

---

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Studijní program: B 2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 1802R022 – Informatika a logistika

**Kombinovaná metoda laktát-nanoželezo pro  
odstranění chlorovaných ethenů**

**The Combination Method Lactate-Nanoiron  
for Remove Chlorinated-Hydrocarbons**

**Bakalářská práce**

Autor: **Křiklavová Lucie**  
Vedoucí BP práce: Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.  
Konzultant: Ing. Lenka Lacinová

**V Liberci 13. 5. 2007**



## **Prohlášení**

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

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

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

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

## Poděkování

Ráda bych poděkovala svým vedoucím, spolupracovníkům a všem přátelům, kteří mi pomáhali vypracovat a vyhodnotit výsledky uveřejněné v této bakalářské práci. Především děkuji Doc. Dr. Ing. Miroslavu Černíkovi, CSc., který byl zadavatelem mé práce a díky němuž jsem měla mnoho příležitostí zdokonalit své znalosti v oboru sanačních technologií a nanomateriálů. Děkuji Ing. Lence Lacinové za pomoc při laboratorních experimentech a při následném vyhodnocování a interpretaci výsledků, Ing. Jaroslavu Noskovi za pomoc při prezentaci výsledků na konferenci Oxidačních a redukčních metod odstraňování ekologických zátěží. Za možnost navštívit konferenci Nanotech Insight 2007, která mi poskytla neobyčejnou zkušenost v oboru nanotechnologií děkuji Prof. Dr. Ing. Jiřímu Maryškovi, CSc.

Speciální dík patří Naděždě Křiklavové a Petře Šimkové za mimořádnou trpělivost s níž snášely mou nepřítomnost při psaní této práce a za podporu, kterou mi věnovaly, abych se jí mohla řádně věnovat a dále zdokonalovat.

## Abstrakt

Cílem této práce je optimalizace odstraňování kontaminace z lokality Kuřivody (obecně však z jakéhokoli území znečištěného zejména chlorovanými uhlovodíky), a to metodou co nejvíce šetrnou k okolnímu prostředí, metodou co nejúčinnější, časově a finančně nenáročnou. Jedním z možných postupů je kombinace mikrobiálně podpořené reduktivní dechlorace a reduktivní dechlorace s využitím nanočástic nulmocného železa.

Základním principem dekontaminace je reduktivní dechlorace uhlovodíků, kdy atomy chloru jsou nahrazeny atomem vodíku, a to za pomoci chemické látky a současně za pomoci mikroorganismů. Při použití mikrobiálně podpořené dechlorace a částečně i při použití nanoželeza sice vznikají stále ještě toxické meziprodukty, ale i ty jsou postupně odbourávány a vznikají látky, které jsou méně toxické. Degradace končí plynným ethenem, který uniká do vzduchu, ve vodě se tak nachází minimální kontaminace nebo je v limitních hodnotách.

Laboratorní práce jsou prováděny ve třech různých koncentracích nanoželeza (koncentrace laktátu je vždy stejná) a ve třech různých časových odstupech mezi injektážemi laktátu a železa. Na základě laboratorních experimentů jsou definovány podmínky pro optimální pilotní ověření. Získaná data ukazují velmi slibné výsledky použitelnosti metody pro plnou sanaci. Proces je o poznání jednodušší, šetrnější, účinnější a také lacinější než tradiční postupy za pomoci oxidačních činidel, sanačního čerpání či odtěžení, kdy se vytěžená kontaminovaná zemina odváží k čištění do specializovaných provozů.

Při experimentech bylo zjištěno, že kombinace je nejúčinnější zejména pro nejvyšší koncentraci nanoželeza (3190 mg/l Fe) a pro dobu ne kratší než cca 3 měsíce mezi injektážemi laktátu a nanočásticemi. Pilotní aplikace proběhly na lokalitě Kuřivody, a to s velice příznivými výsledky. Metoda bude dále testována, což prokazuje, že daná technika je velice perspektivní. Konečným výsledkem je, že kombinovaná metoda laktátu a nanoželeza, ačkoli ještě není dokonale prostudována, je velice účinná a přináší spoustu výhodných vlastností.

**Klíčová slova:** sanace, laktát, železo, degradace, nanotechnologie

## **Abstract**

The aim of this work is the optimization of remediation the contamination of the Kurivody locality (generally all territories polluted by especially chlorinated hydrocarbons), by the Method which is considered to the surrounding environment, most effectual, time and financially modest. One from possible procedure is the Method based on a combination of microbial promoted reductive dechlorination and dechlorination by zerovalent nanoiron.

The basic principle of decontamination is dechlorination of chlorinated hydrocarbons by reductive processes, when atoms of chlorine are replaced by hydrogen. Toxic intermediates are produced in the process, but they are further changed to another hydrocarbons, that are less toxic. The degradation ends with gaseous ethene, that volatiles to the air, so in water the minimum of contamination is detected or the contamination undertakes the limited values.

The laboratory works are provided in three different concentrations of iron nanoparticles (the concentration of lactate is always the same) and in three different times between injection of lactate and iron. On the basis, laboratory experiments defines the conditions for optimal pilot tests. The resulting data reflect a very promising record for use this method in full remediation scenario. This process is simpler, more considered, and more effective and less expensive than traditional process, when oxidizing agents, pump-and-treat or soil excavation of contaminated soil are used.

By the experiments there was found, that the combination method is the most effective for highest concentration of nanoiron (3190 mg/l Fe) and for time no shorter than about 3 months between injection of lactate and nanoiron. The pilot application were on locality Kurivody, and the results are very positive. Method will be further tested, which exhibit that this method is very perspective. The final result is, that the combination method of lactate and nanoiron, though the isn't to perfection for-under investigation yet, it is very advantageous and bring a lot of profitable feature.

**Keywords:** remedy, lactate, iron, degradation, nanotechnology

# Obsah

Zadání práce.....	<b>Chyba! Záložka není definována.</b>
Prohlášení.....	3
Poděkování.....	4
Abstrakt.....	5
Abstract.....	6
Obsah.....	7
Seznam použitých zkratk a termínů.....	9
0 Úvod.....	10
1 Teoretický úvod do problému.....	12
1.1 Stručný popis vlastností a sanace chlorovaných uhlovodíků.....	12
1.1.1 Vlastnosti chlorovaných uhlovodíků.....	12
1.1.2 Vhodné sanační metody pro CIU.....	12
1.2 Základní principy použití laktátu a nanoželeza k reduktivní dechloraci CIU.....	13
1.2.1 Biologická reduktivní dehalogenace.....	13
1.2.2 Dechlorace elementárním železem.....	14
1.2.3 Kombinovaná metoda laktát-nanoželezo.....	15
2 Popis pilotní lokality Kuřivody.....	16
2.1 Příčiny vzniku ekologické zátěže a popis lokality.....	16
3 Vyhodnocení prvních pilotních experimentů in-situ.....	18
4 Vyhodnocení prvních laboratorních experimentů.....	21
5 Provedení laboratorních experimentů.....	24
5.1 Postup a provedení experimentů.....	25
5.2 Vyhodnocení experimentů.....	27
5.2.1 Porovnání pH.....	27
5.2.2 Porovnání Eh.....	28
5.2.3 Porovnání PCE.....	30
5.2.4 Porovnání TCE.....	31
5.2.5 Porovnání DCE.....	33
5.2.6 Porovnání VC.....	34
5.2.7 Porovnání $\Sigma$ CIU.....	36
5.2.8 Vývoj pro nejvyšší koncentraci železa.....	37
5.2.9 Vývoj koncentrací anorganických parametrů v podzemní vodě.....	38

6	Návrh pilotních experimentů .....	40
7	Závěr .....	41
8	Reference .....	42
9	Přílohy .....	43
	Příloha 1 (PCE, TCE, DCE, VC, ethen) .....	43
	Příloha 2 (rozklad PCE) .....	45
	Příloha 3 (stanovení sušiny) .....	46
	Příloha 4 (redox potenciál) .....	47
	Příloha 5 (fotografická dokumentace) .....	48



## Seznam použitých zkratk a termínů

CIU	...	chlorované uhlovodíky
TOL	...	těkavé organické látky
PCE	...	tetrachlorethen – $C_2Cl_4$
TCE	...	trichlorethen – $C_2HCl_3$
DCE	...	1,2-cis DCE, (c-DCE), dichlorethen – $C_2H_2Cl_2$
VC	...	vinylchlorid – $C_2H_3Cl$
Eh	...	oxidačně-redukční (redox) potenciál
Eh <sub>H</sub>	...	redox potenciál vztažen k standardní vodíkové soustavě Eh
pH	...	záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů

## 0 Úvod

Bakalářská práce navazuje na ročníkový projekt „Posouzení možnosti použití kombinované reduktivní metody laktát-nanoželezo k sanaci chlorovaných uhlovodíků“ [2], ve kterém bylo hodnoceno, zda je možné kombinovat biologickou reduktivní metodu založenou na použití laktátu s chemickou reduktivní metodou využívající nulmocné nanoželezo. V závěru této práce bylo konstatováno, že kombinace laktát-nanoželezo je účinnou metodou, která přináší příznivé výsledky. Otázkou však zůstává, jak dlouho po aplikaci laktátu je vhodné aplikovat nanočástice železa, abychom dosáhli co nejvyšší účinnosti sanace. Důležitým úkolem je také nalézt nejvhodnější koncentraci nanočástic, abychom neohrožovali životní prostředí a zároveň minimalizovali náklady na sanaci. Na tyto otázky se pokusím odpovědět v této bakalářské práci.

Znečištěné lokality jsou roztroušeny všude kolem nás, více než tisíce z nich stále čeká na „vyléčení“. Jsou to především staré vojenské základny, opuštěné továrny, bývalá těžišťe, palivové stanice s děravými podzemními nádržemi a mnoho dalších. Hlavním úkolem je nalezení co nejlevnější a nejšetrnější, ale přitom dostatečně účinné dekontaminační technologie. Použití nanočástic nulmocného železa je jednou z perspektivních sanačních metod, k jejímuž rozvoji dochází zejména v posledních letech. Výhodou použití nulmocného nanoželeza je jeho vysoká reaktivita, daná velkým měrným povrchem částic a díky malým rozměrům částic vysoká pohyblivost. Další výhodou je to, že železo se v přírodě běžně vyskytuje, a tak je jeho použití velice šetrné k životnímu prostředí. Síla železa odstraňovat kontaminující látku vyvstává ze skutečnosti, že železo koroduje (oxiduje). „Když železo takto pracuje v přítomnosti kontaminované podzemní vody, může přeměnit toxické látky na méně toxické nebo dokonce netoxické látky,“ říká Dr. Wei-xian Zhang (engineering professor at Lehigh University in Bethlehem, Pa.) [1].

Výsledky výzkumu a praxe v posledních deseti letech ukazují, že bakterie přirozeně se vyskytující v prostředí, jsou schopné rozkládat chlorované uhlovodíky. Mikrobiálně podpořená reduktivní dechlorace způsobuje procesy, při kterých dochází k postupné transformaci z vyšších uhlovodíků. Rozpadová řada je následující:  $PCE \rightarrow TCE \rightarrow c-DCE \rightarrow VC$ . Nakonec se vinylchlorid degraduje na plynný ethen, který uniká pórovitým prostředím do vyšších vrstev a dále do vzduchu. Metoda mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace je relativně dobře prozkoumanou

metodou sanace. Pro relativně pomalý rozkladný proces je však tato technologie v České republice a v Evropě méně rozšířena.

Nadějně řešení pro problémy týkající se životního prostředí se nalézají právě u kombinace nanočástic železa s kyselinou mléčnou. Každá z těchto technologií jednotlivě se ukázala být nejenom úspěšná, ale dokonce může redukovat finanční výdaje na dekontaminaci až o 75 %. Kombinace obou metod by tedy mohla přinést další finanční, ale i časové úspory.

# 1 Teoretický úvod do problému

## 1.1 Stručný popis vlastností a sanace chlorovaných uhlovodíků

### 1.1.1 Vlastnosti chlorovaných uhlovodíků

Organické chlorované uhlovodíky (CIU) negativně ovlivňují kvalitu životního prostředí, patří mezi těkavé organické látky (TOL) s nízkou rozpustností a řadíme je mezi karcinogeny. Protože jsou relativně těžké, snadno migrují podzemím a usazují se na dně kontaminovaného území. Stabilita těchto látek je značná, neboť přirozená biochemická atenuace je u těchto uhlovodíků pomalá. Mezi nejběžněji používané CIU patří dichlorethylen, trichlorethylen, tetrachlorethan, vinylchlorid. Vlastnosti jednotlivých látek naleznete v příloze 1.

### 1.1.2 Vhodné sanační metody pro CIU

Sanačních metod je celá řada, popis nejvhodnějších postupů je detailněji popsán v příspěvku Doc. Dr. Ing. Miroslava Černíka, CSc: Nanotechnologie pro sanace ekologických zátěží, v publikaci Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor, 2006, ISBN 80-86832-15-5. Z materiálu vyplývá, že dříve používané metody ex-situ nejsou pro dekontaminaci chlorovaných uhlovodíků vhodné. Jelikož se kontaminanty snadno usazují na samém dně sanovaného území, jejich čerpání je tak zcela neúčinné. Z toho plyne nutnost využít metody in-situ. Těchto metod je opět celá řada, v této bakalářské práci se zabýváme těmito sanačními metodami:

1. *Biodegradace* – Popis strana 12.

