

Studium migrace železných nanočástic v homogenním uměle vytvořeném 2-D a 3-D kolektoru

Autoreferát disertační práce

Studijní program: P 3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: 3901V055 Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce: **Dipl.-Ing. Kristýna Pešková**
Školitel: Prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

Abstrakt

Nanočástice nulmocného železa (nZVI) představují progresivní materiál pro in-situ sanace kontaminovaných lokalit. Vedle testování reaktivity železných nanočástic s daným druhem kontaminace (např. Cr(VI), chlorované uhlovodíky, lindany, těžké kovy) je neméně důležité zjistit, jak daleko jsou nanočástice schopné migrovat, aby byl tak zajištěn potřebný kontakt s kontaminantem v porézním prostředí. Migrace nanočástic v horninovém prostředí je úkol, který se řeší dlouhodobě a z různých pohledů na různých pracovištích včetně TUL. Experimentální zařízení většinou umožňují studium této úlohy v 1-D uspořádání (laboratorní kolony) v odlišných uspořádáních s různou detekcí migrujících látek.

2-D a 3-D experimentální zařízení velkého měřítka výzkumného pracoviště VEGAS, Univerzity ve Stuttgartu umožňuje studium migrace a interakce nanočástic nulmocného železa v homogenním uměle vytvořeném kolektoru za podmínek blížících se reálným podmínkám na lokalitě. Experimentální boxy mají rozměry 1 x 0,12 x 0,7 m a 8 x 1 x 3 m (D x Š x V). Zařízení umožňují vizualizaci migrace nanoželeza při injektáži do zdrojové zóny kontaminace (metoda direct-push), stejně jako porovnání migračních vlastností různých typů částic, výpočet efektivity šíření částic v prostředí a především kvantifikaci celkového sanačního zásahu. Parametr „efektivita šíření“ byl zaveden jako kvantitativní veličina jen pro účely této práce z důvodu možnosti porovnání transportních vlastností různých typů nanočástic. Efektivita šíření je definována jako objem, kam se nZVI částice rozšíří vydělený objemem aplikované suspenze. Experimenty měly souvislost s mezinárodním výzkumným projektem 7.RP EU NanoRem (Nanotechnology for contaminated land Remediation), jehož cílem bylo ukázat, že aplikace nanočástic je účelná a především spolehlivá metoda pro sanaci kontaminované půdy a podzemní vody.

Klíčová slova:

Částice nulmocného železa, injektáž nanočástic, transport nanočástic v porézním prostředí, interakce nanoželezných částic s kontaminantem

Abstract

Nanoscale zero-valent iron is a progressive material for in-situ remediation of contaminated sites. Besides testing the reactivity of iron nanoparticles with a given kind of contaminant (e.g. Cr(VI), chlorinated ethenes, lindane, heavy metals) it is equally important to find out how far the nanoparticles are able to migrate to ensure contact with the contaminant in the subsurface. Migration of zero valent iron in groundwater is a task that is investigated from different points of view. The experimental equipment is usually arranged as a 1-dimensional assignment (laboratory column) in various set-ups with different ways of detecting migrant substances.

The 2- and 3-dimension experimental equipment from the VEGAS research facility, University of Stuttgart, with large scale dimensions, enables the study of the migration and interaction of nZVI in a homogeneous artificial aquifer under conditions approaching real situations. This set up has a scale from 1 x 0.12 x 0.7 m to 8 x 1 x 3 m (L x W x H). These experiments enable the visualization of nZVI migration by injecting into the source zone of contamination (direct-push), as well as a comparison of the migration properties of different particles, a calculation of the spread efficiency of the particles in the subsurface and in particular the quantification of the whole remedial action. The spread efficiency parameter was implemented as quantitative value specially for purpose of this work with the aim to compare the transport properties of different types of nZVI particles. The spread efficiency was defined as the volume, where the nZVI particles spread divided by volume of applied suspension. The experiment was connected with the international research project 7. FP EU NANOREM (Nanotechnology for contaminated land Remediation) which aimed to show that the application of nanoparticles is a useful and, most importantly, a reliable method for remediation of contaminated soil and groundwater..

Keywords:

Nanoiron particles, injection of nanoparticles, transport and targeted deposition of nanoparticles in the subsurface, interaction of nanoiron particles with contaminants

OBSAH

1. Úvod	5
2. Teoretická část	7
2.1. Chemicky podporované <i>in situ</i> sanační technologie	7
2.2. Transport částic nanoželeza v porézním prostředí	11
3. Praktická část	14
3.1. Použité materiály	14
3.2. Metodika migračních laboratorních testů	15
3.2.1. 2-D experimentální box	15
3.2.2. 3-D experimentální box velkého měřítka	21
4. Výsledky	29
4.1. 2-D experimentální box	29
4.1.1. Stopovací zkouška (referenční pokus)	29
4.1.2. Migrační experiment bez přítomnosti kontaminace (referenční pokus)	30
4.1.3. Stopovací zkouška (experiment za přítomnosti kontaminace)	34
4.1.4. Migrační experiment za přítomnosti kontaminace	34
4.2. 3-D experimentální box velkého měřítka	37
4.2.1. První aplikace	38
4.2.2. Druhá aplikace nZVI	40
4.2.2.1. Měření hmotnostních toků	42
4.2.2.2. Měření PCE a chloridů ve vzorkovacích portech	43
4.2.2.3. Měření magnetické susceptibility a teploty	46
4.2.2.4. Odběry vzorků porézního prostředí	46
5. Závěr	48
5.1. Konkrétní závěry z provedených prací	48
5.2. Zobecnění závěrů práce	50
5.3. Doporučení pro další práce na tématu	51
6. Použitá literatura	53

1. Úvod

Podzemní voda představuje významný zdroj pitné vody. Při kontaminaci cizorodými látkami tak vzniká potřeba kolektor podzemních vod sanovat. Kontaminace je způsobena škodlivými látkami nejčastěji antropogenního původu. Kontaminovaná místa mohou být rozmanitého charakteru, může se jednat o skládky odpadů, průmyslové a zemědělské areály, drobné provozovny, nezabezpečené sklady nebezpečných látek, bývalé vojenské základny, území postižená těžbou nerostných surovin nebo opuštěná a uzavřená úložiště těžebních odpadů představující závažná rizika. Přítomnost škodlivých látek (pesticidy, polychlorované bifenylly (PCB), těžké kovy, chlorované uhlovodíky (CIU), ropné látky a polyaromatické uhlovodíky) může ovlivnit podmínky v půdě a negativně působit na organismy, které v půdě žijí. Touto situací může být vážně ohroženo zdraví obyvatelstva a to buď přímo, nebo prostřednictvím kontaminované podzemní vody, která tak nemůže být využívána jako pitná.

Existuje řada různých sanačních technologií vhodných pro sanaci kolektoru kontaminovaného CIE. Jednu z nich představuje technologie chemicky podporované *in situ* sanace pomocí nanočástic nulmocného železa (nZVI). V dnešní době je možné vyrobit částice nulmocného železa různými způsoby v měřítku od několika nanometrů po spodní hranici mikrometru. Injektáž zelených nanočástic vtláčením do porézního prostředí v podobě vodné suspenze je ekonomicky výhodná aplikace i v těžko dosažitelných oblastech (hluboko pod terénem, pod budovami). nZVI představuje progresivní materiál pro *in situ* sanace kontaminovaných lokalit. Nanočástice mají díky svým nanorozměrům snadnější přístup do porézního prostředí a díky jejich velkému specifickému povrchu vykazují vysokou reaktivitu s kontaminantem. Další výhodou je jejich použitelnost na širokou škálu kontaminantů (organické substance, těžké kovy, pesticidy atd.). Efektivita této sanační metody závisí na různých faktorech. Vedle testování reaktivity nanočástic železa s cílovým kontaminantem je neméně důležité zjistit, jak daleko jsou nanočástice schopné porézním prostředím doputovat, aby tak byl zajištěn potřebný kontakt nanočástic s kontaminantem. Reaktivní železo je na znečištěných lokalitách aplikováno ve vodné suspenzi do pórového prostoru zdrojové zóny kontaminace a může tak tvořit injektovanou reaktivní zónu.

Pomocí 2- a 3-D experimentálních boxů velkého měřítka Univerzity ve Stuttgartu, které představují uměle vytvořený kolektor, je možné monitorovat migraci nanoželeza při injektáži do zdrojové zóny kontaminace (metoda direct-push), porovnávat migračních vlastnosti různých typů částic, vypočítat efektivitu šíření částic v porézním prostředí a především kvantifikovat celkový sanační zásah. Parametr „efektivita šíření“ byl zaveden jako

kvantitativní veličina jen pro účely této práce z důvodu možnosti porovnání transportních vlastností různých typů nanočástic. Efektivita šíření je definována jako objem horninového prostředí, kam se nZVI částice rozšíří vydělený objemem aplikované suspenze.

Experimentální výzkum, který je předmětem této práce byl navržen pro detailnější pochopení celkového sanačního zásahu a s cílem ukázat, že aplikace nZVI je slibná metoda sanace kontaminovaných vod a půd. Migrace nanočástic v horninovém prostředí je úkol, který se řeší dlouhodobě a z různých pohledů na různých pracovištích včetně Technické Univerzity v Liberci (TUL). Experimentální zařízení většinou umožňují studium 1-D úlohy (laboratorní kolony) v různých uspořádáních s různou detekcí migrujících látek. V rámci navržené práce bylo využito experimentální zařízení Výzkumného pracoviště Univerzity ve Stuttgartu, kde jsem se aktivně zapojila do přípravy a vyhodnocení 3-D migračního experimentu (box 8 m x 1 m x 3 m). 3-D migrační experiment umožňuje studium migrace a interakce železných nanočástic v homogenním uměle vytvořeném kolektoru. Tento 3-D experiment souvisel s mezinárodním výzkumným projektem NanoRem, jehož cílem bylo ukázat, že aplikace nanočástic je praktická a hlavně spolehlivá metoda pro sanaci kontaminované půdy a podzemní vody. Během doktorandské stáže, která proběhla rovněž ve zmiňovaném výzkumném centru, jsem provedla nezbytné kroky pro přípravu, nastavení a realizaci injektáže nanočástic. Konkrétně má činnost zahrnovala tyto kroky: dořešení počátečního nastavení systému a jeho uspořádání, provedení a vyhodnocení stopovacích zkoušek za použití fluorescenční stopovací látky uranin, realizace injekce PCE, monitoring vývoje kontaminačního mraku, vytvoření konceptu pro systém injektáže nanočástic železa a v neposlední řadě samotnou injektáž částic. Součástí práce je vyhodnocení experimentu a s tím spojené souvislosti pochopení migrace železných nanočástic ve 3-D kolektoru. Podobný experiment byl proveden ve 2-D úloze (akváriu 1 m x 0,12 m x 0,7 cm). Oproti jiným experimentálním přístupům umožňují 2-D a 3-D experimentální boxy vizualizaci sanace zdrojové zóny či rozpuštěné kontaminace organického či anorganického původu v saturované či nesaturované zóně. Pro experimenty je možné použít homogenní či heterogenní porézní médium a širokou škálu kontaminantů. Obecně tyto experimenty umožňují simulovat reálnou sanaci za podmínek blízkých se reálným podmínkám na kontaminované lokalitě a ověření in-situ sanační technologie bez zatížení životního prostředí. Ovšem oproti aplikacím na lokalitě je možné pomocí laboratorních experimentů nastavit okrajové podmínky experimentu, definovat typ, míru a distribuci kontaminace, monitorovat širší škálu produktů degradace znečištění a distribuci nanočástic.

2. Teoretická část

V dnešní době je možné vyrobit nulmocné částice železa různými postupy o velikosti desítek nanometrů po spodní hranici mikrometru. Nanočástice vykazují řadu výhod, které jsou zejména pro *in situ* sanace velice efektivní. Díky svému velkému specifickému povrchu jsou nanočástice velice reaktivní a jsou použitelné na širokou škálu kontaminantu [16, 33] a díky svým nanorozměrům mají snadnější přístup do pórového prostoru. Efektivita této metody sanace nezávisí jen na reaktivitě nanomateriálu s cílovým polutantem, nýbrž také na jeho schopnosti migrovat horninovým prostředím, aby byl tak zajištěn potřebný kontakt nanoželeza s kontaminací pro začátek reakce. Nanoželezo je na lokalitách vtláčeno v podobě vodné suspenze s koncentrací jednotek gradů na litr do porézního prostředí a tvoří tak injektovanou reaktivní zónu. [10]

2.1. Chemicky podporované *in situ* sanační technologie

Základem chemických metod jsou metody založené na změně oxidačně-redukčních podmínek prostředí (metody oxidační a redukční), na změně acidobazických podmínek (srážení), dále metody solidifikace a metody stabilizace kontaminantů. Biologické metody aplikované *in situ* jsou založeny na chemické podpoře autochtonních mikroorganismů (bioremediace), fytoremediaci či kombinaci fyzikálních a biologických metod (např. bioventing). [12]

Horninové prostředí a podzemní voda mohou být charakterizovány několika základními parametry - oxidačně-redukčním potenciálem (E_H), který je určujícím parametrem pro chování látek, a to včetně kontaminantů a dále pH, které souží k určení acidobazických podmínek v prostředí. Změna těchto parametrů může vést ke změně chemického stavu kontaminantu, ke změně jeho rozpustnosti, ke změně jeho formy či k jeho transformaci na jinou látku. Valenční stav prvku také významně ovlivňuje jeho migrační schopnosti. Například železo je ve dvojmocném stavu v povrchových podmínkách značně rozpustné, zatímco trojmocné tvoří málo rozpustné oxidy a hydroxidy. Mobilita většiny polutantů, zejména toxických kovů, tedy silně závisí na tom, zda je prostředí oxidační, nebo redukční.

Metody využívající změny oxidačně-redukčních vlastností prostředí se většinou aplikují *in situ*, což s sebou nese řadu výhod. Podzemní voda s kontaminací se nevynáší na povrch mimo sanovanou oblast. Není proto nutné instalovat zařízení na její odčerpávání a likvidaci, není potřeba stanovovat limity vypouštění odpadních produktů apod. Na druhou stranu použití metod *in situ* přináší i řadu komplikací. Na rozdíl od „klasických“ sanačních metod, které jsou rutinně používány a většina sanačních firem s nimi má dlouhodobé praktické zkušenosti, jsou

oxidačně-redukční metody většinou nové a jejich aplikace na konkrétní lokalitě vyžaduje hlubší přípravnou fázi. [1]

Neustále se rozvíjející moderní *in situ* technologie, které využívají oxidačně-redukčních procesů, je možné rozdělit na dvě skupiny:

- *in situ* chemická oxidace (ISCO),
- *in situ* chemická redukce (ISCR).

Pro redukční zásahy se používá činidel, která snadno uvolňují do prostředí elektrony a jejichž stabilita leží na spodní hranici stability vody nebo pod ní. Pokud jsou v systému přítomny látky, které jsou schopny přijímat elektrony, pak jim je tato činidla vnutí.

Využití nanoželeza

Nanočástice elementárního železa o velikosti řádově 10–100 nm, mají díky své velikosti specifické katalytické, elektrické a magnetické vlastnosti, spojené s uplatňováním povrchových jevů, které zvyšují chemickou aktivitu atomů na povrchu nanočástic [1]. Zásadním parametrem, který ovlivňuje migrační schopnosti nanočástic, je jejich velikostní distribuce a její stabilita v čase. Díky vysoké reaktivitě mají nanočástice vysokou tendenci k agregaci, a tím vytváření větší shluky, které nemohou dobře migrovat v proudu podzemní vody. Míra agregace částic roste s jejich koncentrací [15] a závisí na jejich původní velikosti. Jedním ze způsobů, jak zamezit nežádoucímu shlukování, je modifikace povrchu nanočástic pomocí chemických látek [14]. Další možnou nevýhodou existujících typů nanočástic je jejich poměrně rychlá povrchová oxidace ve vodném prostředí nebo na vzduchu. Z tohoto důvodu jsou nanočástice přepravovány buďto v roztoku, nebo v ochranné atmosféře [10].

Kromě větší reaktivity, dané velkým měrným povrchem nanočástic, je jejich druhou předností mobilita v horninovém prostředí. Ve skutečnosti dochází k tomu, že díky přitažlivým silám mezi částicemi dochází k jejich sorpci na povrchy a jejich agregaci. Mobilita nanočástic v horninovém prostředí závisí na mnoha faktorech: jejich velikosti, pH a iontové síle podzemní vody, složení hornin a rychlosti proudění podzemní vody [8, 11].

Elementární železo je na základě nízkého redoxního potenciálu za neutrálního hodnot pH nestabilní, takže při kontaktu s vodou vzniká vodík (viz rovnice 2.9). Tato reakce se nazývá anaerobní koroze a vede k tvorbě iontů Fe^{2+} a ke zvýšení pH hodnot [8].



Zároveň reaguje, jak elementární železo, tak rozpuštěné ionty Fe^{2+} , s ve vodě rozpuštěným kyslíkem nebo s jinými oxidačními činidly. Tím vznikají přednostně ionty Fe^{3+} , které se vlivem své špatné rozpustnosti srážejí ve formě hydroxidu [8].

