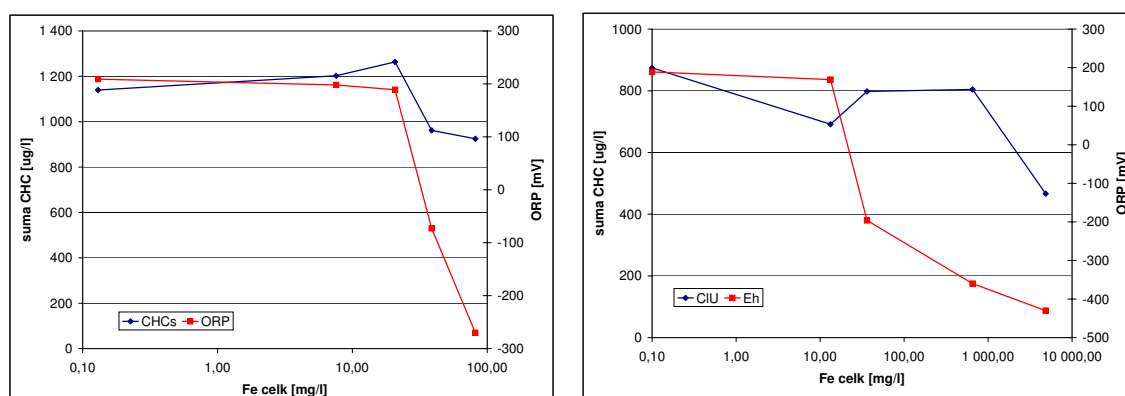
Další experimentální lokalitou je Reinikensdorf v SRN. Lokalita je kontaminována CHC v koncentracích pod 1 mg/l, z nichž má největší zastoupení DCE (okolo 40 %) s přibližně stejným podílem TCE a PCE. Na vzorcích kontaminované podzemní vody a kontaminovaného horninového prostředí byla provedena série experimentů. Laboratorní zkoušky byly realizovány ve třech stupních. Nejprve byl proveden koncentrační test systému nanočástice - kontaminovaná voda, na nějž navazoval koncentrační test systému nanočástice - kontaminovaná voda - kontaminovaná zemina. Na závěr byl proveden test kinetiky systému nanočástice - kontaminovaná voda - kontaminovaná zemina.

Výsledky na vzorcích pouze s kontaminovanou vodou i se zeminou ukázaly, že existuje určitá pravděpodobně poměrně ostrá koncentrační hranice, nad kterou mají



Obrázek 4.1: Spolchemie - demonstrační foto prvních laboratorních experimentů s nanočásticemi

nanočástice dostatečnou koncentrací na to, aby došlo ke změnám prostředí (ORP) a tím i redukcí CHC (Obr.4.2). Pod touto koncentrací se ORP udržuje konstantní a teprve při překročení této prahové koncentrace prudce klesá. Podobně reagují i CHC, k jejichž redukcí dochází až při koncentraci NZVI vyšší než odpovídá snížení ORP (zvláště ve vzorku se zeminou). Tato hraniční koncentrace je však níže, než jsou aplikační koncentrace nanočástic, a proto lze předpokládat, že koncentrace již od cca 1 g/l by měla být dostatečná pro úspěšnou sanaci lokality.

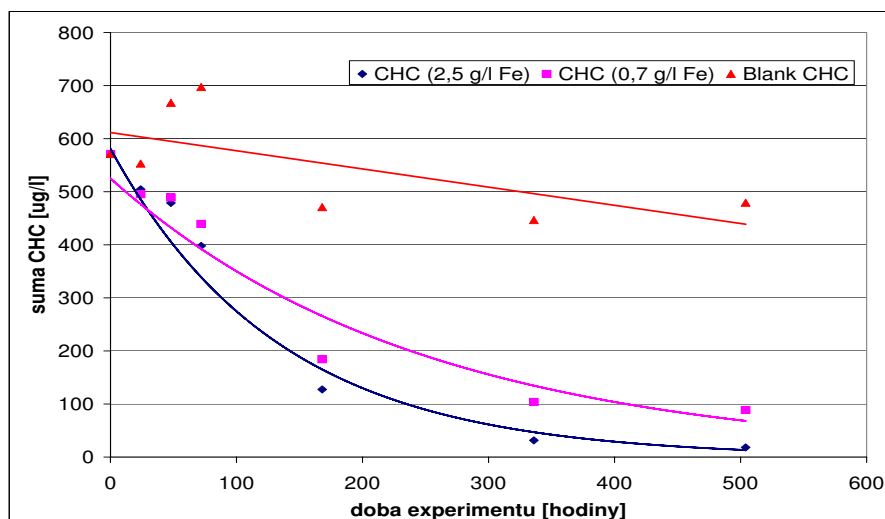


Obrázek 4.2: Reinikensdorf - závislost koncentrace CHC a ORP na Fe_{celk} , vzorky bez zeminy (vlevo) a se zeminou (vpravo)

Kinetické laboratorní zkoušky prokázaly schopnost elementárního železa odbourat převážnou část kontaminace v horizontu 200 až 300 hodin (Obr.4.3). Dvě různé koncentrace ukazují skoro shodný kinetický průběh, z čehož vyplývá, že od určité

koncentrace NZVI částic nehraje jejich koncentrace primární roli pro odbourávání kontaminantů. V reálných podmínkách však bude pravděpodobně průběh dechlorace pomalejší.

Provedené laboratorní zkoušky udávají první odhad spotřeby nanočástic pro reakce s danou kontaminovanou vodou a zeminou z lokality a daly základ pro návrh pilotní aplikace na lokalitě.



Obrázek 4.3: Reinikensdorf - kinetické experimenty pro koncentraci NZVI 0,7 g/l, 2,5 g/l a slepý experiment bez NZVI

4.1.3 Experimenty se šestimocným chrómem

Cílem testů, jak již bylo uvedeno výše, bylo nalezení parametrů spojených s aplikací různé koncentrace NZVI částic do prostředí kontaminovaného šestimocným chrómem. V průběhu sady vsádkových experimentů byly sledovány jednak přímé parametry spojené s koncentrací Cr (barva roztoku, koncentrace celkového a šestimocného chrómu) a jednak nepřímé ukazatele průběhu reakce (pH, ORP). K tomu, abychom mohli vyhodnotit experimenty i absolutně, byl společně s nimi proveden experiment se slepým vzorkem (bez přídavku NZVI), jehož cílem bylo určit koncentraci celkového i šestimocného Cr ve stejném prostředí po stejné době kontaktu s vodou. Na rozdíl od CHC se zde žádný výrazný pokles koncentrace nemohl očekávat.

Výsledky jsou rozděleny do dvou tabulek, kde první ukazuje změřené koncentrace Fe v roztoku různými metodami a druhá vlastní výsledky experimentů.

Vlastní měření celkové koncentrace železa (Tab. 4.1) ukazuje, že i přes určité rozdíly v nejnižších koncentracích, jsou obě metody stanovení Fe (atomová absorpce AAS a titrační metoda) ekvivalentní. Titrační metoda v nejnižších koncentracích

Vzorek	Dávka nanočástic [ml]	Předpokládaná koncentrace [g/l]	Stanovená AAS [g/l]	Stanovená titračně [g/l]
CE 5/1	0,35	0,2	0,09	0,17
CE 5/2	0,875	0,5	0,14	0,2
CE 5/3	1,75	1	0,37	0,4
CE 5/4	2,625	1,5	0,6	0,52
CE 5/5	3,5	2	0,77	0,77
CE 5/6	4,375	2,5	1,03	1,06
CE 5/7	5,25	3	1,23	1,29

Tabulka 4.1: Koncentrace Fe stanovené různými metodami

pravděpodobně mírně nadhodnocuje celkové množství železa, ale již od koncentrací na úrovni 0,4 g/l jsou výsledky obou metod naprosto porovnatelné a rozdíly z hlediska praktické aplikovatelnosti nepodstatné. Podstatný je ale rozdíl mezi koncentrací NZVI vypočtenou a změřenou. Skutečné (změřené) koncentrace NZVI jsou na úrovni 1/2 až 1/3 předpokládaných množství, což je dáno pravděpodobně příliš vysokou koncentrací zásobního roztoku NZVI (200 g/l), ze kterého byla jednotlivá množství NZVI odpipetována. Vlivem sedimentace (i přes intenzivní míchání) dojde ke snížení koncentrace částic v roztoku a je proto nutné vždy při experimentech určovat skutečnou koncentraci NZVI.

Vzorek	Barva	pH	ORP [mV]	Cr ⁶⁺ [mg/l]	Cr _{celk} [mg/l]	Cr ⁶⁺ odst. [%]	Cr _{celk} odst. [%]
CE 5/0	žlutá	6,5	505	65,3	73,7	0	0
CE 5/1	zeleno žlutá	8,5	397	57,7	64,2	11,6	12,9
CE 5/2	šedo zelená	8,0	383	50,0	56,7	23,4	23,1
CE 5/3	světle šedá	11,0	288	26,5	30,0	59,5	59,3
CE 5/4	našedlá	11,3	273	0,02	1,35	100	98,2
CE 5/5	našedlá	11,4	215	0	0,69	100	99,1
CE 5/6	našedlá	11,5	203	0	0,04	100	99,1
CE 5/7	našedlá	11,6	183	0	0,04	100	100

Tabulka 4.2: Výsledky laboratorních experimentů s chromem

Z Tabulky 4.2 je zřejmé, jak zásadně ovlivňuje přidavek NZVI měřené parametry pH, ORP i koncentraci Cr. pH se již s velmi malým přídatkem NZVI (0,09 g/l) výrazně posouvá z počáteční hodnoty 6,5 na 8,5 a již po přídatku 0,4 g/l dosahuje pH = 11. Toto je dáno čistým roztokem s minimální pufrací kapacitou a velmi intenzivní reakcí mezi NZVI částicemi a prostředím. Výsledné pH je také preferenční

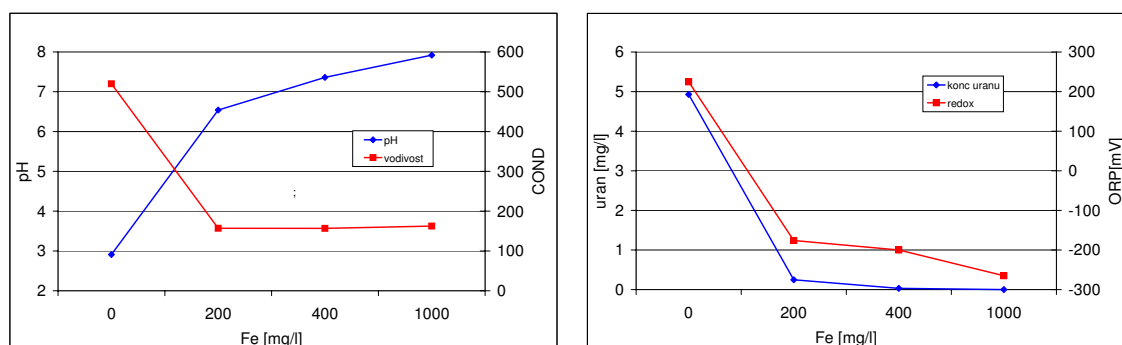
pro průběh srážení nerozpustného $\text{Cr}(\text{OH})_3$. ORP klesá z původních 500 mV až pod 200 mV, což je ale stále relativně vysoká hodnota pro redukční reakce. Pro redukci chrómu je však dostačující. Koncentrace chrómu ukazují, že již koncentrace 500 mg/l nanočástic je dostatečná k úplnému odstranění chrómu z roztoku (resp. 98,2 %). Experimenty byly zopakovány s vodou a půdou z lokality a sloužily jako základ pro pilotní experiment.

4.1.4 Experimenty se šestimocným uranem

Podobně jako experimenty se šestimocným chrómem byly zahájeny i experimenty se šestimocným uranem, který se vyskytuje jako uranyl, nebo-li kation UO_2^{2+} . Experimenty byly zahájeny s vodou z lokality Licoměřice, která vzniká ve starém důlním díle a vyvěrá na povrch přes odval. Koncentrace uranu v této vodě je nadlimitní a nalezení vhodné metody ke snížení jeho koncentrace je předmětem výzkumu [11].

Pro laboratorní experimenty byla v první fázi použita destilovaná voda, do které byl přidán uran o celkové koncentraci 5 mg/l. Uzavřená nádoba se vzorky byla třepána s různými koncentracemi NZVI po dobu jednoho týdne. Výsledky ukazují (Obr.4.4), že od koncentrace 200 mg/l NZVI dochází k výrazné redukci uranu a k jeho přechodu do nerozpustného U^{4+} . Toto srážení je doprovázeno výrazným zvýšením pH, poklesem ORP až na -300 mV a výrazným poklesem COND.

Experimenty prokázaly možnost použití nanočástic pro odstranění uranu a bude v nich pokračováno se vzorky z pilotní lokality s cílem navrhnout poloproduční zkoušku odstraňování uranu.



Obrázek 4.4: Závislost vodivosti, ORP, pH a koncentrace uranu na navážce NZVI

4.1.5 Závěry z laboratorních zkoušek

Laboratorní zkoušky potvrdily redukovatelnost vybraných kontaminantů na vzorcích podzemní vody či zemin z pilotních lokalit, určily koncentrační rozmezí a čas potřebný pro úspěšnou aplikaci metody. Zkoušky se ukázaly jako velmi potřebný krok

před vlastní pilotní zkouškou a jejich opomenutí může zapříčinit nezdar této pilotní aplikace.

4.2 Pilotní aplikace

Přehled všech provedených a připravovaných pilotních aplikací byl uveden výše v Tab.3.1. Z těchto lokalit jsou tři, kde již byly provedeny pilotní experimenty sanace CHC:

- Spolchemie Ústí nad Labem
- Kuřívody
- Piešťany, Slovensko

a jedna lokalita, která se zabývá šestimocným chrómem (Permon Křivoklát). U dalších dvou lokalit (Reinikensdorf a Pontypool), kde byly úspěšně provedeny laboratorní experimenty, jsou pilotní aplikace naplánovány (Reinikensdorf) či se plánují (Pontypool). Výsledky pilotních aplikací na lokalitách kontaminovaných CHC jsou prezentovány podle času, kdy k aplikacím došlo v řadě Spolchemie, Kuřívody, Piešťany.

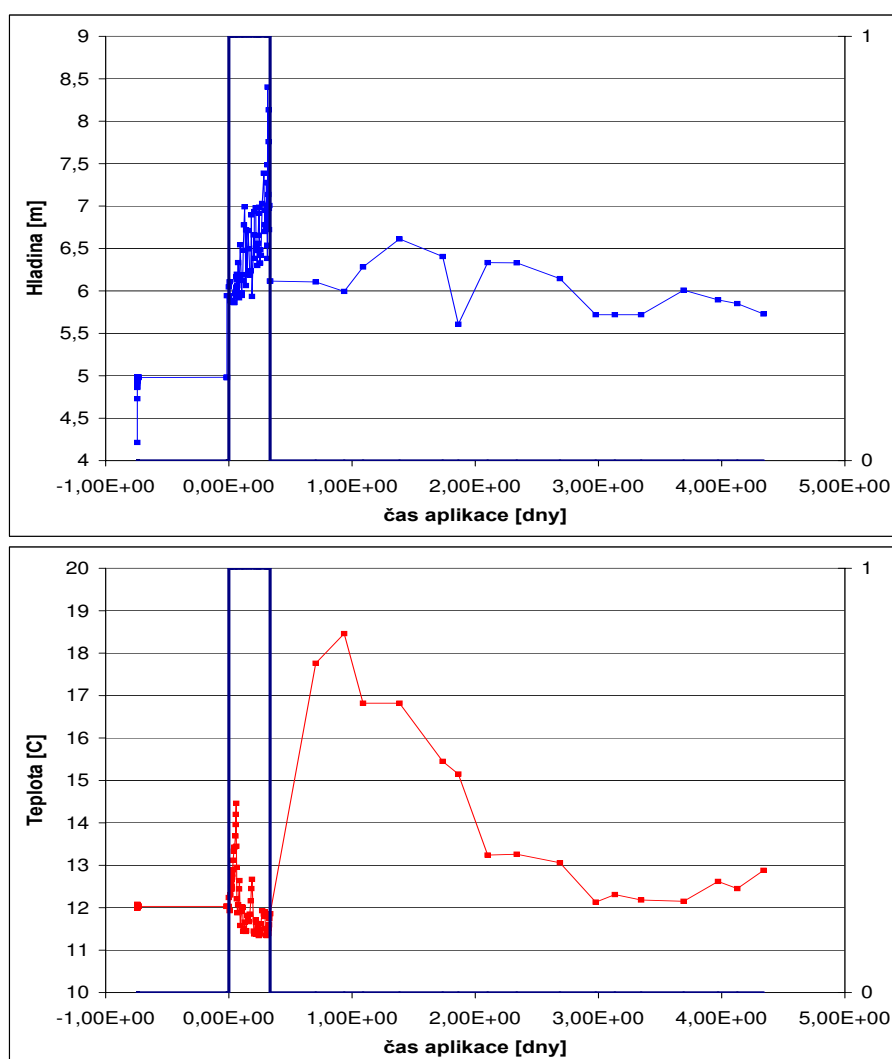
4.3 Spolchemie

Aplikace nanočástic na lokalitě SPOLCHEMIE byla první pilotní aplikací v Evropě (alespoň podle autorovi a výrobcům NZVI známých dat a literárních referencí) a tomu odpovídají i výsledky, které mají v mnoha směrech omezenou vypovídací schopnost díky omezené době a rozsahu pozorování. Vlastní aplikace probíhala od okamžiku 0 po dobu 8 hodin (0,33 dne) a následné míchání ve vrtu po dobu dalších 9 hodin (do doby 0,71 dne) a následný monitoring pokračoval po dobu dalších 5 dní intenzivně a po dobu jednoho roku v rámci monitoringu lokality. Výsledky lze rozdělit do tří kategorií:

- Automatické pravidelné měření fyzikálních a fyzikálně chemických parametrů v aplikačním vrtu PV-131
- Měření koncentrace CHC v aplikačním vrtu PV-131
- Měření fyzikálních a fyzikálně chemických a chemických parametrů v pozorovacím vrtu PV-147 (druhý pozorovací vrt PV-146 nekomunikuje s aplikačním vrtem)

4.3.1 Automatická pravidelná měření

základních fyzikálních a chemických parametrů byla v aplikačním vrtu realizována od jednoho dne před aplikací (den = -1) až do 5 dní po aplikaci. Tato měření představují měření hladiny podzemní vody, teploty podzemní vody, ORP a DO, pH a vodivosti na jedné straně a měření koncentrace jednotlivých CHC na straně druhé. Výsledky těchto měření jsou uvedeny na Obr. 4.5, 4.6, 4.7. Výsledky ukazují velmi výraznou změnu jak fyzikálních, tak chemických parametrů podzemní vody v aplikačním vrtu, což jak bude ukázáno později, bylo prokázáno i v jednom z pozorovacích vrtů.