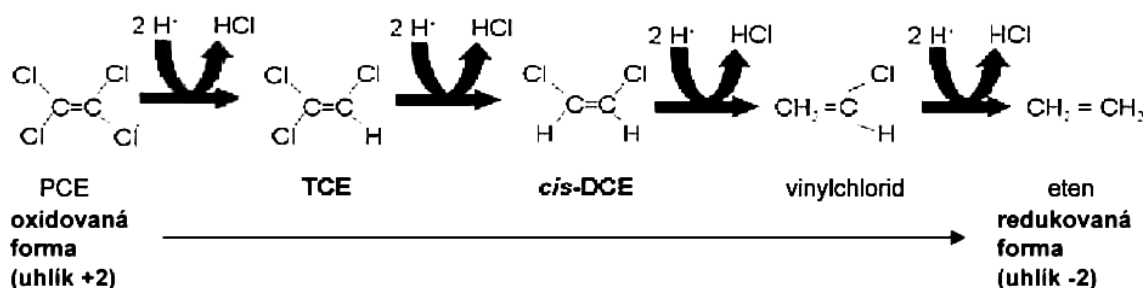
2. *In-Situ oxidačně redukční metody s využitím nulmocného železa* – Popis strana 13.

V této práci se zabývám zejména jejich možnou kombinací, využití předností každé z metod a jejich nejlepší časové a koncentrační zkombinování.

## 1.2 Základní principy použití laktátu a nanoželeza k reduktivní dechloraci CIU

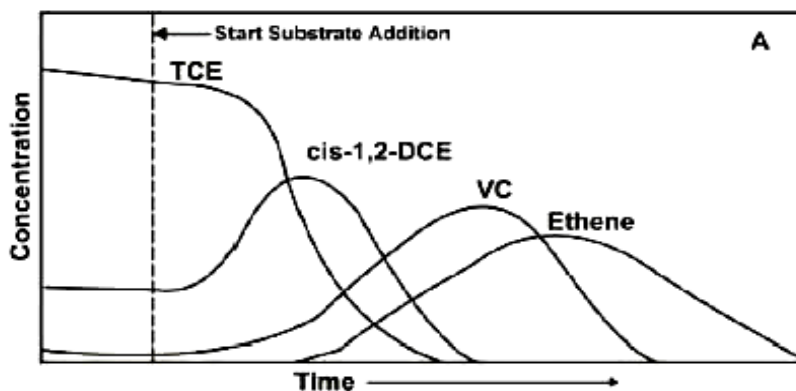
### 1.2.1 Biologická reduktivní dehalogenace

Dehalogenace je proces odstraňování halogenu (F, Cl, Br, I) ze sloučeniny. Mechanismus biologických sanačních procesů (biodegradace) je rozklad organických polutantů na netoxické látky působením metabolických pochodů půdních mikroorganismů (energie se získává oxidací organických látek).



Obrázek 1 - Rozklad PCE, Macháčková Jiřina - Reduktivní technologie pro sanaci horninového prostředí, Liberec, 3.11.2005

CIU jsou velice stabilní především kvůli vysoké vazebné síle mezi organickým uhlíkem a halogenem, a kvůli prostorové konfiguraci molekul. Mikroorganismy, které se přirozeně vyskytují v půdě, využívají právě chlorované uhlovodíky jako alternativní akceptory elektronu. energii a uhlík pro svou existenci získávají z jiných organických látek. Proces rozkladu probíhá následovně: z nejvíce toxického PCE se stává TCE, který se následně přeměňuje na DCE. Konečnou látkou je VC, jenž degraduje na ethen, který jako plyn uniká do vzduchu (obrázek 1). Důležitý je také pokles a vývoj vzájemných poměrů jednotlivých kontaminantů (obrázek 2).



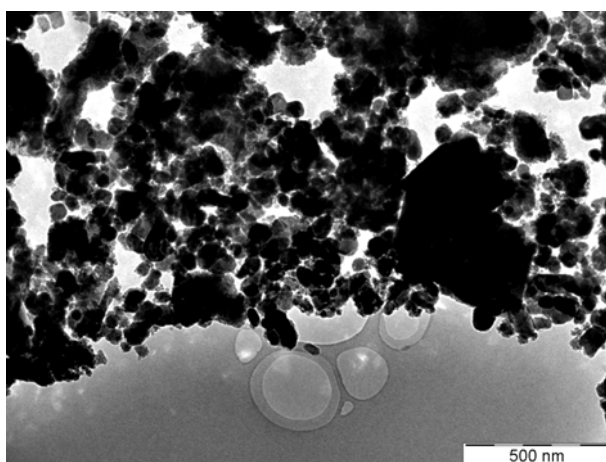
Obrázek 2 - Vývoj vzájemných poměrů, Macháčková Jiřina - Reduktivní technologie pro sanaci horninového prostředí, Liberec, 3.11.2005

Vysoce toxické látky (PCE a TCE) postupně degradují a vznikají látky méně toxické (1,2cis-DCE a VC), dále pak ethen. Zdá se, že jednotlivé látky se v určitých časech hromadí, ale i tehdy probíhá degradace. Neboť odbourávání c-DCE a VC je daleko komplikovanější (pomalejší) než rozklad PCE, není přechodné zvýšení koncentrace c-DCE a VC známkou nesprávně probíhajícího procesu. Přesný rozklad CIU je znázorněn v příloze 2.

Jelikož je k dechloraci c-DCE a VC nutné dosáhnout nižšího Eh než při dechloraci PCE a TCE, musíme substrát dostatečně dávkovat kyselinou mléčnou (laktátem). Problém však může nastat také při nadměrném dávkování substrátu, jelikož silně metanogenní podmínky jsou pro dechloraci nepříznivé, neboť může dojít dokonce až k zastavení degradace.

### 1.2.2 Dechlorace elementárním železem

Dechlorace je proces při němž dochází k postupnému nahrazení atomu chloru vodíkem (chlorované uhlovodíky jsou samy elektronovým akceptorem). Využívají se nanočástice, což jsou struktury o velikosti cca 100nm, které jsou dokonce až 10 000krát výkonnější než struktury běžných rozměrů. Díky svým vlastnostem získávají nové rysy dané zejména výraznými změnami fyzikálními, chemickými a biologickými (velká reaktivita, mobilita, velký měrný povrch a silné redukční vlastnosti železa v oxidačním stupni nula). Při aplikaci nanočástic do sanačních vrtů jich část ulpí na horninovém prostředí, jelikož vysoce reaktivní nanočástice  $Fe^0$  mají tendenci se postupem času agregovat do větších shluků (obrázek 3), ale převážná část migruje s podzemní vodou a sanuje tak oblast okolo vrtu ve směru proudění podzemní vody.



Obrázek 3 – Struktura nanočástic elementárního železa a jeho shluky

Železné nanočástice reagují téměř se všemi látkami ze svého okolí, které rozkládají na jednodušší látky, ty pak ztrácejí své nebezpečné vlastnosti. Aplikované nanočástice vydrží v půdě aktivní dokonce šest až osm měsíců. Zbytek železa, které zůstane v podzemí, se přirozenou cestou rozpustí v podzemních vodách, zbytek nerozpuštěného železa nemá žádné toxické účinky a je přirozenou složkou půdy.

### **1.2.3 Kombinovaná metoda laktát-nanoželezo**

Čištění podzemí nanočásticemi železa se v mnoha směrech podobá biologickým postupům, avšak železu na rozdíl od bakterií nevdají kyselá půda, nízká teplota či nedostatek živin. Nevýhodou dechlorace železem je vysoká cena, potíže může způsobovat i rychlá reakce se vzdušným kyslíkem (na vzduchu mohou částice samovolně vzplanout a při hoření vyvíjejí poměrně vysoké teploty, proto musejí být skladovány v kapalině, která je od vzdušného kyslíku účinně oddělí). Naproti tomu biologická reduktivní dehalogenace je velice ekonomicky výhodná a technologicky nepřiliš náročná. Její účinnost je velmi vysoká, avšak doba sanace je poměrně dlouhá (činí 2 až 4 roky).

Při kombinované metodě nejprve aplikovaný laktát zajistí reduktivní podmínky, vyčerpá kyslík. Poté injektované nanoželezo má tak lepší podmínky pro rychlejší a účinnější degradaci méně složitých molekul chlorovaných uhlovodíků (c-DCE, VC), které jsou hůře odbouratelné. A právě proto by kombinace obou těchto metod mohla být velice účinná. Také předpokládané snížení nákladů a omezení nežádoucích účinků sanace by mělo ještě více podpořit rozvoj kombinované metody.

## 2 Popis pilotní lokality Kuřivody

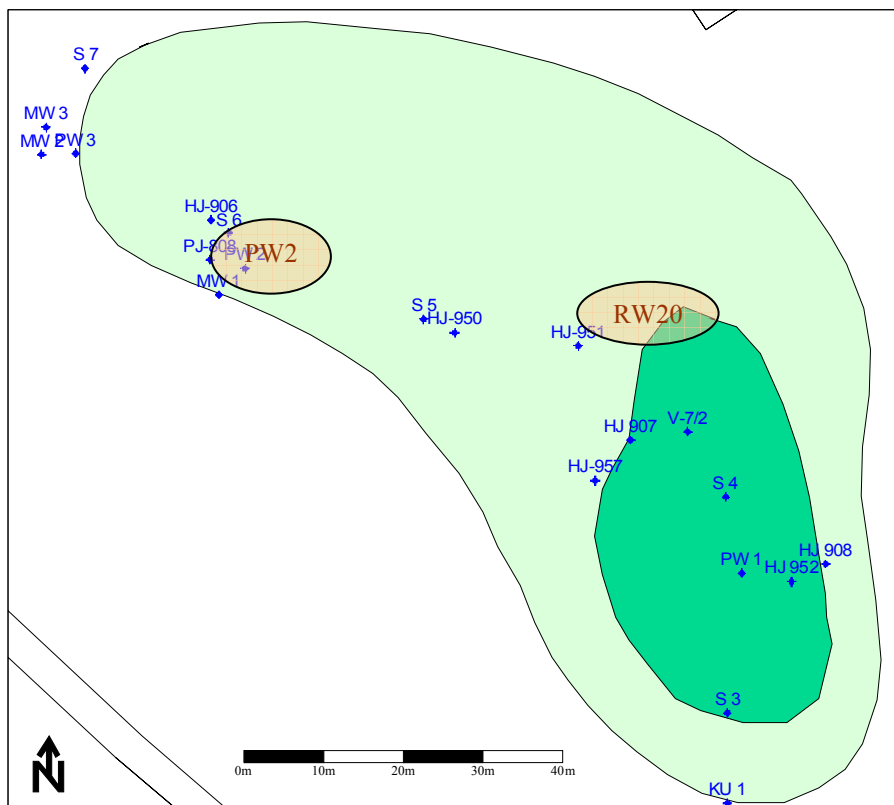
### 2.1 Příčiny vzniku ekologické zátěže a popis lokality

Lokalita Kuřivody se nachází v místě bývalé Sovětské vojenské základny, kde docházelo po mnoho let k používání chlorovaných uhlovodíků chemickou prádelnou. V roce 1991 byla zjištěna rozsáhlá kontaminace saturované zóny chlorovanými uhlovodíky. Na zájmovém území byly sanační práce zahájeny prakticky ihned po odchodu sovětských vojsk. I v tomto případě probíhaly sanační práce formou čerpání/zasakování v kombinaci s ventingem, a to až do roku 2000 (9 let). V roce 2003 bylo na základě aktualizované analýzy rizik rozhodnuto o dokončení sanace ekologické zátěže s využitím nových, alternativních sanačních postupů. Cílem první etapy nového sanačního projektu bylo realizovat pilotní studii zahrnující terénní testy moderních sanačních technologií, založených na změnách oxidačně-redukčních podmínek v horninovém prostředí. První fáze pilotního projektu se sestávala z otestování aplikovatelnosti sanačních technik založených na podpoření chemického a mikrobiologického rozpadu chlorovaných uhlovodíků in-situ (s použitím kyseliny mléčné a nanočástic  $Fe^0$ ).