Stabilita elementárního železa v aerobních kolektorech je díky spontánní reakci s přítomným kyslíkem velmi nízká. Oproti tomu anaerobní koroze je zřetelně pomalejší a silně závislá na pH [8].

Použití nanoželeza je sanační metodou použitelnou pro široké spektrum kontaminantů, od jednoduchých kationtů a aniontů až po složité organické halogenované sloučeniny. Z anorganických látek jsou to především těžké kovy (chrom, arsen, uran). Další skupinou jsou redukovatelné anionty (fosforečnany, dusičnany, sírany). Největší uplatnění má však nanoželezo při dechloraci organických sloučenin (především chlorovaných ethenů, PCB a dalších halogenovaných sloučenin). [16]

Mechanismus abiotické redukce chlorovaných uhlovodíků pomocí železa popisuje reakce: [1]

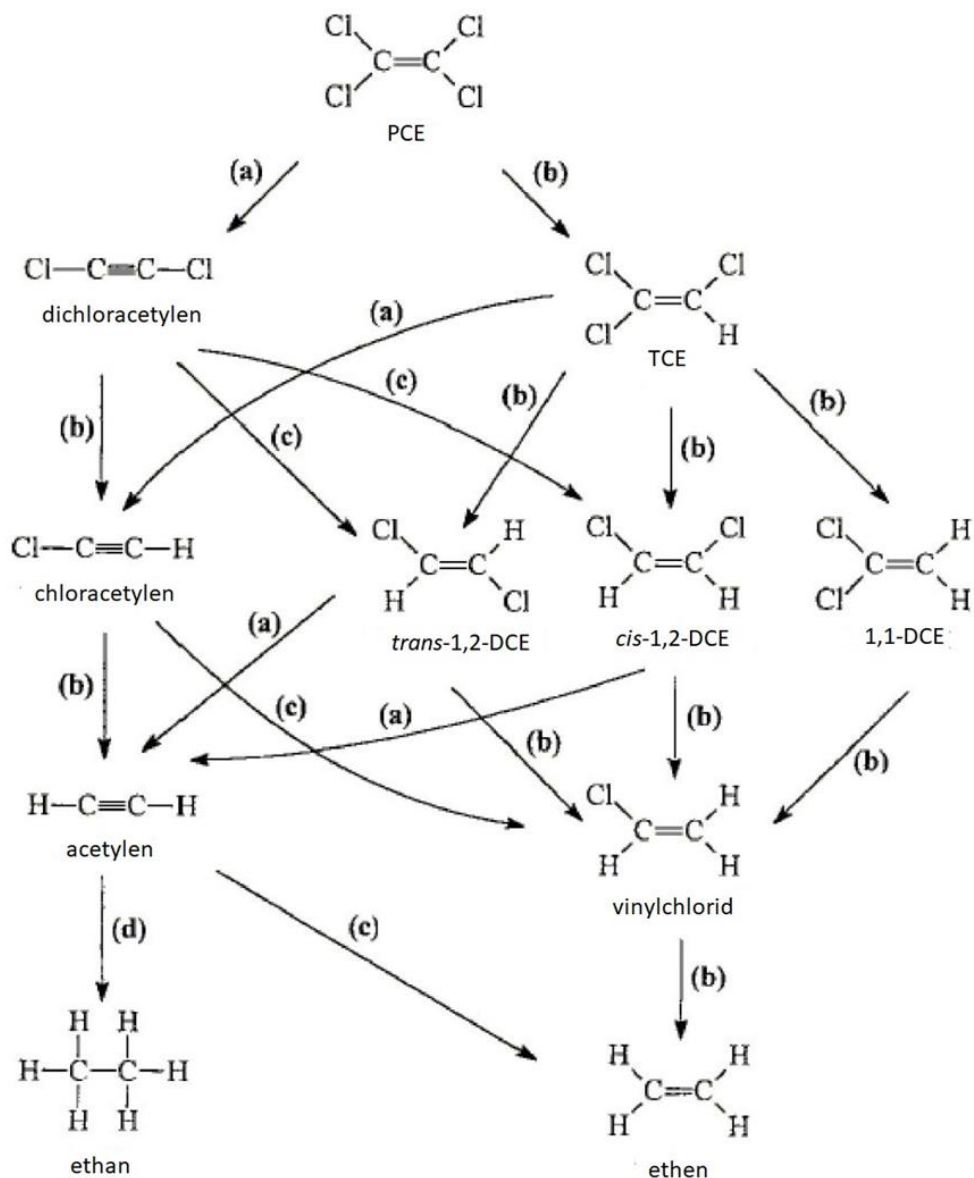


kde R představuje uhlovodíkový zbytek a X halogen. Elementární železo Fe^0 v této reakci vystupuje jako donor elektronů nutných k redukcí kontaminantů a oxiduje se na ionty Fe^{2+} .

Rozkladová reakce pro PCE za úplné dechlorace je následující:

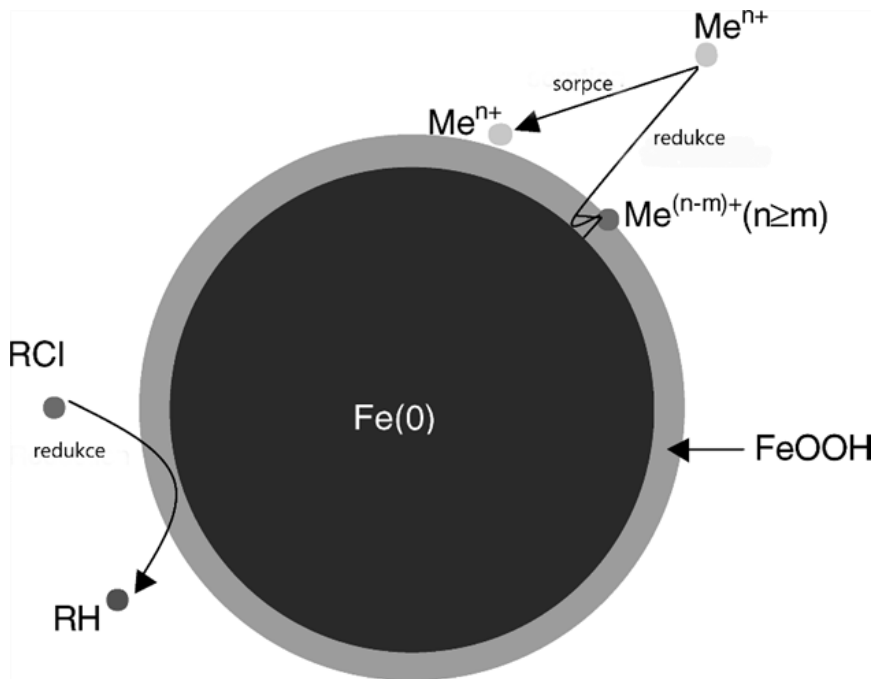


Přesný mechanismus výše zmíněné rovnice (2.3) není znám, přesto je počítáno s dvěma reakčními cestami – hydrogenezou a β -eliminací. Existují ale také ještě jiné reakční mechanismy při dechloraci jednoduchých nenasycených alifatických uhlovodíků. Jako příklad je na Obrázek 1 znázorněn komplexní příklad možných rozkladových meziproductů při redukcí chlorovaného uhlovodíku PCE. Cesty 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17 a 18 znázorňují reakci hydrogenezou a cesty 2, 6, 8 a 10 β -eliminaci, reakce 11 je α -eliminace a cesty 13, 15, 16 a 19 představují hydrogenaci. [13]



Obrázek 1: Různé rozkladové cesty redukce PCE pomocí elementárního železa - (a) reduktivní dehalogenace; (b) hydrogenolýza; (c) redukce acetylenu na ethen; (d) redukce acetylenu na ethan. [13]

Obecně se nanočástice skládají z jádra tvořeného elementárním železem a obalu tvořeného oxidy železa (Obrázek 2). Povrch částic je zpravidla stabilizován vhodným povrchově aktivním činidlem. Na velikost, tvar a složení nanočástic má významný vliv především způsob jejich přípravy. [9]



Obrázek 2: Složení nanočástice a její redukční schopnosti [8]

2.2. Transport částic nanoželeza v porézním prostředí

Transport nanočástic horninovým prostředím vlivem proudění podzemní vody je ovlivněn třemi hlavními mechanismy: Brownův pohyb či molekulární difuze, konvekční pohyb částic, gravitační pohyb [21].

Jejich vliv je závislý na velikosti migrujících částic. Brownův pohyb či molekulární difuze je mechanismus, při kterém se částice pohybují v náhodných směrech. Brownově pohybu podléhají jen velmi malé částice, neboť se tyto malé částice přemísťují díky tepelnému pohybu v molekule. Částice se vlivem kinetické energie neustále srážejí, přičemž síla a směr těchto srážek jsou náhodné. Difuzní pohyb se uplatňuje pro velmi malá částice pod $0,1 \mu\text{m}$ a způsobuje, že se částice pohybují do všech směrů s preferencí směru proudění podzemní vody. Dalším hlavním mechanismem je konvekční pohyb částic v proudu podzemní vody a v neposlední řadě gravitační pohyb způsobující vertikální klesání částic. Gravitační pohyb má za následek sedimentaci a vypadnutí z proudu podzemní vody a uplatňuje se pro částice s velikostí větší než $1 \mu\text{m}$. Brownův a gravitační pohyb lze při určitých velikostech částic víceméně zanedbat.

Kinetika transportních mechanismů závisí v první řadě na fyzikálních faktorech. Mezi fyzikální faktory se řadí velikost a hustota částice, povrch dané matrice, struktura pórů a rychlost toku [12, 21].

Velikostní distribuce nanočástic je tedy jedna z hlavních charakteristik ovlivňujících jejich transportní vlastnosti. Velikost částic různých typů železa lze měřit například na přístroji Zetasizer Nano ZS firmy Malvern UK – model ZEN3601, který umožňuje měření velikostní distribuce částic rozptýlených v kapalinách metodou dynamického rozptylu světla a měření jejich zeta potenciálu metodou fázové analýzy rozptýleného světla. Měřicí rozsah je od jednoho nanometru do jednoho mikrometru. Pro vodné prostředí studie [22] ukazuje, že optimální velikost železné nanočástice z pohledu migrace je kolem 100 nm. Velikost částic se během experimentu nemění, dochází však ke shlukování [23]. Z důvodu velkého měrného povrchu částic je jejich povrchová energie vysoká a tendence k agregaci značná.

Na velikost, tvar a složení nanočástic má významný vliv především způsob jejich přípravy [9]. Rychlost tvorby agregátů roste se zvyšující se koncentrací nanočástic [15]. Ty následně nemohou dobře migrovat horninovým prostředím a mohou ucpávat póry v hornině a omezovat migraci menších frakcí.

Mezi jednotlivými částicemi působí přitažlivé síly, které jsou v případě kulovitých částic nepřímo úměrné první mocnině vzdálenosti jejich povrchů, což znamená, že interakční energie mezi makroskopickými útvary klesá se vzdáleností výrazně méně než mezi jednotlivými molekulami. V důsledku toho se částice spojují tak rychle, jak k sobě stačí difundovat [24].

Hlavními mechanismy ovlivňujícími agregaci nanoželeza jsou elektrostatické a magnetické síly působící mezi částicemi. Na míře agregace se podílí celá řada vlivů horninového prostředí: hydrogeologické (rychlost proudění, koeficient filtrace, velikost pórů horniny) a geochemické (iontová síla roztoku, pH, sorpce, ORP, koncentrace kyslíku atd.).

Jedním z hlavních vlivů je iontová síla disperzního prostředí a velikosti povrchového náboje částic (zeta potenciálu). Celkový náboj na povrchu částic ovlivňuje distribuci iontů v přilehlé oblasti, to má za následek přítomnost opačných iontů na povrchu. Kolem každé částice se tvoří elektrická dvojvrstva. Tuto oblast rozdělujeme na dvě části. Vnitřní oblast se nazývá Sternova vrstva, kde jsou ionty silně vázané a vnější difúzní oblast, kde jsou ionty méně vázané [25]. Uvnitř difúzní vrstvy existuje teoretická hranice, uvnitř které ionty a částice tvoří stabilní jednotku. Když se částice pohybuje, ionty uvnitř hranice se pohybují s ní, ale ionty za hranicí s částicí neputují. Tato hranice se nazývá povrch hydrodynamického smyku nebo rovina skluzu. Potenciál, který existuje na této hranici, je známý jako potenciál zeta. Jestliže všechny částice v suspenzi mají velký záporný nebo kladný potenciál zeta, pak budou inklinovat k odpuzování se navzájem a neexistuje žádná tendence k tomu, aby flokulovaly

(vločkovaly). Jestliže však částice mají nízké hodnoty potenciálu zeta, pak žádná síla nebrání částicím se shlukovat a flokulovat. Obecná dělicí čára mezi stabilní a nestabilní suspenzí se zpravidla bere buď při -30 mV nebo +30 mV. Částice s potenciálem zeta kladnějším než +30 mV nebo zápornějším než -30 mV se normálně považují za stabilní [25]. U nanoželeza může docházet díky jeho specifickým vlastnostem k vytváření magnetickým dipólů [26], což může mít opět za následek řetězení částic a vytváření agregátů. Při posuzování tendencí konkrétních druhů nanoželeza k agregaci nelze tedy brát v potaz pouze velikost potenciálu zeta, slouží však jako důležité vodítko.

Na transport částic má také zřetelný vliv stáří suspenze nanoželeza. Čím starší suspenze je, tím více mají částice nanoželeza tendenci aglomerovat. Proto je během injektáže suspenze nanoželeza nutné tyto shluky částic rozbít za použití dispergační a homogenizační jednotky. Suspenze neobsahuje jen částice o nanorozměrech, nýbrž náhodně také shluky částic v mikrorozměrech, které v porézním prostředí sedimentují vlivem gravitace [27].

3. Praktická část

3.1. Použité materiály

Pro experimenty byl jako modelový kontaminant zvolen chlorovaný uhlovodík Tetrachlorethen (PCE), známý také jako Perchlorethen. PCE je bezbarvá, nehořlavá kapalina, jejíž páry jsou hustší než vzduch. Jeho sumární vzorec je C_2Cl_4 a patří k lehce těkavým chlorovaným sloučeninám. Díky jeho širokému rozšíření v průmyslu a jeho vysoké mobilitě v životním prostředí se řadí mezi hlavní polutanty podzemních vod. Jelikož je PCE těžší než voda ($\rho_{PCE} = 1,62 \text{ g/cm}^3$) klesá k bázi kolektoru. Tam může docházet k jeho akumulaci a šíření ve směru sklonu báze i proti směru proudění podzemní vody. Pro účely experimentu byl PCE obarven červenou organickou látkou Rhodamin pro jeho snazší detekci v experimentálním systému. Rhodamin byl zvolen pro jeho rozdělovací koeficient $K_{OC/W} \sim 90$, zajišťující jeho majoritní výskyt v organické fázi.

Pro aplikaci byly použity nanoželezné částice NANO FER 25S (NF 25S) and NANO FER STAR (NF STAR) od výrobce NANO IRON s.r.o. a nanoželezné částice od výrobce UVR-FIA GmbH. Nanočástice NF STAR jsou stabilní na vzduchu, protože je jejich povrch stabilizován anorganickou oxidickou slupkou, která zabraňuje jejich rapidní oxidaci. Stabilizací povrchu nanočástic anorganickou slupkou jsou původně pyroforické vlastnosti těchto nanočástic výrazně potlačeny. Tloušťka oxidické slupky v řádech jednotek nm nemá vliv na obsah elementárního železa, který je $> 85\%$. Avšak provedené laboratorní testy ukázaly, že reaktivita i schopnost migrace takto stabilizovaných částic jsou značně negativně ovlivněna silou anorganické slupky. Pro odkrytí jejich reaktivního povrchu je nutné částice před jejich aplikací „aktivovat“. Vlivem pozvolného rozrušování anorganické slupky ve vodě a postupného odkrývání reaktivního povrchu dochází ke zpoždění nástupu reaktivity nanočástic NF STAR a jejich reakční kapacita je celkově snížena. Suspenze NF 25S je připravována z pyroforického produktu NF 25P a destilované vody v poměru 1:4 (20% vodná suspenze) za použití laboratorní dispergační jednotky (LD 05) (NANO IRON s.r.o) pod inertní atmosférou. Pro stabilizaci suspenze je použit 3% organický stabilizátor (Axilát sodný, PAA-Polyacrylic acid).