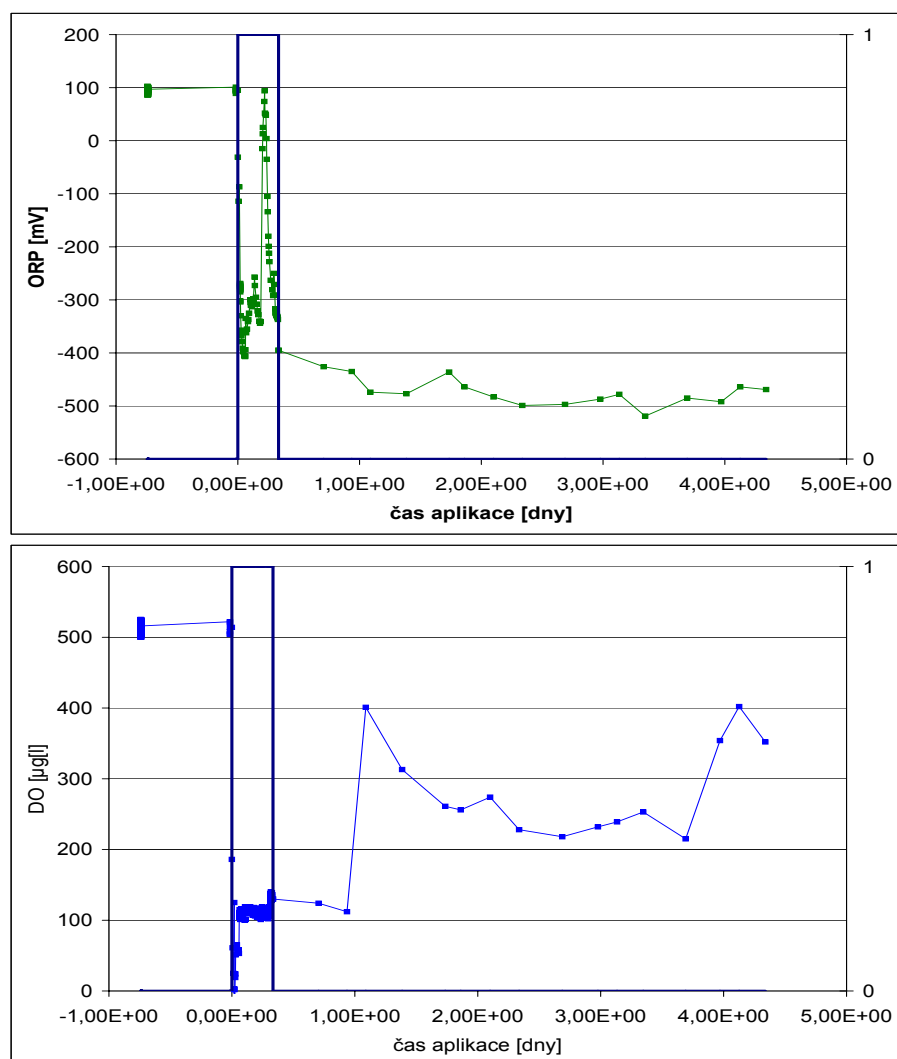


Obrázek 4.5: Spolchemie - graf hladin podzemní vody a teploty v aplikačním vrtu PV-131

Pro jednotlivé parametry můžeme provést podrobnější rozbor:

Hladina podzemní vody byla před zasakováním nanočástic na konstantní hod-

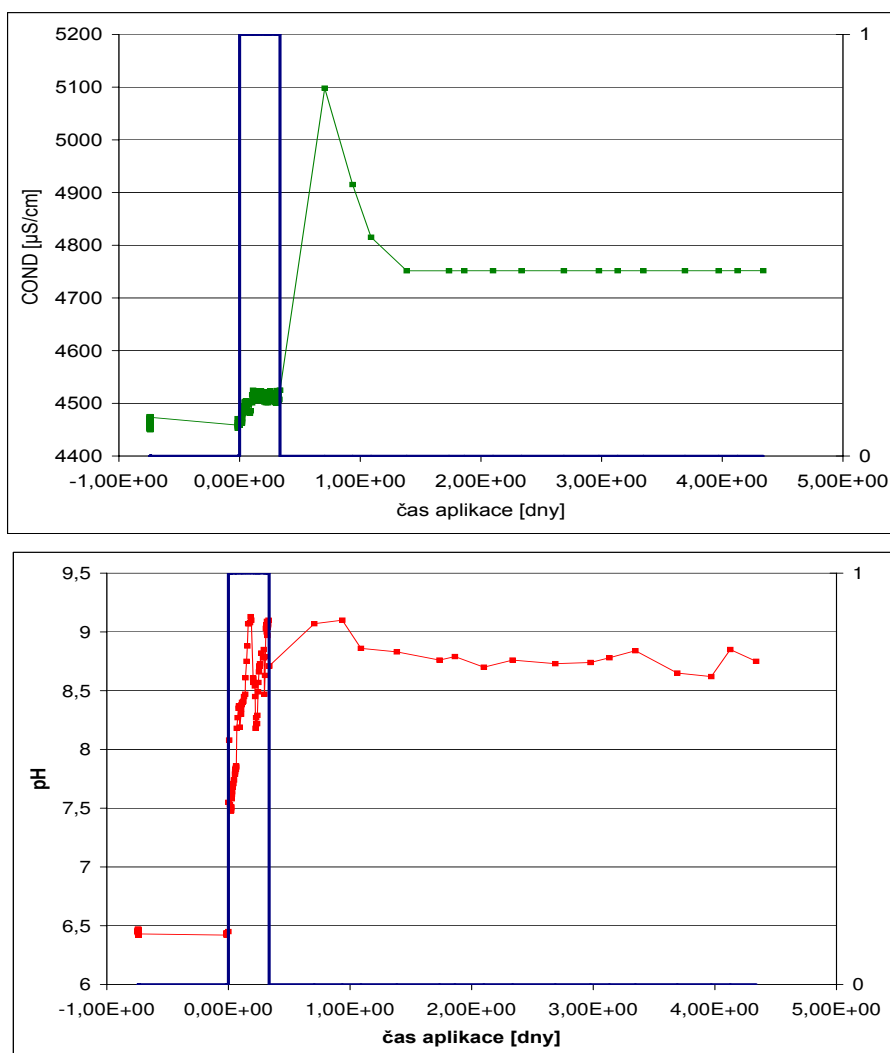
notě 5 m vůči referenčnímu bodu. V průběhu aplikace tato hladina vzrostla o přibližně 1-2 metry (6-7 metrů od referenčního bodu) a v závěru aplikace o další 2 metry, protože na závěr zásaku nanočástic bylo do injeztážního vrtu zasák-nuto větší množství čisté vody. Ihned po ukončení zasakování se hladina vrátila na hodnotu 6 metrů od referenčního bodu (1 metr nad počáteční hladinou) a zde se udržela po celou dobu následujících 4 dní. Okamžitý pokles hladiny po ukončení zasakování ukazuje na velmi vysokou hydraulickou vodivost v místě zasakovacího vrtu. Tato vodivost je tak vysoká, že vznikl dojem, že voda z apli-kačního vrtu odtéká nějakou antropogenní preferenční cestou a nalézt odezvu na pozorovacích vrtech bude velmi obtížné. Toto ukazovala již před vlastním ex-perimentem stopovací zkouška, ale vzhledem k povolení na aplikaci již nemohly být aplikační ani pozorovací vrty změněny.



Obrázek 4.6: Spolchemie - graf ORP a DO v aplikačním vrtu PV-131

Teplota v aplikačním vrtu byla před zahájením experimentu na hodnotě 12 °C.

Se zasakováním vody, která byla na povrchu míchána v kontejneru a byla v kontaktu s okolím, došlo nejprve k nárůstu teploty vody v aplikačním vrtu o cca 2 °C, později v důsledku večerního ochlazování ovzduší se teplota vody vrátila přibližně na počáteční hodnotu. Zajímavý vývoj má teplota po ukončení zasakování, kdy v důsledku činnosti čerpadla ve vrtu teplota vzrostla až na 18 °C. V následujících dnech postupně klesala zpět na původní hodnotu.



Obrázek 4.7: Spolchemie - graf vodivosti a pH v aplikačním vrtu PV-131

ORP a DO by měly mít podle předpokladu podobný průběh. Měřené hodnoty ukazují, že po začátku aplikace obě veličiny výrazně poklesnou - ORP o přibližně 500 mV a DO o 400 µg/l. V průběhu aplikace se hodnota DO udržuje na nízké úrovni, zatímco ORP prochází maximem, které dosahuje až počáteční hodnoty

ORP 100 mV a opět klesá k -400 mV. Po ukončení zásaku se ORP udržuje na nejnižší úrovni a dokonce ještě klesá, pravděpodobně díky redukčním procesům postupně působícího nanoželeza. Kyslík se udržuje nejnižší ještě po dobu míchání vrtu, pak vlivem difúze se jeho hodnota mírně zvyšuje.

Vodivost Zajímavý průběh má vodivost, která se udržuje po celou dobu zásaku NZVI na počáteční úrovni, aby po zásaku prošla maximem a ustálila se na nové hodnotě o 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vyšší než počáteční. Vysvětlení může být v probíhající reakci, kdy se do roztoku uvolňují ionty (Fe^{2+} , Cl^-) a tím se zvyšuje vodivost.

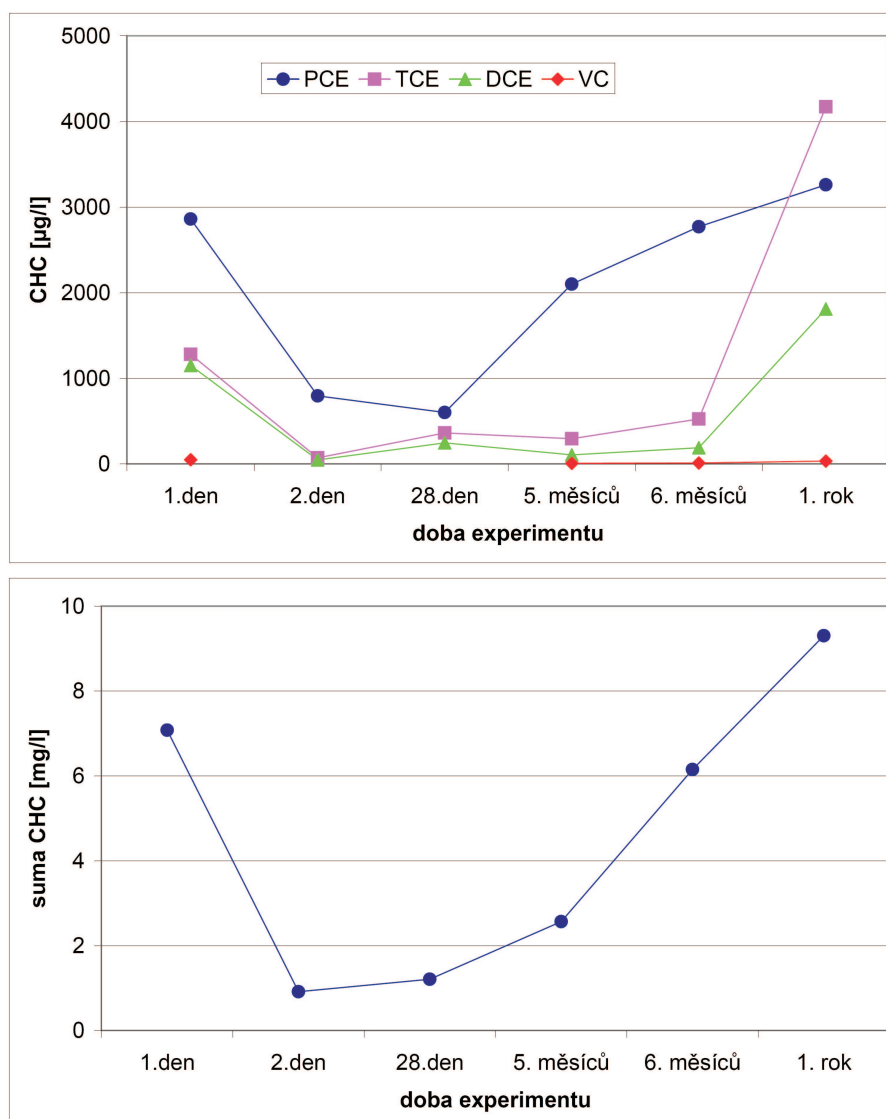
Průběh pH odpovídá předpokladu, že se v průběhu aplikace pH zvyšuje reakcí nanočástic. V tomto případě až na hodnotu 9 a na této úrovni se udržuje po celou dobu aplikace. Po ukončení zásaku nanočástic pH mírně klesá, ale jen asi o 0,5 jednotky pH.

4.3.2 Měření koncentrace CHC v aplikačním vrtu

Graf závislosti sumy CHC na čase i graf zastoupení jednotlivých kontaminantů na vrtu PV-131 (Obr. 4.8) ukazuje na velmi výrazný pokles koncentrace všech tří sledovaných kontaminantů. Suma CHC poklesne okamžitě druhý den po aplikaci z hodnoty 7 mg/l na hodnotu pod 1 mg/l. Pokles TCE a DCE je tak výrazný, že dochází prakticky k úplnému odstranění těchto uhlovodíků ze směsi (pokles na 71 resp. 47 $\mu\text{g}/\text{l}$). Tento pokles je výraznější než pokles PCE, kde došlo k poklesu pouze na cca 1/4 počáteční hodnoty, ale počáteční koncentrace PCE je více než dvakrát vyšší oproti koncentraci TCE a DCE. Porovnání směrnic poklesu všech tří kontaminantů ukazuje za prudší pokles PCE oproti oběma ostatním chlorovaným etenům. Tyto výsledky ukazují, že na rozdíl od biologických procesů, nedochází k hromadění DCE jako toxického meziproductu reakce. Naopak koncentrace TCE i DCE zůstává na velmi nízké úrovni ještě půl roku po injektáži. Nárůst koncentrace PCE je způsoben migrací kontaminované vody obsahující převážně PCE do vrtu. K nárůstu i ostatních složek dochází až při měření po roce od injektáže, kdy již pravděpodobně došlo k zreagování všeho nanoželeza ve vrtu.

4.3.3 Měření v pozorovacím vrtu

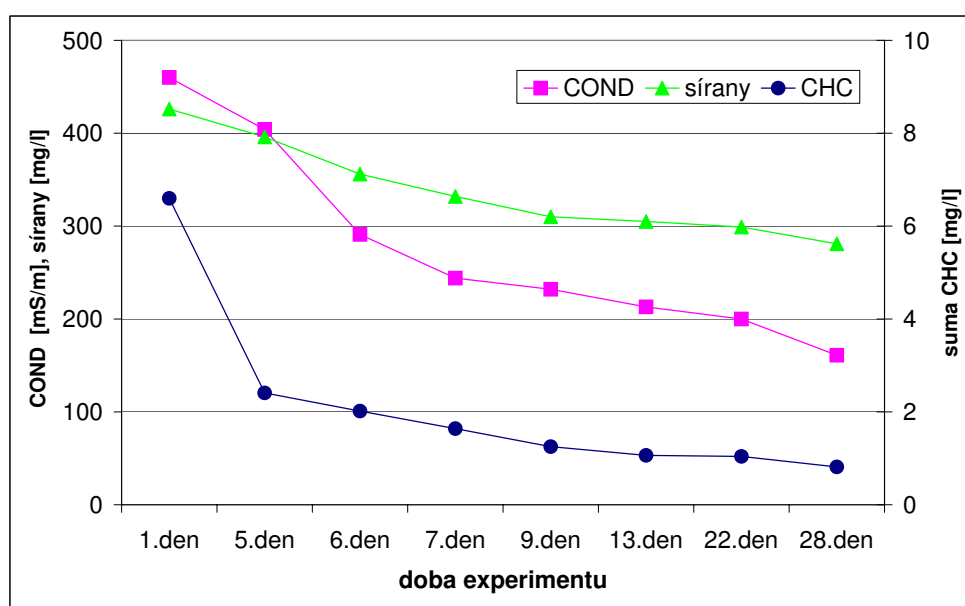
Vedle on-line měření v aplikačním vrtu byly oba monitorovací vrty sledovány po dobu 28 dní od zahájení aplikace. Podrobnější výsledky jsou prezentovány pro monitorovací vrt PV-147, protože na druhém vrtu byl efekt aplikace nanočástic velmi malý, což je způsobeno malou komunikací mezi aplikačním a pozorovacím vrtem. Výsledky, které



Obrázek 4.8: Spolchemie - graf vývoje koncentrace jednotlivých CHC a sumy CHC v aplikačním vrtu PV-131

jsou demonstrovány na obrázcích Obr.4.9, 4.10, 4.11 lze charakterizovat následujícími zkrácenými popisy:

Měření koncentrace síranů a vodivosti ukazuje na snížení hodnoty obou parametrů mezi prvním a 5. dnem experimentu a postupné snižování i v následujících dnech. Vzhledem k relativně vysoké koncentraci síranů v podzemní vodě, lze předpokládat, že pokles vodivosti je způsoben právě poklesem síranů. Vzhledem k tomu, že laboratorní experimenty nepotvrzují významnou redukci síranů v prostředí nanoželeza, může pokles síranů odrážet efekt ředění podzemní vody vodou aplikační, která měla výrazně nižší obsah síranů, případně kombinaci

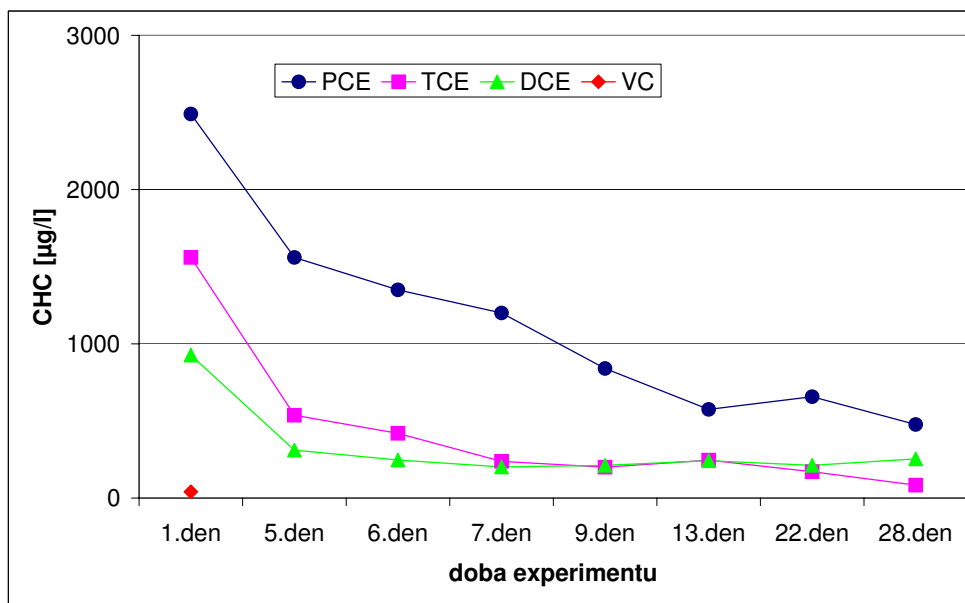


Obrázek 4.9: Spolchemie - graf měřených parametrů na vrtu PV-147: COND, sírany, CHC

obou procesů (ředění a redukce). I v případě, že by pokles síranů odrážel pouze efekt ředění, došlo by k poklesu asi o 35 %, což při koncentraci síranů v podzemní vodě 80 mg/l v injektované vodě znamená, že celkové ředění je cca 33 % (jeden díl injektované vody a dva díly původní podzemní vody). Celkový pokles CHC je oproti tomu během 28. dní pozorování z hodnoty 6,5 mg/l na 0,8 mg/l, což je o 87 %, o mnoho víc, než mohlo být způsobeno ředěním!

Suma CHC ve vrtu PV-147 (viz. Obr.4.9) na počátku aplikace je vyšší než součet PCE, TCE a DCE, což je způsobeno koncentrací trichlorometanu (TCM). Ten se v průběhu aplikace velmi rychle odbourává a jeho koncentrace je po pár dnech skoro nulová. Suma CHC poklesla během prvních 5. dní od aplikace na 48 % původní hodnoty, což je vzhledem ke vzdálenosti vrtů a předpokládaných parametrech kolektoru velmi výrazná změna. V následujících dnech pokles pokračuje, což je vidět z Obr.4.9.

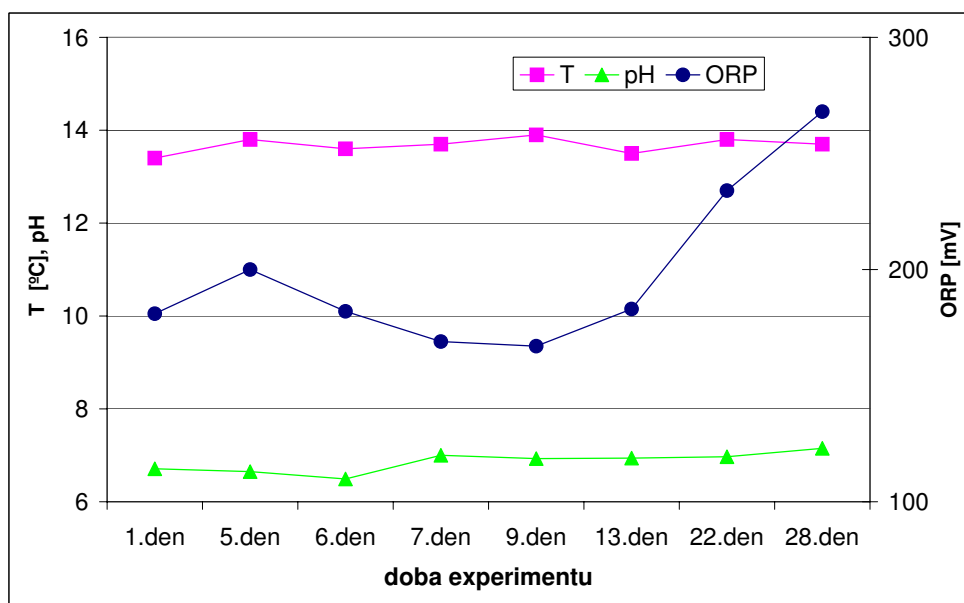
Pokles koncentrace jednotlivých kontaminantů je rovnoměrnější, než v případě aplikačního vrtu a ukazuje na poměrně stejné rychlosti odbourávání jednotlivých kontaminantů. Co se týče složení kontaminace po 5. dnech, pokles TCE a DCE byl na přibližně 34 % původní hodnoty, zatímco PCE jen na 62 %.



Obrázek 4.10: Spolchemie - graf měřených parametrů na vrtu PV-147: PCE, TCE, DCE, VC (koncentrace VC je kromě první hodnoty nulová)

V dalších dnech pak dochází k poklesu převážně PCE, menšímu poklesu TCE a velmi malému poklesu DCE s tím, že ve výsledné směsi po 28. dnech se z původního DCE zachovalo ještě 27 % a jen 19 % TCE a 5 % TCE. Nutno podotknout, že podíl DCE byl v původní směsi nejmenší ze všech tří sledovaných CHC a jeho procentuální pokles je tudíž oprávněný. Z hlediska složení obsahuje směs po 28. dnech 59 % TCE, 10 % TCE a 31 % DCE, což ve srovnání s původní směsí před injektáží je přibližně stejný podíl PCE a výrazně nižší podíl TCE a vyšší podíl DCE. I přes nárůst podílu DCE však reakce proběhla účinně pro všechny tři sledované CHC.