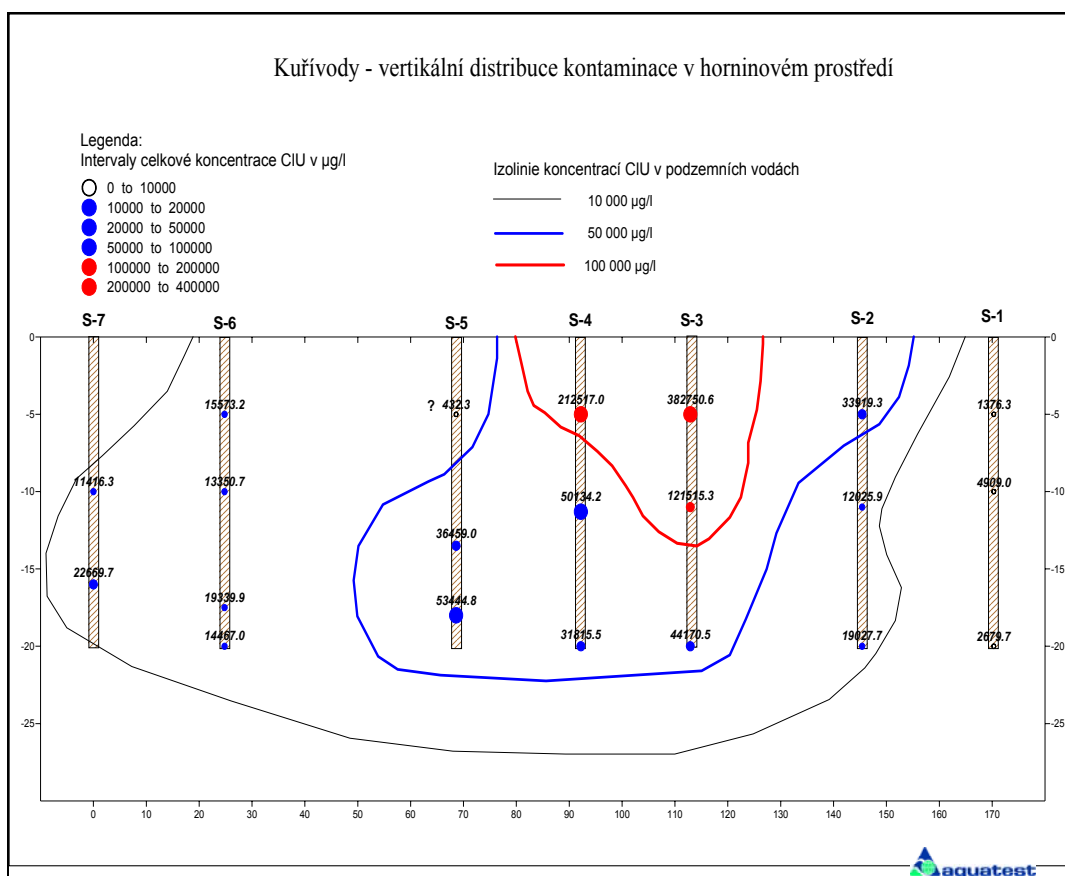
Obecně lze konstatovat, že hydrogeologické poměry zájmového území jsou poměrně složité, podmíněné vertikálně pestrým složením pískovců a tektonickým postižením oblasti. Na lokalitě je předpokládáno několik navzájem omezeně komunikujících zvodněných systémů. [4]

Horninové prostředí je až do hloubky 15 – 20 m silně kontaminováno chlorovanými uhlovodíky. Výsledek je uveden na *obrázku 4* a *obrázku 5*. Plocha kontaminačního mraku je větší než 22 000 m<sup>2</sup>, mrak byl rozdělen do dvou zón v závislosti na celkové koncentraci CIU v podzemních vodách. Zóna s koncentracemi vyššími než 60 mg/l byla uvažována jako ohnisko, přičemž zabírá cca 1500 m<sup>2</sup> plochy, v této oblasti byl prokázán výskyt volné fáze CIU. Zbývající oblast je nazývána předpolím ohniska znečištění. Kontaminace této oblasti je tvořena především látkami rozpuštěnými v podzemní vodě a adsorbovanými na povrch zrn horninového materiálu. [4]





Obrázek 4 – Půdorys znečištěné lokality Kuřivody [4]

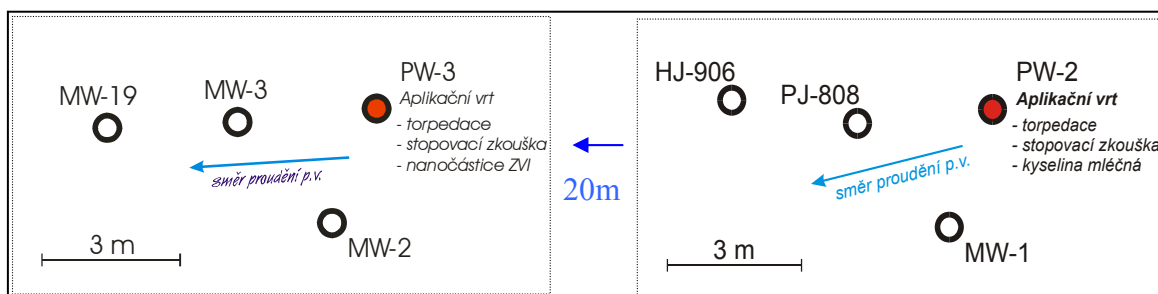


Obrázek 5 - Vertikální distribuce kontaminace v horninovém prostředí lokality Kuřivody [4]

### 3 Vyhodnocení prvních pilotních experimentů in-situ

Hlavním úkolem této práce je zjistit, jaké účinky může mít vzájemné provázání dvou různých reduktivních metod za použití kyseliny mléčné (biologické odbourávání) a nanočástic železa (chemická degradace). Jednotlivě použité metody mají výrazný vliv na odbourávání kontaminantu a jeví se jako velice příznivé. První použití proběhlo na lokalitě Kuřivody. Protože se zde vrty nachází blízko sebe (v tomto případě 30 m, obrázek 6), stalo se, že do vrtu, kde byly aplikovány pouze nanočástice železa po určitém čase dotekla voda, ve které se ještě nacházela kyselina mléčná. Ačkoli toto nebylo záměrem, můžeme nastalou situaci pokládat za „první pilotní aplikaci“ kombinované metody laktát-nanoželezo.

V rámci etapy pilotních zkoušek (2004) byl proveden test použitelnosti nanočástic nulmocného železa pro podpoření reduktivního odbourávání chlorovaných uhlovodíků. Nanočástice byly aplikovány do jednoho infiltračního objektu, vrtu PW-3 v říjnu 2004 (obrázek 6).

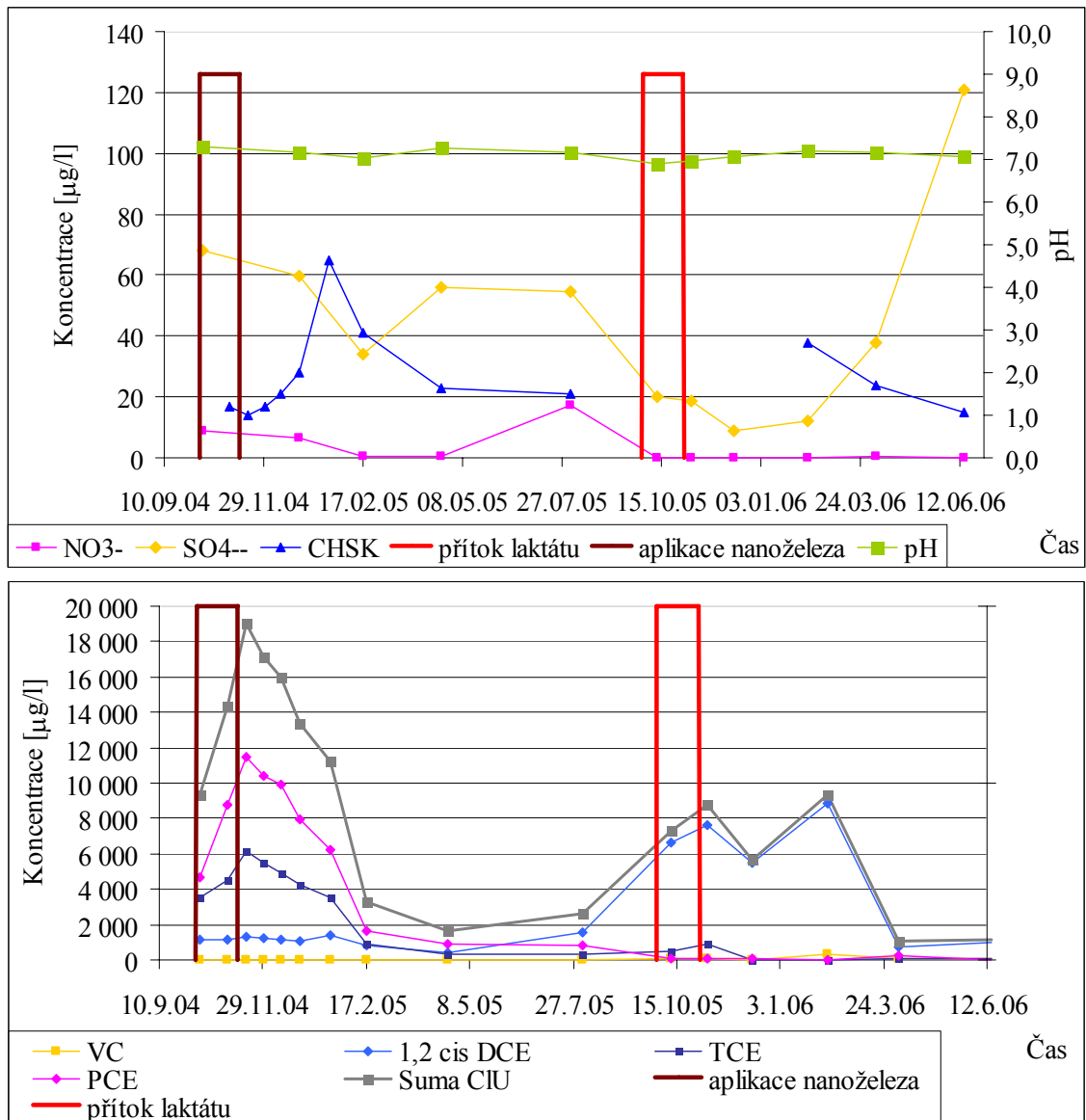


Obrázek 6 - lokalita Kuřivody – Kvapil Petr – Zpráva 2005 pro Aquatest

Kyselina mléčná byla aplikována do vrtu PW-2, který je vzdálen asi 30 m proti směru proudění. Aplikace kyseliny mléčné formou torpedace do vrtu PW-2 proběhlo v říjnu 2004. Střet kyseliny mléčné a nanočástic nastal v období říjen 2005. Reakce železa s CIU v aplikačním vrtu byla téměř okamžitá na rozdíl od monitorovacích objektů. Laboratorně je prokázáno, že při počáteční koncentraci 15 mg/l CIU v podzemní vodě je zapotřebí přibližně jeden měsíc pro dosažení cílových parametrů sanace (2,5 mg/l  $\Sigma$  CIU) [3].

Pro demonstraci probíhajících procesů je uveden monitorovací vrt MW-3, obdobný vývoj byl pozorován ve všech ovlivněných vrtech v oblasti. Během infiltrace nanočástic či krátce po ukončení došlo k nárůstu celkové koncentrace CIU až na úroveň

18 mg/l. Nárůst mohl být způsoben zvýšením úrovně hladiny podzemní vody, což následně mohlo vést k uvolnění adsorbované kontaminace v horninovém prostředí.



Obrázek 7- Průběh v monitorovacím vrtu MW-3, Kvapil Petr - Zpráva 2005 pro Aquatest

Přibližně 12 měsíců od aplikace laktátu do vrtu PW-2 byl ve vrtu PW-3 zaznamenán výrazný nárůst CHSK, dále vyšší podíl rozpuštěného pozadového Fe a došlo k aktivaci zoxidovaných, již neaktivních nanočástic, což nastalo v důsledku mírného poklesu pH z předchozích 7,2 – 7,6 na 7,0. V případě aplikace nanočástic je však obecně pozorován nárůst pH, klesající pH je indikací vlivu kyselé laktátové vody. Vedle snížení celkového obsahu CIU a navýšení koncentrací podpůrné látky (laktát, CHSK) se aplikace kyseliny mléčné projevuje ve změně fyzikálních parametrů a koncentrací

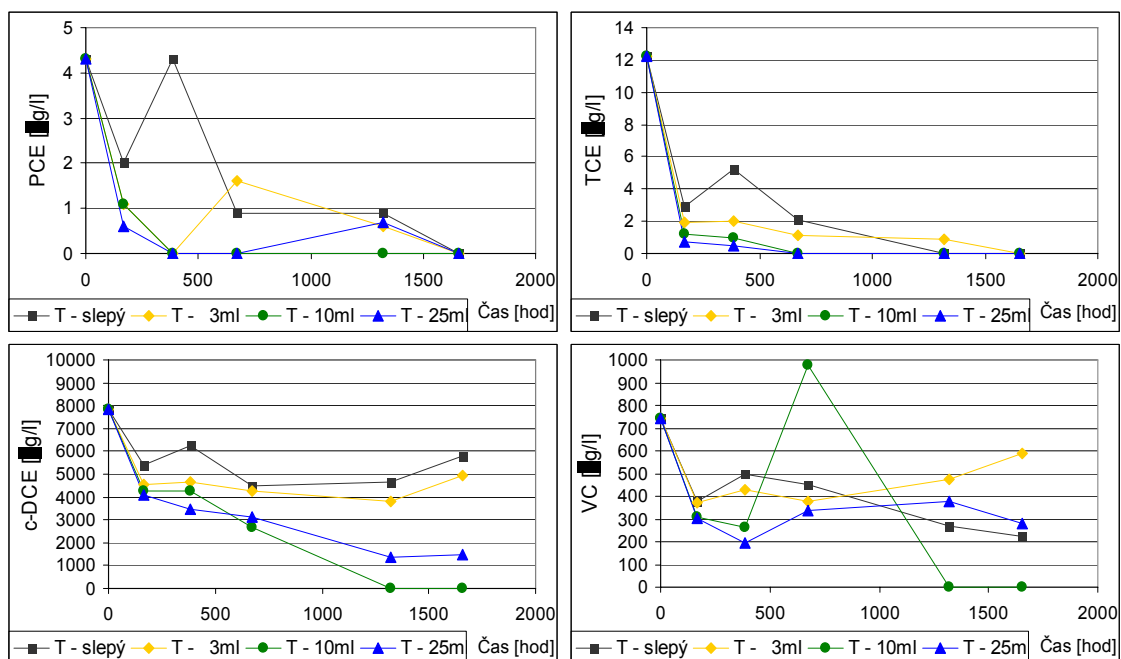
anorganických komponent v podzemní vodě. Jedná se zejména o změny pH, Eh a obsahů  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Tyto výsledky prokázaly vhodnost návrhu sanačního zásahu využitím kombinace reduktivních metod. Je dobré využít migrační a reaktivní schopnosti laktátů, které dokáží rychle reagovat s pozadřovou anorganikou a tyto vlastnosti vhodně zkombinovat s nanočásticemi železa, které migrují pomaleji, ale relativně rychle reagují s CIU. [3]

## 4 Vyhodnocení prvních laboratorních experimentů

Po „první pilotní aplikaci“ nastala rozsáhlá diskuze, zda bude možné tyto výsledky prokázat i v laboratorních podmínkách. Výsledkem byl ročníkový projekt na téma: „Posouzení možnosti použití kombinované reduktivní metody laktát-nanoželezo k sanaci chlorovaných uhlovodíků“ [2], jehož nejpodstatnější část následuje.