Oba typy nanočástic mají průměrnou velikost cca 50 nm, průměrná velikost jejich specifického povrchu je 20-25 m^2/g a velikostní distribuce těchto částic se pohybuje v rozmezí 20-100 nm a podíl nulmocného železa se pohybuje v rozmezí 80-90 hmotnostních

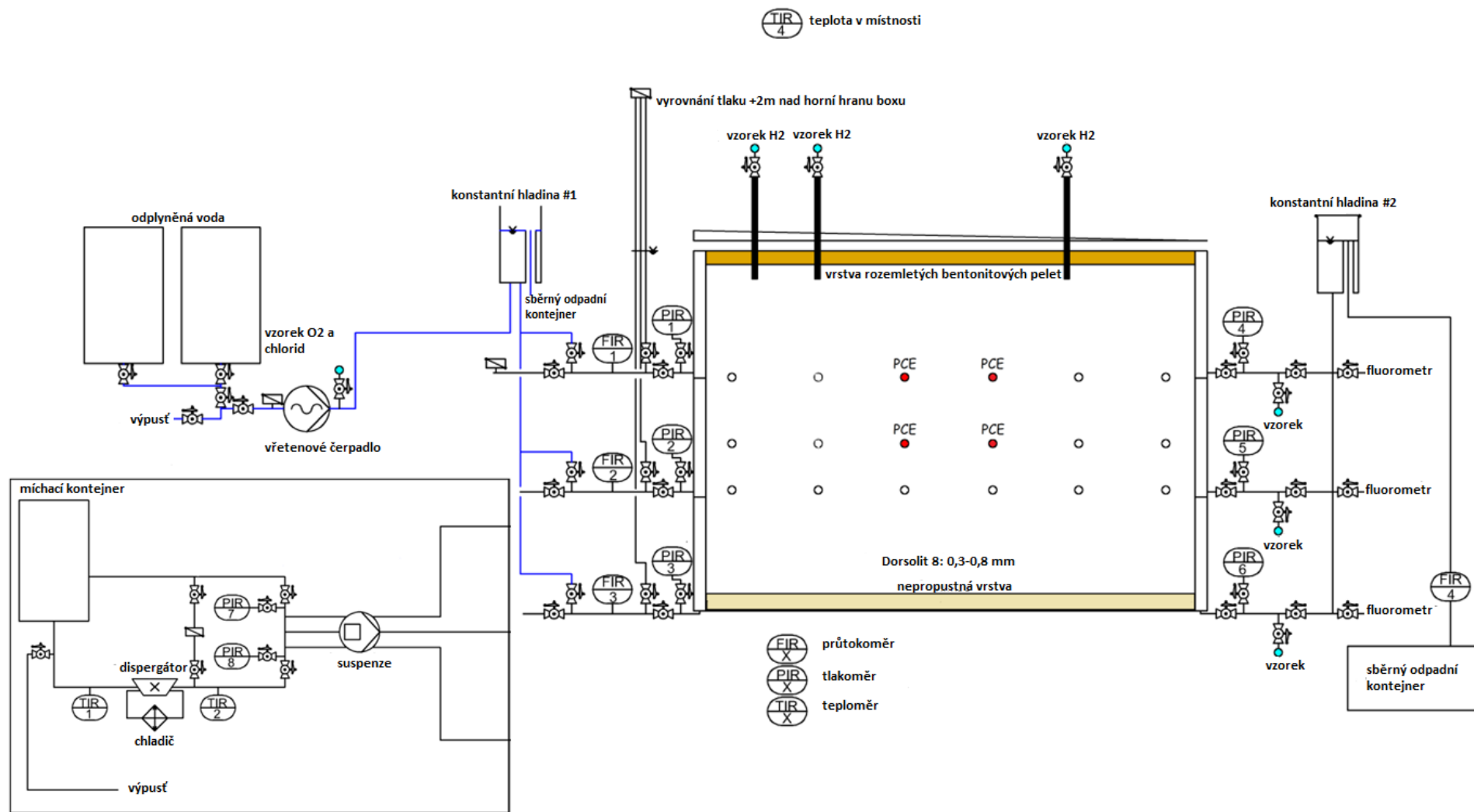
procent. Forma obou typů nanočástic je znázorněna na snímcích z transmisního elektronového mikroskopu (Transmission electron microscopy - TEM) [18].

3.2. Metodika migračních laboratorních testů

3.2.1. 2-D experimentální box

Experiment má představovat co možná nejlépe homogenně naplněný dvou dimensionální model napjatého kolektoru. Experimentální box je 1 m dlouhý, 0,12 m široký a 0,7 m vysoký. Schéma zapojení 2-D experimentu je znázorněno na Obrázek 3.

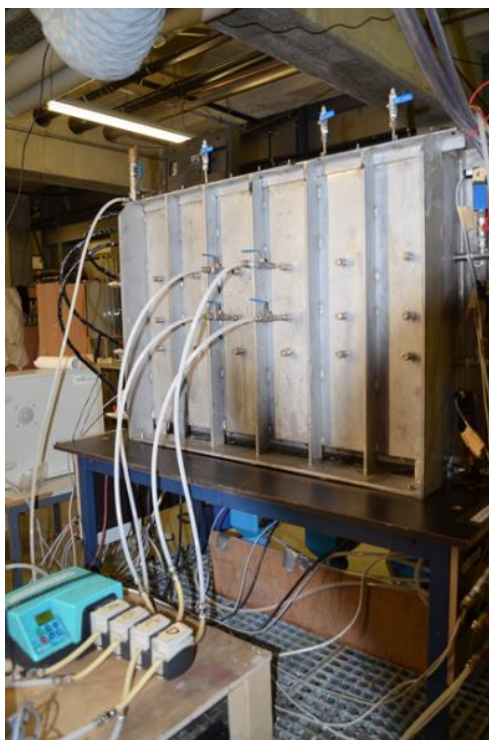
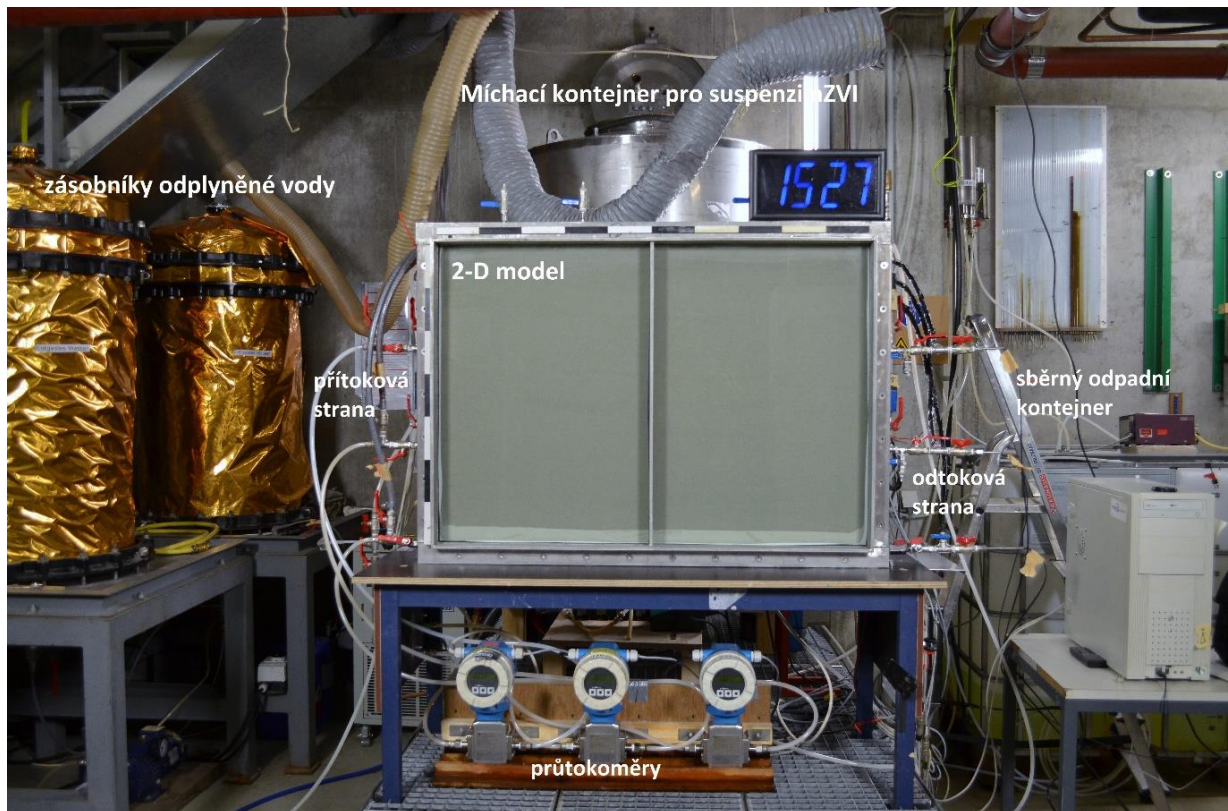
Box je vyroben z ušlechtilé oceli resp. z bezpečnostního skla a napjatý stav je vytvořen dvěma pevnými potenciály - konstantními hladinami (konstantní hladina #1 - přítok a konstantní hladina #2 - odtok), které zajišťují základní proudění vody udržením konstantního gradientu v systému. Zásobníky odplyněné vody na přítokové straně boxu jsou napojeny na vřetenové čerpadlo a zajišťují proudění vody v systému. Vřetenové čerpadlo plní konstantní hladinu #1. To co přiteče navíc, je odvedeno do sběrného odpadního kontejneru. Na odtokové straně boxu je naistalován piezometr 4 metry od dna boxu pro případ přetlaku s volným odtokem vody. Tak je zajištěno, že hodnota tlaku v systému během experimentu nepřesáhne +0,4 bar.



Obrázek 3: Schéma zapojení 2-D experimentu (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))

Naplnění konstantní hladiny #2 na odtokové straně boxu je založeno na stejném principu jako u konstantní hladiny #1. Tímto nastavením je docíleno toho, že obě dvě hladiny jsou v konstantní výšce. Box je naplněn pískem (DORSOLIT® Nr. 8) a nepropustnou vrstvou (Geba weiß). Pro experiment je použita odplyněná voda, aby se tak zabránilo rychlé oxidaci nanoželeza a také kvůli simulaci reálných podmínek v přírodním kolektoru.

Kontaminant stejně jako následně nanočástice železa jsou dávkovány peristaltickou pumpou a aplikovány zezadu boxu skrz 4 injektážní porty do porézního prostředí. Před injektáží železa je potřeba suspenzi řádně připravit v míchacím kontejneru. Jelikož se nanočástice železa velmi rychle shlukují a mají tendenci tvořit velké aglomeráty, musí být suspenze před a během injekce dispergována, aby bylo docíleno lepšího transportu částic v porézním prostředí. Připravovaná suspenze proudí z míchacího kontejneru přes dispergátor a následně je pumpována zpět do míchacího kontejneru.



Obrázek 4: Stanoviště 2-D experimentu ve výzkumném centru VEGAS (1 m x 0,12 m x 0,7 m)

Box byl nejprve sestaven a naplněn po vrstvách pískem pomocí speciálního trychtýře se zabudovaným sítím pro rovnoměrné naplnění boxu. Jednotlivé vrstvy byly manuálně zhutněny pro docílení homogenního rozložení písku v boxu. Na dno boxu byla aplikována

nepropustná jemnozrnná vrstva (Geba weiß), myšlená pro kumulaci DNAPL kontaminace. Utěsnění boxu zajišťovala vrstva rozemletých bentonitových pelet. Po naplnění boxu pískem a utěsněním systému byl celý systém propláchnut oxidem uhličitým a poté pomalu zavodněn odplyněnou vodou. Pro simulaci reálného proudění podzemní vody v kolektoru byl pro experiment zvolen nízký průtok. Proto gradient mezi dvěma pevnými potenciály (konstantní hladina #1, konstantní hladina #2) byl nastaven na 0,02 (vzdálenost mezi nádobami byla 20 cm). Tomuto gradientu odpovídá průtok přibližně jednoho pórového objemu (cca 30 L) za den, což odpovídá proudění 1,25 l/h.

Po saturaci a stabilizaci systému byla provedena první stopovací zkouška pro ověření, zda je experimentální box homogenně naplněn a zda v systému nevznikají žádné preferenční cesty proudění. Mimo to lze na základě výsledků stopovací zkoušky vypočítat hydraulickou vodivost systému. Stopovací zkouška byla provedena ve dvou kolech. Pro vizualizaci směru proudění byla stopovací zkouška provedena za použití fluorescenčního stopovače uraninu o vysoké koncentraci 10 g/l. Bylo aplikováno 100 ml stopovače během 10 s při proudění 16,7 l/h. Celý box byl zakryt sestaveným „blackboxem“ s vestavěnou UV-lampou. Celá stopovací zkouška byla dokumentována fotoaparátom umístěným na stativu v „blackboxu“ a každých deset sekund byl pořízen snímek. Druhá stopovací zkouška byla provedena za použití nízké koncentrace uraninu 10 mg/l a za nižšího průtoku 9,1 l/h kvůli zachycení odpovídajících signálů pomocí fluorometru, které jsou následně znázorněny pomocí průnikových křivek. Impuls aplikace uraninu – 100 ml během 10 s byl totožný jako u první stopovací zkoušky. Po ověření transmisivity systému byl proveden první migrační pokus bez přítomnosti kontaminantu (referenční), který sloužil k pozorování šíření nanočástic prostředím bez přítomnosti škodlivé látky.

Před samotnou injektáží nanoželeza bylo potřeba suspenzi připravit. Míchací kontejner o objemu 1000 l byl naplněn 10 kg 20% suspenze nanoželeza s názvem NANOFER 25S a odplyněnou vodou, tak aby bylo docíleno požadované aplikační koncentrace 10 g/l. Jelikož 10kg dodané suspenze obsahuje 2 kg práškového pyroforického železa NANOFER 25P bylo potřeba doplnit kontejner vodou po rysku 200 l. Rozředěná suspenze byla kontinuálně míchána a dispergována a to i v průběhu aplikace nanočástic. Aby se ukázalo, jakým směrem se bude suspenze nZVI v porézním prostředí šířit, byl těsně před startem aplikace nZVI do systému opět aplikován stopovač (uranin) do všech čtyř injektážních portů. Samotný migrační pokus trval 3 hodiny a 6 minut, poté došlo vlivem neočekávaného náhlého přetlaku k prasknutí přední prosklené stěny boxu a experiment byl ukončen. Průběh experimentu byl

dokumentován fotoaparátem. Vlivem přetlaku byla poškozena pouze vnitřní část bezpečnostního skla a celý pokus tak mohl být dokončen.

Po provedení prvního migračního pokusu proběhla další stopovací zkouška, s cílem pozorovat změny proudění vody po injektáži částic.

Tři dny po skončení migračního pokusu byl box po vrstvách vyprázdněn. Jednotlivé vrstvy byly schematicky znázorněny pomocí vytvořené mřížky, dokumentovány fotoaparátem a analyzovány. Výsledky sloužily k výpočtu efektivity šíření částic v porézním prostředí. Parametr „efektivita šíření“ byl zaveden jako kvantitativní veličina jen pro účely této práce z důvodu možnosti porovnání transportních vlastností různých typů nanočástic. Efektivita šíření je definována jako objem, kam se nZVI částice rozšíří vydělený objemem aplikované suspenze.

Celý migrační pokus byl za stejných podmínek proveden ještě jedno s cílem otestovat, jak přítomnost PCE v systému samotnou migraci nZVI ovlivní. Příprava a způsob injektáže částic nZVI NANOFER 25S probíhal stejným způsobem, jako u referenčního pokusu. Experiment běžel ca 7 h a 10 minut.