Fyzikální parametry Obr.4.11 ukazuje průběhy teploty, pH a ORP. Měření ORP ukazuje na to, že ORP nejprve mírně vzrostl a později klesal. Průběh ORP můžeme interpretovat tak, že teprve po 5. dnu experimentu dorazily NZVI částice do pozorovacího vrtu, zde v průběhu následujících dní došlo k mírnému poklesu ORP vlivem působení těchto částic a mezi 13. a 22. dnem se opět ORP začalo zvedat, protože mobilní NZVI částice již nepřicházely v podzemní vodě. Detailní pohled na průběh pH naznačuje, že mezi 6. a 7. dnem také došlo k mírnému nárůstu, ale tento nárůst je trvalý a na konci experimentu se pH ještě



Obrázek 4.11: Spolchemie - graf měřených parametrů na vrtu PV-147

zvyšuje. Teplota potvrzuje průběh ORP, ale rozdíly jsou velmi malé. Nutno zde podotknout, že průběh koncentrací CHC je výsledkem reakce v místě samém, ale také (a v některých případech převážně) výsledkem procesů, ke kterým došlo v okolí aplikačního vrtu a produkty reakce byly transportovány podzemní vodou k vrtu pozorovacímu.

Posledním typem výstupu je dlouhodobé kontrolní měření po 12. měsících od aplikace. Tyto údaje jsou v Tabulce 4.3 porovnány s údaji na konci experimentu (28. den).

dobu od aplikace	PCE [μg/l]	TCE [μg/l]	DCE [μg/l]	VC [μg/l]
28.dní	477	84	254	-
12.měsíců	9580	13000	2140	40,9

Tabulka 4.3: Spolchemie - dlouhodobá měření na vrtu PV-147

Měření po jednom roce ukázalo, že hodnoty koncentrací CHC jsou výrazně vyšší než počáteční hodnoty před aplikací, což samozřejmě není způsobeno nanoželezem,

ale přítokem kontaminované podzemní vody do místa pozorování. Bohužel údaje mezi 28. dnem a 12. měsíci chybí.

4.3.4 Závěry z aplikace Spolchemie

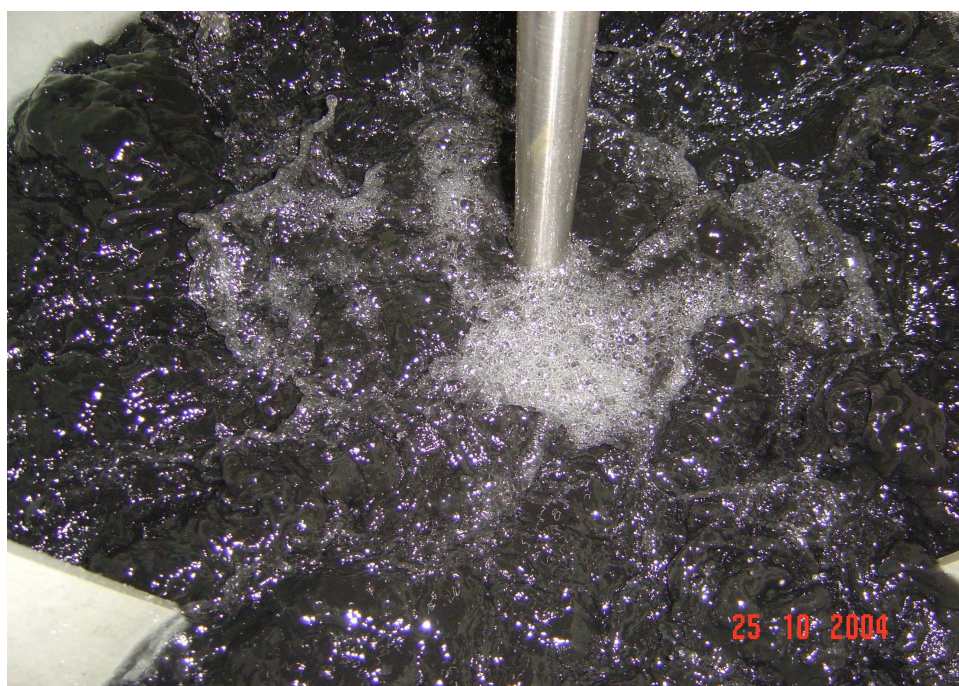
Vedle těchto výsledků, které prokázaly použitelnost a účinnost metody, ukázala aplikace i některé nedostatky, které bylo nutno vzít na zřetel při plánování dalších podobných pilotních aplikací s nanoželezem:

- V důsledku uspořádání experimentu nebylo možné odhadnout přesně ředění kontaminace způsobené injektáží vody s NZVI částicemi. Na toto ředění je nutné brát zřetel a vždy se snažit tento fakt odhadnout nezávislým pozorováním (např. injektáží čisté vody v přípravné fázi experimentu).
- Geologická struktura lokality neumožnila přesné umístění pozorovacích vrtů a tím nemohlo dojít k odhadu rozsahu snížení koncentrace CHC.
- Aplikační i pozorovací vrty byly dotovány kontaminací z jiného zdroje než bylo na počátku experimentu předpokládáno.
- Monitoring poklesu kontaminace a měření fyzikálních vlastností byl prováděn pouze omezeně.

4.4 Kuřívody

Na lokalitě proběhly pilotní testy tří inovativních sanačních technologií (chemické oxidace ISCO, biologické reduktivní dechlorace za pomoci laktátu a chemické reduktivní dechlorace za použití nanoželeza), z nichž se tato práce dále věnuje pouze nanoželezu. ISCO pilotní aplikace proběhla v ohnisku znečištění a není z hlediska použití nanoželeza důležitá. Naproti tomu použití laktátu pro mikrobiálně podpořenou dehalogenaci proběhlo v relativní blízkosti aplikačního místa nanoželeza. Důvodem k tomu byla možnost porovnat výsledky obou metod a rozhodnout o metodě lepší pro sanaci lokality. Navíc na základě výsledků získaných dříve se nepředpokládalo, že v době průběhu experimentu budou výsledky těchto pilotních aplikací vzájemně ovlivněny.

Podle výsledků chemických analýz jsou výsledky, které byly získány v době delší než 300 dní od použití nanočástic ovlivněny tímto vedlejším experimentem, a proto i když celková doba pozorování aplikačního místa pro použití nanočástic je skoro 2 roky dlouhá, jsou uváděny pouze výsledky za období prvních 200 dní, kdy tato data prokazatelně nejsou ovlivněna vodou přitékající z oblasti aplikace laktátu (Obr. 4.13). Tento výsledek je pozitivně překvapující, protože ukazuje na velmi dlouhou dobu



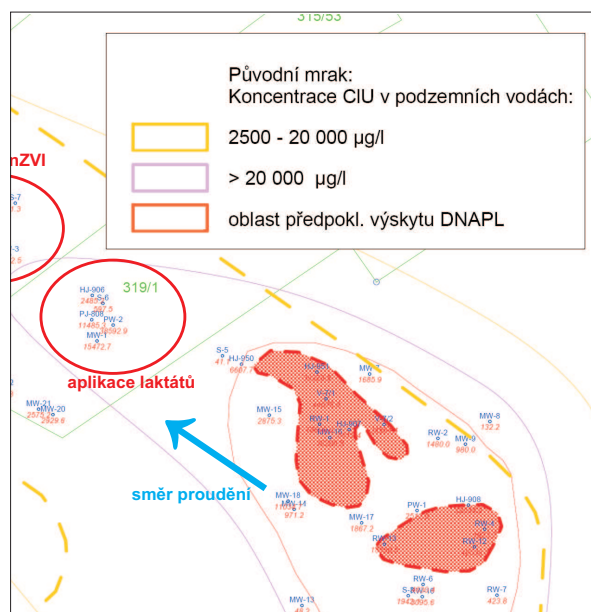
Obrázek 4.12: Kuřívody - míchání NZVI částic před aplikací

zdržení NZVI částic v kolektoru a jejich dlouhodobé působení na protékající kontaminovanou vodu. Navíc tato data mohou výrazně pomoci pro podpoření teorie o možnosti kombinace obou metod (následné použití reduktivní dechlorace za použití nanoželeza a mikrobiálně podpořené dehalogenace za pomoci laktátů). Tato studie je však nad rámec této práce a bude prezentována jinde.

4.4.1 Koncentrace CHC v měřených vrtech

Aplikační vrt PW-3 NZVI částice byly aplikovány do vrtu PW-3, který byl monitorován na koncentrace CHC. Výsledky prezentované na Obr. 4.14 ukazují velmi rychlý pokles koncentrace všech sledovaných chlorovaných uhlovodíků během 10 dní (první měřená hodnota po aplikaci NZVI). Suma CHC, která činila na počátku aplikace 11 mg/l, klesla na 0,1 mg/l. V následujícím období sice došlo k opětovnému zvýšení koncentrace CHC až na 3,9 mg/l, což bylo pravděpodobně způsobeno přítokem kontaminované vody do vrtu, ale následně došlo k opětovnému poklesu na úroveň okolo 0,5 mg/l a tato hodnota se udržela po celých 180 dní experimentu. Jak již bylo uvedeno dříve, měření pokračovala i nadále, ale výsledky jsou ovlivněny přítokem vody z pilotního pokusu aplikace laktátů a není možno je vyhodnotit jen jako prosté působení NZVI částic.

Z hlediska zastoupení jednotlivých chlorovaných uhlovodíků (Obr. 4.14), tvoří v počáteční kontaminaci hlavní podíl PCE (okolo 60 %) s menším podílem TCE (okolo

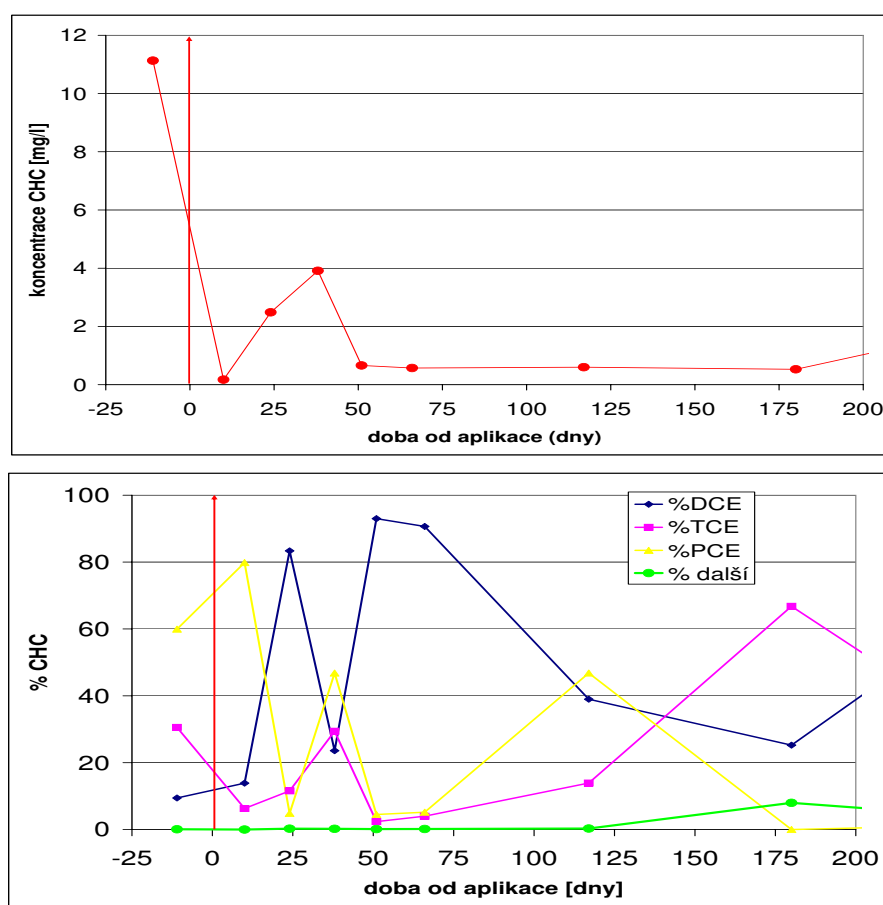


Obrázek 4.13: Kuřivody - schéma umístění pilotního experimentu

30 %) a DCE (okolo 10 %) s tím, že podíl ostatních CHC je menší než 0,1 %. V průběhu sanačního zásahu podíl PCE ve směsi klesá, i když se zde objevují dost rozkolísané hodnoty. Tento fakt je pravděpodobně způsoben rozptýlením v odběru podzemní vody pro analýzu, kdy odběry byly realizovány v širokém časovém období a odběrná hloubka, množství odčerpané vody před odběrem i vlastní způsob odběru se mohly v detailech lišit a tyto detaily mohly způsobit rozkolísání měřených hodnot. Musíme zde vzít v úvahu fakt, že se jedná o aplikační vrt, kde je i po 200 dnech experimentu přítomno velké množství nulmocného železa ve formě agregovaných částic a při odběru vzorků může dojít k rozvření této sedimentované vrstvy a ovlivnění výsledků odběru.

Podíl DCE sice v průběhu aplikace roste a stává se dominantním kontaminantem, ale časem opět klesá pod 40 %. Podíl dalších CHC včetně VC zůstává po celou dobu experimentu skoro nulový, jen v jedné měřené hodnotě dosahuje hodnoty blízké 10 %.

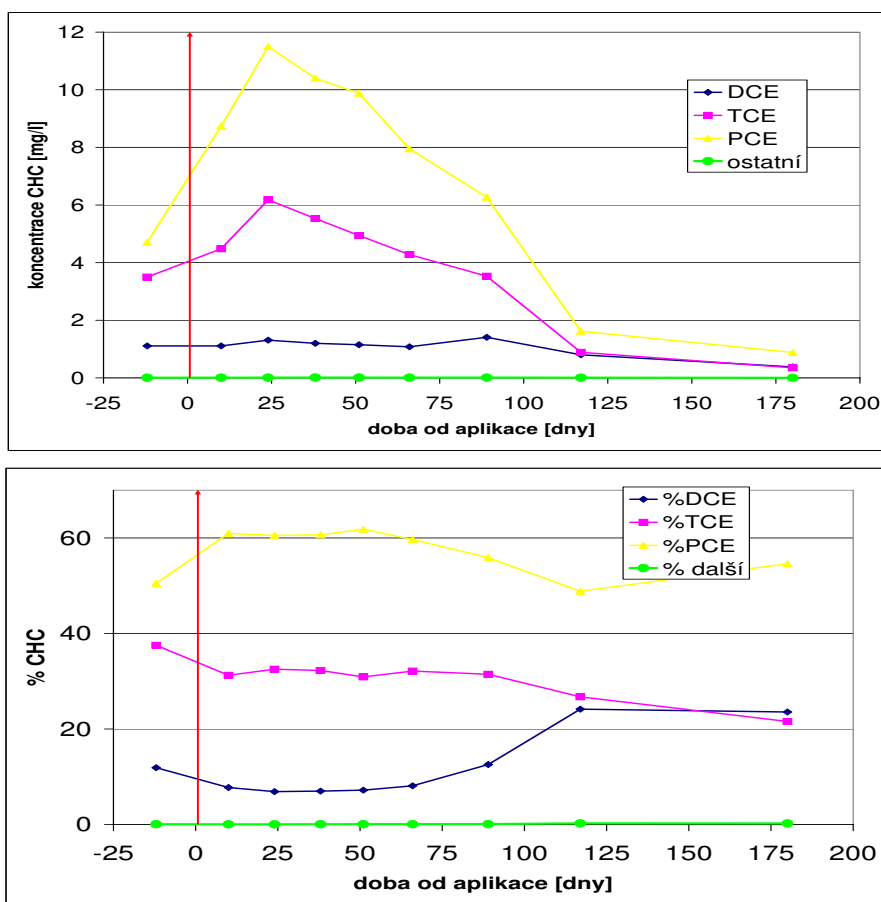
Monitorovací vrt MW-3 Monitorovací vrt MW-3 leží ve směru proudění podzemní vody od aplikačního vrtu PW-3 a je vzdálen 3 metry, což v případě stopovací zkoušky představovalo cca 7 dní proudění podzemní vody. Průběh koncentrace i procentuelní podíl jednotlivých zástupců CHC je jiný než v případě aplikačního vrtu PW-3. První měření po aplikaci nanočástic ukazuje, že hodnoty jak PCE tak TCE vzrostly. Pokud bychom vypočetli sumu CHC, pak z původní hodnoty 10 mg/l došlo ke zvýšení na přibližně 14 mg/l a v následujících dnech dokonce až na 19 mg/l



Obrázek 4.14: Kuřívody - koncentrace sumy CHC a jednotlivých CHC v aplikačním vrtu v období 10 dní před aplikací až 200 dní po aplikaci

(Obr. 4.15). Tento fakt je způsoben zvýšením hladiny podzemní vody v aplikačním a následně i pozorovacím vrtu v důsledku aplikace nanočástic, kdy došlo k vytvoření umělého hydraulického gradientu o přibližně 5 metrů. Tímto se podzemní voda dostala do vyšších poloh, které jsou za normální situace v nesaturované zóně a tudíž v nich může být kontaminace, která se dostává do podzemního oběhu jen velmi omezeně srážkovou vodou. Navíc v přípravné fázi pilotního experimentu došlo k torpédaci vrtů a zvýšení hydraulické vodivosti kolektoru, čímž mohlo dojít k otevření migračních cest i v normálně nesaturované zóně (při torpédaci byl celý výškový profil vrtu zaplněn vodou).

Následný pokles je již způsoben působením NZVI částic. Během následujících přibližně 100 dní došlo k poklesu celkové koncentrace CHC na 3,3 mg/l a tento pokles pokračoval až na hodnotu 1,6 mg/l po 180 dnech od aplikace. I když i zde působí vedle vlastních NZVI částic i další vlivy ovlivňující koncentraci chlorovaných uhlovodíků (změny hladiny podzemní vody a tím dotace kolektoru, odtok kontaminované vody



Obrázek 4.15: Kuřívody - koncentrace jednotlivých CHC v monitorovacím vrtu MW-3 v období 10 dní před aplikací až 200 dní po aplikaci

z oblasti vrtu, přítok vyčištěné vody od aplikačního vrtu), lze jednoznačně potvrdit výrazný efekt snížení koncentrace CHC působením NZVI částic.

Zajímavé je porovnání zastoupení jednotlivých zástupců CHC ve směsi. Vlivem počáteční dotace kolektoru z nesaturované zóny došlo ke zvýšení podílu PCE (hlavní přirozený kontaminant) a částečně i TCE na úkor DCE, což ukazuje, že koncentrace DCE v kolektoru je vyšší než zastoupení DCE ve zdrojovém členu v nesaturované zóně. V prostředí kolektoru tudíž probíhá určitá měřitelná přirozená atenuace CHC, o níž je známo, že při ní dochází k transformaci $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{eten}$. Současně je známo, že zásadním problémem přirozené atenuace je nižší rychlost odbourávání DCE a VC a jejich hromadění ve směsi CHC. To, že po celou dobu pilotního experimentu nedošlo k výraznému nárůstu koncentrace DCE (hodnoty koncentrace DCE jsou na úrovni 1 mg/l a koncentrace VC pod 1 $\mu\text{g/l}$) a i procentuální zastoupení ve směsi ukazuje jen mírné zvýšení DCE až po 90 dnech od injektáže NZVI, potvrzuje, že mikrobiální dehalogenace se podílela na celkovém odstranění

CHC v průběhu experimentu pouze velmi omezeně. Zvýšení podílu DCE z cca 10 na 25 % v poslední fázi experimentu lze přičíst pravděpodobně snížení reduktivní schopnosti NZVI (vyčerpání částic), které vede k vyššímu podílu neúplné dechlorace a vzniku DCE. Podíl VC i v této fázi experimentu však zůstal prakticky neměřitelný (pod 0,1 %).