V první etapě projektu bylo nejprve sledováno, jestli a jak se jednotlivé metody vzájemně příznivě/nepříznivě ovlivňují. Zdrojem železa byly nanočástice od japonské firmy TODA. Nanoželezo bylo použito ve třech koncentracích a také byl připraven tzv. slepý pokus (0 mg/l Fe), sloužící ke srovnání. Úkolem bylo sledovat, jak tyto reakce probíhají v kontaminované vodě s laktátem, s/bez přidání nanočástic. Jednalo se o úvodní kombinovaný test s cílem přibližně definovat interval koncentrací, v němž bude proces degradace účinný, zda bude vůbec možný a prozkoumat proces degradace CIU při kombinaci biologické a chemické reduktivní metody. Výsledek experimentu je zřejmý z následujících obrázků.

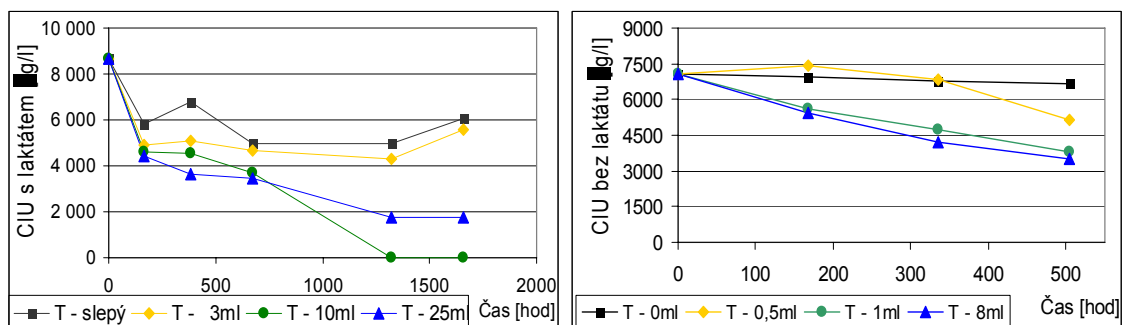


Obrázek 8 - Průběh degradace za přítomnosti laktátu a nanoželeza

Dle grafů na *obrázku 8* dochází k přirozenému úbytku většiny CIU (průběh T-slepý), také za přispění aplikovaného laktátu. Třetí bod (náhlé zvýšení koncentrace) ve všech případech je způsoben chybou měření. Zvyšování obsahu kontaminace v posledních dvou měřeních pro DCE a VC je důsledkem degradační reakce, jde o přirozené hromadění meziproduktů rozkladu CIU. Zvyšováním koncentrace železa pozorujeme

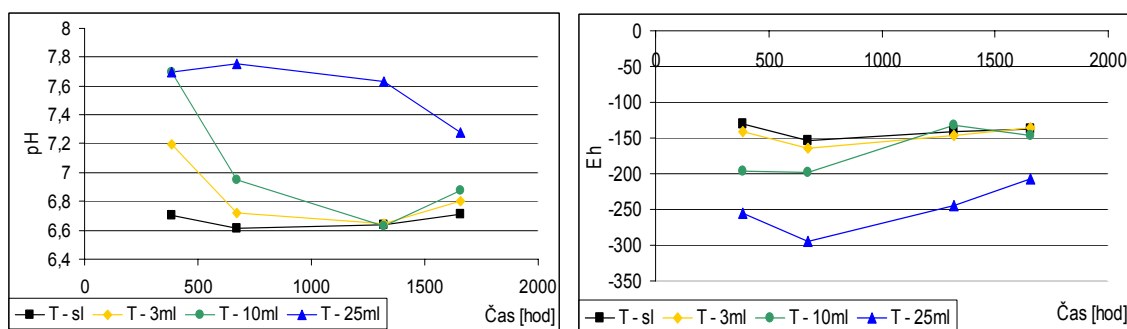
rychlejší poklesy a tedy i nižší průběžnou koncentraci všech CIU. K degradaci všech chlorovaných uhlovodíků pod stanovenou mezní hodnotu 2,5 mg/l CIU dochází již za jeden měsíc.

Na základě těchto výsledků bylo zjištěno, že k odbourávání CIU dochází již při nejnižších koncentracích nanoželeza. Proto také při zkouškách pro tuto bakalářskou práci nebudeme do roztoku zavádět tak vysoké koncentrace nanoželeza. Pracujeme v rozmezí 0 – 3 g/l Fe.



Obrázek 9 - Průběh  $\Sigma$  CIU s/bez laktátu

Na obrázku 9 průběh celkového CIU jsou pro porovnání zobrazeny 2 grafy znázorňující, jak degradace probíhá s/bez přidání laktátu. Protože samotné nanočástice bez použití laktátu působí na všechny kontaminanty stejně (ačkoli byla koncentrace Fe/l o něco odlišná), nedochází k vzájemné přeměně CIU, a tím k hromadění meziproductů, jak je tomu na vedlejším grafu. Každá složka se redukuje přímo na ethan. U vzorků s laktátem jsme měřili fyzikálně chemické parametry (pH a redox potenciál).



Obrázek 10 - Průběh pH, Eh pro aplikaci s laktátem

Po přidání nanočástic železa se pH výrazně zvýší, což je způsobeno okamžitou reakcí nanočástic s chlorovanými uhlovodíky. Z toho usuzujeme, že proces degradace byl aktivován. U konce experimentu dochází k poklesu pH, proces degradace končí a původně kontaminovaná voda se samovolně pomalu vrací ke svému přirozenému

stavu. Nezanedbatelný vliv na hodnotu pH měla nepochybně i pufrovací kapacita zeminy.

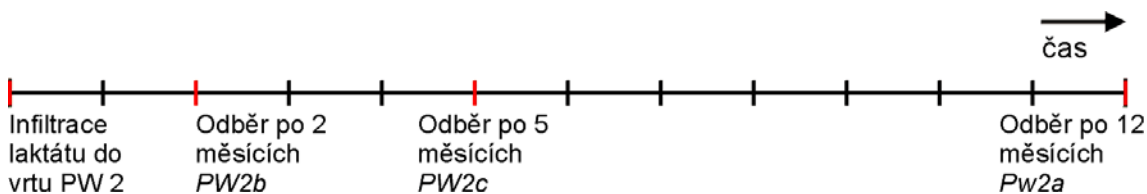
Přidáním nanočástic železa Eh výrazně klesá a drží se na nízkých hodnotách, dokud jsou nanočástice železa aktivní. Začne-li Eh opět stoupat, lze říci, že je veškeré železo zpasivováno (dále již nereaktivní). Proces se postupně zastavuje a degradace je tím ukončena.

## 5 Provedení laboratorních experimentů

Jelikož předešlé experimenty neprokázaly žádné výrazné nedostatky kombinace biologické reduktivní dehalogenace CIU kyselinou mléčnou a chemické reduktivní degradace CIU s využitím nulmocného železa, bylo rozhodnuto, že experimenty budou pokračovat dále. K rozhodnutí přispěla i již zmíněná ročníková práce [2], kde bylo v závěru konstatováno, že je třeba ve zkoumání pokračovat, pokud chceme kombinovanou metodou zefektivnit proces dekontaminace znečištěných lokalit. Proto je hlavním úkolem této bakalářské práce nalézt nejvhodnější čas, kdy aplikovat nanočástice železa po předchozí aplikaci kyseliny mléčné a nalézt optimální koncentraci přidávaného železa.

S ohledem na postup a výsledek ročníkového projektu byl vytvořen plán, jak postupovat při následujících laboratorních testech. Experimenty budou probíhat ve třech etapách (nasazení I, nasazení II, nasazení III). Všechny proběhnou stejným způsobem, jediný rozdíl bude v časovém odstupu aplikace nanoželeza po použití kyseliny mléčné. Zemina a kontaminovaná voda jsou odebírány z lokality, kde byla použita pouze kyselina mléčná. Až v laboratoři jsou do vzorů přidávány nanočástice železa. Abychom mohli zjistit účinnost kombinované metody, výsledky jsou porovnávány s reduktivní metodou využívající pouze elementárního železa. Označení vzorků je dáno podle místa odběru kontaminované vody na lokalitě Kuřivody (vrty RW20 a PW2 – obrázek 4).

Označení vzorků pro testy je dáno v závislosti na intervalu mezi aplikací laktátu na lokalitě a aplikací nanoželeza v laboratoři. Přesněji je toto uvedeno v následující kapitole. Experimenty jsou velice náročné na čas, průběh jedné etapy (nasazení) trvá více jak 2 měsíce. Proto poslední pokus (s označením *PW2c*) nebyl během dokončování této bakalářské práce uzavřen, a tak jeho výsledky nebudou ani publikovány.



Obrázek 11 - Časová osa naplánovaného odběru pro vzorky s označením PW2



## 5.1 Postup a provedení experimentů

Z lokality Kuřivody bylo odebráno 50 kg nekontaminované zeminy z hloubky do 15 m. Čerpadlem odebráno 25 l kontaminované vody z vrtu RW20 a 25 l z vrtu PW2. Charakteristika vody z vrtu:

RW 20 - převažující kontaminace PCE a TCE, laktát použit nebyl, jedná se o vrt ve kterém ještě neproběhla žádná dekontaminace

PW 2 - kontaminace především DCE, předem aplikován laktát, a to v časech:

- Voda dlouhodobě po aplikaci laktátu, laktát zcela spotřebován (PW2a)
- Voda po nové aplikaci laktátu - odebráno po 1 – 2měsících od zásaku (PW2b)
- Voda po nové aplikaci laktátu - odebráno po 5měsících od zásaku (PW2c)

Zemina byla před pokusy homogenizována – promíchána a tříděna. Dále byla stanovena sušina (příloha 3). Při jakýchkoliv pokusech, se snažíme odstranit nežádoucí podmínky. V našem případě bylo hlavním cílem minimalizovat objem vzduchu ve vzorkovnici, který by mohl nežádoucím způsobem ovlivňovat průběh reakce (oxidovat reaktivní nanoželezo). Je tedy třeba navážit co nejvíce zeminy a kapaliny. Poměr zemina : kapalina je 1 : 2, navažováno bylo 425 g homogenizované nesusušené zeminy a 850 ml kontaminované vody. Aby se zemina s vodou dostatečně dobře promíchala, je celý obsah 24 hodin homogenizována na třepačce. Doba obratu je 3 minuty. Třepací mechanismus je na obrázku 12.



Obrázek 12 – Experimenty probíhaly na třepačce PlunoTech

Injektáž nanoželeza, byla pro všechny experimenty stanovena následovně. Použit byl komerční produkt firmy TODA. Namíchali jsme pracovní suspenzi, která byla tyčovým mixérem dostatečně homogenizována a následným pipetováním jsme do vzorků aplikovali nanoželezo tak, aby výsledná koncentrace železa byla 0,5 g/l, 1,0 g/l a 3,0 g/l.

Plány analýz byly stanoveny takto: počáteční – ÚCHR, CIU, CHSK<sub>Cr</sub>, průběžné – CIU. Počáteční úplný chemický rozbor byl stanovován, abychom zjistili, co přesně kontaminovaná voda obsahuje (dusičnany, sírany, chloridy, volné ionty...). Časové kroky odebrání vzorků pro stanovení průběžného obsahu CIU bylo 0 hodin, 24 hodin, 7 dní, 14 dní, 30 dní (popřípadě 2 měsíce). Každý odběr byl proveden do vialek o objemu 19 ml. Obsah CIU byl stanovován v analytické laboratoři firmy Aquatest Praha metodou plynové chromatografie. Po celou dobu experimentu bylo v laboratoři měřeno pH, redox potenciál ( $E_{H}$  – viz. příloha 4) a teplota kapaliny k tomu určenými sondami na přístrojích Multi 340i a Multi 350i.



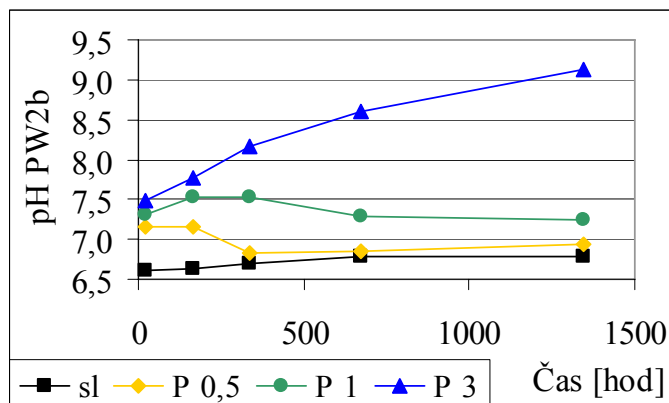
Obrázek 13 - Dokumentace laboratorní práce

Výsledky jsou zpracovávány do tabulek a následně do grafů. V této práci jsou uvedeny pouze grafy, tabulky jsou uvedeny na přiloženém CD, které je součástí bakalářské práce. Během experimentu probíhala také fotografická dokumentace, jejíž část je uvedena v příloze 5.