3.2.2. 3-D experimentální box velkého měřítka

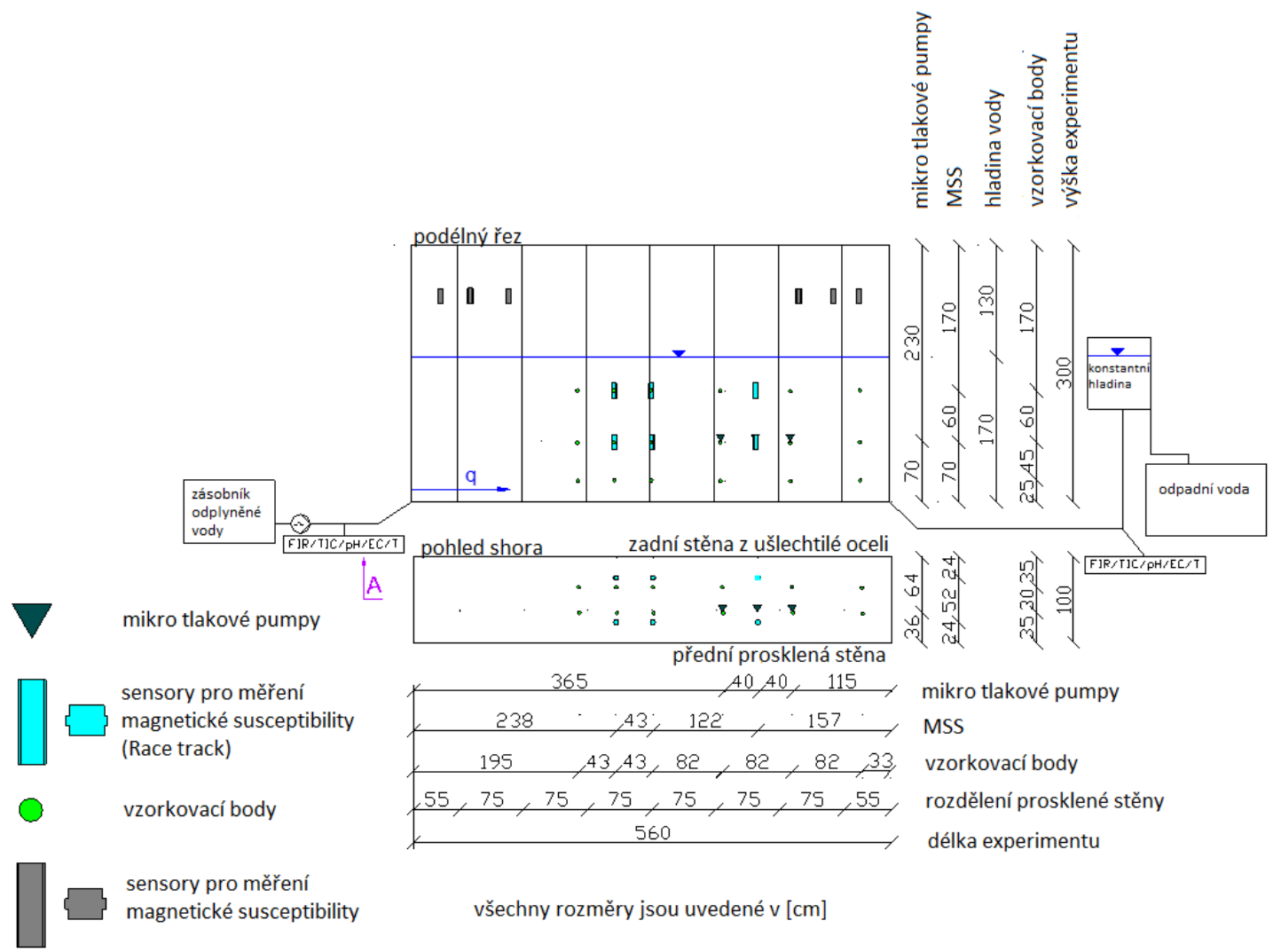
Experimentální box byl navržen a zkonstruován ve výzkumném pracovišti VEGAS University ve Stuttgartu. Stěny boxu (Obrázek 5) jsou vyrobeny z ušlechtilé oceli, přední stěna boxu je prosklená. Zařízení je 16 m dlouhé, 1 m široké a 3 m vysoké. Je rozděleno na dvě části, na dva samostatné experimenty. Každá část je 8 m dlouhá a představuje dva samostatné experimenty o rozměrech 6 m x 1 m x 3 m (D x Š x V).



Obrázek 5: 3-D experimentální box ve výzkumném centru VEGAS (16 m x 1 m x 3 m (D x Š x V))

Simulace sanace zdrojové zóny znečištění pomocí nanočástic Fe^0 probíhala v pravé části boxu (Large scale flume (LSF) 1 - 6 m x 1 m x 3 m (D x Š x V)). Schéma LSF 1 je znázorněno na Obrázek 6. Jako modelový kontaminant byl pro experiment zvolen chlorovaný uhlovodík tetrachlorethylen (PCE). Do experimentálního boxu byly aplikovány 2 kg čisté fáze PCE. V systému experimentu 1 je zabudováno 36 vzorkovacích a monitorovacích bodů (Obrázek 6). Vzorkovací body jsou rozmístěny v šesti řadách za sebou a-f (a = 195 cm, b = 238 cm, c = 281 cm, d = 363 cm, e = 445 cm a f = 527 cm ve směru proudění), ve třech horizontech 1, 3 a 4 (4 = 25 cm, 3 = 70 cm a 1 = 130 cm nad dnem boxu), při zadní (A) i přední (B) stěně.

Experiment představuje kolektor s volnou hladinou homogenní půdní struktury za použití písku o střední zrnitosti (hydraulická vodivost – $K = 4 \times 10^{-4}$ m/s). Hladina vody je 1,7 m nad dnem boxu. Okrajové podmínky experimentu jsou definovány na přítokové straně konstantním tokem a na odtokové straně konstantní hladinou. Do systému přitéká odplyněná voda (koncentrace rozpuštěného kyslíku < 1 mg/l) a průtok je stanoven na 100 m³/d.



Obrázek 6: Schéma 3-D migračního experimentu velkého měřítka (všechny rozměry jsou uvedeny v centimetrech)

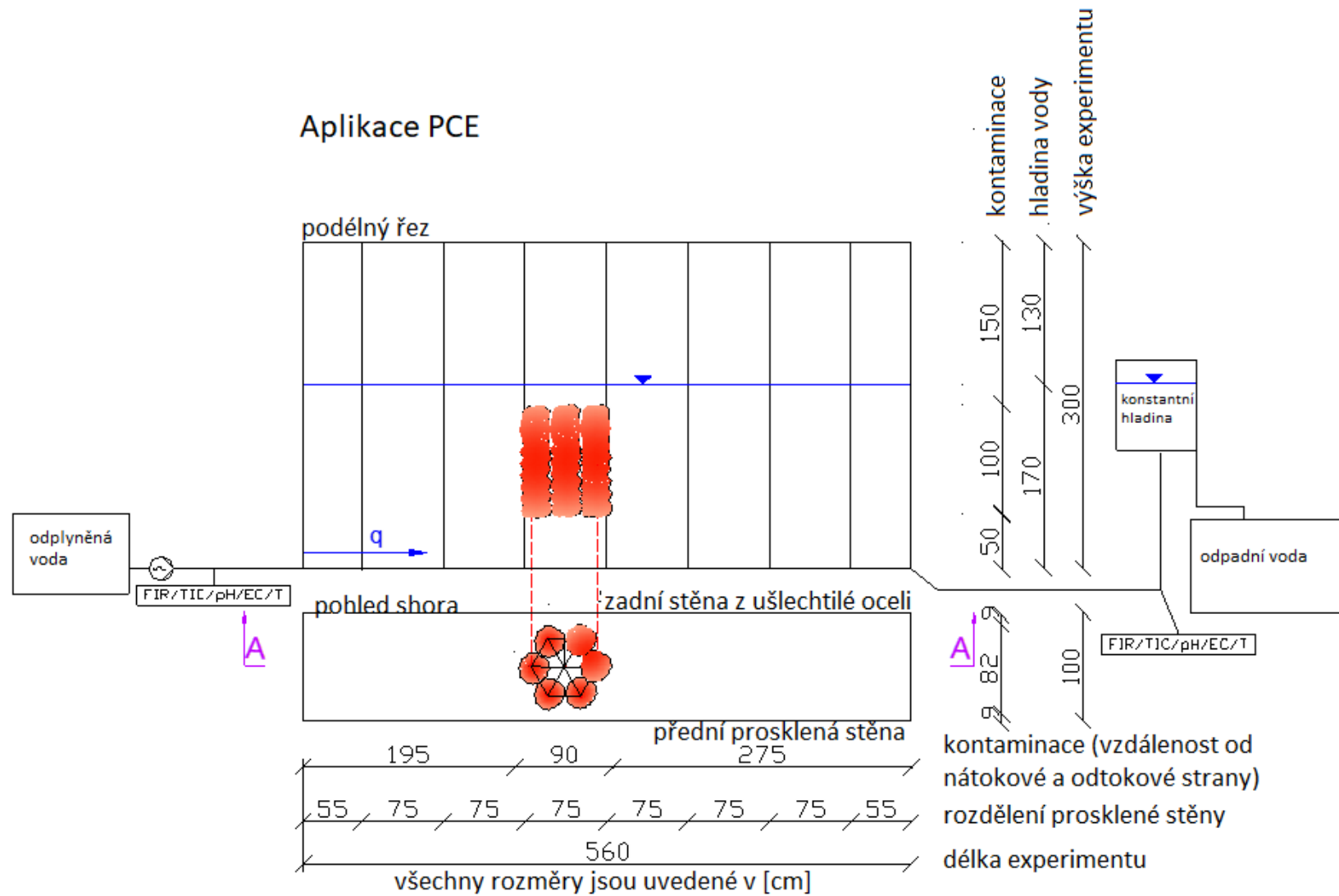
V průběhu celého experimentu byly na přítokové i odtokové straně online měřeny fyzikálně-chemické parametry (pH, ORP, vodivost, rozpuštěný kyslík) a průtok. V systému je zabudováno 36 vzorkovacích a monitorovacích bodů, 3 mikro pumpy pro vzorkování vody během injektáže částic, 12 piezometrů/tlakových sensorů pro monitoring nárůstu vody resp. tlaku v systému v průběhu injektáže a 12 sensorů magnetické susceptibility (MSS - Magnetic Susceptibility Sensor) pro detekci migrace železných nanočástic (Obrázek 6). Magnetická susceptibilita je fyzikální veličina popisující chování materiálu ve vnějším magnetickém poli. Protože elementární železo je feromagnetické (susceptibilita výrazně větší než 1), na rozdíl od jeho oxidů, které jsou paramagnetické (susceptibilita menší než 1) lze pomocí měření magnetické susceptibility zjistit, v jaké oxidačním stavu se železo v prostředí nachází. V systému jsou dále měřeny koncentrace chlorovaných uhlovodíků (CIU), vodíku, rozpuštěného železa a fyzikálně-chemické parametry.

Experimentální box byl po vrstvách naplněn, každá vrstva pak manuálně zhutněna speciálním pěchovadlem a povrch zvrásněn hráběmi.

Po naplnění a postupném zavodnění boxu byla provedena stopovací zkouška za použití fluorescenční látky uranin pro ověření transmisivity systému a pro stanovení výchozích podmínek experimentu. Fluorescentní stopovač uranin byl plynule aplikován do 16 aplikačních bodů ve směru proudění. Stopovací zkouška byla provedena i po aplikaci nZVI do systému s cílem zjistit, jak aplikace nanočástic ovlivnila proudění vody v porézním prostředí.

Aplikace kontaminantu, stejně jako následná injektáž nZVI byla situována do střední části boxu. Jako zdroj znečištění byl zvolen chlorovaný uhlovodík PCE, který byl obarven červenou červenou organickou látkou Rhodamin (výsledná koncentrace $c = 1$ ppm). Celkově bylo do boxu aplikováno 2 kg čisté fáze PCE. Aplikace probíhala do šesti bodů ve tvaru šestiúhelníku a v každém bodě do deseti hloubek (Obrázek 7 – aplikace PCE vyznačena červenou barvou). Střed byl ponechán „čistý“ pro následnou injektáž částic. Cílem aplikace bylo vytvoření zdrojové zóny kontaminace s poloměrem 0,45m ($0,57 \text{ m}^3$).

Aplikace PCE



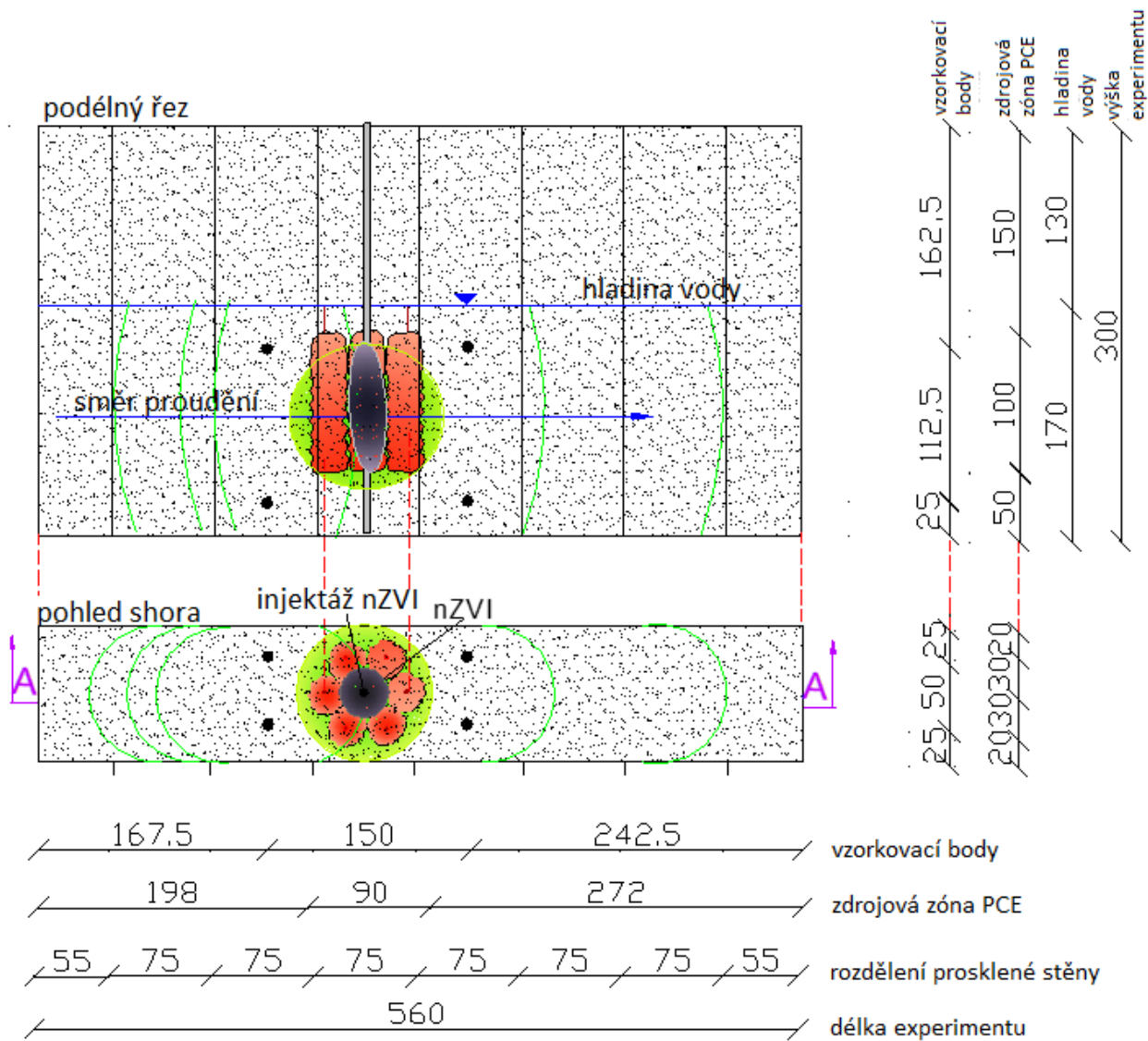
Obrázek 7: Schéma aplikace zdrojové zóny kontaminace (všechny rozměry jsou uvedené v centimetrech)

Po aplikaci kontaminace do boxu probíhala cca 2 měsíce jen migrace PCE a došlo k vytvoření stabilního kontaminačního mraku. Distribuce PCE byla pravidelně monitorována. S dvěma týdenním intervalem byly odebírány vzorky vody na analýzu pomocí plynové chromatografie (gas chromatography (GC)) z celkem 18 vzorkovacích bodů. 9 vzorkovacích bodů se nachází při přední straně a 9 vzorkovacích bodů při zadní stěně. Po vytvoření stabilního kontaminačního mraku v porézním prostředí boxu začaly přípravné fáze pro samotnou injektáž nanočástic Fe^0 .

Před aplikací nZVI bylo potřeba řádně připravit aplikační suspenzi. Zásobní suspenze v koncentrovaném stavu připravená výrobcem byla smíchána s vodou v 200 l zásobníku a ten byl napojen na dávkovací a ředící jednotku. Nařazení na požadovanou aplikační koncentraci probíhalo tedy online, kontinuálně na místě po celou dobu průběhu experimentu. Injektáž částic probíhala systémem direct-push jedno-coulovým injektážním vrtem se čtyřmi malými otvory ve spodním hrotu, které mohou vytvořit vysokou rychlost okolo otvorů. Suspenze pak byla dávkována přímo z ředící a dávkovací jednotky direct-push sondou do systému. Zásobní suspenze byla po celou dobu probublávána inertním plynem pro zabránění oxidace částic a promíchávána, aby částice v zásobníku nesedimentovaly.

Na základě předchozích laboratorních vsádkových a kolonových zkoušek a výsledků z 2-D migračního experimentu byla aplikována suspenze nanočástic NANOFER 25S o objemu 1 m^3 do deseti hloubek o aplikační koncentraci 10 g/l. Direct-push sonda byla navrtána přímo do středu zdrojové zóny kontaminace.

Cílem experimentu bylo aplikovat dostatečné množství suspenze nZVI do porézního prostředí, aby tak byla zajištěna dostatečná koncentrace Fe^0 vně zdrojové zóny kontaminace a aby se nanočástice železa šířily minimálně 45 cm radiálně od aplikačního vrtu. Schéma celé aplikace nZVI do zdrojové zóny kontaminace je znázorněno na Obrázek 8.



Obrázek 8: Schéma aplikace nZVI do zdrojové zóny kontaminace (všechny rozměry jsou uvedené v centimetrech)

Oproti původnímu očekávání byla injekce nanočástic do 3-D experimentálního boxu provedena ve dvou kolech.