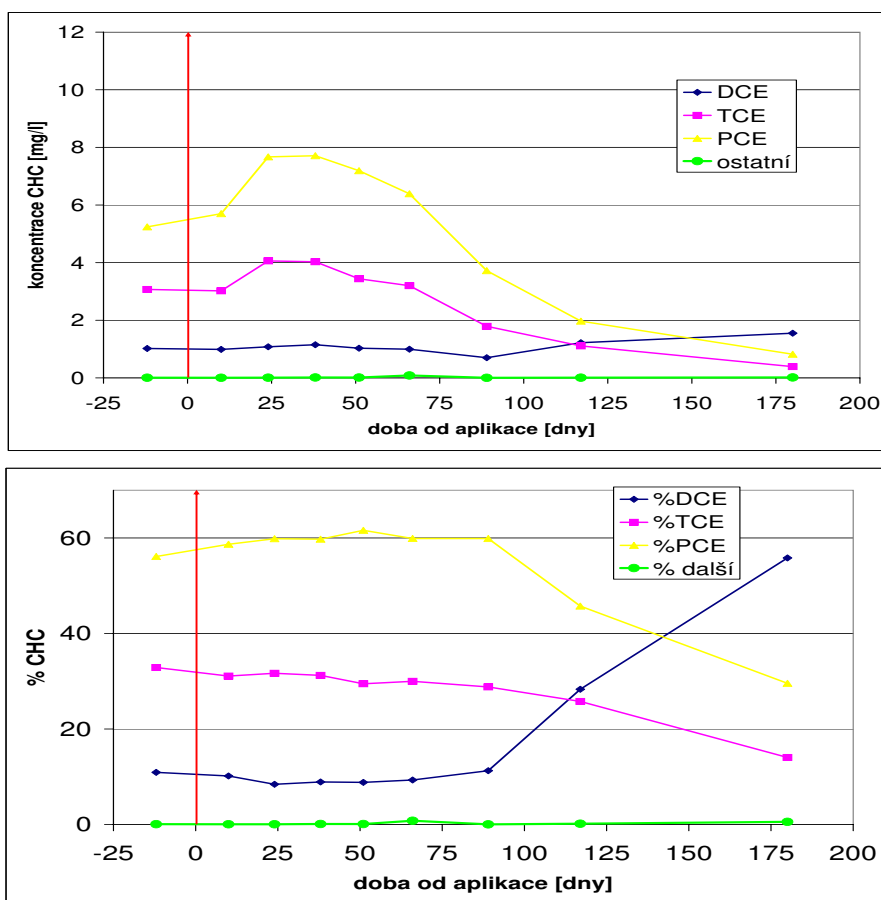
Monitorovací vrt MW-2 Pozorovací vrt leží mírně příčně na směr proudění podzemní vody od aplikačního vrtu PW-3. Vzhledem k tomu, že v době konstrukce vrtů nebyl přesně znám lokální směr proudění podzemní vody od vrtu PW-3, byla vytvořena dvojice pozorovacích vrtů MW-2 a MW-3 tak, že předpokládaný směr proudění ležel mezi touto dvojicí a bylo tím zajištěno, že vrty budou reagovat na aplikaci NZVI částic do aplikačního vrtu. Po provedení torpédace, následném měření hladin podzemní vody a provedení stopovací zkoušky se ukázalo, že vrt MW-3 leží v proudnici vody od vrtu PW-3 a vrt MW-2 leží mírně stranou. Proto bylo zajímavé sledovat, jak se aplikace NZVI částic projeví na tomto vrtu.

Koncentrační průběh sumy CHC je velmi podobný průběhu na vrtu MW-3. Po počátečním nárůstu způsobeném vymytím kontaminace z nesaturevané zóny dochází k poklesu až na úroveň pod 3 mg/l (Obr.4.16). I zde je poměr mezi jednotlivými CHC po většinu doby experimentu konstantní a ke zvýšení podílu DCE dochází až ve druhé polovině po 90. dnech. V tomto případě je však nárůst DCE výraznější a z původních 10 % se podíl DCE zvýší až na 55 %, což se projeví i mírným nárůstem koncentrace DCE. Podíl VC zůstává i zde pod úrovní 0,1 % sumy CHC.

4.4.2 Měření fyzikálně-chemické parametry

Společně s laboratorními analýzami chlorovaných uhlovodíků byly přímo na lokalitě měřeny některé fyzikální a fyzikálně chemické parametry, které mohou být ovlivněny vlastním pilotním experimentem. Délka záznamu je pro jednotlivé parametry různá, ale ve všech případech kratší, než doba měření koncentrace CHC.

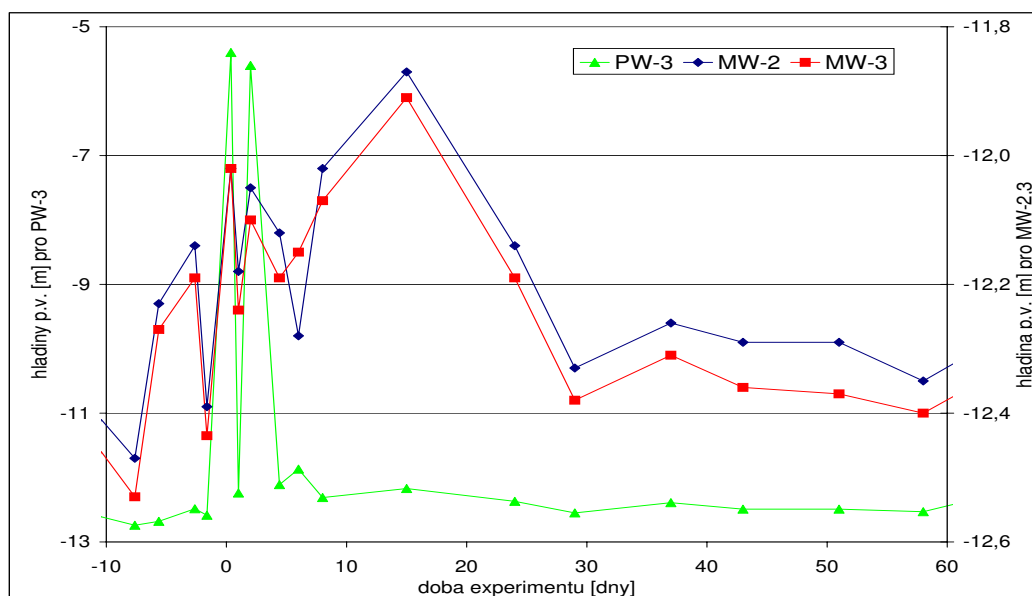
Hladina podzemní vody Základním parametrem, který jak bylo uvedeno výše, ovlivnil koncentraci chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě byla hladina podzemní vody. Zvýšení hladiny v době zasakování NZVI částic vedlo k omytí nesaturevané zóny a uvolnění CHC do podzemní vody. Zasakování nanočástic nebylo řízeno hladinou podzemní vody tak, aby se zasakované množství přímo regulovalo touto hladinou. I přesto, že takový systém by bylo možné nainstalovat, základní požadavek byl, co nejrychlejší zasáknutí připravené 1 m³ suspenze částic do kolektoru a proto hladina v aplikačním vrtu kolísala v řádu několika metrů. Maximální hladina vystoupala až do výšky 5,4 metrů pod povrch, což je o 7 metrů výše než je běžná hladina podzemní



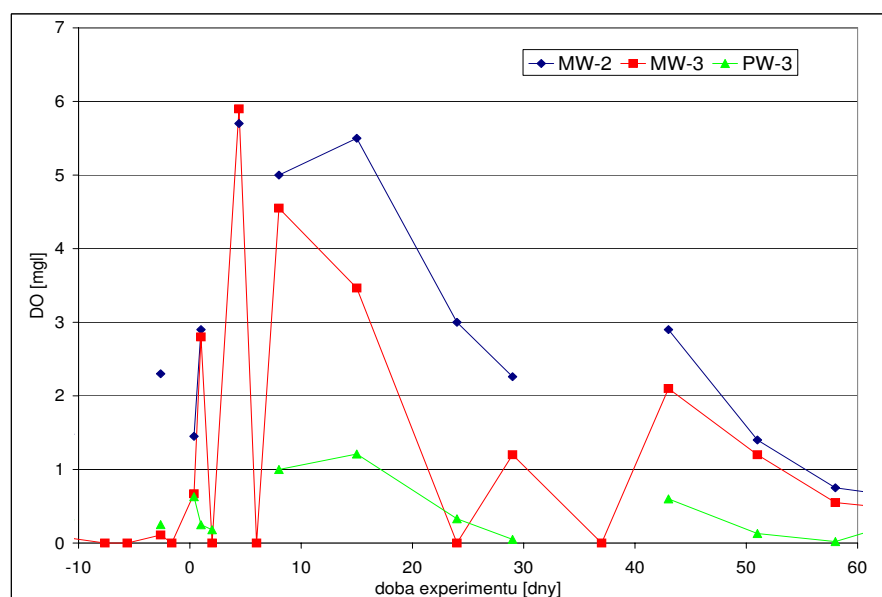
Obrázek 4.16: Kuřívody - koncentrace jednotlivých CHC v monitorovacím vrtu MW-2 v období 10 dní před aplikací až 200 dní po aplikaci

vody v kolektoru. Průměrná hladina v době aplikace byla nižší a dá se odhadnout na cca 5 metrů nad normální hladinou kolektoru. Protože zasakování nanočástic bylo následováno zasáknutím čisté vody z důvodů lepšího zředění nanočástic v aplikačním vrtu, bylo celkově období zvýšené hladiny podzemní vody cca 4 dny (Obr. 4.17). V pozorovacích vrtech došlo v době aplikace nanočástic ke zvýšení hladiny podzemní vody o cca 40 cm a hladina zůstala zvýšena po několik následujících dní po aplikaci. K dalšímu zvýšení hladiny došlo 17 den po aplikaci, a to ve všech vrtech a předpokládáme, že toto zvýšení má souvislost s lokálními srážkami, které byly v tomto období na lokalitě pozorovány. Ke snížení hladiny na úroveň před aplikací došlo po cca 30 dnech po aplikaci a hladina se v následujícím období držela na více méně konstantní úrovni.

Rozpuštěný kyslík Koncentrace rozpuštěného kyslíku je na lokalitě přirozeně nízká na úrovni desetin mg/l a prostředí je v anoxickém stavu. Aplikace NZVI částic



Obrázek 4.17: Kuřívody - měřené hladiny podzemní vody

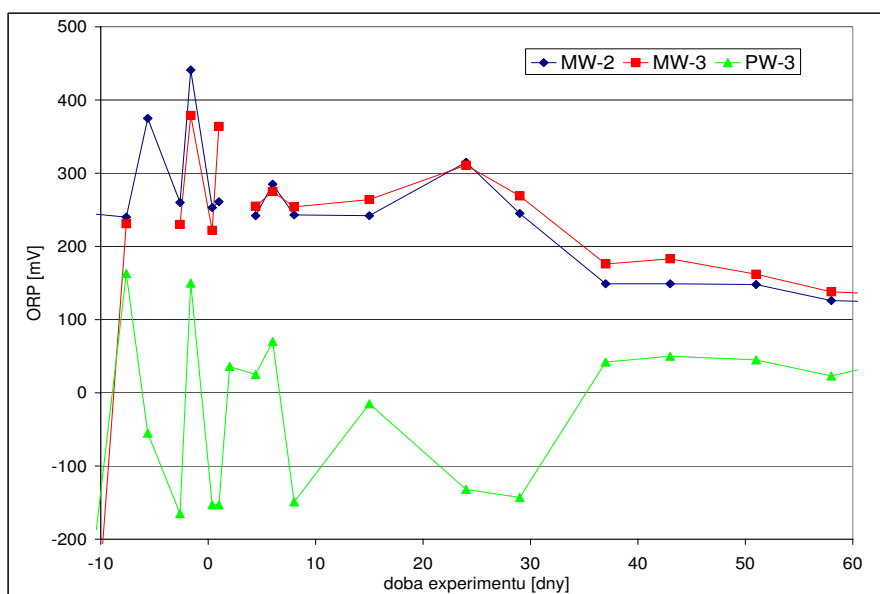


Obrázek 4.18: Kuřívody - měřené koncentrace rozpuštěného kyslíku DO

vedla k paradoxní situaci, kdy se v období následně po aplikaci koncentrace rozpuštěného kyslíku v prostředí zvýšila na hodnotu několika mg/l (Obr. 4.18). Toto zvýšení bylo výrazně vyšší na pozorovacích vrtech než na vrtu aplikačním a nejvýraznější bylo v prvních dnech následujících po aplikaci. S časem došlo postupně ke snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku a návratu k velmi nízké hodnotě. I v aplikačním vrtu však

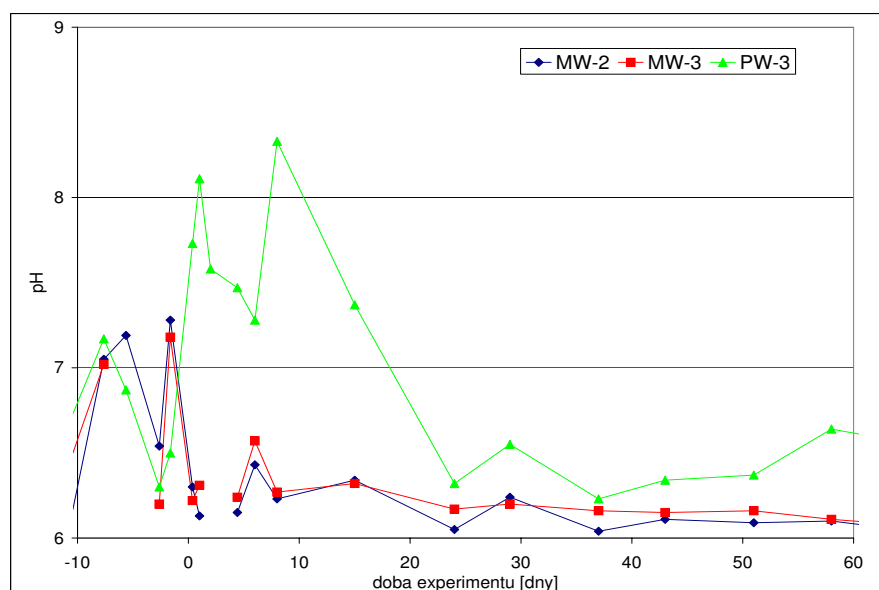
byly v období prvních dvaceti dní po aplikaci NZVI měřeny hodnoty na úrovni okolo 1 mg/l. Z tohoto pohledu je velmi nepravděpodobné, že by docházelo k reduktivní dechloraci CHC v prostředí s koncentrací DO na úrovni několika mg/l (desítek procent saturace). To bylo také potvrzeno měřením CHC ve vrtech, kdy v prvních dnech koncentrace neklesaly a k reduktivní reakci pravděpodobně nedocházelo.

Dále můžeme konstatovat, že od období cca 25 dní po aplikaci nanočástic, kdy dochází ke snižování koncentrace CHC v pozorovacích vrtech dochází i ke snižování koncentrace DO a bez ohledu na skutečné měřené hodnoty dochází evidentně ke zněním oxidačně redukčního chování prostředí.



Obrázek 4.19: Kuřívody - měřené hodnoty ORP

Oxidačně redukční potenciál ORP Měření rozpuštěného kyslíku je jiným vyjádřením měření oxidačně redukčního potenciálu, vzhledem k tomu, že nemůže být dosaženo nízkého ORP za vysoké přítomnosti rozpuštěného kyslíku. Zde (Obr.4.19) je vidět výrazný rozdíl mezi ORP hodnotou pro aplikační vrt, kde ihned po aplikaci dochází ke snížení na hodnotu mezi -100 a -200 mV (vztaženo ke standardní vodíkové elektrodě), a pozorovacím vrtem, kde dochází k poklesu ORP až od 25. dne po aplikaci a pokles je na úroveň mezi +100 až +200 mV. Opět se zde potvrdilo, že ke změnám v prostředí dochází, ale hodnoty ORP v pozorovacích vrtech jsou relativně vysoké. Laboratorní experimenty však potvrdily, že pokles ORP na hodnoty okolo +100 mV jsou z hlediska úspěšné reakce dostačující.



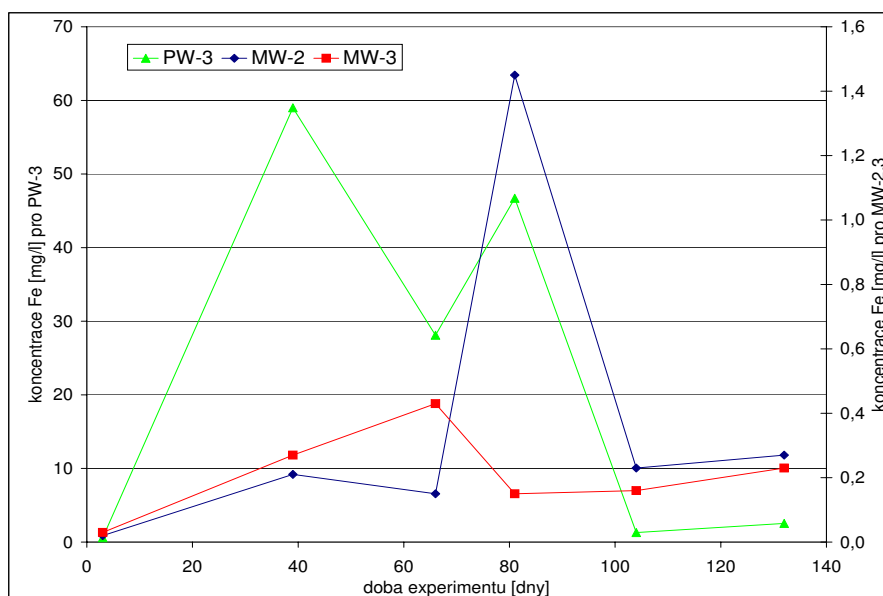
Obrázek 4.20: Kuřívody - měřené hodnoty pH

pH Aplikace NZVI částic do podzemní vody způsobuje zvýšení pH v důsledku uvolňování hydroxilových aniontů při reakci nanoželeza. Očekávané zvýšení pH bylo pozorováno pouze u aplikačního vrtu PW-3, kde došlo ke zvýšení pH asi o 1,5 z 6,5 (hodnoty běžné pro podzemní vodu) na hodnotu přes 8,0. Opět u pozorovacích vrtů byl efekt působení nanočástic podstatně menší a i když pH prochází drobnými změnami, nelze je přiřadit změnám prostředí způsobeným NZVI částicemi (Obr. 4.20).

koncentrace Fe^{2+} Posledním sledovaným parametrem, který je zde prezentován, je měřená koncentrace Fe^{2+} ve vrtech. Ve všech třech vrtech byl naměřen několika řádový nárůst koncentrace Fe^{2+} z hodnot setin mg/l na desetiny, jednotky až desítky mg/l. Opět byl největší nárůst pozorován pro aplikační vrt, který obsahuje produkty oxidace elementárního železa. Pozorovací vrty na druhou stranu nemají žádný jiný důvod ke zvýšení koncentrace železa než to, že do nich migrovalo s podzemní vodou. Otázkou jen zůstává, jestli došlo k oxidaci původně elementárního železa v aplikačním vrtu či až ve vrtu pozorovacím, kam se elementární Fe dostalo ve formě nanočástic.

4.4.3 Závěry z pilotní aplikace Kuřívody

- Pilotní aplikace Kuřívody byla co do délky sledování a množství sledovaných parametrů komplexnějším experimentem ve srovnání s aplikací Spolchemie. Naštěstí díky interference s aplikací laktátů nemohou být všechna data zpracována jako výsledek čisté aplikace NZVI částic.



Obrázek 4.21: Kuřívody - měřené koncentrace rozpuštěného Fe^{2+}

- Výsledky zcela jednoznačně potvrdily, že v okolí aplikačního vrtu dochází k dechlorinaci CHC a to velmi výrazně s poklesem celkové koncentrace CHC pod 1 mg/l s tím, že na takhle nízké hodnotě se suma CHC držela minimálně 180 dní po aplikaci.
- Výsledky měření koncentrací CHC na pozorovacích vrtech potvrdily, že i zde došlo k výraznému poklesu a to na úroveň pod 2 resp. 3 mg/l sumy CHC a tyto koncentrace byly dlouhodobě stailní s tendencí k dalšímu poklesu.
- Při sanačním limitu 2,5 mg/l sumy CHC se dá říci, že aplikací nanočástic vznikla oblast minimálně 6 metrů dlouhá a 5 metrů široká, kde suma koncentrace CHC klesla dlouhodobě na úroveň sanačního limitu 2,5 mg/l sumy CHC.
- Při mocnosti saturované zvodně v místě vrtů 7 metrů, koncentraci CHC při aplikaci na úrovni 15 mg/l, porovitosti 10 % a množství nasorbovaných CHC rovné množství rozpuštěných vychází, že během sanačního zásahu bylo odstraněno přibližně 0,5 kg CHC. NZVI částice však zůstaly v prostředí a dále odstraňovaly CHC z podzemní vody přitékající dlouhodobě na lokalitu. Při odhadované rychlosti proudění v neovlivněném stavu na úrovni 6 cm/den došlo na příčném profilu 5 metrů k odstranění dalšího přibližně 100 g CHC v rozpuštěné formě. Tento trend pokračuje i nadále, což bylo potvrzeno, ale vzhledem k současnému působení laktátu nelze jednoznačně určit, jaký je podíl působení nanoželeza a laktátu.

- Co do složení nedochází při působení NZVI k dlouhodobému nárůstu DCE ani VC, které jsou pozorovány při mikrobiálně podporované dechlorinaci, což ukazuje, že mechanismus odbourávání je chemickou cestou bez větší selekce jednotlivých zástupců sledovaných CHC.
- Fyzikálně chemické parametry potvrdily změny v kolektoru vzniklé zasáknutím NZVI. ORP klesl významně na aplikačním i pozorovacích vrtech, ikdyž zde nebyl tak výrazný (ORP zůstal na kladné hodnotě). DO klesal také nejrychleji na aplikačním vrtu, ale i zde byly změřené hodnoty neúměrně vysoké, což v daném prostředí neodpovídá realitě.
- Koncentrace Fe^{2+} na aplikačním i pozorovacích vrtech byly oproti neovlivněnému kolektoru zvýšené.