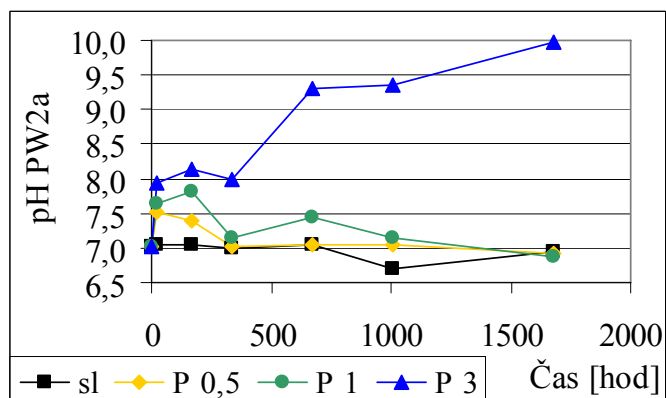
## 5.2 Vyhodnocení experimentů

Grafy jsou uvedeny tak, jak po sobě následují v časové ose: *PW2b* → *PW2a* a *RW20*. Přehlednější zobrazení je na *obrázku 11*- Časová osa.

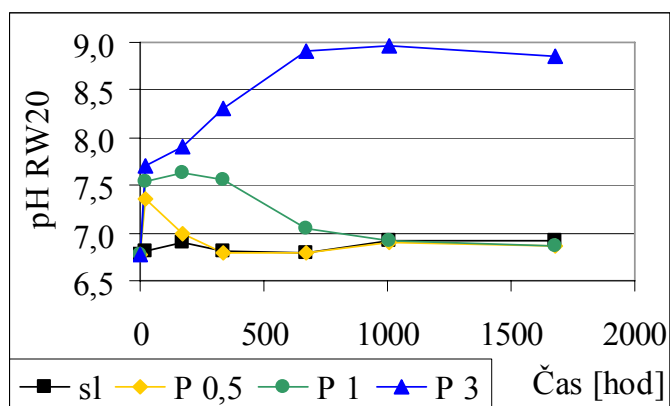
### 5.2.1 Porovnání pH



*PW2b*: pH všech koncentrací se ustálilo rovnoměrně v rozmezí 6,7 až 6,9 (nižší než přirozený stav), což je důsledkem právě nedávno aplikovaného laktátu. Vyšší koncentrace nanoželeza má schopnost pH vody zvýšit, jinak se kapalina drží v mírně kyselém prostředí. U nejvyšší koncentrace během testů pravděpodobně nebylo spotřebováno veškeré aktivní Fe. Díky tomu, že se hodnoty pH na konci testu neustálily na stejné hodnotě, lze z toho odhadnout dobu účinku jednotlivých koncentrací železa.

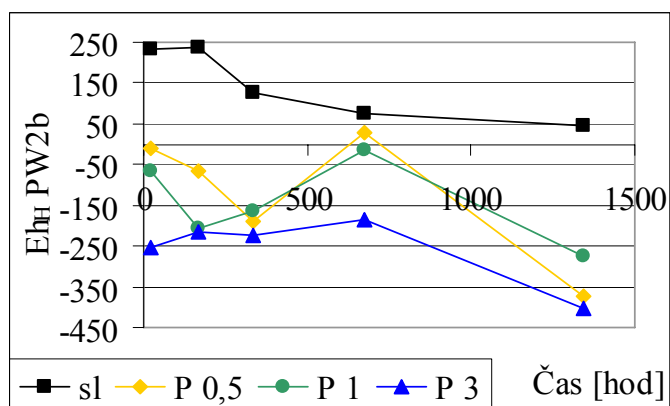


*PW2a*: Tím, že je laktát již spotřebován, neboť v zemině působil dostatečně dlouho, znamenali jsme mírně vyšší počáteční pH. Časem se přirozeně navrátilo na svou původní hodnotu 7,0 (přirozený stav). Nejvyšší koncentrace Fe způsobuje velký nárůst pH, až k hodnotě 9,9 (zásadité prostředí).

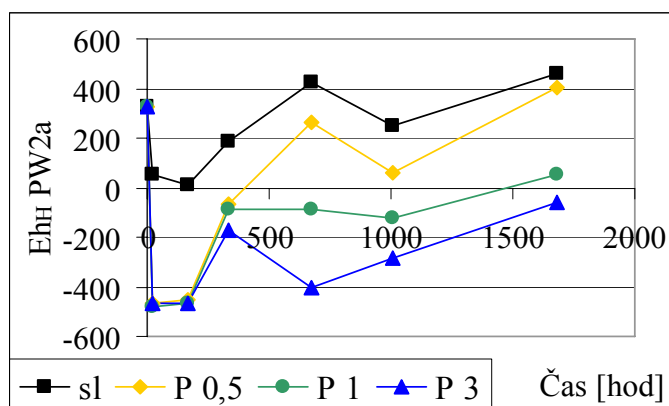


*RW20*: Průběh pH se v průběhu času u všech koncentrací nanoželeza (včetně slepého vzorku) postupně ustálí na hodnotě přibližně 6,9. Opět pouze u nejvyšší koncentrace Fe dochází k nárůstu pH na hodnotu 8,9. Po dobu účinku nanoželeza pH narůstá, se snížením účinnosti Fe dochází k návratu hodnot na úroveň slepého vzorku. Díky tomu je možné vysledovat dobu aktivního účinku nanoželeza, který je výrazně větší v případě nejvyšší koncentrace Fe.

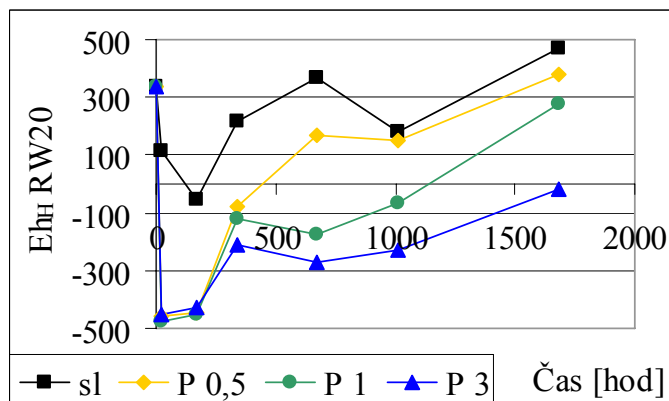
### 5.2.2 Porovnání Eh



*PW2b*: Jelikož byl laktát infiltrován nedávno, je redox potenciál u všech vzorků docela vysoký. Redox potenciál má u všech koncentrací tendenci klesat po celou dobu průběhu experimentu, což znamená, že rozklad chlorovaných uhlovodíků není ukončen, nanočástice jsou stále aktivní. Mohli bychom čekat, že degradace bude dále pokračovat.



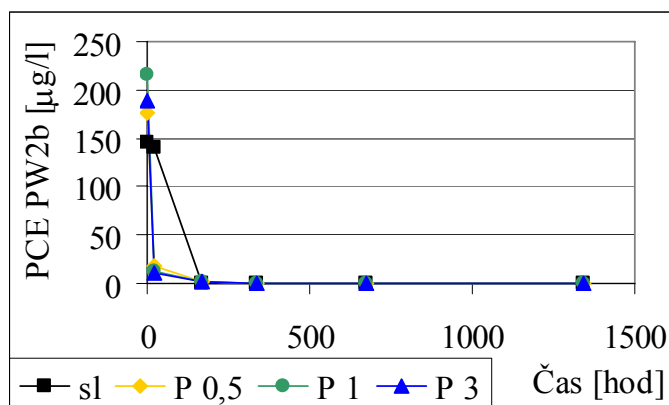
*PW2a:* Redox potenciál má pro všechny koncentrace tendenci růst do kladných hodnot, což může naznačovat, že aktivita železa se pomalu zastavuje. Výjimkou je nejvyšší koncentrace železa, kde se Eh drží v záporných hodnotách. Železa zde byl dostatek, výkyvy jsou pravděpodobně způsobeny chybou měření.



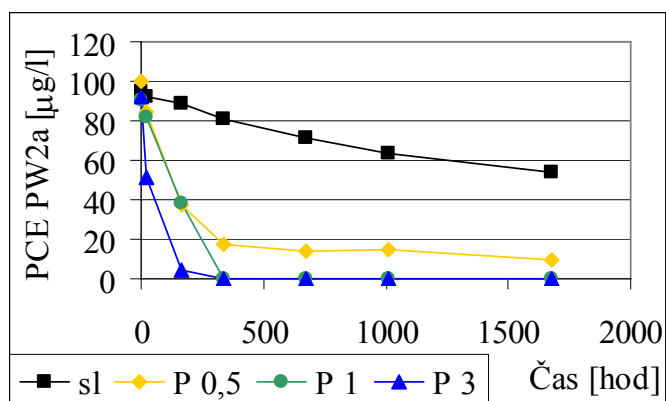
*RW20:* Ihned po přidání železa se redox potenciál u všech koncentrací výrazně sníží. Již po 14 dnech se Eh zvýší cca o 400 mV z tohoto usuzujeme, že železo je stále aktivní. Nárůst je způsoben postupnou reakcí železa s kontaminací, ale i s jinými rozpuštěnými látkami, případně se zeminou. Železo se spotřebovává a redox postupně stoupá do kladných hodnot.

Průběh Eh pro vrty *RW20* a *PW2a* je velice podobný. Znamenalo by to, že lokalita se od dávno aplikovaného laktátu navrátila na svou původní hodnotu redox potenciálu. Výsledek víceméně potvrzuje interpretaci hodnot pH z hlediska účinnosti materiálu.

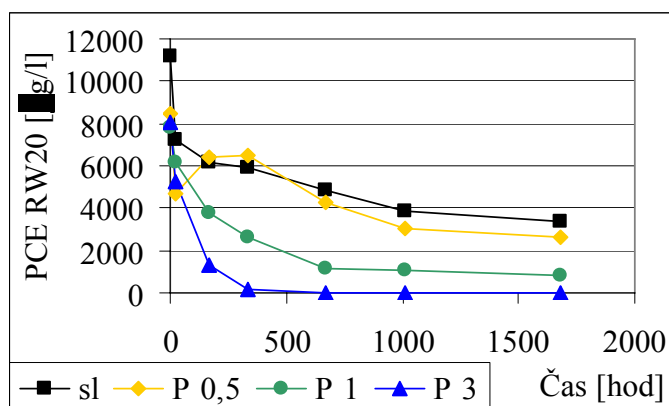
### 5.2.3 Porovnání PCE



*PW2b*: Proces dehalogenace byl zahájen přidáním kyseliny mléčné přímo na lokalitě. Vyšší uhlovodíky degradují na nižší, proto není zastoupení PCE tak výrazné. Injektáží nanoželeza byl proces rozpadu PCE velice urychlen (během 24hodin poklesl dokonce až k nule). Za přítomnosti laktátu je tedy pokles PCE výrazně rychlejší než bez něho.

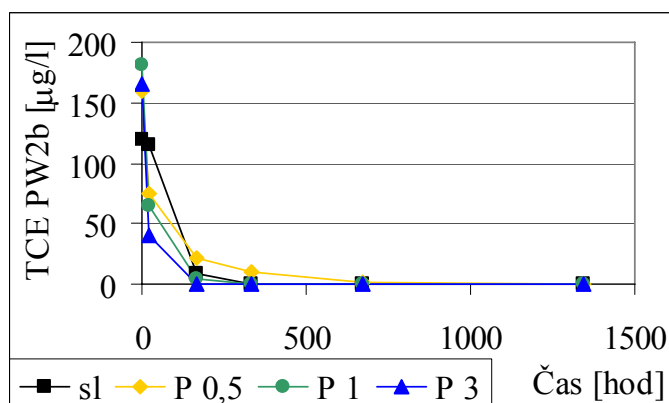


*PW2a*: V kapalině zůstávají již jen stopy po laktátu, takže všechny se spotřeboval při proběhlé dlouhodobé degradaci, proto je i počáteční obsah PCE nižší než u *PW2b*. Přidáním železa dochází k nastartování nového degradačního procesu a PCE opět degraduje. Avšak jak je vidět u vzorku slepý (0 mg/l Fe) je laktát ve vzorku dále přítomen a stále probíhá biologická degradace, ačkoli už jen velice pomalu. Pokles však může být způsoben i prostým odtěkáním, případně sorpcí na zeminu.

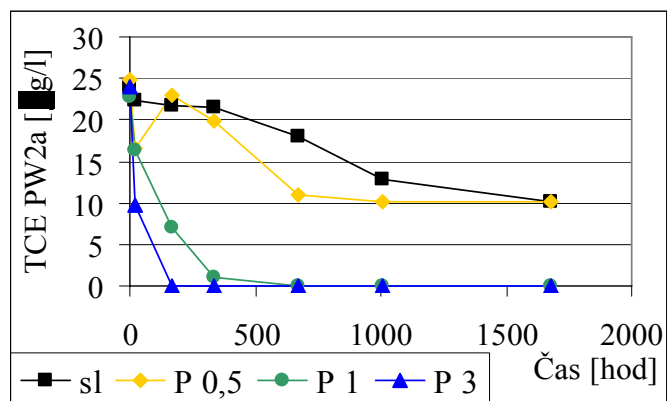


*RW20*: U vrtu *RW20* je zdrojová kontaminace PCE, předem nebyla použita žádná metoda na dekontaminaci. Vlivem chemické reduktivní degradace nulmocným železem se PCE nerozpadá na TCE, ale přímo na ethen (pro vyšší koncentrace Fe), pro nižší koncentrace probíhá rozklad PCE podobně jako při biologické degradaci. U slepého vzorku nedošlo k infiltraci Fe, přesto byl zaznamenán pokles koncentrace PCE. Ačkoli je přirozená biochemická atenuace tohoto uhlovodíků pomalá nejspíše zde probíhá.