První pilotní injekce nanočástic totiž nebyla úspěšná a bylo potřeba celý pokus opakovat. Transport nanočástic NANOFER 25S, zvolených pro tento experiment na základě výsledků kolonových zkoušek a především na základě výsledků migrace v 2-D experimentálním boxu, byl ve 3-D boxu nedostatečný.

Dodatečný výzkum pomocí kolonových a vsádkových testů byl věnován výběru nového typu nanočástic železa pro druhou aplikaci.

Testován byl nový produkt - nanočástice NANOFER STAR. Nanočástice jsou dodávány v podobě na vzduchu stabilního prášku. Jejich jádro tvoří elementární Fe a obal - oxidická vrstva (3-4 nm), která zabraňuje rychlé oxidaci. Před aplikací je potřeba nanočástice aktivovat. Při tomto procesu jsou nanočástice ponechány dva dny ve vodě v koncentrovaném stavu za pokojové teploty. Dochází přitom k rozrušení a pomalému rozpouštění oxidické slupky a postupnému odkrývání reaktivního povrchu nZVI, což umožňuje elektronový transfer bez výrazné ztráty obsahu Fe⁰. Velká část testů byla věnována právě aktivačnímu procesu těchto částic a odkrytí jejich reaktivního povrchu.

Pro zlepšení migračních vlastností nZVI byla testována možnost povrchové modifikace nZVI pomocí CMC. Dodatečná povrchová modifikace nZVI pomocí CMC zvyšuje schopnost nZVI migrovat porézním prostředím, avšak díky znovu obalení již okrytého reaktivního povrchu, dochází u nZVI k lehké ztrátě na reaktivitě, resp. k jejímu mírnému zpomalení.

Na základě výsledků z testů dodatečného laboratorního výzkumu se v druhém kole aplikovaly nanočástice NANOFER STAR o aplikační koncentraci 10 g/l dodatečně modifikované CMC o koncentraci 5 g/l.

V rámci druhého kola aplikace nZVI do experimentálního boxu bylo potřeba znovu aplikovat PCE do systému. Vlivem první aplikace nZVI se téměř všechno PCE ze systému vymyl. Podmínky aplikace PCE do boxu zůstaly stejné, jen bylo potřeba uvažovat polohu aplikace nanočástic z prvního kola. Předpokladem bylo, že bude pórový prostor v těsném okolí vrtu z předchozí aplikace kompletně nanočásticemi ucpan. Poloha aplikace PCE byla tedy posunuta 40 cm ve směru proudění a to i z důvodu umístění zabudovaného monitorovacího zařízení. Po aplikaci PCE byl systém monitorován do ustálení koncentrací PCE uvnitř boxu.

Podmínky provedení druhého kola injektáže nZVI probíhaly obdobně. Způsob přípravy suspenze zůstal stejný. Dopředu byla připravena a aktivována suspenze v koncentrovaném stavu, byla probublávána inertním plynem a promíchávána v průběhu celé injektáže. Koncentrovaná suspenze byla naředěna a těsně před aplikací do ní byla přidána CMC. Ředění na požadovanou aplikační koncentraci a samotné dávkování probíhalo kontinuálně a suspenze byla dávkována přímo do direct-push vrtu. Aplikace nZVI byla provedena do pěti hloubek a celkový aplikační objem byl 1 m³.

Okrajové podmínky 3-D migračního experimentu jsou shrnuty v Tabulka 1.

Tabulka 1: Okrajové podmínky injektáže nZVI do 3-D systému

Přítok/Odtok	Konstantní hladina
Hladina vody	1,7 m
Základní objemový tok (Q)	0,005 m ³ /h
Darcyho rychlost	0,07 m/d
Střední pórová rychlost	0,22 m/d
Koncentrace suspenze nZVI	10 g/l
Koncentrace zásobní suspenze	240 g/l
Ředění	Odplyněná voda (1:25)
Celkový objem aplikované suspenze	1 m ³
Injektážní hloubky	10 hloubek (1. injektáž nZVI), 5 hloubek (2. injektáž nZVI)
Kontaminační zóna	0,57 m ³

4. Výsledky

4.1. 2-D experimentální box

Základem pro porovnání migrace Fe nanočástic byl 2-D experimentální box. Ten byl navržen tak, aby umožnil porovnání různých typů nanoželez v opakovatelném uspořádání. Výsledkem je pak efektivita šíření Fe porézním prostředím. Bezrozměrný parametr „efektivita šíření“ byl zaveden jako kvantitativní veličina jen pro účely této práce a je definován jako objem, kam se nZVI částice rozšíří vydělený objemem aplikované suspenze. Schopnost migrace kulovitých částic NF 25S (s průměrnou velikostí částic 50 nm) byla experimentálně porovnána s mletými částicemi (UVR-FIA GmbH), které mají spíše 2D plochý tvar s tloušťkou okolo 80 nm a velikostí mezi 200 až 1000 nm. Oba pokusy byly provedeny bez přítomnosti kontaminace. V další fázi experimentu byla testována schopnost šíření kulovitých částic NF 25S v porézním prostředí boxu za přítomnosti kontaminace PCE.

4.1.1. Stopovací zkouška (referenční pokus)

Na základě provedené stopovací zkoušky s nastaveným průtokem 16,7 l/h bylo zjištěno, že v systému nevznikají preferenční cesty proudění, pouze ve střední části boxu bylo pozorováno mírné zpomalení proudění, což je dáno náhodnou heterogenitou při pěstování jednotlivých vrstev. Střední část byla pravděpodobně více manuálně ztuhněna. Protože nejrychleji protekl stopovač (uranin) v horní části boxu, je horní část boxu nejvíce propustná a proudění je zde nejrychlejší, což opět odpovídá nižšímu stupni ztuhnění vrchní vsrtvy. Stopovací látka protekla celým systémem za cca 2 hodiny (1 h 56min).

Po provedení stopovací zkoušky bylo možné vypočítat nasycenou hydraulickou vodivost K_s pro daný systém. Okrajové a počáteční podmínky experimentu, definované níže, sloužily k výpočtu nasycené hydraulické vodivosti K_s (dle Darcyho zákona [42]):

Hmotnost písku: $m_s = 126\,259\text{ g}$

Hustota zrn písku: $\rho_s = 2,65 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Objem písku v systému: $V_{\text{celk.}} = \text{délka} \times \text{výška} \times \text{šířka}$
 $= 1\text{ m} \times (0,7\text{ m} - 0,1\text{ m}) \times 0,12\text{ m} = 0,072\text{ m}^3$

Objemová hmotnost: $\rho_p = \frac{m_s}{V_{\text{celk.}}} = \frac{126\,259\text{ g}}{72\,000\text{ cm}^3} \cong 1,75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Pórovitost: $n = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \cong 0,34$

Celková průtočná plocha: $A_{celk.} = 0,7 \text{ m} \times 0,12 \text{ m} - (0,1 \text{ m} \times 0,12 \text{ m}) = 0,072 \text{ m}^2$

Využitá průtočná plocha: $A_N = A_{celk.} \times n \cong 0,024 \text{ m}^2$

Čas, za který stopovač proteče systémem: $t = 1 \text{ h } 56 \text{ min} = 6\,960 \text{ s}$

Skutečná (efektivní) rychlost proudění: $v_a = \frac{dx}{t} = \frac{1 \text{ m}}{6\,960 \text{ s}} \cong 1,44 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$

Darcyho rychlost: $v_f = \frac{Q}{A_N} = v_a \times n = 4,896 \times 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$

Darcyho zákon: $v_f = -K_s \frac{dh}{dx} = -K_s \frac{h_z - h_i}{dx}$

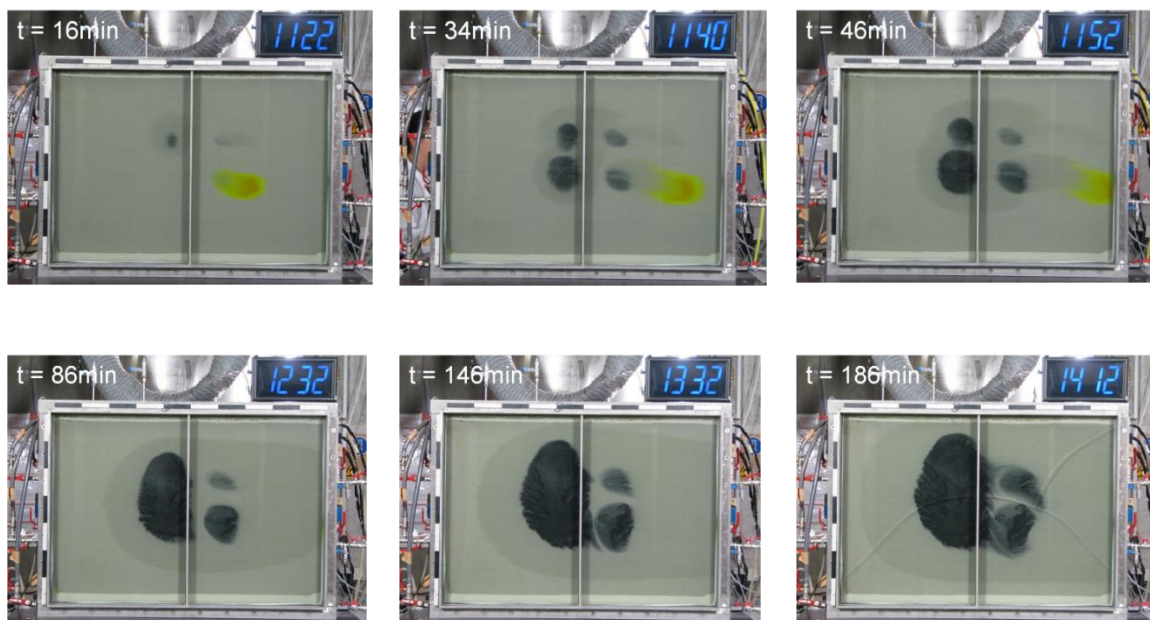
Rozdíl tlakových výšek: $dh = 0,08 \text{ m}$

Délka experimentálního boxu: $dx = 1 \text{ m}$

Nasycená hydraulická vodivost: $K_s \cong 6,1 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$

4.1.2. Migrační experiment bez přítomnosti kontaminace (referenční pokus)

Na Obrázek 9 je znázorněn průběh migrace kulovitých nZVI částic NF 25S v systému 2-D experimentálního boxu ve vybraných časech.



Obrázek 9: Vizualizace 2D-migračního pokusu s NF 25S bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))

Nanočástice nZVI injektované do čtyř bodů ve středu zadní části experimentálního boxu se šířily radiálně okolo injektážních portů a poté byly mírně unášeny ve směru proudění (zleva doprava). Směr proudění během injektáže nZVI byl indikován stopovací látkou (uranin), která

byla aplikována do pravého spodního injektážního portu těsně před spuštěním migračního experimentu (žlutozelená oblast). Po 72 minutách došlo ke spojení levých oblastí aplikace nZVI a vytvoření jednoho většího aplikačního mraku, který se i nadále šířil směrem nahoru a do stran od míst aplikace. Po 160 minutách došlo ke spojení levého aplikačního mraku s pravým spodním. Levý horní injektážní port měl v průběhu injektáže sníženou propustnost zanesením materiálem z horninového prostředí. Vlivem tohoto omezeného průchodu bylo prostřednictvím tohoto injektážního portu do systému aplikováno nejméně nZVI (cca $\frac{1}{4}$ v porovnání s ostatními porty).

V průběhu migračního experimentu bylo problematické udržet konstantní tlak v systému. Po uplynutí cca 160 minut aplikační tlak nastoupal až k hodnotě 335 mbar, což se ukázalo pro průběh experimentu kritické. Po 186 minutách od spuštění injektáže nanočástic došlo vlivem přetrvávajícího přetlaku v systému k prasknutí vnitřní části bezpečnostního skla a experiment tak musel být z bezpečnostních důvodů ukončen.

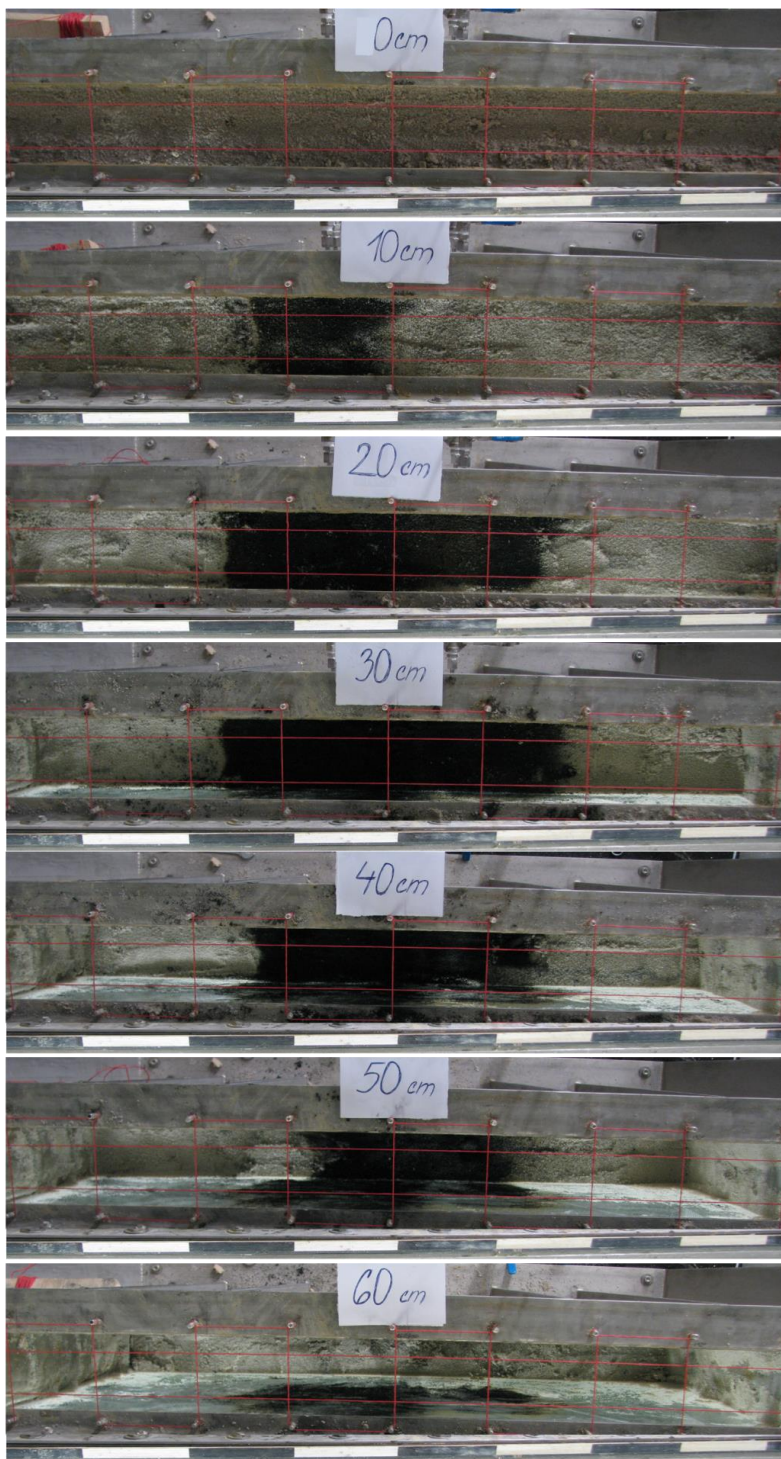
Celkem bylo do experimentálního boxu aplikováno 60 l suspenze NF 25S, což odpovídá 600 g čistého nZVI. Na základě změřených jednotlivých aplikačních mraků nZVI (levá oblast (V x Š) 42 x 29 cm; pravá horní oblast 10 x 15 cm; pravá spodní oblast 18 x 15 cm) byla spočítána plocha transportu nZVI na prosklené stěně. Tato plocha činila 0,164 m².

Po ukončení migračního pokusu byla provedena stopovací zkouška za použití flueorescenční látky uranin s cílem zjistit, jak se změnil směr proudění nebo zda došlo k vytvoření preferenčních cest proudění v systému vlivem aplikace nZVI. Z bezpečnostního důvodu byla stopovací zkouška provedena s nízkým průtokem 1,5 l/h a bez zakrytí experimentálního boxu sestaveným „blackboxem“ s UV-lampou. Provedená stopovací zkouška ukázala, že se cesty proudění kompletně změnily. Úsek ovlivněný aplikací nZVI byl obtečen a jeho transmisivita je tedy velmi malá.

Po ukončení migračního experimentu byl box po vrstvách vyprázdněn. Transport nZVI v jednotlivých vrstvách byl zdokumentován a vyhodnocen (Obrázek 10). Z vyhodnocených dat vyplývá, že k největšímu šíření nZVI došlo v hloubce 30 cm. Pozitivním poznatkem z rozebírání boxu bylo, že jednotlivé vrstvy i oblasti aplikace jsou v porézním prostředí spojené, což na prosklené stěně nebylo poznat. Na prosklené stěně byly i na konci experimentu zobrazeny tři nespojené mraky aplikace nZVI.