I přesto, že výsledky pilotního experimentu na lokalitě Kuřívody jsou velmi přesvědčivé o možnosti využití NZVI částic pro sanaci chlorovaných uhlovodíků, byly nalezeny některé nedostatky v metodice provádění těchto experimentů a z nich tato doporučení:

- Míchání vody v aplikačním vrtu se ukázalo jako kontraproduktivní. V průběhu míchání došlo ke zvýšení teploty ve vrtu a pravděpodobně i ke zvýšení koncentrace DO, který působí negativně na NZVI částice. Pro další pilotní aplikaci proto toto míchání nebude použito.
- V průběhu aplikace došlo k výraznému zvýšení hladiny podzemní vody z důvodů snahy o rychlé zasáknutí připravené směsi NZVI. V důsledku tohoto zvýšení došlo k omytí nesaturované zóny a zvýšení koncentrace CHC v podzemní vodě. Tento efekt je velmi žádoucí pro aplikaci NZVI při sanaci, ale pro vyhodnocení pilotního experimentu tento fakt situaci komplikuje. Vlivem zvýšené rychlosti proudění se také mohou změnit poměry na lokalitě a i vyhodnocení vlastního experimentu se tím komplikuje. Proto bude při příští pilotní zkoušce snaha o pomalejší zásak a nižší vzrůst hladiny podzemní vody.
- Zcela nečekaně byl pozorován nárůst koncentrace rozpuštěného kyslíku (DO) a to jak v pozorovacích, tak i v aplikačním vrtu. Tento jev může mít tři příčiny:
 - Při míchání vody ve vrtu dochází k rozkolísání hladiny podzemní vody a lepšímu kontaktu se vzduchem ve vrtu a jeho okolí.
 - Zvýšením hladiny podzemní vody při aplikaci dojde k zaplavení nesaturované zóny a okysličení podzemní vody

- Použitá voda na aplikaci má vysoké okysličení a NZVI částice nedokáží rychle přítomný kyslík odbourat

Bez ohledu na majoritní příčinu bude snaha o odstranění všech těchto potenciálních možností přísunu rozpuštěného kyslíku, který negativně působí na NZVI částice. První dva body byly již vyřešeny výše, třetí bod vyžaduje použití vody s nízkým obsahem kyslíku, což bude zajištěno buďto použitím podzemní vody nebo odkysličením přes železný filtr.

- Výsledky měření fyzikálně chemických parametrů ukazují, že je potřeba velmi pečlivě měřit zvláště parametry na lokalitě a měření by bylo vhodné doplnit o automatické záznamníky kontinuálně sledující některé vybrané parametry.
- Aplikace NZVI ukázala problém v míchání částic, kdy vlivem jejich stárnutí (povrchové oxidaci) dochází k jejich shlukování a vzniklé agregáty se nemohou pohybovat horninovým prostředím. Proto byl navržen míchací aparát zajišťující intenzivní míchání NZVI částic ve vodě v argonové atmosféře pro zabránění přístupu kyslíku.
- Ukázalo se, že kinetika dechlorinace je v přírodním prostředí velmi pomalá a pilotní experiment vyžaduje dlouhodobé sledování. Na druhou stranu je působení NZVI částic dlouhodobé a jejich vliv je znatelný ještě i po velmi dlouhé době po aplikaci.

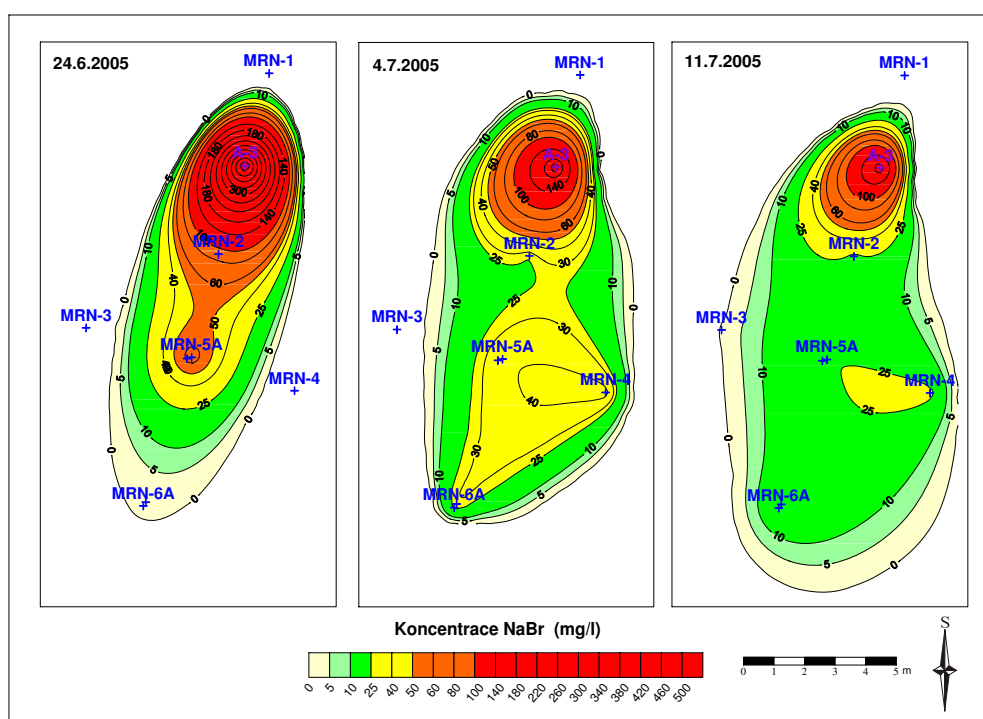
4.5 Piešťany

4.5.1 Stopovací zkouška

Stopovací zkouška byla provedena 22.6.2005, kdy bylo do vrtu injektováno celé množství stopovacích látek. Vzhledem k tomu, že koncentrace látek byla vysoká došlo ve vrtu k hustotnímu toku, který měl za následek pokles zasakovaných roztoků na dno aplikačního vrtu. V období 11.7. až 13.7.2005 pak došlo k zasáknutí 89 m³ vody do aplikačního vrtu A-3 čímž došlo k podpoření ředění stopovacích látek a k zvýšení hydraulického spádu v tomto období. Výsledky stopovací zkoušky lze charakterizovat následovně:

- Koncentrace bromidů v aplikačním vrtu neklesly výrazně po celou dobu experimentu ani po injektáži 89 m³ vody. To ukazuje, že dno vrtu je pravděpodobně v stagnační zóně a přechod stopovače do kolektoru je zajištěn pouze disperzí.

- Proudění podzemní vody je velmi rychlé, protože v linii vrtů ve směru proudění podzemní vody dojde k rozšíření stopovače během 2 dnů. U dalších vrtů v řadě byla maxima pozorována během max. 6 dnů od zasakování.
- Koncentrace bromidů byla vždy nižší ve spodní části vrtu, což může znamenat buďto, že hustotní tok hraje roli při migraci stopovače, nebo je proudění ve svrchní části kolektoru rychlejší.



Obrázek 4.22: Piešťany - vývoj plošného rozsahu stopovače

Plošné výstupy koncentrace stopovače jsou zobrazen na Obr.4.22. Výsledky jsou zobrazeny pro tři časy:

24.6.2005 - 2.den po aplikaci Maximální koncentrace stopovače se nachází v místě aplikačního vrtu. Stopovač dorazil již do vrtu MRN-5A, což je cca 7 metrů od injektážního vrtu.

4.7.2005 - 12.den po aplikaci Maximální koncentrace se stále nachází v aplikačním vrtu, ale její hodnota je oproti předchozímu obrázku poloviční. Stopovač dosáhl již vrtu MRN-6A a došlo také k rozšíření stopovače do stran.

11.7.2005 - zvýšení oběhu vody zasakováním Zvýšení zasakování čisté vody do aplikačního vrtu nevede k výraznějšímu poklesu koncentrace stopovače. Plocha

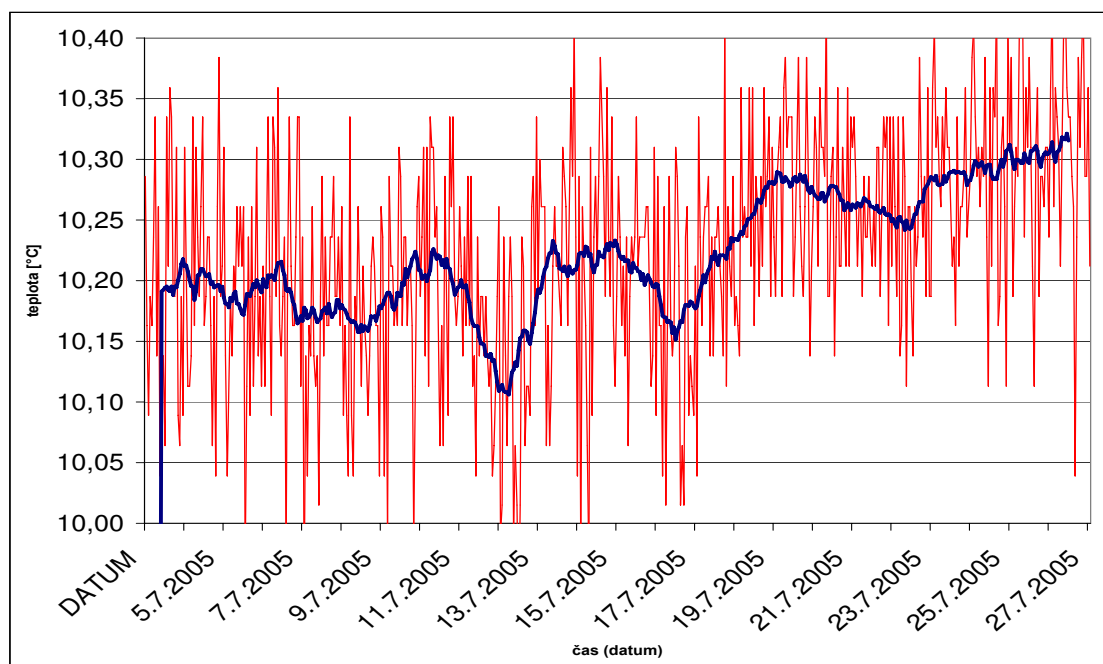
zasazené oblasti se výrazně nezvětšila a zůstala protažená ve směru proudění podzemní vody.

Z výsledků stopovací zkoušky vyplývá, že:

- střední rychlost proudění podzemní vody na lokalitě je 0,3 - 0,9 m/den.
- Podélná disperzivita je okolo 1-2 m/den a příčná mezi 0,1 - 0,4 m/den.
- Průtok vody přes mrak vytvořený aplikačním vrtem je na úrovni 0,1 - 0,5 l/s.

4.5.2 Vlastní aplikace NZVI

V rámci etapy pilotních zkoušek byly nanočástice aplikovány do jednoho infiltračního objektu (A-3) v celkovém množství 20 kg nanočástic. K injektáži došlo 11. - 12.7.2005 v období vyrovnaných hladin podzemní vody. Již před zahájením aplikace bylo zahájeno měření na injektážním i pozorovacích vrtech a to jak kontinuální, tak pravidelné vzorkování.



Obrázek 4.23: Piešťany - kontinuální měření vývoje teploty na vrtu MRN2 v časovém období 12.7. - 24.7.

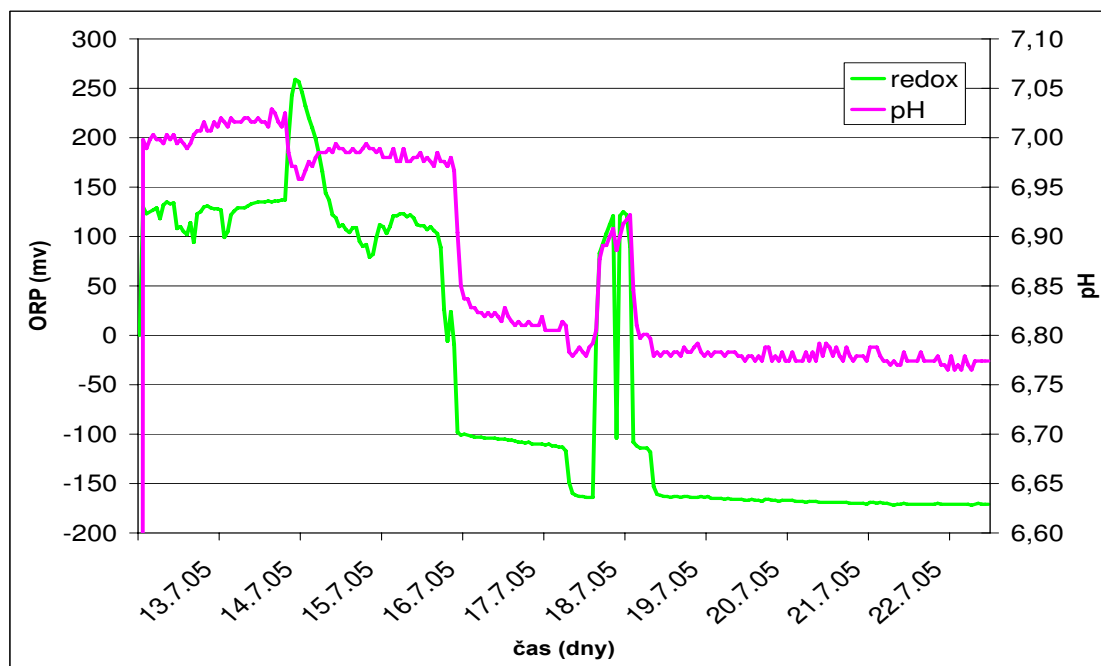
fyzikální a fyzikálně chemické parametry Mapa rozmístění jednotlivých vrtů je uvedena na Obr. 4.22. Dvojice vrtů A,B odpovídá vždy dvojici vrtů umístěných v těsné blízkosti s tím, že vrt A je otevřen do hloubky 9 m a vrt B je otevřen od 9 do

19 m. Z fyzikálních parametrů byly měřeny hladina podzemní vody, teplota vody, elektrická vodivost, ORP a pH. Podrobnosti o průběhu pilotní aplikace a podrobné výsledky jsou uvedeny v [8]. Zde jsou uvedeny pouze nejdůležitější závěry:

hladina podzemní vody Hladina podzemní vody byla měřena v nepravidelných intervalech společně s dalšími parametry tak, aby byl detailní přehled o jejich změnách v průběhu zasakování. Výsledky ukazují, že díky velmi vysoké hydraulické vodivosti kolektoru a pomalému zasakování bylo zvýšení hladiny podzemní vody na pozorovacích vrtech velmi nepatrné a po ukončení zasakování se hladina rychle vrátila na původní hodnotu (v MRN-1, MRN-3 a MRN-4 pouze o jednotky cm).

teplota Zajímavým sledovaným parametrem je teplota podzemní vody. V případě lokality Spolchemie byla sledována teplota podzemní vody v aplikačním vrtu a bylo zjištěno, že zvýšení teploty během aplikace lze vysvětlit činností míchacího čerpadla ve vrtu, které svým výkonem otepluje okolní prostředí. V případě aplikace Piešťany byla teplota měřena v pozorovacím vrtu MRN-2 s tím, že bylo předpokládáno, že vlivem oxidačně redukčních reakcí může dojít k mírnému zvýšení teploty podzemní vody, což bylo pozorováno i v laboratorním měřítku. Výsledek měření teploty pro období 4.7.2005 až 27.7.2005 je ukázán na Obr.4.23. I přes určitou fluktuaci měřených hodnot se dá pozorovat nárůst teploty počínaje cca 13.7. a který pokračují do konce měření. Tento fakt je nepřímým důkazem probíhajících oxidačně redukčních dějů v okolí pozorovacího vrtu MRN-2.

pH Protože pH je základním parametrem, který je ovlivňován působením nanočástic byly do vrtu MRN2 a MRN6B umístěny kontinuální měření vývoje pH (a ORP). Tyto dva vrty byly zvoleny proto, že vrt MRN2 leží nejbližší aplikačnímu vrtu A-3 a vrt MRN6B nejdále a navíc je otevřen v nižším horizontu (9-19 m). Tímto můžeme sledovat odezvu kolektoru v nejbližším okolí i ve vzdálenosti cca 12 m od aplikačního vrtu. Na Obr.4.24 je uveden časový vývoj pH v intervalu 12.7. až 23.7, tj. od začátku aplikace až 10 dní po aplikaci. Na průběhu pH je zcela jasně vidět změna pH z počáteční hodnoty 7,0 na 6,8 dne 16.7. t.j. 5. den po aplikaci. Změna pH je zcela jasně spojena s aplikací nanočástic, ale podle jejich zásadité reakce ve vodném prostředí bychom čekali spíše zvýšení pH. Celý proces však může být způsoben původní neutrální reakcí horninového prostředí, pufrační kapacitou a chemií vznikajících oxidů Fe. Zvýšení pH 18.7. bylo pravděpodobně způsobeno odběrem vzorků ze sledovaného vrtu, při které mohlo dojít ke zvýšení hladiny podzemní vody a i ke krátkodobým změnám chemismu podzemní vody. Jinak je pH stabilně po celou dobu od 17.7. do konce sledování. Mírný pokles může



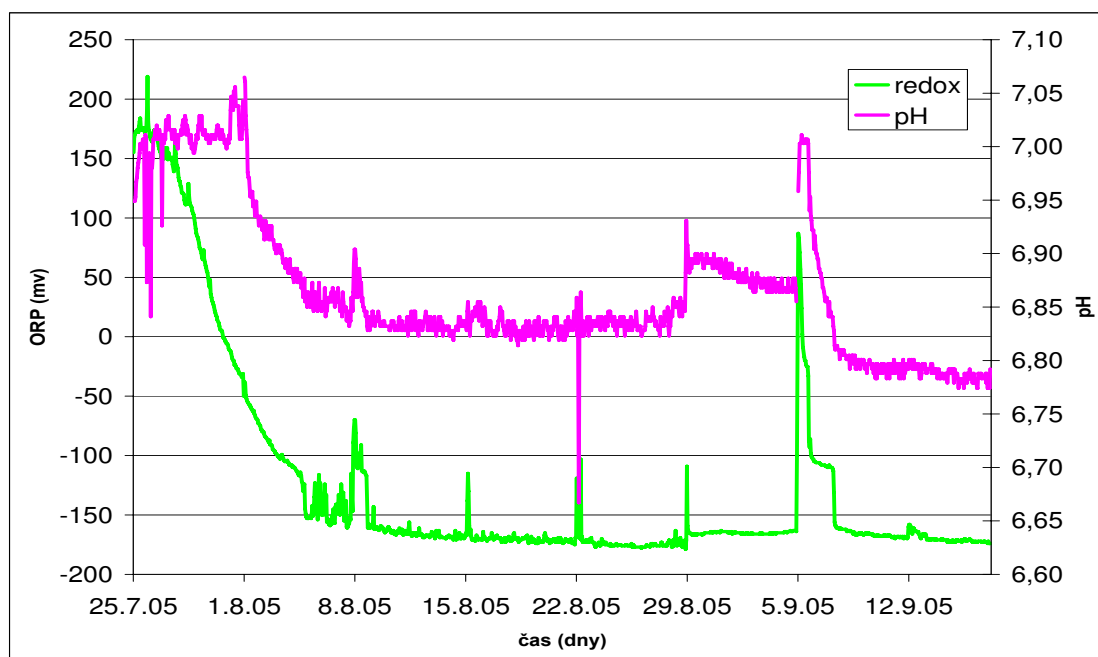
Obrázek 4.24: Piešťany - kontinuální měření vývoje pH a ORP na vrtu MRN-2 v časovém období 12.7. - 24.7

být způsoben trendem měřicího přístroje či drobnými pomalými změnami v kolektoru.

Druhým kontinuálně sledovaným vrtem byl MRN-6B. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 4.25. Tento vrt vzhledem k jeho vzdálenosti od aplikačního vrtu byl sledován v období 25.7. až 19.9.2005 (dřívější pozorování nemohlo být uskutečněno, protože k záznamu bylo použito přístrojového vybavení přemístěného z vrtu MRN-2). I když již v době začátku měření došlo na vrtu ke snížení koncentrace CHC, fyzikální parametry vykazují pravděpodobně ještě počáteční, neovlivněné hodnoty. Aktivita protonů pH osciluje od hodnoty 7,0 až 6,85 (zde je nutno poznamenat, že bez kontinuálního měření lze takové nepatrné změny pH jen obtížně registrovat) a až teprve po 3.8. dochází k výraznějšímu poklesu až na hodnotu 6,85. To může být způsobeno tím, že podzemní voda, která do prostředí vrtu dorazila několik dní po aplikaci je sice chudá na CHC díky jejich odbourání v oblasti vyšší ve směru toku, ale vlastní redukční síla této vody je nízká, protože nanočástice v ní obsažené byly spotřebovány. Tento závěr bude potvrzen i měřením ORP. V dalším období pH zůstává konstantní po dobu skoro 1 měsíce. Monotónní průběh je 5.9. přerušen náhlým zvýšením pH až na původní hodnotu 7,0, které je vystřídáno snížením až pod 6,8. Vzhledem k tomu, že drobné výkyvy jsou zaznamenány ve dnech 8.8., 22.8. i 5.9., kdy došlo k odběru vzorků, mají tyto krátkodobé výkyvy původ v těchto odběrech.