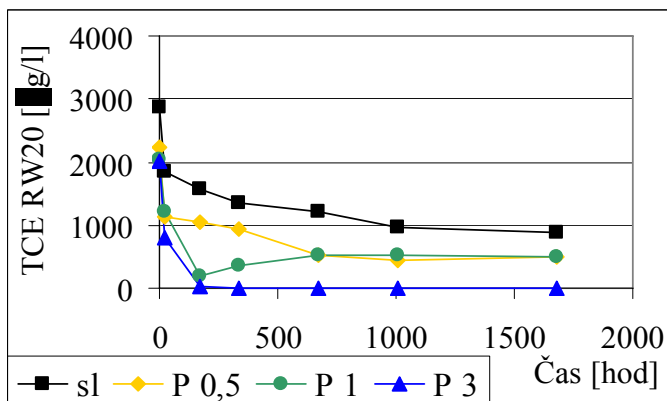
#### 5.2.4 Porovnání TCE



*PW2b*: Jelikož obsah TCE ve vrtu *PW2b* je velice nízký, stejně jako u vzorku *PW2a* je další rozklad za pomoci nanoželeza velice rychlý. Již během 7dnů je obsah TCE nulový. Ve vzorku s nulovou koncentrací železa má stále vliv kyselina mléčná (popřípadě laktát, působící již 2 měsíce). Oba dva způsoby odbourávání běží tedy souběžně.



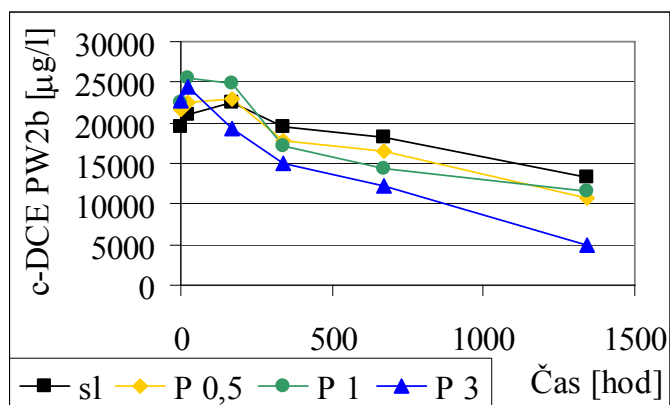
*PW2a:* Protože vzorky označené slepý (0 mg/l Fe) a P 0,5 (0,5 mg/l Fe) jsou velice podobné, je tím prokázán vliv biologické degradace způsobené aplikovanou kyselinou mléčnou, vliv má samozřejmě i přirozená atenuace. Při vzrůstající koncentraci železa je odbourávání TCE stále rychlejší.



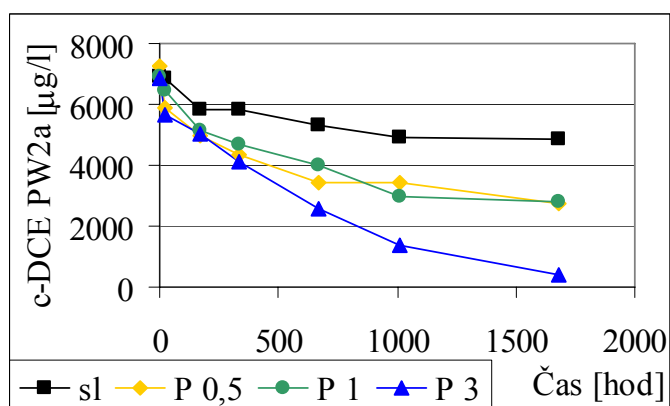
*RW20:* Vysoký obsah trichlorethylenu ukazuje, že vrt RW20 byl skutečně zdrojem kontaminace vyšších uhlovodíků. Vliv na degradaci má přirozená atenuace uhlovodíků, jak prokazuje průběh s nulovou koncentrací železa (slepý pokus), těkání CIU, případně sorpce na zeminu. Nanoželezo umožňuje rychlejší degradaci. U nejvyšší koncentrace Fe je degradace nejrychlejší, je ukončena již po 7 dnech.



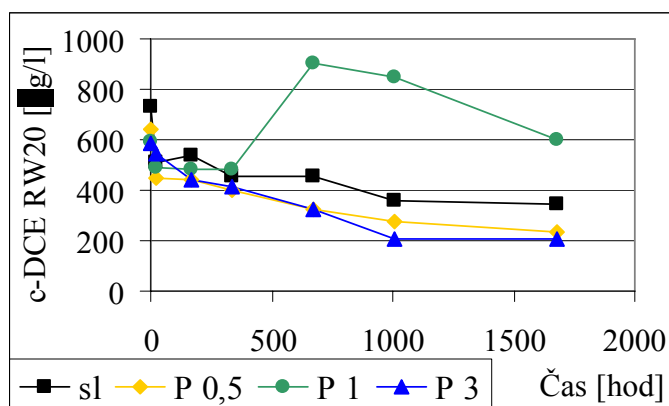
### 5.2.5 Porovnání 1,2cis-DCE



*PW2b*: Původní kontaminace vrtu je zejména způsobena 1,2cis-Dichlorethylenem. Jeho koncentrace pozvolna klesá u všech koncentrací železa. Pouze v počátku experimentu, kde obsah mírně narůstá, měla slabý vliv degradace PCE a TCE. U nejvyšší koncentrace klesl obsah DCE po 56 dnech až 5krát. V grafu je zřetelně vidět, jaký vliv mají jednotlivé koncentrace železa, neboli vyšší koncentrace železa způsobuje rychlejší degradaci uhlovodíků. Jisté je, že odbourávání laktátem je stále funkční, jelikož obsah DCE ve vzorku slepý stále klesá. Stále probíhají oba dva procesy souběžně.

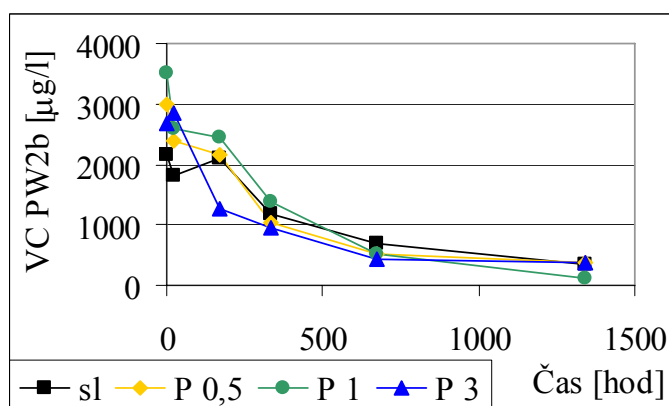


*PW2a*: U vrtu *PW2*, kde byla původní kontaminace právě DCE, není tak patrný jeho nárůst způsobený degradací TCE a PCE, neboť jejich původní obsahy byly minimální. Počáteční obsah 1,2cis-DCE je celkově nižší než u *PW2b*, protože laktát účinkoval o cca 3 měsíce déle. Z grafu se jeví, že laktát je výhodné ponechat v zemině déle, jelikož obsah DCE je poté mnohem nižší. Oproti slepému vzorku byl zaznamenán nejvyšší rozdíl v počátečních stádiích reakce, poté pro nižší dávky se pokles zpomalil a nadále klesá pouze vzorek s nejvyšší koncentrací nanoželeza.

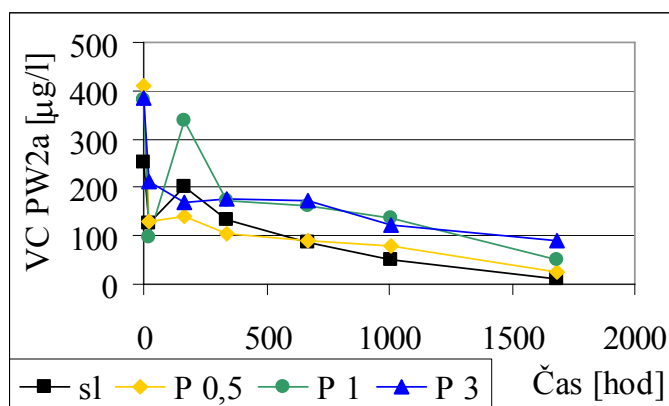


*RW20*: Pro nejvyšší koncentraci železa je podíl DCE z celkového CIU dokonce 93 %, což může být důsledkem toho, že lehce odbouratelné vyšší CIU se degradují na hůře odbouratelné, v kapalině se tak tvoří DCE. Výsledek dokazuje, že ne veškerá degradace jde přímou cestou až na ethen/ethan, ale proces probíhá částečně i cestou postupného odštěpování Cl. Degradace 1,2-cis-DCE probíhá dále na VC. Jelikož nebyl předem aplikován laktát, nemá nanoželezo dostatečně dobré podmínky pro rychlejší odbourávání, jak je tomu u *PW2a*, proto i degradace u konce experimentu stagnuje.

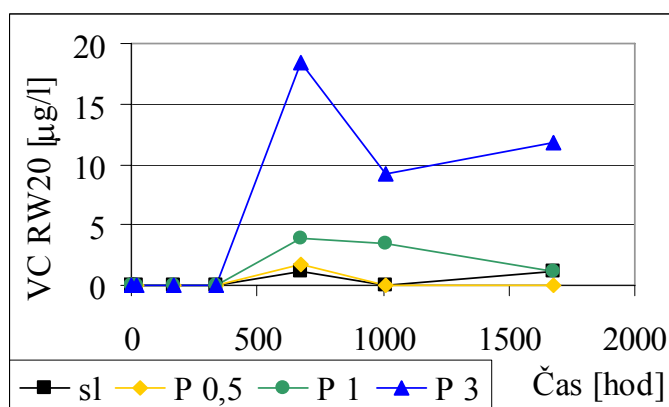
### 5.2.6 Porovnání VC



*PW2b*: Laktát v podzemí působil asi 2 měsíce, proto počáteční obsah VC je cca osminásobný oproti *PW2a* (kde laktát působil velice dlouho, velké množství vyšších uhlovodíků se tím přeměnilo na nižší uhlovodíky). Nanočástice tento pokles opět urychlují. Pokles VC je obdobný i u slepého vzorku, což by mohlo naznačovat, že brzká aplikace není dost vhodná.

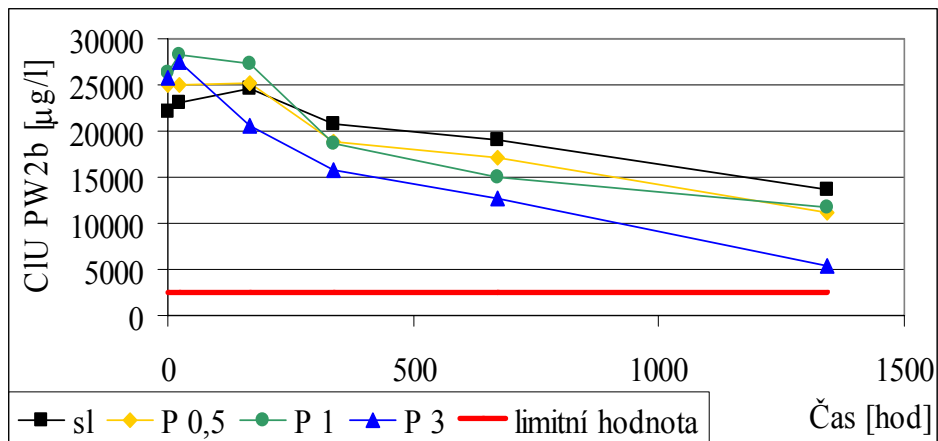


*PW2a*: Počáteční obsah vinylchloridu ve vrtu *PW2a* je zhruba desetinásobně menší než u vrtu *PW2b*, což je důsledkem déletrvající dehalogenace. Vlivem aplikovaného železa klesne obsah VC během jednoho dne zhruba třikrát. Nárůst ve třetím bodě je zřejmě způsoben chybou měření. Zde se opět ukazuje, že je výhodnější aplikovat nanočástice v delším odstupu po laktátu, jak ukazuje vzorek 0 mg/l Fe. Nejenže biologická degradace stále probíhá, ale dokonce je rychlejší než vzorky s nanoželezem. Možnou příčinou jsou reakce, které mohou probíhat mezi kyselinou mléčnou a nanoželezem.