Pro účely této práce byl zaveden bezrozměrný parametr efektivita šíření nZVI částic (jako ukazatele schopnosti transportu) v porézním prostředí jako kvantitativní veličina. Pomocí

tohoto zavedeného parametru mohla být přibližně vypočtena schopnost šíření nZVI částic v prostředí a mohly tak být porovnávány transportní vlastnosti různých typů nZVI částic na základě dalších experimentů. Efektivita šíření je definována jako objem, kam se nZVI částice rozšíří vydělený objemem aplikované suspenze. Pomocí jednoduché mřížky, jejíž rozměry byly známy, byl vypočten přibližný objem rozšíření částic v porézním prostředí. Obdelníky vytvořené pomocí jednoduché mřížky měly uprostřed boxu rozměry 10 cm x 5 cm (délka x šířka) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (délka x šířka). Přibližný objem rozšíření částic tak činil 12,86 l. Tento objem byl vydělen 60 l (aplikační objem) a byl tak vypočten bezrozměrný parametr 0,214.



Obrázek 10: Schématické znázornění rozebírání experimentu bez přítomnosti PCE po jednotlivých vrstvách (po 10 cm od horní části boxu; rozměry vytvořené mřížky uprostřed boxu 10 cm x 5 cm (D x Š) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (D x Š))

V další fázi experimentu byla testována schopnost šíření kulovitých částic NF 25S v porézním prostředí boxu za přítomnosti kontaminace PCE. Box byl vyčištěn, vnitřní prasklé bezpečnostní sklo bylo vyměněno a box pak byl po vrstvách znovu naplněn. Uprostřed ztuhlého porézního prostředí byla vytvořena nepropustná vrstva pro zachycení PCE (DNAPL fáze).

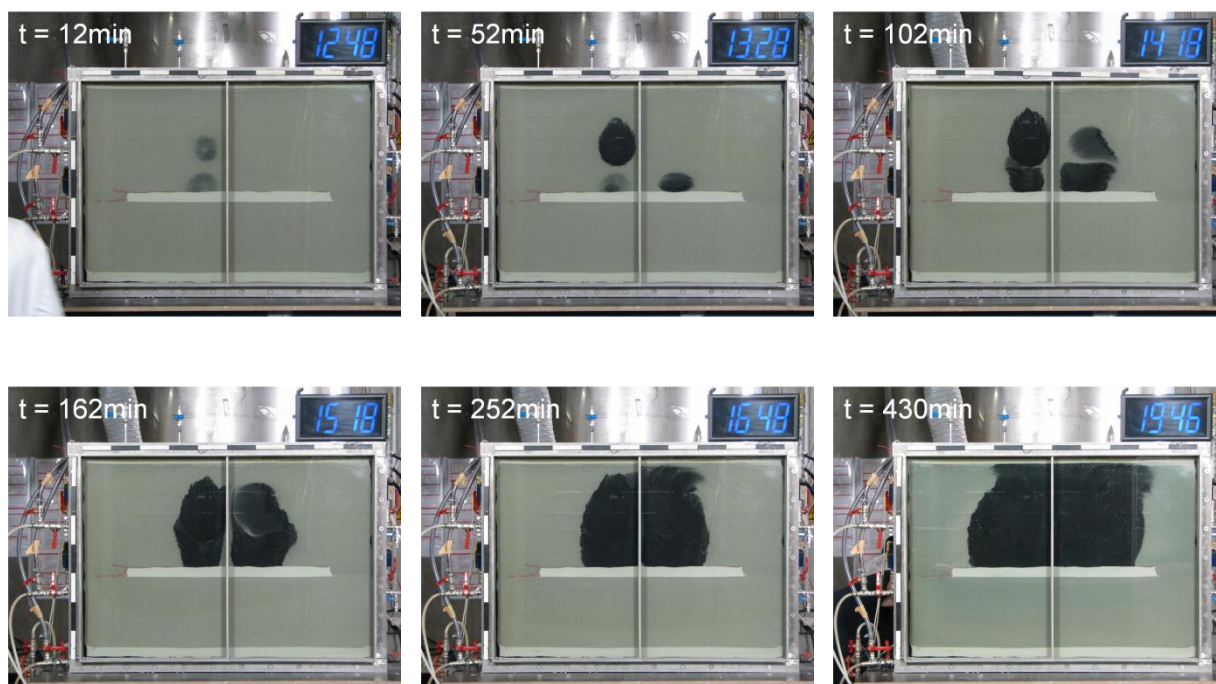
4.1.3. Stopovací zkouška (experiment za přítomnosti kontaminace)

Na základě provedené stopovací zkoušky s nastaveným průtokem 18,7 l/h bylo zjištěno, že v systému nevznikají preferenční cesty proudění. Stopovač (uranin) se šířil relativně rovnoměrně celým systémem, jen horní částí prostupoval s nižší rychlostí (cca 2/3 rychlosti naměřené ve zbývajících částech boxu). Z obrázku jsou také dobře patrné jednotlivé vrstvy, které byly zhutňovány. Skrz jemnozrnnou nepropustnou vrstvu se stopovač nedostal. Nepropustná vrstva splnila svůj účel a byla stopovací látkou obtečena. Stopovací látka protékla celým systémem za téměř 2 hodiny (1 h 49 min), což je čas obdobný jako v případě experimentu bez nepropustné vrstvy.

4.1.4 Migrační experiment za přítomnosti kontaminace

V další fázi experimentu byla testována schopnost šíření částic NF 25S v porézním prostředí boxu za přítomnosti kontaminace PCE.

Na Obrázek 11 jsou znázorněny vybrané časové úseky průběhu migrace kulovitých nZVI částic NF 25S v systému experimentálního boxu.



Obrázek 11: Vizualizace 2D-migračního pokusu s NF 25S za přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))

nZVI se šířilo radiálně okolo injektážních portů. Z počátku bylo možné pozorovat šíření nZVI na prosklené stěně jen v levé části. Po cca 30 minutách se na prosklené stěně objevilo i nZVI z pravého spodního aplikačního bodu a po 70 minutách už byly na skle vidět všechny 4

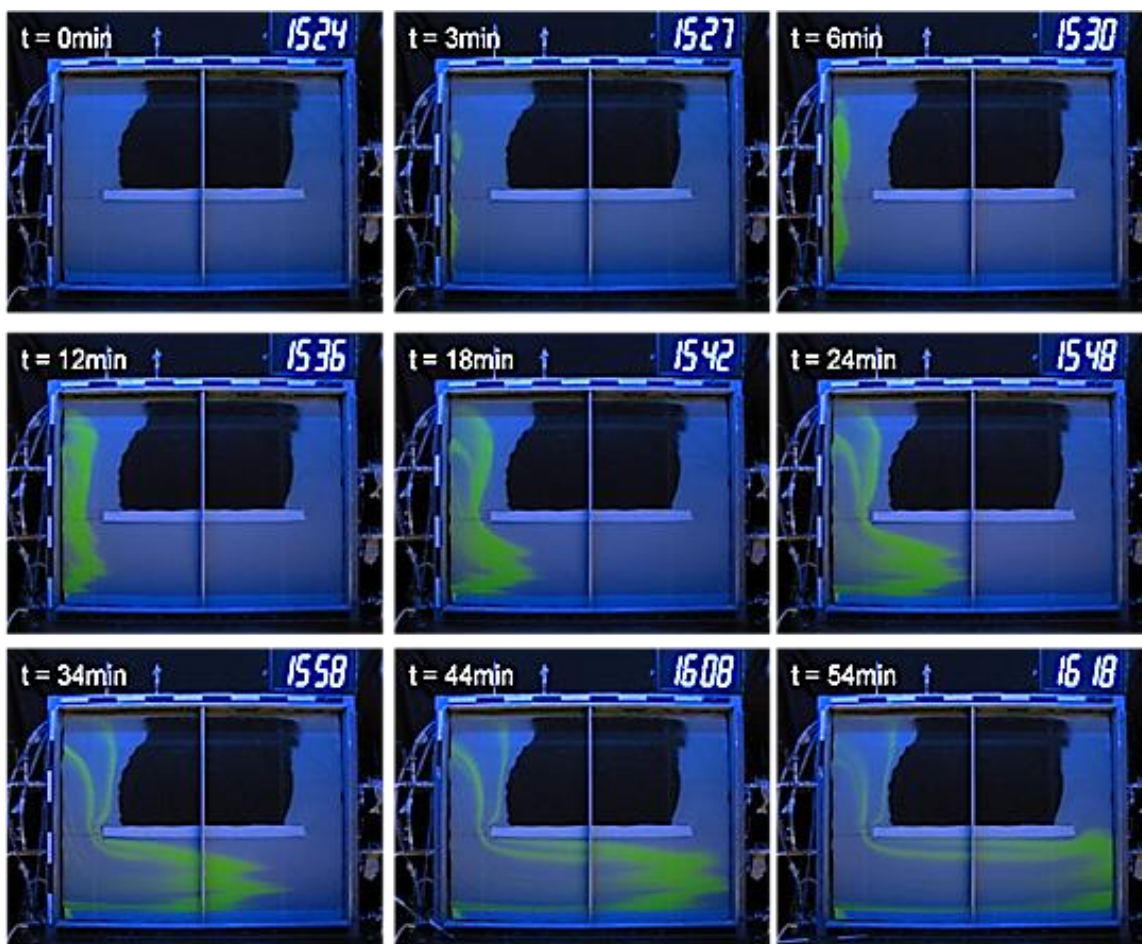
aplikační mraky nZVI. Po více než třech hodinách se všechny aplikační mraky nZVI spojily v jeden velký mrak, který se nadále šířil směrem nahoru a do stran. Z průběhu experimentu bylo zřejmé, že se nZVI dostalo i do míst, kde byl aplikován PCE a byl tak zajištěn potřebný kontakt pro začátek reakce mezi PCE a nanočásticemi železa.

Celkem bylo do experimentálního boxu aplikováno 175 l suspenze NF 25S, což odpovídá 1,75 kg čistého nZVI. Na základě změření rozšíření nZVI na prosklené stěně (35 cm do výšky a 60,5 cm do šířky) byla spočítána plocha transportu nZVI na prosklené stěně. Tato plocha činila 0,215 m². Transport nanočástic směrem dolů byl limitován vytvořenou nepropustnou vrstvou.

Během experimentu nedošlo k téměř žádným výkyvům, hodnoty tlaku se během celého experimentu pohybovaly v rozmezí 70-80 mbar.

Po ukončení aplikace nZVI, která trvala více než 7 hodin, bylo opět zapojeno proudění vody v celém systému. Již po jedné hodině od zapnutí proudění bylo možné na prosklené stěně pozorovat tvorbu plynů a jejich hromadění v horní části boxu. Protože voda použitá pro proudění byla odplyněná, jednalo se pravděpodobně o vodík, který se zde tvořil následkem anaerobní koroze železa. Dále bylo možné pozorovat lehký transport nZVI z míst s nižší koncentrací nZVI (světlejší oblasti) ve směru proudění. Pravděpodobně se jednalo o mobilnější neagregovanou frakci nanočástic.

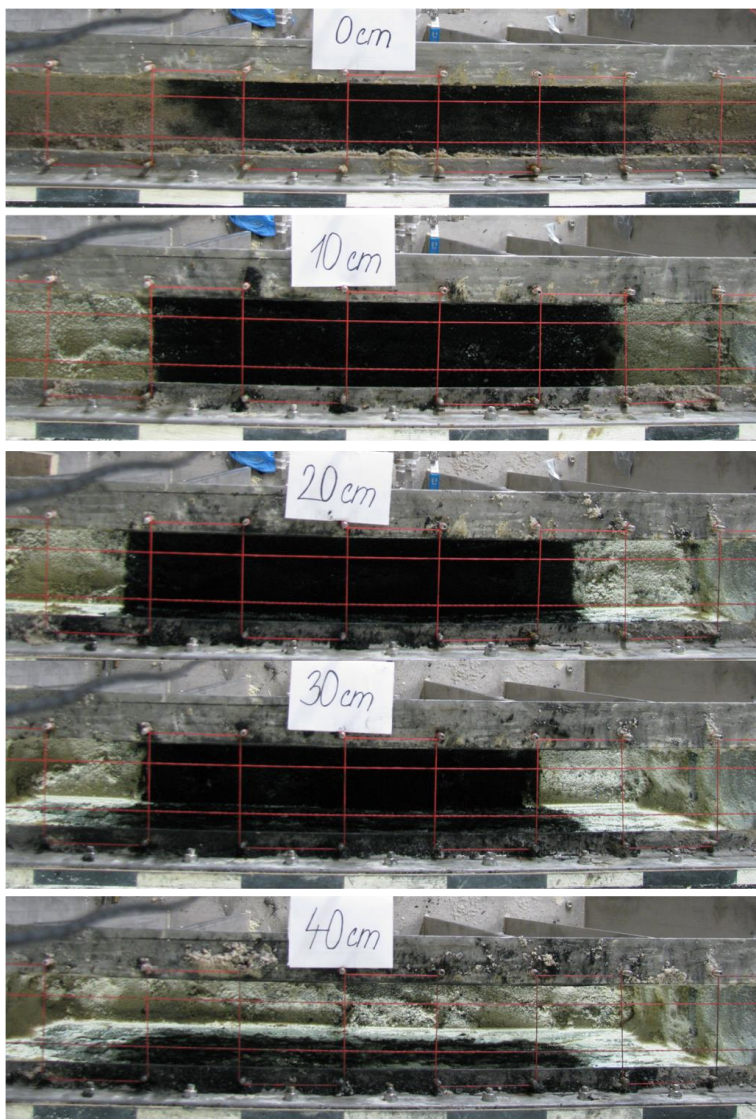
Den po ukončení migračního experimentu byla provedena stopovací zkouška za použití fluorescenční látky uranin s cílem zjistit, jak se proudění vody v systému změnilo vlivem aplikace nZVI. Z Obrázek 12 je patrné, že proudění vody v systému se vlivem injektáže nZVI kompletně změnilo. Nanočástice kompletně zneprůchodnily póry v horní části boxu. Úsek ovlivněný aplikací nZVI byl obtečen.



Obrázek 12: Výsledky stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin po skončení migračního experimentu (rozměr boxu: 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm)

Po provedení stopovací zkoušky byl box po vrstvách vyprázdněn. Transport nZVI v jednotlivých vrstvách byl zdokumentován a vyhodnocen (Obrázek 13). Při rozebrání pokusu bylo zřetelné, že jednotlivé zóny nanoželeza NF 25S byly ve všech vrstvách spojené a největší koncentrace částic byla v těsné blízkosti injektážních bodů.

Profily jednotlivých vrstev byly schematicky vyhodnoceny pomocí jednoduché mřížky. Rozměr jednotlivých částí mřížky byl znám a mohl tak být vypočten přibližný objem rozšíření částic v porézním prostředí. Obdelníky vytvořené pomocí jednoduché mřížky měly uprostřed boxu rozměry 10 cm x 5 cm (délka x šířka) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (délka x šířka). Přibližný objem rozšíření částic tak činil 20,83 l. Tento objem byl vydělen 175 l (aplikační objem) a byl tak vypočten bezrozměrný parametr 0,119 efektivity šíření nanočástic NF 25S.



Obrázek 13: Fotodokumentace při rozebírání experimentu po skončení experimentu za přítomnosti PCE (po 10 cm od horní části boxu; rozměry vytvořené mřížky uprostřed boxu 10 cm x 5 cm (D x Š) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (D x Š))

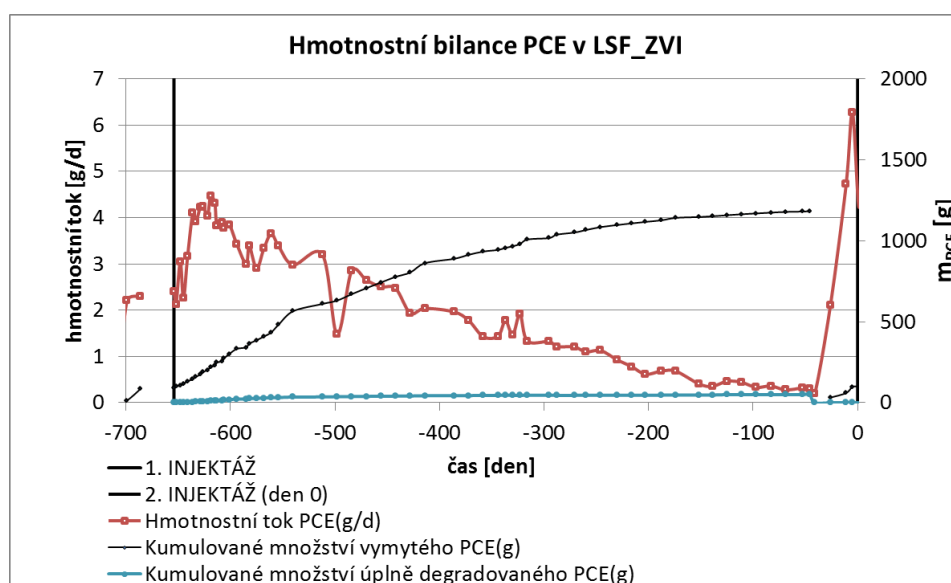
Na základě výsledků 2-D migračního experimentu a laboratorních vsádkových a kolonových testů byl pro aplikaci nZVI do velkého 3-D experimentálního boxu zvolen komerční produkt NF 25S.