ORP Ještě průkaznějším parametrem pro potvrzení redukčních účinků nanoželeza v prostředí je měření ORP, který **musí** v důsledku redukčního prostředí klesnout. Kontinuálně měřený ORP (přepočtený na standardní vodíkovou elektrodu) je uveden pro vrt MRN-2 na Obr.4.24. Podobně jako pH je odezva na aplikaci nanočástic asi 5. denní s tím, že pokles ORP je velmi strmý a hodnota klesá během několika desítek minut ze 100 mV na -100 mV. Tento pokles je způsoben existencí NZVI částic v pozorovaném vrtu. Hodnota ORP dále pozvolně klesá až na -150 mV. Nízká hladina ORP se opět udrží po celou dobu pozorování s výjimkou krátkodobého zvýšení 18.7. opět pravděpodobně způsobenému odběrem vzorků.

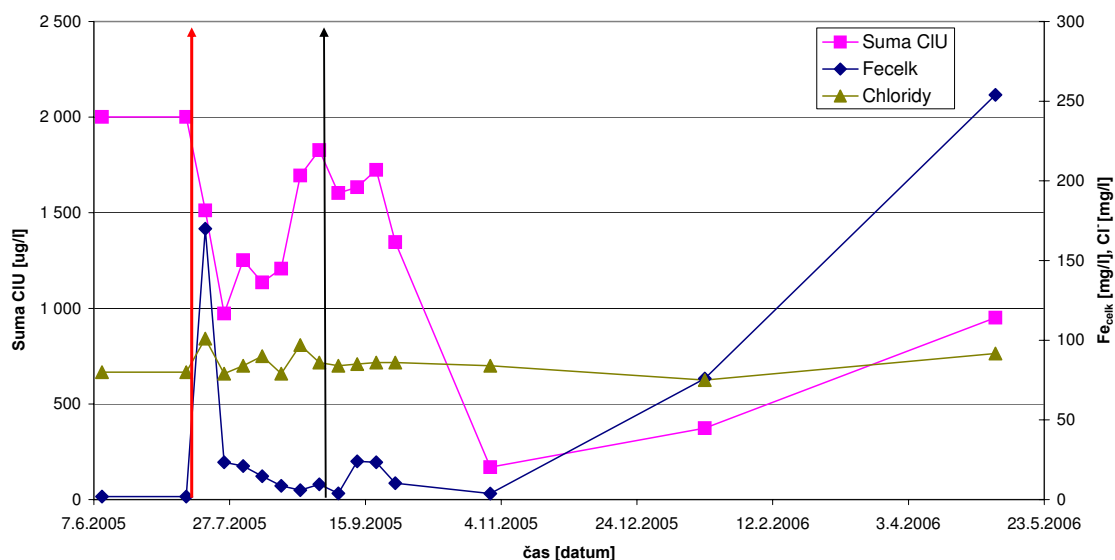
Měření na vrtu MRN-6B potvrdila, že okolo 25.7. ještě není vrt pravděpodobně zasažen migrujícími NZVI částicemi, ale jen produkty rozkladu CHC vzniklémi v prostředí proti směru proudění podzemní vody. V průběhu dalších dní dochází k poklesu ORP až na hodnotu -150 mV (podobně jako ve vrtu MRN-2) a tato hodnota se udržuje po celé následující měřené období (více než měsíc). Z toho vyplývá, že minimální doba působení nanočástic v prostředí je jeden měsíc. Vzhledem k tomu, že ORP prostředí je velmi nízký musí docházet k reduktivní dechloraci CHC. Přerušování v monotonním průběhu ORP je opět způsobeno odběry podzemní vody z vrtů.



Obrázek 4.25: Piešťany - kontinuální měření vývoje pH a ORP na vrtu MRN-6B v časovém období 25.7.- 12.9

koncentrace CHC, Fe_{celk} , chloridů Koncentrace CHC byly vyhodnoceny jednak v časových řadách na jednotlivých vrtech, jednak plošně na celé sledované oblasti v určitých časových intervalech po aplikaci NZVI částic. Zde budou komentovány pouze koncentrace v časových řadách, které jsou pro posouzení účinnosti NZVI částic přehlednější.

Průběhy koncentrace sumy CHC, chloridů a Fe_{celk} v aplikačním vrtu jsou zobrazeny na Obr. 4.26. Jak je patrné z obrázku, došlo v aplikačním vrtu k velmi rychlé reakci, kdy v časovém intervalu 14 dní od ukončení infiltrace nanočástic byl pozorovaný pokles celkového množství chlorovaných uhlovodíků až na o 50 % jejich počáteční koncentrace. Na počáteční prudký pokles sumy CHC má patrně vliv i „ředící efekt“ vody použité k aplikaci nanočástic do vrtu. Vlivem působení nanočástic se hodnoty sumy CHC udržují cca 30 dní na 60 % hodnot počátečních, pak postupně rostou až na přibližně původní hodnotu (konec prvního období). V závěru roku je pak pozorován opětovný pokles koncentrací až na podlimitních 200-380 $\mu\text{g/l}$ sumy CHC v podzemní vodě, který se i přes zvýšení udržuje i v dalších měření. Objasnění tohoto poklesu je možné několika způsoby z nichž jedna z možností je, že vlivem změny hladiny podzemní vody v zimním období dochází k opětovné mobilizaci nanočástic z poloh, kde se v průběhu aplikace nahromadily. Nelze však vyloučit ani jiné vlivy dané změnou zdroje a podobně. Bohužel k tomuto pozorování došlo opět až po ukončení experimentu a výsledky z ostatních dříve měřených objektů nejsou k dispozici.

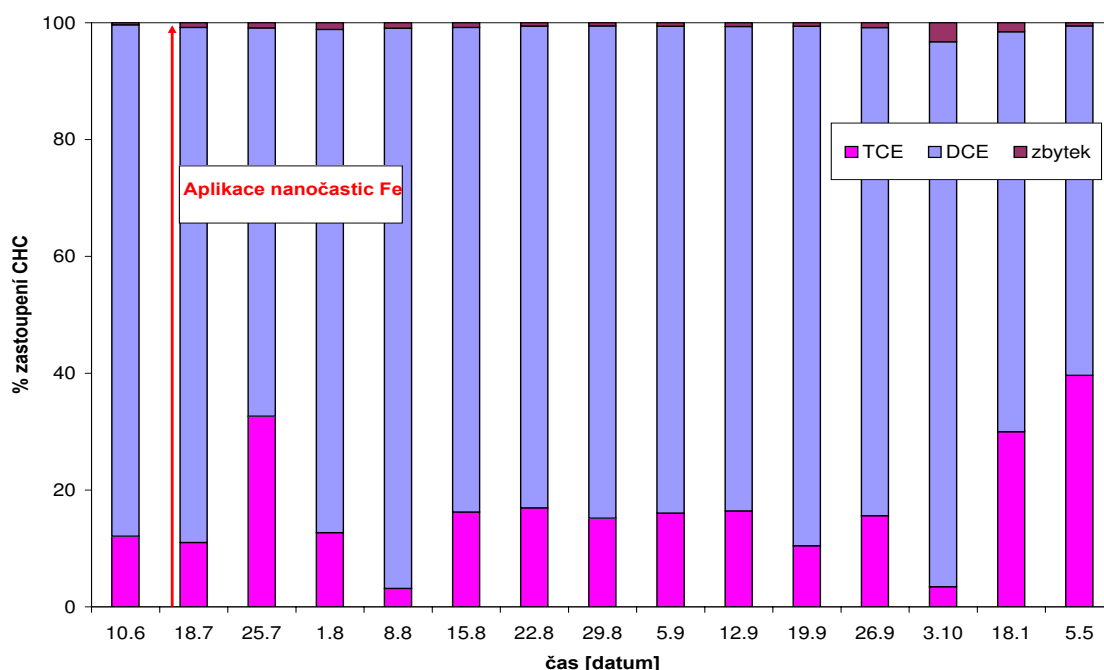


Obrázek 4.26: Piešťany - vývoj parametrů na aplikačním vrtu A3, červená šipka naznačuje počátek aplikace NZVI, černá ukončení prvního období pozorování

Podobně prudce, jako pokles sumy CHC, reaguje na infiltraci nanočástic i měřená koncentrace celkového železa Fe_{celk} . Z velmi nízké hodnoty před aplikací lze pozoro-

vat velmi strmý nárůst v počátku aplikace následovaný poklesem. I tak se v průběhu celého následujícího období koncentrace celkového rozpuštěného železa pohybovaly výrazně nad počáteční přirozenou hodnotou a lze je jednoznačně přičíst vlivu oxidace NZVI částic v kolektoru. Výrazný nárůst koncentrace Fe_{celk} v podzemní vodě pozorovaný v posledním měření podporuje teorii o uvolnění již pasivovaných a neaktivních nanočástic v horninovém prostředí vlivem klimatických a hydrologických změn v zimním období. Tento nárůst je tak výrazný, že koncentrace Fe_{celk} převyšují maxima nalezená v době aplikace.

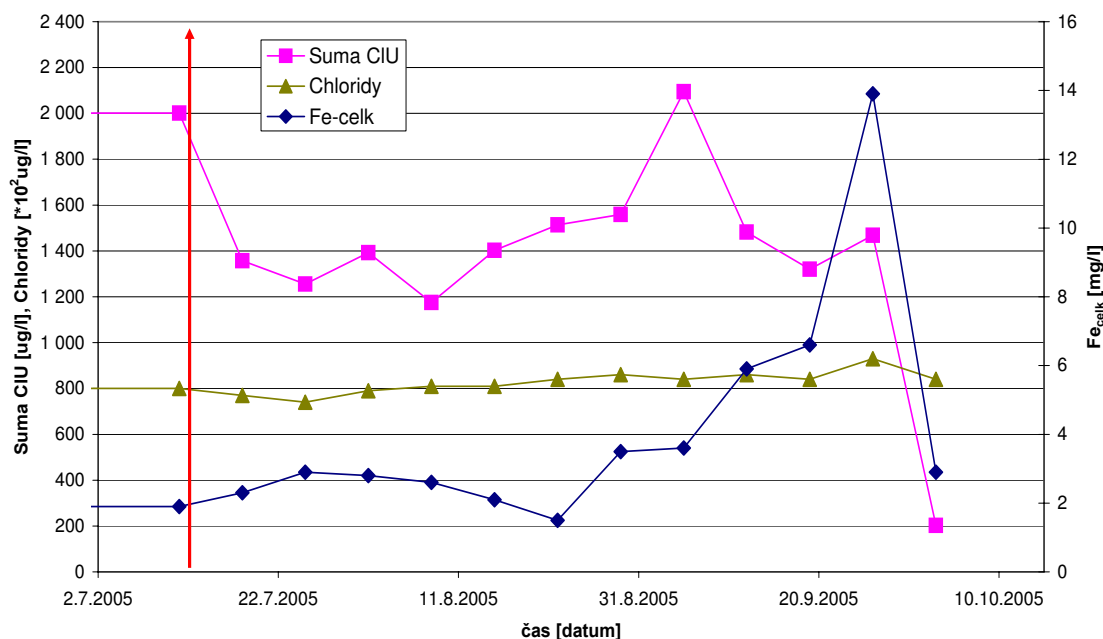
Současné měřené koncentrace chloridů ukazují pouze velmi malé změny oproti původním hodnotám. I tak lze jednoznačně říci, že po celou dobu aplikace NZVI částic se jejich hodnota zvýšila a může odrážet vznik chloridů jako produktu redukce chlorovaných etenů na eten případně etan.



Obrázek 4.27: Piešťany - procentuální zastoupení CHC na vrtu A3

Vedle celkového množství CHC je z pohledu působení nanočástic důležité i zastoupení jednotlivých CHC. Průběh reduktivního odbourávání jednotlivých chlorovaných uhlovodíků byl získán z interpretace křivek procentuálního vyjádření počátečních hodnot koncentrací uhlovodíků a je uveden na Obr.4.27. Na základě provedených analýz podzemní vody z aplikačního vrtu bylo zjištěno, že DCE se zde podílí cca 85 % na celkovém množství chlorovaných uhlovodíků a zbytek tvoří převážně TCE. Podíl ostatních CHC včetně vinylchloridu, který je častým těžko odbouratelným produktem biologické dehalogenace, je nepatrný. Na průběhu je zajímavý poměr obou těchto hlavních komponent. Týden po aplikaci NZVI se podíl TCE v aplikačním vrtu

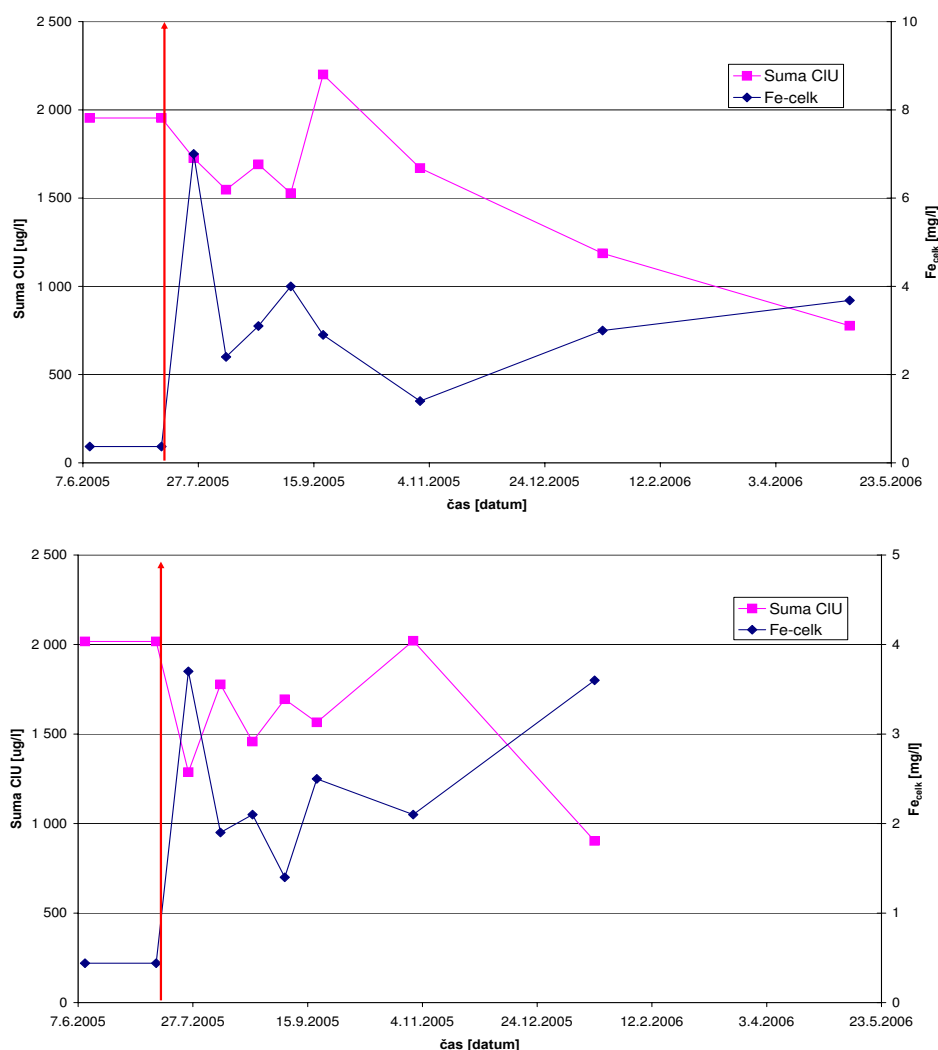
přechodně zvýší ale pak klesá až na cca 5 %, což je způsobeno rychlejší kinetikou odbourávání TCE ve srovnání s DCE. V průběhu následujících týdnů se poměr vrací na původní hodnotu a jen ke konci měření dochází k rozkolísání poměru, přechodnému nárůstu DCE a v posledním bodech měření k opětovnému nárůstu TCE. U posledních bodů však není vyloučeno, že efekt je způsoben jinými vlivy než NZVI částicemi.



Obrázek 4.28: Piešťany - vývoj parametrů na vrtu MRN-2

Obdobný průběh koncentračních křivek sumy CHC jako u aplikačního vrtu byl získán z provedených analýz podzemní vody z některých dalších monitorovacích vrtů situovaných dále ve směru proudění. Pro stručnost jsou zde uvedeny pouze 2 další vrty, ostatní lze nalézt v příslušné zprávě o sanaci lokality [8]. V případě vrtu MRN-2 (Obr.4.28) dochází v časovém intervalu 14 dní od ukončení aplikace nanočástic k poklesu koncentrace z cca 2 mg/l na 1,2 mg/l. Během následujících 14 dní setrvává koncentrace CHC přibližně konstantní a v následujícím časovém období lze pozorovat nárůst koncentrace až téměř na původní hodnotu 2 mg/l. Tento vzestup je pouze přechodný a koncentrace CHC se opět vrací na hodnotu okolo 1,4 mg/l. Pokles však dále pokračuje až na hodnotu 0,2 mg/l. Zde bohužel došlo k ukončení sledování vrtu a jeho zasypání. Co do zastoupení jednotlivých uhlovodíků tvoří 93 % DCE a zbylá procenta tvoří z převážné části opět TCE.

Naměřené koncentrace $Fe_{celk.}$ se v období první poloviny monitoringu pohybovaly nad požadovými koncentracemi (1,9 mg/l v okolí aplikačního vrtu). V druhé části začaly koncentrace postupně stoupat až přibližně na 10ti násobek požadové hod-



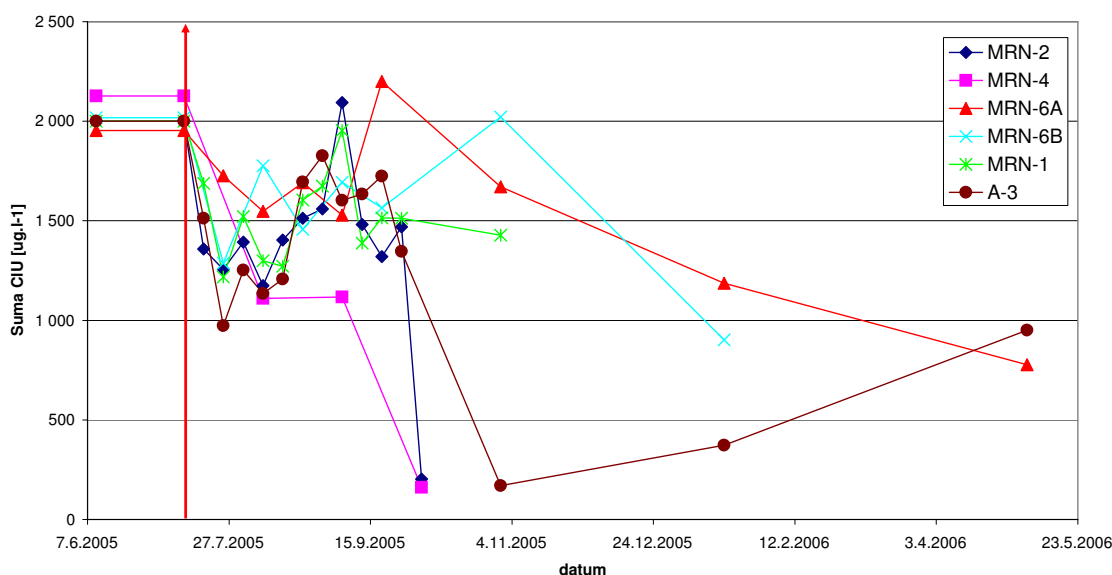
Obrázek 4.29: Piešťany - vývoj parametrů na vrtech MRN-6a a MRN-6b

noty. Poslední měřený bod ukazuje návrat na hodnotu první poloviny měřených dat. Koncentrace chloridů zůstaly po celou dobu experimentu konstantní a neodrážely probíhající změny.

Obdobný vývoj byl pozorován i z výsledků analýz vzorků podzemní vody odebraných z dvojúrovňového vrtu MRN-6A (celková hloubka $h=9$ m) a MRN-6B ($h=19$ m) umístěného dále ve směru proudění cca 12 m od aplikačního vrtu (Obr.4.29).

Průběh koncentrací u obou sledovaných vrtů je velmi podobný průběhu u aplikačního vrtu. Pokles koncentrace není tak výrazný jako u aplikačního vrtu (minimum sumy CHC okolo 1,5 mg/l). Nárůst zpět se liší podle hloubky vrtu. Zatímco u mělkeho vrtu MRN-6A se koncentrace vrací na původní hodnotu ve stejném intervalu jako u aplikačního vrtu, u hlubšího vrtu MRN-6B je tento návrat opožděn asi o měsíc. U obou vrtů následuje pokles stejně jako u aplikačního vrtu A-3. I průběh Fe_{celk} je shodný s aplikačním vrtem. Po rychlém nárůstu na hodnotu 7 resp. 3,5 mg/l

u hlubšího vrtu koncentrace klesají, ale po celou dobu experimentu se udržují nad požadovou hodnotou před experimentem. Na konci experimentu koncentrace opět rostou stejně jako u aplikačního vrtu.



Obrázek 4.30: Piešťany - vývoj koncentrace CHC na všech měřených vrtech

To, že nedošlo k poklesu CHC na nulu, i když ORP klesl na dostatečnou hodnotu -150 mV (viz Obr.4.25), je pravděpodobně způsobeno kinetikou procesu, kdy bylo laboratorně potvrzeno, že nutná doba kontaktu mezi NZVI částicemi a kontaminovanou vodou je v řádu týdnů. Při uvažování transportní doby od aplikačního vrtu cca 14 dní je tato doba nedostatečná a i přes pravděpodobně dostatečnou koncentraci nanočástic v prostředí nedošlo k úplnému odbourání CHC z proudu podzemní vody.