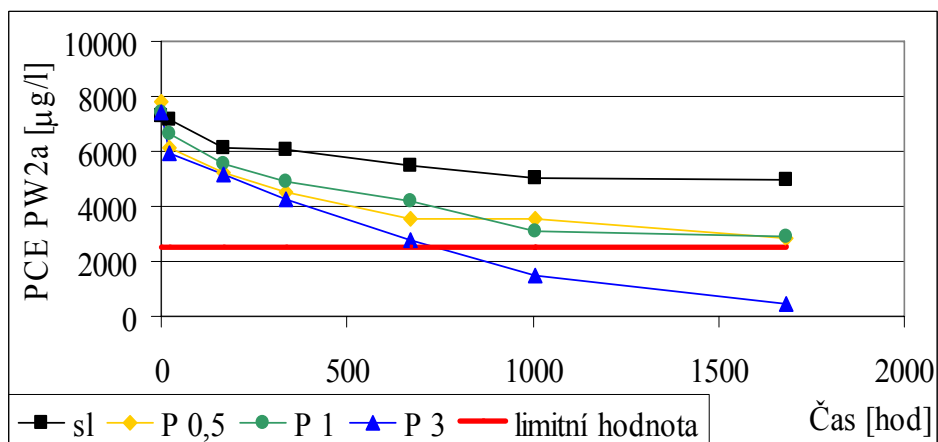


*RW20*: Z uvedeného grafu je vidět, že ve vrtu *RW20* nebyla původně žádná počáteční koncentrace VC. Nárůst koncentrace VC u slepého pokusu značí, že probíhá proces přirozené atenuace, což samozřejmě platí i pro ostatní koncentrace. U ostatních vzorků probíhá degradace CIU nejen na ethen/ethan, ale i na VC. Na degradaci má vliv i koncentrace železa, s rostoucí koncentrací železa roste i obsah VC. Množství VC však nemá významný vliv na celkový obsah uhlovodíků ve vodě (max 5 % VC v CIU). Obsahy VC jsou s *PW2a* takřka na stejné úrovni, jediným a výrazným rozdílem je, že bez použití laktátu (*RW20*). Je tedy otázkou, do jaké míry se nám bude zvětšovat koncentrace VC ve vodě. Terénní výsledky prozatím hromadění VC neprokázaly.

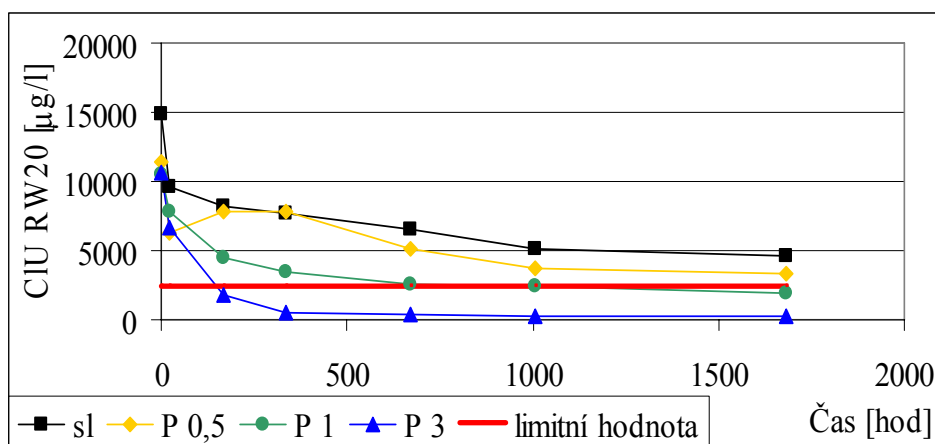
### 5.2.7 Porovnání $\Sigma$ CIU



*PW2b:* Experiment, ve kterém byly nanočástice železa aplikovány takřka ihned po aplikaci laktátu (1 – 2 měsíce), není ve výsledku tak optimální, jak by se mohlo zdát. Během 56 dní působení kombinované metody nedošlo k poklesu kontaminace na cílovou hodnotu 2 500 µg/l CIU. Je dokonce možné, že brzká aplikace nanoželeza po laktátu zapříčiní pozadřové reakce, které následně mohou způsobovat paradoxně pomalejší rozklad CIU.



*PW2a:* Při větším časovém odstupu aplikace nanočástic od laktátu je během experimentu dosaženo cílových parametrů i pro nejnižší koncentrace železa. Při nejvyšší koncentraci Fe, je cílových limitů dosaženo dokonce již po 30dnech.

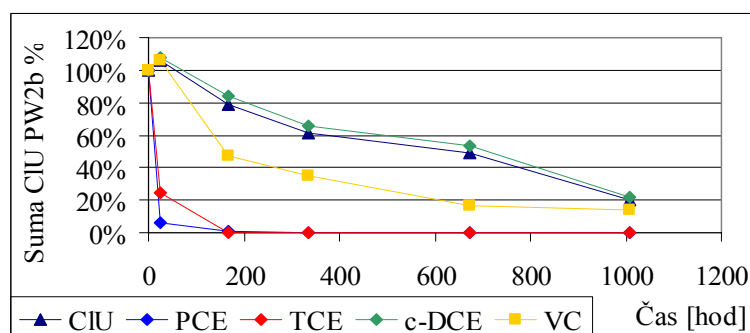


*RW20*: Voda, která je kontaminovaná především vyššími uhlovodíky PCE a TCE, během experimentu dosáhne také limitní hodnoty. Aby se tak stalo, bylo by však zapotřebí dávkovat vyšší koncentrace nanoželeza, než v případě, kdy by byla předem použita kyselina mléčná.

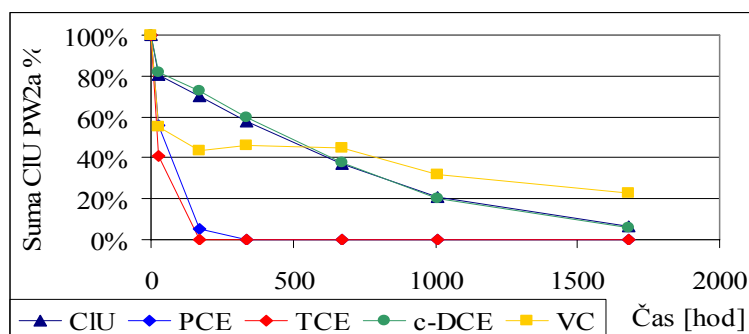
Ovšem je velice složité vzájemně srovnávat experimenty *PW2a*, *PW2b* a *RW20*, jelikož počáteční obsahy jednotlivých chlorovaných uhlovodíků ani suma CIU nejsou totožné.

### 5.2.8 Vývoj pro nejvyšší koncentraci železa (P 3)

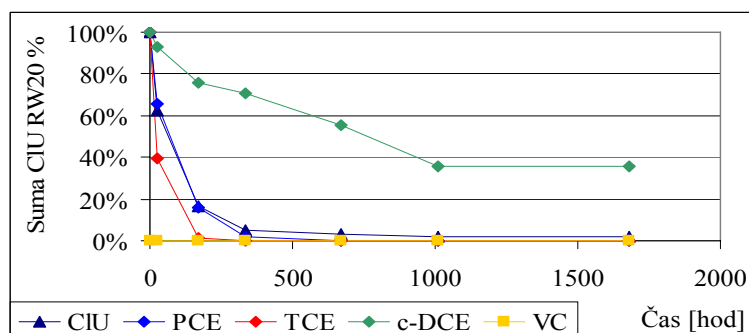
Jelikož se jako nejúčinnější koncentrace jeví nejvyšší koncentrace železa, tj. cca 3 g/l Fe, jsou dále interpretovány výsledky pro tuto hodnotu. Jednotlivý průběh rozkladné reakce je tento.



*PW2b*: Degradace vyšších uhlovodíků je téměř okamžitá. Protože vyšší uhlovodíky se odbourávají snadněji a v kapalině se takřka nenacházejí, je obsah CIU dán zejména obsahem DCE.



*PW2a*: Dávná aplikace laktátu způsobila degradaci vyšších uhlovodíků. Ve vzorku se proto vyskytuje již jen VC, který se díky nanoželezu dále odbourává.



*RW20*: Jelikož zdrojová kontaminace je dána PCE a TCE, je obsah VC nulový. Vzorek je kontaminován již jen DCE, který je však mnohem hůře odbouratelný.

## 5.2.9 Vývoj koncentrací anorganických parametrů v podzemní vodě

Vedle snížení celkového obsahu CIU a navýšení koncentrací podpůrné látky ( $Fe_{\text{celk.}}$ ) se aplikace laktát-nanoželezo projevuje i ve změně fyzikálně chemických parametrů a koncentrací anorganických komponent v podzemní vodě. Reakce nanočástic s organickým kontaminantem je rychlejší než s pozadřovými anorganickými komponenty. V případě pozadřových anorganických látek jsou pozorovány změny pH, Eh a obsahů  $NO_3^-$  a  $SO_4^{2-}$ .

### 5.2.9.1. Laktát

**pH, Eh,  $Fe_{\text{celk.}}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ :** Kyselina jako taková má sama o sobě nízké pH (v koncentrovaném stavu je pH 2 – 3), aplikovaná kyselina se torpeduje do horninového prostředí v naředěné formě. Horninové prostředí má poměrně vysokou pufrací schopnost. Je tak možné pozorovat počáteční pokles a následně nárůst pH tak, jak postupně dobíhala reakce laktátu. Po úplném spotřebování podpůrné látky dochází k pozvolnému navrácení do původních podmínek. Koncentrace dusičnanů a síranů klesá.

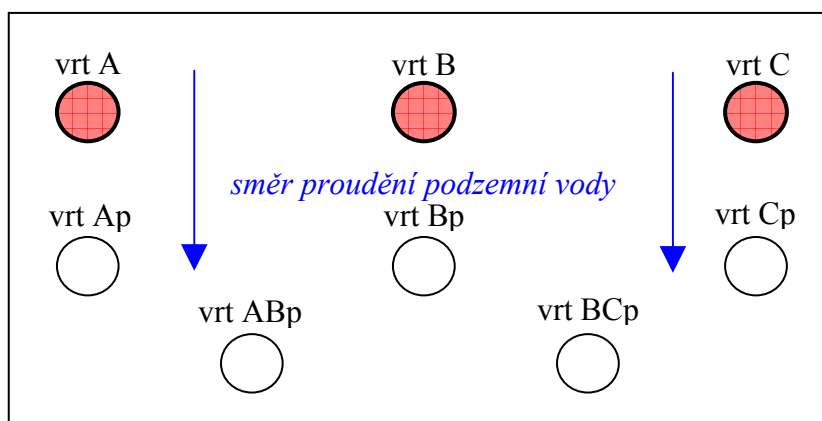
### 5.2.9.2. Nanoželezo

**pH, Eh, Fecelk., NO<sup>3-</sup>**: Pomocí těchto parametrů je možné vyhodnotit oxidačně/redukční stav horninového prostředí. Projevují se klesající hodnoty redox potenciálu Eh a rostoucí pH. Snižující se obsahy dusičnanů a roste koncentrace celkového Fe.

## 6 Návrh pilotních experimentů

Návrh pilotní aplikace pro lokalitu Kuřivody :

Na lokalitě vybudujeme 3 aplikační vrty, označme je *vrt A*, *vrt B*, *vrt C*, jak je uvedeno na *obrázku 14*. Podle hloubky a míry znečištění a dle druhu půdního okolí, bude nejprve do všech aplikačních vrtů zasáknuto určité množství kyseliny mléčné.



Obrázek 14 - Návrh pilotní aplikace

Dle provedených laboratorních experimentů je zjištěno, která koncentrace nanoželeza a jaká doba mezi injektážemi je nejpřínosnější. Tím je určeno, jaké množství nanočástic bude k injektáži na lokalitě potřeba. V další fázi se aplikuje nanoželezo. Jednotlivé vrty *A*, *B*, *C* se od sebe liší časovým rozestupem laktát-nanoželezo, který může být určen takto:

- *vrt A* – aplikace nanoželeza 2 měsíce po laktátu
- *vrt B* – aplikace nanoželeza 6 měsíců po laktátu
- *vrt C* – aplikace nanoželeza 12 měsíců po laktátu

Během celého pilotního experimentu bude probíhat neustálý monitoring, zejména látek  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}_{\text{celk.}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , pH, Eh, CHSK, ÚCHR a případně další. Monitoring bude probíhat jak v aplikačních vrtech *vrt A*, *vrt B*, *vrt C*, tak ve vrtech pozorovacích *vrt Ap*, *vrt Bp*, *vrt Cp* – vrty se nacházejí přímo ve směru proudění a v dalších pozorovacích vrtech *vrt ABp*, *vrt BCp*, které slouží pro kontrolu, zda nedochází k míšení jednotlivých metod (*vrt A*, *B*, *C*). Jednotlivé aplikační vrty se mohou lišit nejen časovým rozestupem laktát-nanoželezo, ale i množstvím (koncentrací) použité kyseliny mléčné či množstvím injektovaného železa.



## 7 Závěr

Cílem práce bylo potvrdit či vyvrátit možnost použití metody biologického reduktivního a chemického reduktivního odstraňování kontaminace z podzemní vody použitím kombinované metody laktát-nanoželezo. Při těchto experimentech se pozornost upírala zejména na chlorované uhlovodíky, které jsou výraznými znečišťovateli životního prostředí.

Při laboratorních experimentech bylo zjištěno, že kombinace je úspěšná, již při nejnižších koncentracích železa, již po několika týdnech (v některých případech dokonce dnech). Výsledky experimentů prokázaly, že není vhodný krátký časový odstup mezi injektážemi laktátu a nanočástic.

V praktické části byl proveden rozbor a přehled jak laboratorních tak pilotních experimentů k ověření kombinované metody. „První pilotní aplikace“ proběhla na konkrétní lokalitě. Jedná se o lokalitu Kuřivody, kde byl proveden experimentální sanační zásah v prostředí s průlinově puklinovou propustností. Lokalita je kontaminována chlorovanými uhlovodíky. Vedle reakcí s těmito kontaminanty byla ve vodě prokázána další oxidačně redukční reakce.