4.2. 3-D experimentální box velkého měřítka

Injektáž nZVI do 3-D experimentálního boxu byla provedena ve dvou kolech. První pilotní test proběhl v srpnu 2014 a druhá aplikace nZVI proběhla v červnu 2016. Monitoring celého systému běžel až do května 2017.

4.2.1. První aplikace

První pilotní aplikace nanočástic ověřila funkčnost celého systému, otestovala injektážní systém a zabudované monitorovací a vzorkovací zařízení. Transport nZVI se ale v 3-D experimentálním boxu velkého měřítka ukázal jako velice omezený a zdaleka ne takový, jak se dle předchozích testů provedených v 1-D a 2-D uspořádání a zkušeností s vybranými nZVI částicemi očekávalo. Nebyl tak dostatečně zajištěn potřebný kontakt pro průběh reakce mezi nZVI a kontaminantem přítomným v systému. Degradováno bylo pouze cca 5% (cca 97 g) z celkového aplikovaného množství PCE (cca 2000 g resp. 1794 g), což je množství v rámci chyby měření.



Obrázek 14: Monitoring hmotnostní bilance PCE na odtoku ze systému první pilotní aplikace suspenze nZVI

V srpnu 2014 bylo do systému bodově aplikováno 2000 g PCE. Po dobu cca 2 měsíců probíhala jen migrace PCE a došlo k vytvoření stabilního kontaminačního mraku. Před aplikací nZVI bylo v systému jen 1794 g PCE, což bylo určeno na základě analýzy odečteného množství PCE. Přirozená atenuace v systému neprobíhala. Z Obrázek 14 je patrné, že více než polovina (cca 1182 g) z celkového objemu aplikované kontaminace byla ze systému vlivem injektáže suspenze nZVI vymyta. Nejbližší sensory pro měření magnetické susceptibility (MSS) byly umístěny cca 25 cm od injektážního bodu. Žádný ze zabudovaných MSS nedetekoval transport nanočástic. Pro přesné stanovení koncentrace nZVI v porézním prostředí a pro zjištění, kam nanočástice v systému doputovaly, byly odebrány vzorky půdního profilu v různých hloubkových úrovních. Analýzou vzorků půdních profilů bylo zjištěno, že maximální transportní vzdálenost NF 25S od injektážního bodu byla zhruba

15 cm. Nejvyšší koncentrace nZVI byla naměřena ve výškové úrovni mezi 70-90 cm, mezi třetím a pátým aplikačním bodem. Vlivem nežádoucího úbytku PCE v systému a vlivem nedostatečného transportu nZVI NF 25S v porézním prostředí experimentálního boxu nebyl zajištěn dostatečný kontakt nZVI s kontaminantem a proces reduktivní dechlorace se rozběhl pouze u zanedbatelného množství aplikovaného PCE. Podle 2-D experimentu navíc vlivem vytvoření velmi málo propustné zóny okolo aplikačních bodů nZVI došlo k obtékání vody okolo nZVI a k jeho velmi malému uvolňování do okolí. Hmotnost kompletně degradovaného PCE byla vypočítána molárně ze sumy hmotnosti chloridů vznikajících při procesu reduktivní dechlorace PCE na odtoku ze systému.

Sumy hmotností jednotlivých metabolitů, vznikajících při reduktivní dechloraci PCE naměřených na odtoku ze systému, jsou uvedeny v Tabulka 2. Měření plynných složek (ethan, ethen) je zatíženo větší chybou a podíly těchto složek mohou být výrazně větší.

Tabulka 2: Sumy hmotností jednotlivých metabolitů vznikajících při reduktivní dechloraci PCE_1.injektáž nZVI

	Σm jednotlivých metabolitů [g]
TCE	2,55
DCE	0,41
VC	6,42
Etheny, Ethany	0,72
Cl⁻	42,85

Z tabulky vyplývá, že nejčastější meziprodukt je vinylchlorid, jehož koncentrace na výstupu je největší. I výstup produktů rozkladu ze systému je však zatížen chybou, protože tyto organické látky se sorbují na horninové prostředí (organický uhlík) a jejich množství na výstupu neodpovídá množství vytvořenému degradací. I koncentrace plynných látek je pouze orientační, protože mohou odcházet ze systému difuzí do vyšších vrstev. Proto je stanovení množství odbouraného PCE na základě stanoveného množství chloridů přesnější. Toto množství odpovídá 1,16 molům chloridů. Pokud bychom spočítali množství chloridů uvolněných z vzniklých produktů degradace PCE je toto množství (vypočtené na základě molárních množství produktů vynásobených počtem atomů chloru uvolněných degradací

z PCE) výrazně nižší a odpovídá jen 0,43 molů. Naopak pokud bychom předpokládali, že většina do bilance chybějících uhlovodíků byla ve formě ethanu/ethenu, pak množství těchto plynů by mělo být 0,16 molů. Pak by celkové množství odbouraného PCE bylo $0,43 + 0,16 = 0,59$ molů, což je 97 g. Pokud by vznikalo větší množství meziproductů, pak by odbourané množství PCE bylo vyšší, ale nedošlo by k jeho úplné degradaci.

4.2.2.Druhá aplikace nZVI

Na základě výše uvedených výsledků první pilotní aplikace nZVI byl proveden dodatečný výzkum pomocí laboratorních kolonových zkoušek a vsádkových testů. Pomocí laboratorních kolonových testů bylo nutné znovu ověřit, zda koncentrace suspenze 10 g/L je z hlediska schopnosti migrace částic vhodná, zda by nebylo výhodné použít jiný typ částic, či aplikovat povrchový modifikátor pro podporu mobility částic v prostředí. Protože nebylo možné vyměnit obsah 3-D experimentálního boxu před druhou aplikací nanočástic vzhledem k jeho rozměrům, bylo nutné zvolit jiné místo pro druhou injektáž nanoželeza. Při stejné pozici injektáže by došlo k ucpávání pórů vlivem přítomnosti částic nZVI z první injektáže. Zvolením pozice nové bylo třeba uvažovat i vzhledem k využití zabudovaného monitorovacího a vzorkovacího systému v experimentálním boxu.

Před druhou pilotní injektáží nZVI bylo nutné do systému aplikovat stejné množství PCE jako před první injektáží nZVI (2000 g), jelikož většina kontaminace byla ze systému vymyta. Vlivem první pilotní injektáže nZVI byly póry v nejbližším okolí (do cca 15 cm) ucpány a hydraulická vodivost byla v místech v blízkosti aplikačního vrtu velice malá. Proto byla pozice aplikace PCE a druhé injektáže nZVI posunuta 40 cm ve směru proudění vody. Nová pozice umožňovala druhou pilotní aplikaci, jelikož byla dostatečně daleko od bodu předchozí aplikace, nejbližší zabudovaný sensor pro měření magnetické susceptibility (MSS) byl umístěn 33 cm od injektážního vrtu ve směru i proti směru proudění a pozice nejbližších vzorkovacích bodů byla 25 cm ve směru i proti směru proudění od aplikačního vrtu. Po ustálení koncentrací PCE v systému, těsně před aplikací nZVI činilo výchozí množství PCE v systému (vypočtené na základě odečteného množství) 1737 g.

Na základě výsledků laboratorních testů byly pro druhou injektáž zvoleny nZVI částice NF STAR, které se liší od předchozího produktu NF 25S tím, že jsou dodávány v suchém stavu. Jejich jádro tvoří elementární Fe a obal - oxidická vrstva, která zabraňuje rychlé oxidaci. Před aplikací je potřeba nanočástice aktivovat. Při tomto procesu jsou nanočástice ponechány dva dny ve vodě v koncentrovaném stavu za pokojové teploty. Dochází přitom k rozrušení a

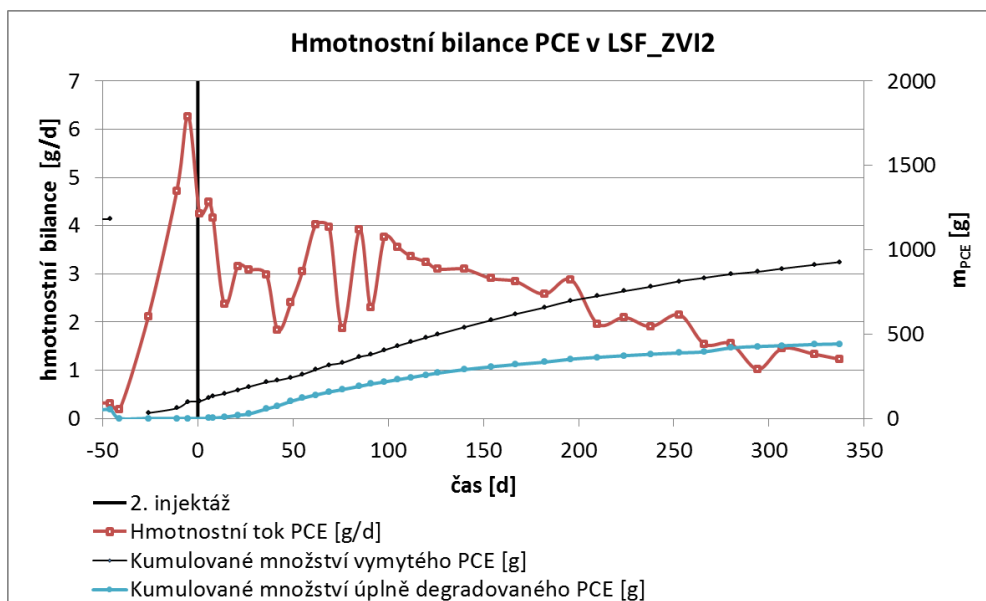
pomalému rozpouštění oxidické slupky a postupnému odkrývání reaktivního povrchu nZVI, což umožňuje elektronový transfer bez výrazné ztráty obsahu Fe^0 . Nanočástice byly před experimentem dodatečně modifikovány roztokem karboxy methyl celulózy, CMC (5 g/l).

Do každé z pěti aplikačních poloh bylo aplikováno dané množství suspenze, zhruba 200 l suspenze o koncentraci 10 g/l. Koncentrace suspenze 10 g/l byla shodná jako v případě první aplikace, protože se ukázalo, že aplikací NF STAR a jeho modifikací CMC dochází ke zlepšení migračních schopností směsi nZVI. Koncentrace 10 g/l byla také uvažována pro reálnou in-situ aplikaci.

Druhá injekeční část proběhla v červnu 2016. Úspěšnost injekece a celkového sanačního zásahu je ukázána na grafu na Obrázek 15. Sumární hmotnost chloridů činila více než 377 g. Při přeměně PCE vzniklo 12,4 g TCE a více než 7 g DCE a VC. Sumární hmotnost ethenu a ethanu činila necelých 35 g, ale zde je opět nutné vzít v úvahu, že se jedná o volatilní plyny (Tabulka 3).

Z vyhodnocení úspěšnosti injekece a celkového sanačního zásahu z bilanční Tabulka 3 lze vypočítat (obdobně jako v případě první injekece), že vzniklé produkty představují 1,45 mol odbouraného PCE. Z bilance vzniklých chloridů (10,47 molů) vyplývá, že toto množství je výrazně větší než by odpovídalo vzniklým uhlovodíkům (5,27 molů). Pokud by tyto dodatečné chloridy vznikly úplným rozkladem PCE na ethan/ethen odpovídal by rozdíl 1,30 mol PCE a celkové množství odbouraného PCE by pak bylo 2,75 molů, tj. 454 g. Vzhledem k tomu, že cca 926 g PCE bylo ze systému vlivem injekece vymyto, v systému zůstalo necelých 357 g PCE. Pokud by nedošlo k úplnému odstranění PCE na ethen/ethan, bylo by na základě bilance chloridů odbourané množství PCE ještě vyšší, a proto lze odbourané množství považovat za minimální odhad odbouraného PCE.

Degradováno bylo tedy cca 25% celkového množství aplikované kontaminace (cca 1737 g).



Obrázek 15: Monitoring hmotnostní bilance PCE na odtoku ze systému druhé pilotní aplikace suspenze nZVI

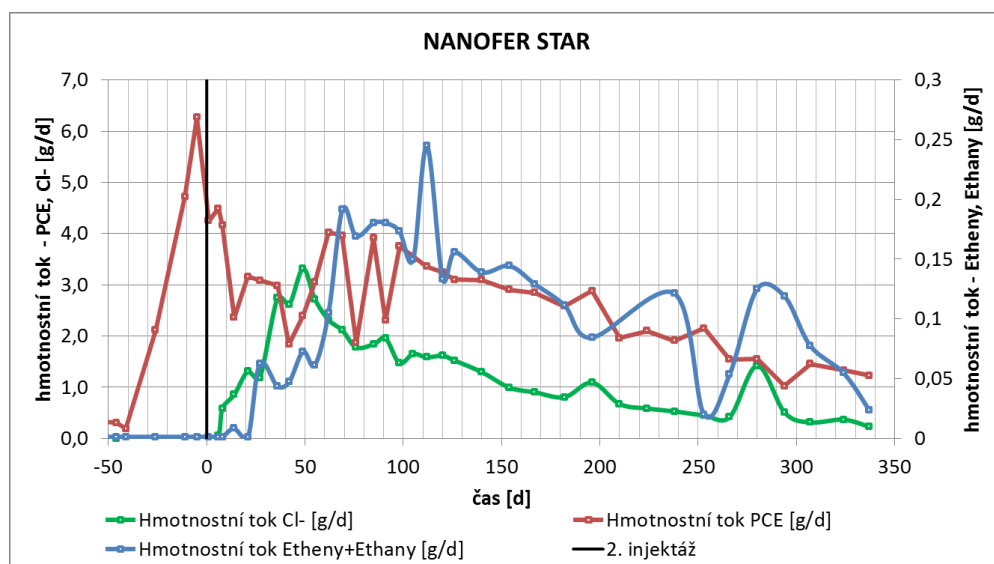
Tabulka 3: Sumy hmotností jednotlivých metabolitů vznikajících při reduktivní dechloraci PCE_2.injektáž suspenze nZVI

	Σm jednotlivých metabolitů [g]
TCE	12,40
DCE	7,36
VC	7,43
Etheny, Ethany	34,96
Cl⁻	377,67

4.2.2.1. Měření hmotnostních toků

Obrázek 16 ukazuje, že proces reduktivní dechlorace PCE pomocí nanočástic NANO FER STAR se v rámci druhé pilotní aplikace úspěšně rozběhl. Hmotnostní tok PCE ihned po aplikaci PCE do systému lineárně rostl a docházelo k jeho vymývání ze systému. Po aplikaci nZVI tento tok výrazně klesl téměř na polovinu oproti hodnotě před aplikací nZVI. PCE byl na počátku aplikace nZVI ze systému samovolně vymyt, ale z vývoje hmotnostního toku

chloridových iontů sledovaných také na odtoku ze systému je zřejmé, že část PCE byla úspěšně degradována za vzniku přechodných produktů reduktivní dechlorace a chloridových iontů. Průběh reduktivní dechlorace signalizuje i nárůst hmotnostního toku ethanu a ethenu, jakožto koncových produktů reduktivní dechlorace.