Za účelem porovnání vývoje koncentrací chlorovaných uhlovodíků v čase zjištěných ze vzorků odebraných v jednotlivých vrtech byl sestaven graf prezentovaný na Obr.4.30. Z předkládaných výsledků vyplývá možnost určité generalizace, kdy obecně lze říci, že pro většinu vrtů došlo v časovém intervalu cca 14 dní po ukončení injektáže nanočástic do horninového prostředí k poklesu koncentrací sumy CHC z původních cca 2 mg/l na cca $1,25$ mg/l. Následujících 14 dní se koncentrace CHC vlivem působení nanočástic pohybovaly nadále kolem cca $1,25$ mg/l a ke konci sledovaného období se hodnoty koncentrací sumy CHC začaly opět zvyšovat. Z obrázku je možné odhadnout minimální dobu působení nanočástic v horninovém prostředí (cca 2 měsíce). I po této době však mohou nanočástice nadále ovlivňovat hydrochemické poměry v kolektoru. Z výsledků je možné vyvodit, že po určité době došlo k regeneraci částic (zpětného uvolnění do kolektoru) a je na některých vrtech pozorován nárůst koncentrací Fe_{celk} spolu s poklesem koncentrací CHC.

4.5.3 Bilanční výpočty

Pro posouzení účinnosti použité sanační technologie, resp. pro stanovení množství nanočástic, které by bylo optimální aplikovat při pilotním testu k dosažení stanovených cílů sanace, byly provedeny bilanční výpočty. Z dané kubatury zeminy a na základě předpokládané efektivní pórovitosti ($p = 22,5 \%$) bylo vypočteno statické i protékající množství podzemní vody. Na základě znalostí koncentrací i množství kontaminantů ve vodě obsažených a při stanovené rychlosti proudění podzemní vody 1 m/den bylo vypočteno, že v časovém intervalu 1 měsíc (odpovídá přibližně době minimálního působení nanočástic) v zájmové oblasti "proteče" cca $1,35 \text{ kg}$ chlorovaných uhlovodíků. Prostředí bylo dále bilancováno po pravidelných menších oblastech (pásech, resp. kvádrech) kolmých ke směru proudění podzemní vody, které byly vždy charakterizovány vrty situovanými v jejich ose. Pro každý pás bylo pro daný časový interval vypočteno množství reduktivně odbouraných chlorovaných uhlovodíků (předpokládá se, že v celém kvádru se koncentrace CHC mění v čase tak, jako ve vrtu v jeho centru). Výpočtem bylo stanoveno, že při použití 20 kg nanočástic došlo v zájmovém území za jeden měsíc k odbourání cca $0,457 \text{ kg}$ kontaminantů, což představuje zhruba 34% z jejich celkového proteklého množství. Zde je nutno poznamenat, že vzhledem k rychlému proudění podzemní vody a laboratorně zjištěné rychlosti dechlorinačních reakcí je na pozorovacích vrtech měřený stav vzdálen stavu rovnovážnému a dechlorinační reakce probíhají i v další části kolektoru podzemní vody ve směru proudění od pozorovacích vrtů. Z uvedeného vyplývá, že k dosažení optimálního stavu by bylo třeba pozorovací objekty rozšířit tak, aby migrační rychlost mezi aplikačním a posledním z pozorovacích vrtů byla v řádu 1-2 měsíců. Do výpočtu nebyly samozřejmě zahrnuty poklesy koncentrace v druhé části experimentu, které by výrazně zvýšily účinnost metody.

4.5.4 Závěry z lokality Piešťany

- Pilotní aplikace Piešťany byla provedena v prostředí a velmi vysokou vodivostí kolektoru, která ovlivnila výsledky. Rychlost proudění byla mezi jednotlivými vrty tak vysoká, že nemohl být posouzen konečný efekt působení nanočástic, protože kinetika reakce vyžaduje delší dobu zdržení.
- I tak výsledky zcela jednoznačně potvrdily, že v okolí všech sledovaných vrtů dochází k poklesu koncentrace CHC s trváním minimálně jeden měsíc. Po lokálním zvýšení koncentrace došlo k opětovnému snížení koncentrací, které je ještě výraznější než snížení první.
- Probíhající procesy byly potvrzeny kontinuálním měřením ORP a pH na dvou

různých vrtech. Pokles ORP je v řádu 300 mV. Bodové měření celkového Fe potvrdilo nárůst jeho hodnoty a to až o jeden řád oproti původní neovlivněné hodnotě.

- Bilanční výpočty odhadly, že v první fázi měření bylo odstraněno cca 0,45 kg kontaminantů. Druhý (a výraznější pokles) nebyl do bilančních výpočtů zahrnut.

4.6 Permon - aplikace NZVI pro odstranění Cr^{6+}

Jak již bylo popsáno v předchozí kapitole, pilotní pokus na lokalitě Permon byl zcela specifický způsobem provedení, kdy voda z aplikačního vrtu byla po určité době čerpána. I tak jsou výsledky sledování na lokalitě velmi významné z hlediska ověření metodiky a to nejen pro redukci šestimocného chromu.

4.6.1 Časový průběh pilotního experimentu

Aplikační vrt je dlouhodobě čerpán, což vedlo ke specifickému průběhu experimentu. Vrt byl nejprve odpojen a nechán bez čerpání, pak proveden zásak NZVI, opět ponechán bez čerpání a na závěr zapojen zpět do čerpacího systému. Podrobnosti o časovém průběhu jsou uvedeny v Tab.4.4.

datum	činnost
do 14.11.	Čerpání z vrtu HV-19 v průměrné intenzitě 3,5 m ³ /den
15.11. - 7.12.	Vrt bez čerpání a zasakování, čerpání na okolních vrtech
8.12.	Zasakování NZVI
9.12. - 3.1.	Vrt bez čerpání a zasakování, čerpání na okolních vrtech
4.1.	Technologická nutnost zapojení vrtu do čerpání na 1 den
5.1. - 19.1.	Vrt bez čerpání a zasakování, čerpání na okolních vrtech
20.1.	Opětovné zapojení čerpání z vrtu intenzitou 3,5 m ³ /den
3.8.	Ukončení sledování vrtu HV-19 z pohledu pilotní aplikace

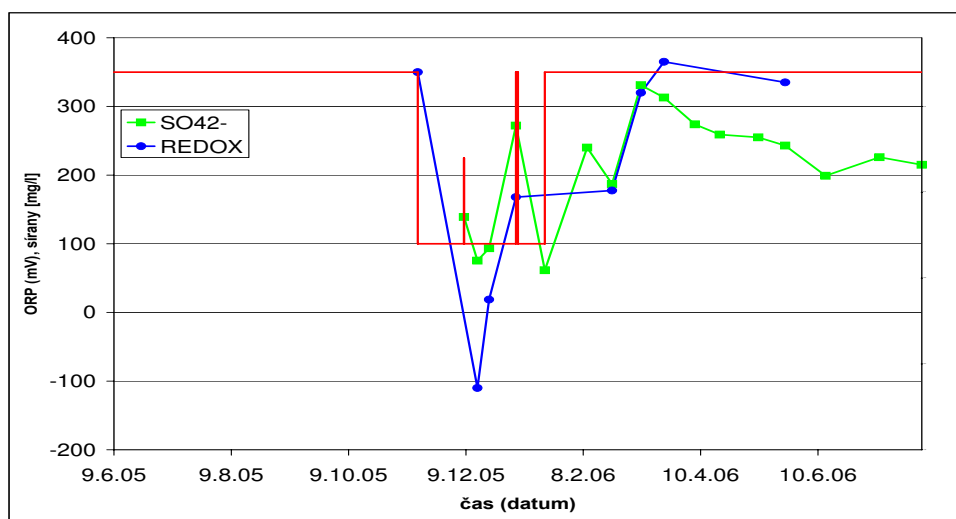
Tabulka 4.4: Permon - časový průběh pilotního experimentu

Celý experiment navázal na pravidelné sledování koncentrací Cr^{3+} a Cr^{6+} na vrtu HV-19, které určilo počáteční koncentraci Cr^{6+} okolo 7 mg/l. Před vlastním experimentem bylo čerpání z vrtu zastaveno a hladina podzemní vody se ustálila na hodnotě přibližně 11 metrů pod terénem. Vlastní zasakování proběhlo velmi rychle a během asi 8 hodin bylo do vrtu zasáknuto 6 kg NZVI částic. Po aplikaci byl vrt opět ponechán bez čerpání až do 19.1. Vzhledem k tomu, že v té době docházelo k čerpání na okolních vrtech, mohly být nanočástice transportovány do okolí, i když se očekávalo,

že hydraulická komunikace mezi vrty je velmi omezená. Krátkodobé (asi jednodenní) čerpání 4.1. bylo způsobeno technologickými důvody a bylo doprovázeno odběrem vzorků po opětovném vypnutí systému. Od 20.1. byl vrt opět zapojen do normálního sanačního systému a sledován až do 3.8.2006.

4.6.2 Výsledky sledování parametrů

V průběhu experimentu bylo zaznamenáváno několik parametrů. Některé si přiblížíme podrobněji:

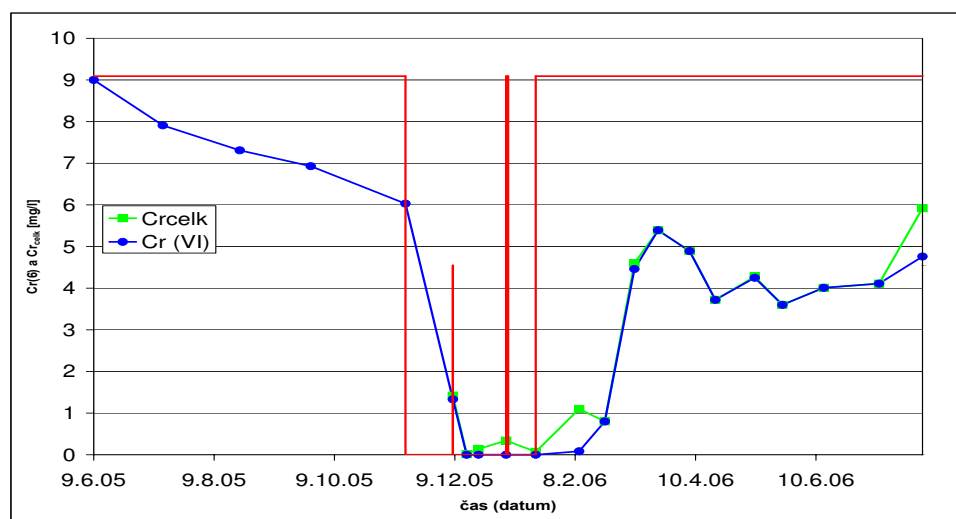


Obrázek 4.31: Permon - vývoj koncentrace síranů a ORP na vrtu HV-19. Červená linka představuje čerpání na vrtu, přerušené před aplikací NZVI, krátká úsečka pak aplikaci NZVI, dlouhá úsečka krátkodobé obnovení čerpání a skoková změna opětovné zahájení čerpání.

ORP Jak již bylo uvedeno v předchozích pilotních aplikacích, nejdůležitějším parametrem, který se v průběhu aplikace NZVI částic mění, je oxidačně redukční potenciál ORP. Jeho hodnota vlivem reduktivního působení Fe^0 klesá většinou pod nulu, někdy k hodnotám okolo -300 mV (vůči vodíkové elektrodě). V případě lokality Permon je přirozený ORP velmi kladný (okolo 350 mV), což je způsobeno vysokým obsahem rozpuštěného kyslíku v podzemní vodě. Tento kyslík má také za následek nízkou redukci šestimocného chromu běžnými látkami. Z této počáteční hodnoty ORP klesá během aplikace NZVI na -100 mV a udržuje se záporný (na Obr.4.31 aplikace označena kratší červenou úsečkou). Po krátkodobém zapojení systému 4.1.2006 (označeno dlouhou červenou úsečkou) sice ORP stoupne na cca 150 mV, ale v následujících dnech pravděpodobně opět klesá, což nebylo potvrzeno měřením, protože další měření bylo provedeno až

měsíc po zapnutí systému čerpání, kdy ORP dosahoval hodnoty okolo 180 mV. Pokud však vezmeme analogii krátkodobého čerpání, lze předpokládat, že ORP se okamžitě se zahájením čerpání vrací na hodnotu 150 mV. Teprve po měsíci od zahájení opětovného čerpání se hodnota začala zvedat a za další měsíc dosáhla počáteční hodnoty 350 mV. Celková doba snížení ORP vlivem aplikace NZVI částic tedy byla 4,5 měsíce.

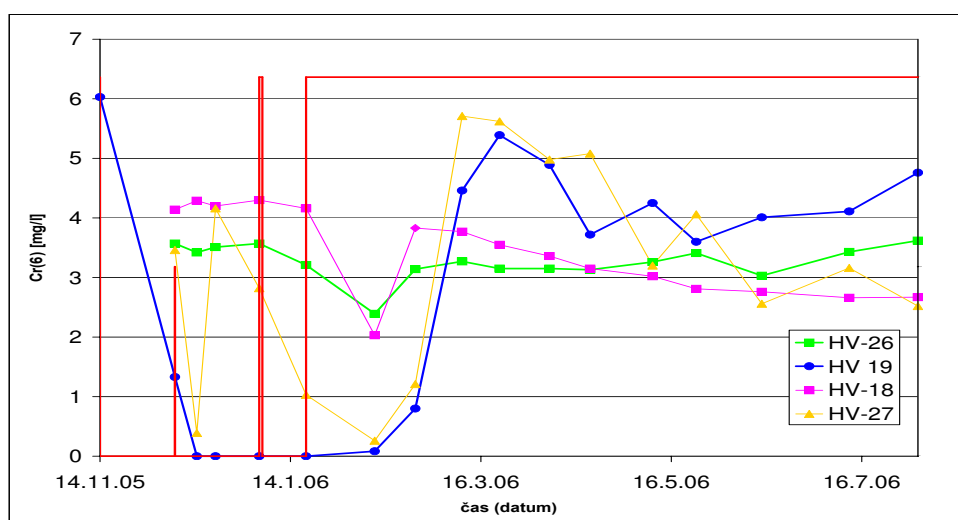
Síraný Koncentrace síranů je ukázána také na Obr.4.31. Opět je soubor hodnot neúplný, daný omezenými odběry vzorků. Od aplikace však koncentrace síranů klesá (předpokládáme, že počáteční koncentrace je okolo 300 mg/l) a až do krátkodobého zapnutí čerpání se udržuje na 100 mg/l. Po zapnutí systému se sice koncentrace zvýší, ale podobně jak o ORP se udržuje na nižší hodnotě než byla počáteční a teprve po měsíci pozvolna stoupá až k 300 mg/l. Pokles v konečné fázi experimentu již nesouvisí s experimentem.



Obrázek 4.32: Permon - vývoj koncentrace chromu na vrtu HV-19. Vysvětlení červené linky viz 4.31.

Chróm ve vrtu HV-19 Vedle ORP je nejdůležitějším parametrem pro ověření úspěšného sanačního zásahu koncentrace sledovaného kontaminantu, v tomto případě šestimocného Cr. Na Obr.4.32 je vynesena koncentrace Cr^{6+} společně s Cr_{celk} . Celkový chróm je součet koncentrace šestimocného a trojmocného chrómu, který vzniká redukcí chrómu šestimocného. Z obrázku je vidět, že koncentrace celkového chrómu se většinou shoduje s koncentrací šestimocného chrómu, což je dáno extrémně nízkou rozpustností trojmocného chrómu, což je vlastně podstata redukční metody. Z obrázku vyplývá, že během aplikace klesá koncentrace z původních 6-7 mg/l na 1 mg/l a po aplikaci je koncentrace prakticky neměřitelná (pod mezí detekce). Nárůst trojmocného chrómu

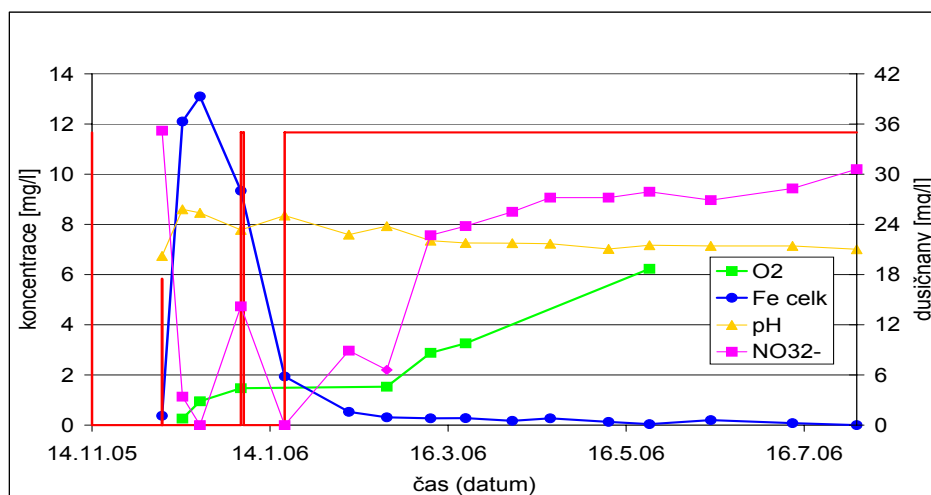
v době krátkodobého obnovení čerpání je způsobeno pravděpodobně zvýšením vzniklého jemného sedimentu ve vrtu. Podobný nárůst byl zaznamenán i po opětovném zahájení čerpání. Celkově však trvalo opět měsíc, než došlo k nárůstu koncentrace Cr a další měsíc než se koncentrace vrátila na nové maximum (5 mg/l). Dlouhodobě se koncentrace na vrtu pohybovala po aplikaci na 4 mg/l a nikdy již nedosáhla původní hodnoty 6-7 mg/l. To, že hodnota po experimentu již nedosáhla původní hodnoty není pravděpodobně způsobeno aplikací NZVI, ale dlouhodobým trendem v koncentraci Cr, který můžeme vidět z Obr.4.32, když vynecháme data spojená s aplikací NZVI.



Obrázek 4.33: Permon - vývoj koncentrace chromu na okolních vrtech. Vysvětlení červené linky viz 4.31.

Chrom na okolních vrtech I když vzhledem k vlastnostem prostředí nepředpokládáme výraznou hydraulickou vodivost mezi vrty, byly vyneseny koncentrace Cr^{6+} na okolních vrtech HV-26, HV-18 a HV-27 společně s vrtem HV-19 (Obr.4.33). Časový průběh ukazuje zajímavou shodu dvojice vrtů HV-19 a HV-27 a dvojice HV-18 a HV-26. Průběh na vrtech HV-18 a HV-26 můžeme pokládat za časový průběh koncentrace Cr neovlivněný NZVI částicemi. Naopak průběh na vrtu HV-27 ve většině průběhu kopíruje situaci na aplikačním vrtu. Dokonce velmi rychle po aplikaci zde klesá hodnota Cr z původní hodnoty 3,5 mg/l (přibližně stejná pro všechny 3 vrty) o jeden řád. Až na zvýšení 21.12.2005 a následný pokles se průběh dat na vrtu HV-27 podobá vrtu HV-19. Překvapivé je, že i po ukončení aplikace se hodnoty velmi podobají a vzrostou společně na 5-6 mg/l. Toto chování se dá vysvětlit pouze těsným hydraulickým propojením mezi vrty, zvláště v režimu čerpání, kdy oba vrty reagují velmi podobně a je možné, že kontaminace do vrtu HV-19 přichází z vrtu HV-27. V době

zásaku NZVI se proud podzemní vody otočil, což narušilo nastavené toky mezi oběma vrtly. Poté pravděpodobně došlo k uvolnění kontaminace z okolí vrtu, který byl v době experimentu čerpán, a rovnováha mezi vrtly se ustavovala po celou dobu nečinnosti vrtu HV-19. Podobné hydraulické propojení je pravděpodobně i mezi vrtly HV-18 a HV-26, protože zjištěné koncentrace jsou opět velmi podobné.



Obrázek 4.34: Permon - vývoj koncentrace dalších látek na vrtu HV-19. Vysvětlení červené linky viz 4.31.

ostatní sledované parametry Ostatní parametry byly bohužel sledovány až v průběhu experimentu a jejich hodnoty před zahájením aplikace nejsou známy. Většinou se jedná o parametry, jejichž hodnoty na lokalitě jsou známy z jiných vrtů, a proto nebylo nutné provádět požadovaná měření před experimentem. Z těchto parametrů je nejdůležitější koncentrace Fe_{celk} , která z prakticky nulové hodnoty zlomků mg/l roste v průběhu aplikace na 13 mg/l a udržuje se na vysoké hodnotě prakticky po celou dobu až po opětovné zapnutí čerpání (Obr.4.34). Tento parametr potvrzuje účinnou oxidaci elementárního železa. Podobně jako ORP se dá vysledovat i vývoj koncentrace rozpuštěného kyslíku, kdy na začátku aplikace NZVI klesne jeho hodnota k nule. V průběhu následujícího období se drží pro danou lokalitu na velmi nízké hladině pod 1 mg/l a až teprve při opětovném čerpání postupně roste na 6 mg/l. I tak zůstává jeho koncentrace pod saturací, která byla naměřena na většině ostatních vrtů. PH se během experimentu mění jen nepatrně. I zde můžeme pozorovat mírné zvýšení po dobu aplikace (asi o jednotku pH).

dusičnany Průběh dusičnanů je tak výjimečný, že jim je věnováno více prostoru. Průběh časové závislosti dusičnanů velmi připomíná průběh koncentrací Cr.