Výhodou použití laktátu je, že po infiltraci této podpůrné látky do horninového prostředí dojde k redukci veškerých síranů a dusičnanů rozpuštěných ve vodě. Právě tyto látky mohou působit konkurenčně při realizaci reduktivní dechlorace s využitím nanočástic nulmocného železa. Teoreticky se tedy zdá být výhodné upravit před aplikací nanočástic elementárního železa chemizmus podzemní vody tak, aby byla minimalizována spotřeba nanočástic a tím zvýšena účinnost metody.

Výsledky těchto experimentů ukazují praktickou použitelnost metody pro plnou sanaci kontaminovaných lokalit. Metoda spolehlivě funguje na sanaci chlorovaných ethenů.

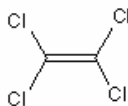
## 8 Reference

- [1] Borchardt J. K., Small Science May Clean a Big Problem, 10.2.2005,  
<http://www.csmonitor.com/2005/0210/p14s01-sten.html>
- [2] Křiklavová Lucie, Posouzení možnosti použití kombinované reduktivní metody laktát-nanoželezo k sanaci chlorovaných uhlovodíků [ročníkový projekt]. Liberec 2006. 26 s. Technická univerzita v Liberci. Fakulta mechatroniky. Vedoucí práce Doc. Dr. Ing. Miroslavu Černíkovi, CSc.
- [3] Kvapil Petr, Zpráva za rok 2005 pro Aquatest
- [4] Nosek Jaroslav, Aplikace moderních metod při sanaci in-situ na lokalitě Kuřivody, Výzkumné centrum „ARTEC“, Technická univerzita v Liberci 2005
- [5] Zeman Josef, Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, sborník konference, 4. – 5. října 2006, s.25–30

## 9 Přílohy

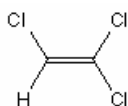
### Příloha 1

#### Tetrachlorethen – C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>



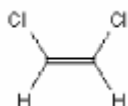
Zdraví škodlivý, nebezpečný pro životní prostředí, karcinogenní látka, toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí. Má tendenci hromadit se v sedimentech, půdě a v biomase vodních organismů. Je rozpustný ve vodě, rozpustnost se zmenšuje se s počtem vázaných chlorů. PCE je chemicky stálý. V přírodě se prakticky netvoří, pochází především z chemického průmyslu. Používá se jako přípravek k odmašťování kovových součástí s velmi členitým povrchem před další povrchovou úpravou, v textilním průmyslu a službách (chemické čištění), v kožedělném a sklářském průmyslu.

#### Trichlorethen - C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>



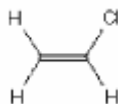
Zdraví škodlivá, karcinogenní látka. Možné nebezpečí nevratných účinků. Škodlivý pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí. Tendence hromadit se v sedimentech, půdě biomase vodních organismů, toxický. Chemicky stálý. Rozpustný ve vodě, rozpustnost se zmenšuje se s počtem vázaných chlorů. Používá se hlavně v čistírnách textilu, strojírenském průmyslu (odmašťování kovů), chemickém průmyslu (výroba čistících a odmašťovacích prostředků, rozpouštědel tuků, olejů, vosků, kaučuku a pryskyřic).

#### Dichlorethylen - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

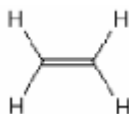


Vysoce hořlavý, zdraví škodlivý, škodlivý pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí. Je toxický a má narkotické účinky, velmi karcinogenní. Tendence hromadit se v sedimentech, půdě a biomase vodních organismů. Rozpustný ve vodě, rozpustnost se zmenšuje s počtem vázaných chlorů. Chemicky stálý. V přírodě se prakticky netvoří. Možnými zdroji jsou chemický průmysl, zemědělství.

### Vinylchlorid - $C_2H_3Cl$



Vinylchlorid je uměle vyrobená sloučenina. Směs vzduchu a vinylchloridu je hořlavá a výbušná. Používá se pro výrobu polyvinylchloridu (PVC). Je produktem rozkladu jiných uměle vyrobených chemikálií v životním prostředí. Jakýkoliv zbytek v půdě je vysoce pohyblivý a může se vyluhovat do spodní vody. Rozklad v půdě a ve vodě je spíše pozvolný. Způsobuje rakovinu a genetické poruchy. Má vliv na krev, cévy, mozek, srdce, imunitní systém.



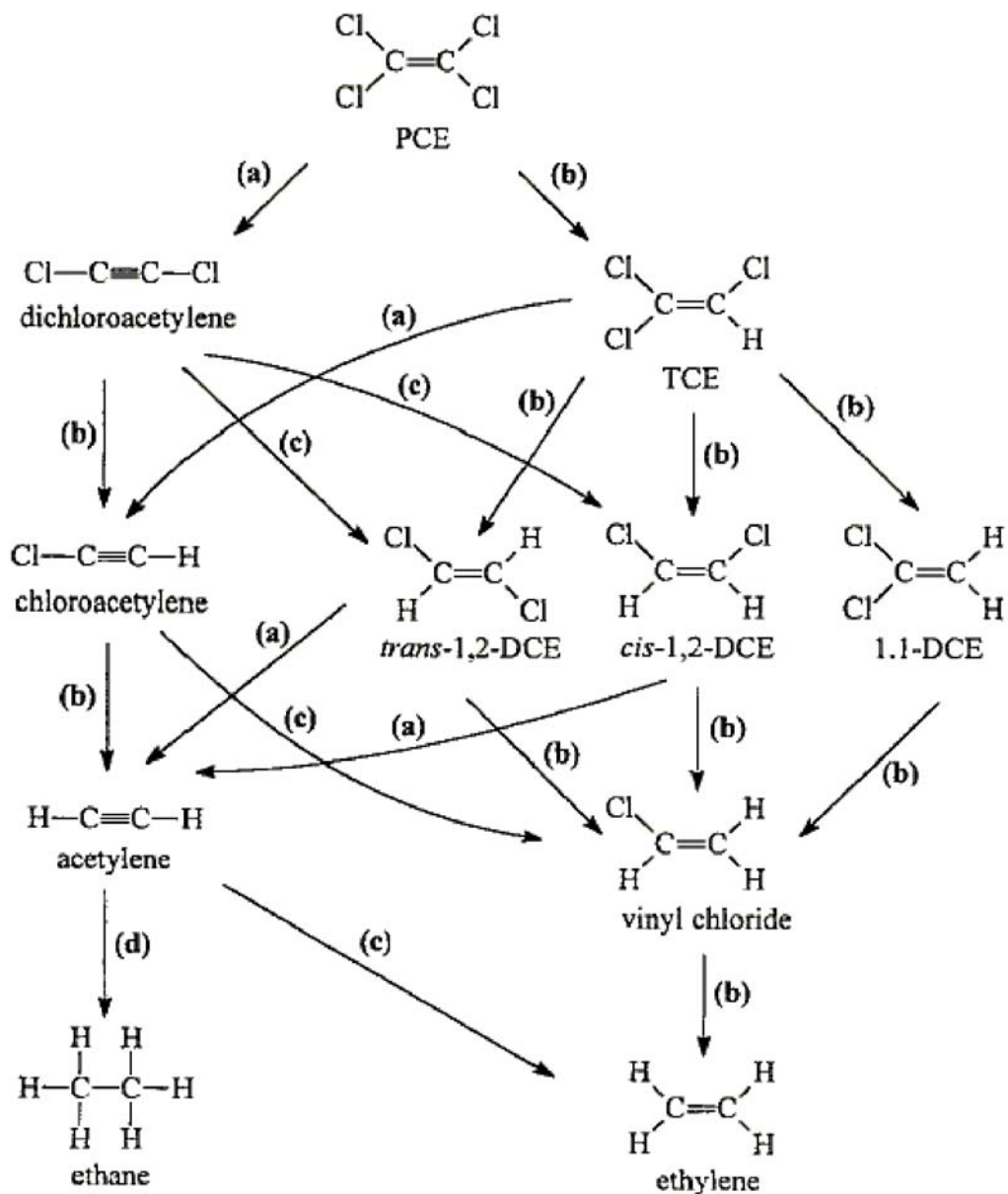
### Ethen - $C_2H_4$

Ethen je bezbarvý plyn, jednoduchý alken (nenasycený uhlovodík s jednou dvojitou uhlíkovou vazbou). V organických rozpouštědlech je ethen dobře rozpustný, na vzduchu dobře hoří, proto musí být uložen v dobře větraných místech. Při vysoké koncentraci se dříve používal jako omamný prostředek. Ethen je výchozí materiál k vyrábění četných organických sloučenin jako chloretanol, chloretan, propan, etanal, buten a dalších mnoha umělohmotných látek jako polyethylen, polyvinylchlorid, polyester aj.

## Příloha 2

V tomto schématu je charakterizován proces, který se uplatňuje při rozkladu nejběžnějších chlorovaných uhlovodíků. Ve svislém směru je uvedeno pořadí mezi-produktů reaktivní dechlorace, vodorovné šipky znázorňují alternativní cesty rozkladu (pokud existují).

Předpokládaný rozklad PCE, (a) reaktivní dehalogenace, (b) hydrogenolýza, (c) redukce acetyleny na etheny, (d) redukce acetyleny na ethan.



### Příloha 3

Dne 19.10.2006 byla veškerá zemina (celkem 50 kg) homogenizována. Odpadní kameny o velikosti převyšující v průměru 1 cm byly odstraněny. Těch nebylo mnoho, proto jejich celkovou hmotnost zanedbáváme a dále ji neuvažujeme.

#### Stanovení sušiny:

Při teplotě 105 °C jsme cca 1 hodinu sušili 100 g zeminy do konstantní (dále již neměnné) hmotnosti. Stanovení jsme provedli paralelně – vzorky *A* a *B*. Tabulka vývažků a výpočet sušiny následuje.

		A	B
Hmotnost skla	[g]	85,413	83,240
Hmotnost skla + zeminy před vysušením	[g]	190,907	202,518
Hmotnost skla + zeminy po vysušení	[g]	179,995	191,972

A)

$$190.907 - 85.413 = 105.494. \quad \dots 100\%$$

$$179.995 - 85.413 = 94.582. \quad \dots x\%$$

$$x = \frac{94.582}{105.494} \cdot 100 = \underline{\underline{89.66\%}}$$

B)

$$202.518 - 83.240 = 119.278. \quad \dots 100\%$$

$$191.972 - 83.240 = 108.732. \quad \dots x\%$$

$$x = \frac{108.732}{119.278} \cdot 100 = \underline{\underline{91.16\%}}$$

Průměr je:

$$\frac{89.66 + 91.16}{2} = \underline{\underline{90.41\%}}$$

Obsah sušiny je 90,41 %.

## Příloha 4

Při klasické interpretaci redox potenciálů se obvykle konstatuje, že naměřený redox potenciál neodpovídá koncentračnímu zastoupení jednotlivých redox párů a nedá se s konkrétními redox reakcemi korelovat [5]. Protože měřicí redox sondou byla  $U_{\text{AgCl}}$  sonda (při teplotě 20 °C), musíme jí naměřenu hodnotu přepočítávat na  $U_{\text{H}}$ , přepočet je +210 mV (skutečný redox je o 210 mV vyšší než naměřený), délka měření byla podle [5] pevně stanovena na dobu 1 minuta.

## Příloha 5

### Fotografická dokumentace

Ačkoli snahou bylo nádobu co nejvíce zaplnit zeminou a vodou, byl přesto přítomen vzduch, tedy i kyslík. Tím docházelo k unikání CIU do volného prostoru a otevřením nádoby tak CIU vytékali pryč ze vzorku. Provedením měření byl tento únik minimalizován. Ihned po aplikaci nulmocného železa  $\text{Fe}^0$  dochází k jeho oxidaci, postupně tak vznikají ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Samotné ionty  $\text{Fe}^{2+}$  jsou redukčním činidlem a mohou reagovat s chlorovanými uhlovodíky obdobným způsobem jako nulmocné  $\text{Fe}^0$ . Kontaktem železa s kyslíkem  $\text{O}_2$  však dochází k oxidaci  $\text{Fe}^0$  na  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ ), výsledkem jsou částice, které již nemají reaktivní sílu. Na povrchu skleněných nádob tak dochází ke „korozi“, jak ukazují následující obrázky.



Obrázek 15 - Vzorky 24 hodin po aplikaci nanočástic

Již po 24hodinách se v nasazených vzorcích začínají objevovat první stopy po  $\text{Fe}^{3+}$  na stěnách prachovnic, *obrázek 15*. Stejný průběh vykazovaly i vzorky s laktátem. Doprovodným efektem je i různé zbarvení kapaliny v závislosti na koncentraci přidaného nanoželeza.

Během experimentu (cca 4 týdny, *obrázek 16*), ve vzorcích železo oxiduje stále více. Vzorky označené *PW2-sl* až *PW2-3* jsou více „zkaleny“, což je důsledkem přítomnost laktátu, který má mírně nažloutlou barvu.





Obrázek 16 - Vzorky v průběhu experimentu

V průběhu celého laboratorního experimentu bylo průběžně odebráno 18 ml (přesněji 2 vialky po 9 ml) kapaliny z každého vzorku. Následující obrázek 17 ukazuje, jak i kapalina, která neobsahovala zeminu, měla jiné zbarvení. Vialky s nejvyšší koncentrací jsou umístěné vlevo. Směrem vpravo koncentrace klesá, zároveň i zbarvení kapaliny je světlejší. Vysoká koncentrace nanoželeza má tedy vliv na zbarvení kapaliny.



Obrázek 17 - Zbarvení vzorků v průběhu měření