Počáteční koncentrace dusičnanů je 36 mg/l a po aplikaci NZVI klesá na skoro nulu, kde se opět udržuje po celou dobu nečinnosti vrtu HV-19 opět s výjimkou krátkodobého čerpání, kdy koncentrace vzroste. Po zahájení čerpání trvá opět asi 2 měsíce, než se koncentrace dostane na vyšší hodnotu (jmenovitě 24 mg/l). Na rozdíl od Cr se však nárůst koncentrace nezastavil a mírně pokračoval až do ukončení sledování vrtu, kdy hodnota koncentrace dosáhla 30 mg/l. Z tohoto chování lze učinit jednoznačný závěr, že vedle redukce Cr dochází i k redukci dusičnanů. Pokud je mírný pokles Cr v konečné fázi sledování způsoben působením pyrosiřičitanu, pak nárůst dusičnanů znamená, že k redukci dusičnanů pyrosiřičitanem nedochází.

4.6.3 Bilance působení nanoželeza

Čerpání vody z aplikačního vrtu dává možnost pohlédnout na celý sanační zásah tak, že okolí sanačního vrtu bylo impregnováno NZVI částicemi, které teď ve fázi čerpání vody z vrtu snižují koncentraci Cr. Z daných hodnot koncentrací a čerpaného množství, které je dlouhodobě na vrtu HV-19 na úrovni 3,5 m³/den, lze vypočítat, že celkové množství odstraněného Cr^{6+} z vrtu je přibližně 750 g. Při stechiometrii dané rovnicí 2.22 bylo pro redukci chromu spotřebováno 1,7 násobku hmotnosti odstraněného Cr, tj. 1,3 kg čistého elementárního železa. Při předpokládaném obsahu železa v NZVI částicích cca 25 % by spotřeba NZVI částic na tuto sanaci byla okolo 5 kg, což odpovídá injektovanému množství NZVI částic 6 kg. V tomto případě je tedy účinnost použitého Fe velmi vysoká a většina částic byla spotřebována pro určený cíl reduktivního odstranění šestimocného chromu.

4.6.4 Závěry z lokality Permon

Výsledky lze shrnout do následujících bodů:

- Výsledky jednoznačně prokázaly reduktivní působení nanočástic na redukci šestimocného chromu.
- Metoda zasáknutí NZVI do budoucího čerpaného vrtu se ukázala jako možná a v některých případech i perspektivní. Působení nanočástic ve vrtu je dlouhodobé (min. dvouměsíční) a vyčerpané množství vody ukazuje za významné odbourání kontaminace.
- Metoda také potvrdila možnost reduktivního odstraňování dusičnanů, které byly při pilotní aplikaci odstraněny stejně dobře jako šestimocný chrom.

- Z fyzikálních a fyzikálně chemických parametrů je velmi průkazné sledování ORP, který působením NZVI částic výrazně klesá, jak bylo ostatně předpokládáno. Koncentrace síranů je působením NZVI ovlivněna, ale nedojde k odstranění síranů z prostředí jejich redukcí. Vyšší koncentrace síranů nemá negativní vliv na průběh reduktivního odbourávání šestimocného chrómu ani dusičnanů.
- Velká část injektovaných nanočástic byla v procesu reduktivního odstranění Cr využita a účinnost metody je velmi vysoká. To podporuje myšlenku možnosti využít NZVI částic pro pasivní dočištění kolektoru po aktivním sanačním zásahu, kdy zbytkové koncentrace překračují stanovenou mez. Zásah nanočástic do kolektoru a jejich částečná migrace kolektorem zajistí dočištění zbytkové kontaminace s vysokou účinností.
- Byla objevena komunikace mezi vrtem HV-19 a HV-27 s tím, že reduktivní působení nanočástic se promítlo do koncentrace Cr v tomto vrtu a koncentrace v obou vrtech mají velmi podobný průběh.
- Koncentrace celkového železa opět potvrzuje reduktivní působení NZVI částic, při kterém dochází k uvolňování rozpuštěných iontů Fe do roztoku.

5 Závěry

Cílem práce bylo ověřit metodu reduktivního odstranění různých kontaminantů působením nanočástic nulmocného Fe. Pro tento cíl byly v teoretické části práce objasněny podmínky působení NZVI částic na jednotlivé sledované kontaminanty (jmenovitě na chlorované eteny, šestimocný chróm a uran, pěti a třimocný arzén). Pro všechny uvedené látky, které jsou významnými kontaminanty životního prostředí, je reakce s nanoželezem možná a dokonce progresivní. Chlorované eteny přecházejí na prakticky netoxické konečné produkty etan a eten, šestimocný chróm a uran se redukuje na čtyřmocné prvky, které jsou podstatně méně rozpustné ve vodě a tím i méně toxické, arzén je schopen se spolusrážet se vznikajícími oxohydroxidy Fe a tím se i jeho koncentrace ve vodě snižuje. Vedle reakcí s těmito kontaminanty probíhají ve vodě další oxidačně redukční reakce. Při reakci s vodou se uvolňují do roztoku hydroxylové anionty a roztok má výrazný nárůst pH. Při reakci s rozpuštěným kyslíkem dochází k odstranění kyslíku z roztoku. Při těchto reakcích se spotřebovává část přítomného elementárního železa. Pokud obsahuje voda další anionty a kationty, mohou probíhat i další oxidačně redukční reakce z nichž nejvýznamnější je redukce nitrátů.

V praktické části byl proveden rozbor a přehled jak laboratorních tak pilotních experimentů k ověření metodiky nanočástic na konkrétních lokalitách. Jednalo se o lokality: Spolchemie Ústí nad Labem, kde byl proveden první pilotní experiment s nanoželezem v Evropě, Kuřívody, kde byl proveden experimentální sanační zásah v prostředí s průlinově puklinovou propustností, a Piešťany na Slovensku. Všechny tyto lokality jsou kontaminovány chlorovanými uhlovodíky. Poslední pilotní lokalitou byl Permon Křivoklát, kde byla metodika ověřena na šestimocný chróm. Mimo tyto lokality, na kterých bylo působení nanočástic studováno jak v laboratoři, tak při pilotních aplikacích, byly provedeny laboratorní experimenty s dalšími vzorky kontaminovaných vod a zemin (Pontypool, Anglie, Reinikensdorf, SRN). Všechny tyto experimenty vedly k definování souboru třepacích zkoušek nutných pro ověření metodiky na konkrétní lokalitě. V závěru této kapitoly byl také proveden důkladný rozbor optimálních vlastností nanočástic pro použití v sanacích podzemních i povrchových vod. Byly porovnány vzorky dostupných nanočástic a definovány směry, ve kterých je možné a žádoucí tyto vlastnosti zlepšit. Je to hlavně mobilita v horninovém prostředí, množství obsaženého elementárního železa, stálost produktu při dlouhodobém skladování a v neposlední řadě i cena.

Výsledky laboratorních experimentů ukazují praktickou použitelnost metody pro sanace, určují rychlosti reakcí a nutné minimální a optimální koncentrace nanočástic pro sanační zásah. Metoda spolehlivě funguje na sanaci chlorovaných etenů, uranu i chrómu. Ukazuje se, že ve většině případů je reakce mezi kontaminantem a nanože-

lezem poměrně pomalá a nutná doba pro prokázání účinné reakce je v řádu několika týdnů. Pilotní aplikace ukázaly velmi dobré výsledky a to na všech studovaných lokalitách i pro oba typy kontaminace (chlorované eteny a šestimocný chróm). V případě Spolchemie pilotní aplikace prokázala použitelnost metody pro sanaci podzemní vody kontaminované chlorovanými eteny. Zkouška měla několik nedostatků, které byly při dalších pilotních aplikacích postupně odstraněny. Pilotní aplikace v Kuřívodech ukázala, že působením nanoželeza klesla koncentrace chlorovaných etenů z cca 15 -20 mg/l pod 1 mg/l a na této úrovni se držela minimálně půl roku. Kolem aplikačního vrtu se vytvořila oblast o minimální ploše 30 m², kde koncentrace chlorovaných etenů klesly pod sanační limit. Celkové množství odstraněných chlorovaných etenů bylo okolo 0,5 kg. Výsledky na lokalitě Piešťany potvrdily použitelnost metody i v prostředí kolektoru s vysokou hydraulickou vodivostí. Aplikace byla poznamenána vysokou rychlostí toku podzemní vody, ale i zde prokazatelně došlo k odstranění přibližně 0,5 kg chlorovaných etenů v průběhu několika týdnů. Pilotní pokus na lokalitě Permon prokázal reduktivní působení nanoželeza na šestimocný chróm. Dále prokázal i možnost použití nanoželeza k odstraňování kontaminantů v okolí čerpaného vrtu, kdy po zásaku byl aplikační vrt čerpán a prokazoval po dobu několika týdnů podlimitní koncentrace chrómu. V okolí aplikačního vrtu se vytvoří reduktivní zóna, která dlouhodobě odstraňuje kontaminanty z odčerpávané vody.

Metoda použití nanoželeza pro sanaci různých kontaminantů bude dále testována na dalších lokalitách, na kterých byly provedeny laboratorní experimenty. Na lokalitě Kuřívody se plánuje plný sanační zásah, což jen potvrzuje velkou perspektivu prezentované metody.

6 Poděkování

Rád bych zde poděkoval svým kolegům, spolupracovníkům a přátelům, kteří přispěli k získání výsledků, které se staly základem této práce. Především pak Petru Kvapilovi, Pavlu Hrabákovi, Jaroslavu Noskovi, Lence Lacinové, Aleně Rodové, Miloši Rejmanovi, Lucii Křiklavové, Jiřímu Kubrichtovi a Tomáši Ledererovi, za laboratorní a pilotní experimenty, panu W.X. Zhangovi a jeho spolupracovníkům, T. Todovi a jeho zaměstnancům, M. Pupezovi a M. Grecovi za cenné rady a pomoc, Jiřímu Maryškovi, Jiřímu Slovákovi, Janu Šemberovi, M. Mašláňovi, Radku Zbořilovi a Josefu Zemanovi za projekty v rámci kterých jsem se mohl studiu nanoželeza věnovat a Kamilu Nešetřilovi za pomoc s modelováním v GWB.

Speciální dík patří Romaně Šuráňové za trpělivost s opakovaným čtením a jazykovou i obsahovou korekturou mého textu,

a Jitce Benešové za podporu a toleranci k mé práci na úkor našeho společného času.

7 Autorova literatura k tématu

- Černík, M.** Nanotechnologie pro sanace ekologických zátěží, v Kompendiu sanačních technologií, Matějů (ed.), Vodní zdroje Ekomonitor, 2006, ISBN 80-86832-15-5
- Černík, M., Kvapil, P., Pupeza, M.** Dechlorination of chlorinated ethenes in fractured sandstone by zero-valent iron nano-particles, Abstract of Papers of the American Chemical Society, 230. ACS meeting, Washington, USA, 2005
- Černík, M., Kvapil, P., Pupeza, M.** Reductive dechlorination of CHCs in fractured sandstone enhanced by lactates and Fe(0) nano-particles, In proceedings of ECOR-2 (European conference on oxidation and reduction technologies for ex-situ and in-situ treatment of water and soil, Göttingen, Německo, 2005
- Černík, M., Kvapil, P., Nosek, J.** Využití nanotechnologií v sanační praxi, Sanační technologie IX, Ekomonitor, 2006
- Černík, M.** Studium oxidačně redukčních metod od laboratoře po sanační aplikace, Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Ekomonitor, 2006
- Černík, M. a kol.** Sekce sanační technologie (ST), Maryška, J. (ed.) Výzkumné centrum Pokročilé sanační technologie a procesy, Výzkumná zpráva za rok 2005, TUL Liberec, ISBN 80-7372-049-3.
- Pupeza, M., Černík, M., Greco, M.** Dechlorination of chlorinated hydrocarbons by zero-valent iron nano-particles, Aquifer Vulnerability Risk, 2nd International Workshop, Parma, Italy, 2005
- Nosek, J., Kvapil, P., Černík, M.** Aplikace moderních metod při sanaci in-situ na lokalitě Kuřívody, Sanační technologie VIII, Ekomonitor, Uh. Hradiště, 2005
- Macé, Ch., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Černík, M., Pupeza, M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R., Zhang, W.** Nanotechnology and Groundwater Remediation: A Step Forward in Technology Understanding, Remediation 16 (2): 23, 2006.
- Kvapil, P., Černík, M., Pupeza, M., Mesiar, R.** Application of ZVI nanoparticles for remediation of groundwater polluted by chlorinated hydrocarbons - practical results of laboratory and two field, In proceedings of ECOR-3 (European conference on oxidation and reduction technologies for ex-situ and in-situ treatment of water and soil, Göttingen, Německo, 2006
- Filip, J., Zbořil, R., Zeman, J., Mashlan, M., Otyepka, M., Černík, M., Kvapil, P.** (2006): Complex characterization and environmental application of chemically-pure nanosized ferrihydrite from draining waters (submitted).

Reference

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1997): Top 20 Hazardous Substances: ATSDR/EPA Priority List for 1997. <http://atsdrl.atsdr.cdc.gov:8080/cxcx3.html>
- [2] Alowitz, M.J., Scherer, M.M. (2002): Environ. Sci. Technol. 36.
- [3] AQUATEST (2003): TRW Volant a.s. - Opatření k nápravě ekologických škod, Praha.
- [4] AQUATEST (2003): Odstranění starých ekologických zátěží společnosti Permon s.r.o. Roztoky u Křivokláta, Etapová roční zpráva
- [5] AQUATEST a.s. (2003): Opatření vedoucí k nápravě starých ekologických zátěží v areálu společnosti Spolchemie a.s. Ústí nad Labem, Souhrnná zpráva za rok 2003.
- [6] AQUATEST (2004): Roční zpráva o sanaci lokality Spolchemie, Praha.
- [7] AQUATEST (2005): Roční zpráva o sanaci lokality Kuřívody, Praha.
- [8] AQUATEST (2005): Roční zpráva o sanaci lokality Piešťany, Praha.
- [9] AQUATEST (2005): Zpráva o laboratorních experimentech, Reinikensdorf, Praha.
- [10] AQUATEST (2005): Roční zpráva úkolu Buněčná upoutání v bioremediaci odpadních vod, EUREKA, MŠMT ČR
- [11] AQUATEST (2005): Výzkum přírodních geochemických a remediačních procesů a jejich využití pro sanace po těžbě nerostů (GEOCHEM), roční zpráva za rok 2005, TANDEM FT-TA/066
- [12] Beck, P., Harries, N., Sweeney, R. (2001): Design, installation and performance assessment of a zero valent iron permeable reactive barrier in Mankstown, Northern Ireland. CL: Aire technology demonstration report TDP3, UK.
- [13] Bethke, C.M.: Geochemists Workbench A Users Guide, RockWare, Inc., USA, www.rockware.com
- [14] Cullen, W.R., Reimer, K.J. (1989): Arsenic speciation in the environment. Chem. Rev. 89, 713-764
- [15] Černík a kol. (2005): Kapitola 2 v Maryška, J. (ed.) Výzkumné centrum Pokročilé sanační technologie a procesy: Výzkumná zpráva za rok 2005, 24-106, ISBN 80-7372-049-3.
- [16] Černík, M. (2006): Nanotechnologie pro sanace ekologických zátěží, v Kompendiu sanačních technologií, Matějů (ed.), Ekomonitor, 2006

- [17] Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D., Agathos, S.N., and Diels, L. (2005): Environ. Sci. Technol. 39(21), 8460-8465
- [18] Elliott, D., Zhang, W. (2001): Environ. Sci. Technol. 35(24): 4922-4926
- [19] Environ. Sci. Technol.(2005): 39(5)
- [20] EPA (1998): EnviroMetal Technologies, Inc., Metal-Enhanced Dechlorination of Volatile Organic Compounds Using an In-Situ Reactive Iron Wall, Innovative Technology Evaluation Report. EPA/540/R-98/501.
- [21] EPA (1999): Sandia National Laboratories In Situ Elektrokinetic Extraction Technology, Innovative Technology Evaluation Report. EPA/540/R-97/509, 1999.
- [22] EPA: informace ze stránek <http://www.epa.gov>
- [23] Ferguson, J.F., Garvis, J (1972): Review of the arsenic cycle in natural waters. Water Res. 6: 1259-1274
- [24] Fils, J., 1991. Stress corrosion cracking of structural steels in nitrate solutions. In: Flis, J. (Ed.), Corrosion of Metals and Hydrogen-Related Phenomena. Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam, vol. 59, pp. 57-94
- [25] Chew, C.F., Zhang, T.C., Shan, J.(1998): Removal of nitrate/atrazine contamination with zero-valent iron-promoted processes, Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research
- [26] Cho, H.H., and Park, J.W. (2003): Acs Symposium Series, 837, 141-153
- [27] Choe, S., Chang, Y-Y., Hwang, K-Y., Khim, J. (2000): Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, Chemosphere 41, 1307-1311
- [28] Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., and Choi, H. (2005): Environ. Sci. Technol., 39(5), 1291-1298.
- [29] Křiklavová, L. (2006): Posouzení možnosti použití kombinované reduktivní metody laktát-nanoželezo k sanaci chlorovaných uhlovodíků, bakalářský projekt, TUL, Liberec
- [30] Lien, H.L., Zhang, W. (2001): Coll. and Surf. A. 191: 97-105
- [31] Lien, H.L., and Wilkin, R.T. (2005): Chemosphere, 59(3), 377-386
- [32] Lien, H.L., Zhang, W. (2005): J Environ. Eng. 131: 4-10
- [33] Masciangioli, T. a Zhang, W. (2003): Environ. Sci. Technol. 37: 102-108

- [34] Manning, B.A., Hunt, M., Amrhein, C, Yarmoff, J.A.: Arsenic(III) and arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products (2002): Environ. Sci. Technol. 36, 5455-5461
- [35] Melitas, N., Farrell, J.(2002):Environ. Sci. Technol. 36, 5476-5482
- [36] Moon, J.W., Moon, H.S., Kim, H., and Roh, Y. (2005): Environ. Geology, 48(6), 805-817.
- [37] Nosek, j. (2006): Vývoj metodiky modelování transportních a přírodních procesů při změně oxidačně-redukčních podmínek, teze doktorské práce, TUL, Liberec
- [38] Nurmi, J.T.,et. al.(2005): Environ. Sci. Technol. 39(5), 1221-1230
- [39] Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C.M., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., and Driessen, M.D. (2005): Environ. Sci. Technol. 39(5), 1221-1230
- [40] ORNL (1996): In situ remediation of DNAPL compounds in low permeability media fate/transport, in situ control technologies, and risk reduction, ORNL/TM-13305, Oak Ridge, USA.
- [41] Orth, S.W., Gillham, R.W. (1996): Environ. Sci. Technol. 30, 66-71
- [42] Pitter, P. (1999): Hydrochemie, vydavatelství VŠCHT, Praha, ISBN 80-7080-340-1.
- [43] Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E. (2000):Environ. Sci. Technol. 34, 2564-2569
- [44] Proceedings of European Symposium on Environmental Biotechnology, Oostende, 2004
- [45] Rejman, M. (2006): Studium a modelování migrace a reakcí nanoželeza v horninovém prostředí, bakalářská práce, TUL, Liberec
- [46] Siantar, D.P, Schreier, C.G., Chou, C.S., Martin, R.: Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts. Wat. Res. 30, 2315-2322, 1996
- [47] Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem. 17, 517-568
- [48] Stumm, W., Morgan, J.J.: Aquatic chemistry, Chemical equilibria and rates in natural waters, J. Wiley & Sons, 1995
- [49] Su, C.M., Puls, R.W. (2004): Environ. Sci. Technol. 38(9), 2715-2720.
- [50] Wang, C., Zhang. W. (1997): Environ. Sci. Technol. 31, 2154-2156

- [51] WHO Guidelines for Drinking Water Quality, vol 1 (1993): Recommendations, 2nd ed.; WHO: Geneva.
- [52] Wilkin, R.T., Chunming, S., Ford, R.G., Paul, C.J. (2005): Environ. Sci. Technol. 39, 4599-4605
- [53] Zawaideh, L.L., Chew, C.F., and Zhang, T.C.: Remediation of nitrate-contaminated water and soil by Fe0-promoted processes. Proceedings of the 12th Annual Conference on Hazardous Waste Research, May 19-22, Kansas City, MO, 1997, P77-97
- [54] Zhang, W., Wang, C., Lien, H. (1998): Catal. Today. 40: 387-395
- [55] Zhang, Y.Q., Amrhein, C., and Frankenberger, W.T. (2005): Science of the Total Environment, 350(1-3), 1-11
- [56] Zhang, Y.Q., Wang, J.F., Amrhein, C., and Frankenberger, W.T. (2005): Journal of Environmental Quality, 34(2), 487-495