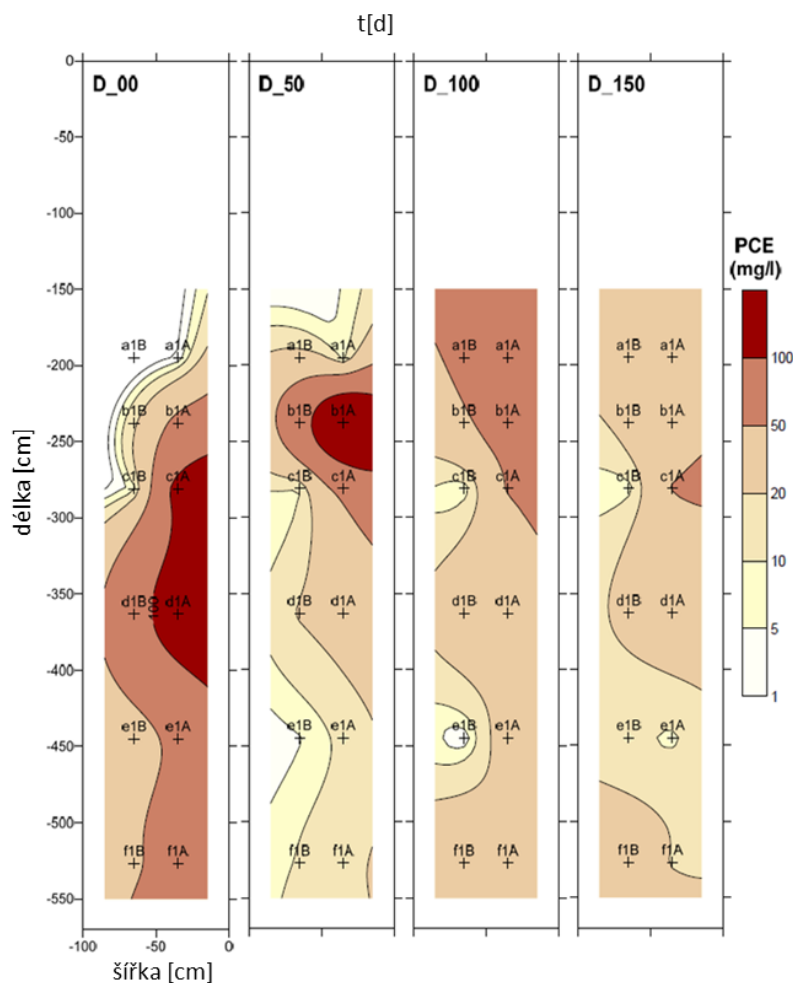


Obrázek 16: Monitoring hmotnostního úbytku/nárůstu PCE/Cl⁻/Ethenu/Ethanu na odtoku ze systému

4.2.2.2. Měření PCE a chloridů ve vzorkovacích portech

Koncentrace PCE a Cl⁻ byly monitorovány i v celém objemu experimentálního boxu vzorkováním zabudovaných vzorkovacích portů. Bylo zabudováno celkem 36 vzorkovacích portů v šesti řadách s označením a-f (a=195 cm, b=238 cm, c=281 cm, d=363 cm, e=445 cm a f=527 cm ve směru proudění). Každá řada měla tři hloubkové úrovně s označením 1, 3 a 4 (4= 25 cm, 3=70 cm a 1=130 cm nad dnem boxu) a vzorkovací porty se nacházely jak při proskleně stěně s označením B, tak při zadní stěně boxu s označením A.

Naměřené koncentrace PCE v jednotlivých vzorkovacích bodech řady b-f v první hloubkové úrovni, tedy 130 cm nad dnem boxu byly zpracovány pomocí modelářského softwaru Surfer®. Na Obrázek 17 je znázorněna degradace PCE v čase nula a poté vývoj koncentrací po 50, 100 a 150 dnech od aplikace nZVI.



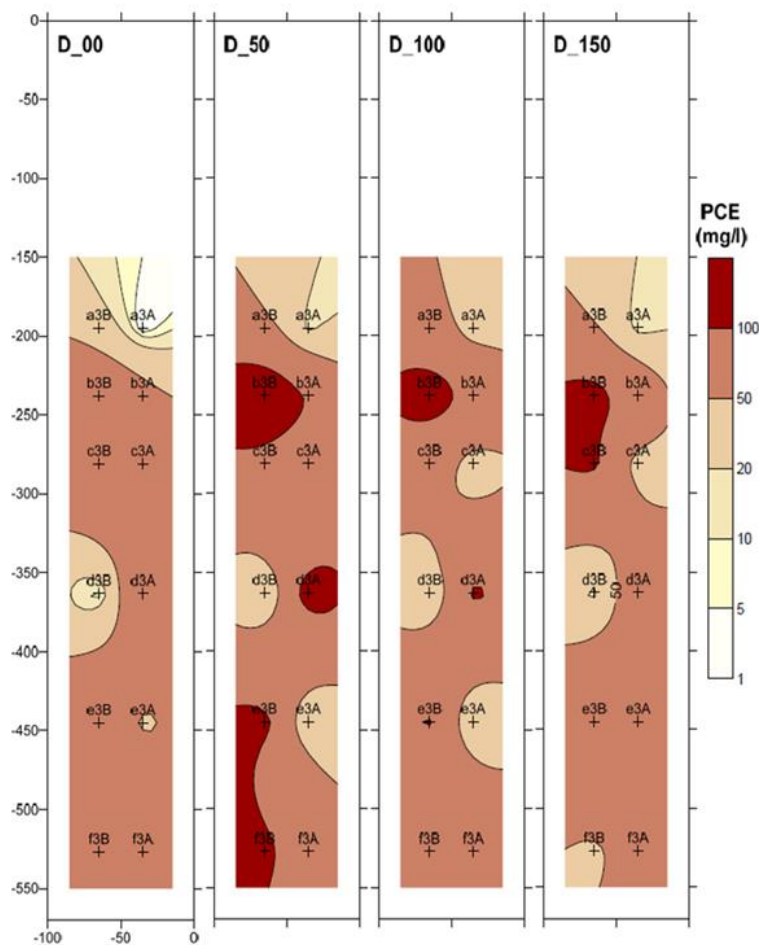
Obrázek 17: Vývoj koncentrace PCE ve vzorkovacích bodech 1. úrovně zpracovaný programem Surfer® (obrázky pro $t=0, 50, 100$ a 150 dní)

V čase nula byly nejvyšší koncentrace PCE nad 100 mg/l naměřeny mezi vzorkovacími body c1A a d1A při zadní stěně boxu. Okolo této zdrojové zóny kontaminace se koncentrace PCE pohybovaly mezi $50\text{--}100 \text{ mg/l}$ a nejnižší hodnoty koncentrace PCE mezi $20\text{--}50 \text{ mg/l}$ byly naměřeny při prosklené stěně boxu. 50 dní po aplikaci nZVI se vývoj koncentrací PCE v systému rapidně změnil. V místě injektáže nZVI koncentrace PCE poklesly a nejvyšší koncentrace PCE nad 100 mg/l byly naměřeny ve vzorkovacím bodě b1A, tedy při zadní stěně ve směru proudění od místa aplikace, což je dáno tím, že jednak nZVI tlačilo kontaminaci před sebou a jednak v této části ještě nedošlo k interakci nZVI a PCE. V těsné blízkosti tohoto bodu ve vzorkovacích bodech b1B a c1A byla koncentrace PCE taky vysoká a pohybovala se mezi $50\text{--}100 \text{ mg/l}$.

Dle monitoringu vývoje koncentrací PCE a Cl^- je zřejmé, že v dalším období koncentrace PCE klesla ve všech vzorkovacích bodech a postupně dochází k simultánnímu odplavování PCE ve směru proudění a jeho degradaci reakcí s nanoželezem.

Oproti tomu koncentrace Cl^- v průběhu monitoringu narůstaly. Příkladem může být vzorkovací bod d1 A/B, kdy koncentrace PCE před aplikací nZVI činila 133 mg/l při zadní stěně boxu, tedy v bodě d1A a při prosklené stěně (d1B) činila koncentrace PCE před aplikací cca 80 mg/l. Zhruba 55 dní po aplikaci nZVI klesla koncentrace PCE v bodě d1A na necelých 27 mg/l a v bodě d1B na cca 21 mg/l. Ve stejný časový okamžik, 50 dní po aplikaci nZVI narostla koncentrace chloridových iontů ve vzorkovacím bodě d1A z výchozí hodnoty okolo 7 mg/l na necelých 30 mg/l a v bodě d1B z hodnoty okolo 8 mg/l na necelých 122 mg/l. Po 150 dnech od aplikace nZVI se koncentrace PCE pohybovala v těchto vzorkovacích bodech okolo 30 mg/l. Tyto změny potvrzují probíhající degradační proces PCE za pomoci nZVI.

Naměřené koncentrace PCE v jednotlivých vzorkovacích bodech řady b-f v třetí hloubkové úrovni, tedy 70 cm nad dnem boxu byly zpracovány i pomocí modelářského softwaru Surfer®. Na Obrázek 18 je znázorněna degradace PCE v čase nula a poté vývoj koncentrací po 50, 100 a 150 dnech od aplikace nZVI.



Obrázek 18: Vývoj koncentrace PCE ve vzorkovacích bodech 3. úrovně zpracovaný programem Surfer® (obrázky pro $t=0, 50, 100$ a 150 dní)

Ve třetí hloubkové úrovni v čase nula se koncentrace PCE pohybovaly téměř ve všech vzorkovacích bodech s výjimkou bodu d3B a a3A/B mezi 50-100 mg/l, ale 50 dní po aplikaci nZVI se vývoj koncentrací PCE v systému opět změnil. Vlivem migrace PCE do nižších poloh (DNAPL fáze) byly v některých vzorkovacích bodech naměřeny vyšší koncentrace PCE než před aplikací a to konkrétně v bodech b3B, d3A, e3B a f3B.

Z vývoje koncentrací PCE v monitorovacích bodech je zřejmé, že v této hloubkové úrovni nedošlo během následujících dní (až do 150 dnů od aplikace nZVI) k rapidním změnám, jako tomu bylo v předchozí hloubkové úrovni. Byl zde zaznamenán pouze mírný pokles koncentrace PCE v bodech c3A, d3A a f3A. V bodě c3A klesla koncentrace PCE z výchozí hodnoty téměř 75 mg/l na cca 37 mg/l. V bodě d3A klesla koncentrace PCE z hodnoty 100 mg/l na 83 mg/l a v bodě f3A z hodnoty téměř 80 mg/l na cca 63 mg/l. Nelze jednoznačně prokázat, že pokles je způsoben odtokem PCE nebo reakcí s nZVI a jaký byl v průběhu celého experimentu přítok PCE z vyšších vrstev, ale na rozdíl od první vrstvy je zde samozřejmě tento přítok zásadní.

4.2.2.3. Měření magnetické susceptibility a teploty

Již během injektáže byly pozorovány teplotní rozdíly pomocí sensorů pro měření magnetické susceptibility a během odebírání ze vzorkovacích bodů byla distribuce nZVI sledována pouhým okem ve vodných vzorcích. Po skončení experimentu v rámci druhé aplikace byly nZVI částice detekovány šesti sensory. Pět z nich detekovalo nZVI uvnitř zdrojové zóny, 33 cm ve směru a proti směru proudění a jeden vně, 1,44 m po směru proudění. Teplotní změny byly pozorovány sedmi sensory. Čtyři z nich, se nacházely uvnitř zdrojové zóny a tři 1,44 m po proudu.

4.2.2.4. Odběry vzorků porézního prostředí

Odběr půdních vzorků pro zjištění obsahu celkového železa v porézním prostředí proběhl na pěti odběrových místech a v každém místě byl půdní vzorek odebrán ze čtyř hloubek. Odběr proběhl ve vzdálenosti -40, -25, 0, +25 a +50 cm od aplikačního vrtu ve výšce 55, 85, 115 a 150 cm od dna experimentálního boxu. V následující tabulce (Tabulka 4) jsou uvedeny jednotlivé naměřené obsahy celkového Fe v odebíraných místech.

Tabulka 4: Výsledky stanovení celk. Fe v půdních vzorcích (g/kg písku) v různých vzdálenostech od vrtu

Vzdálenost od vrtu [cm]	-40	-25	0	25	50
Výška od dna [cm]					
z= 150		18,0	5,2	9,6	5,0
z= 115	27,6	44,6	6,8	5,6	
z= 85		42,6	16,8	11,9	
z= 55	3,0	13,6	19,1		3,0

Na první pohled je zřejmé, že nejvíce celkového železa se nacházelo mezi 85-115 cm nad dnem boxu a ve vzdálenosti -25 cm od aplikačního vrtu. Tato část porézního prostředí byla tedy pro železo nejvíce propustná nebo zde dochází k nejvýraznějšímu proudění vody. Obsah celkového Fe se zde pohyboval okolo 42 g/kg písku. 55cm nad dnem vrtu byl obsah železa 13 g/kg písku a ve výšce 150 cm byl obsah Fe 18 g/kg písku. Vyšší koncentrace železa byla naměřena i ve vzdálenosti -40 cm od aplikačního bodu a to ve výšce 115 cm nad dnem boxu. Koncentrace železa zde činila více než 27 g/kg písku. Přímo v aplikačním bodě činila koncentrace Fe 55 cm nad dnem boxu více než 19 g/kg písku, ve výšce 85 cm nad dnem boxu necelých 17 g/kg písku a ve vyšších odebíraných úrovních byla koncentrace železa už rapidně nižší a pohybovala se okolo 6 g/kg písku. 25 cm od aplikačního vrtu se obsah Fe pohyboval mezi 6-12 g/kg písku, nejvyšší hodnota byla naměřena ve výšce 85 cm nad dnem boxu. 50 cm od aplikačního vrtu se Fe vyskytovalo pouze ve výšce 150 cm nad dnem boxu, koncentrace Fe zde byla ale velmi nízká – 5 g/kg písku.

5. Závěr

5.1. Konkrétní závěry z provedených prací

Byl navržen a realizován 2-D experiment za účelem možnosti porovnávání migračních vlastností různých druhů nanočástic ve 2-D uspořádání. Rozdíl mezi 1-D uspořádáním v laboratorních kolonách a 2-D experimentem je především ve výrazně přesnější simulaci reálných podmínek okolo aplikačního vrtu. Vlivem radiálního proudění injektované kapaliny ze zdroje dochází k poklesu rychlosti proudění se vzdáleností od zdroje, což 1-D uspořádání není schopno simulovat. Navržené experimentální uspořádání umožňuje zjistit, jak se jednotlivé částice v daném porézním prostředí chovají. Při zachování stejných výchozích podmínek pokusu (stejně porézní médium, koncentrace částic v suspenzi atd.) může být porovnána schopnost migrace různých částic v prostředí. V tomto experimentálním uspořádání byly porovnány nanočástice železa dvou výrobců – UVR FIA a NF 25S. Nanočástice NF 25S prokázaly přibližně 3x lepší migrační vlastnosti, a proto byly použity v dalších experimentech.

Výsledky také ukázaly, že nanočástice železa NF 25S se šířily radiálně od injektážního bodu. Byl také pozorován transport mobilnější neagregované frakce částic ve směru proudění. Při rozebrání vrstev po skončení testu bylo zřetelné, že jednotlivé zóny nanoželeza NF 25S byly ve všech vrstvách spojené a největší koncentrace částic byla v těsné blízkosti injektážních bodů.

V pokusu s existencí PCE se potvrdilo, že se nanočástice železa dostaly i do míst kontaminovaných PCE a byl tak zajištěn potřebný kontakt pro jejich reakci s PCE. Maximální transportní vzdálenost částic NF 25S byla cca 40 cm během 7 hodin trvání experimentu.

Jako omezení tohoto pokusu se ukázala tvorba a kumulace plynů v horní části boxu, což mohly být koncové produkty reduktivní dechlorace PCE pomocí nZVI (ethen, ethan) či vodíku v důsledku anaerobní koroze. Tato problematika ale nebyla předmětem této práce a v daném uspořádání proto nebyly plyny analyzovány. Na základě stopovacích zkoušky po injektáži nanočástic bylo pozorováno, že proudění vody v systému se kompletně změnilo oproti prvotní stopovací zkoušce za použití uraninu provedené před začátkem aplikace nZVI. Úsek ovlivněný aplikací nanoželeza byl obtečen vlivem ucpání průtočných pórů nanoželezem.

Na základě výsledků 2-D migračního experimentu a laboratorních vsádkových a kolonových testů byl pro aplikaci nZVI do velkého 3-D experimentálního boxu zvolen komerční produkt NF 25S.

3-D experiment velkého měřítka sloužil ke studiu migrace a interakce železných nanočástic s PCE a ke kvantifikaci celkového sanačního zásahu v homogenním uměle vytvořeném kolektoru za podmínek blízcích se reálným podmínkám na kontaminovaných lokalitách.

První pilotní test ve 3-D experimentálním boxu ověřil funkčnost celého systému, otestoval injektážní soupravu a zabudované monitorovací a vzorkovací zařízení. Transport nanočástic NF 25S se ale v 3-D experimentálním boxu velkého měřítka ukázal jako velice limitující a zdaleka ne takový, jak se dle předchozích testů provedených v 1-D a 2-D uspořádání a zkušeností očekávalo. Nebyl tak dostatečně zajištěn potřebný kontakt pro reakci mezi nZVI a kontaminantem přítomným v systému. Více než polovina aplikovaného PCE byla v průběhu experimentu ze systému vymyta (cca 1182 g). Proces reduktivní dechlorace při přeměně PCE se tak rozběhnul jen u zanedbatelného množství PCE z celkového aplikovaného množství kontaminantu. Degradováno bylo pouze necelých 5% (cca 97 g) z celkového aplikovaného množství PCE (cca 2000 g resp. 1794 g). Na základě těchto výsledků byl proveden dodatečný laboratorní výzkum s cílem vybrat nový materiál pro druhou pilotní aplikaci do experimentálního boxu.

Dodatečné testy se zabývaly testováním nového komerčního materiálu NF STAR. Velkým potenciálem nanočástic NF STAR je, že jsou stabilní na vzduchu, což výrazně usnadňuje manipulaci při jejich přepravě, uskladnění a především aplikaci. Reaktivní povrch těchto nanočástic je pokryt slupkou oxidů s tloušťkou zhruba 3-4 nm.

Druhá injektáž nZVI do experimentálního boxu provedená s aktivovaným NF STAR povrchově modifikovaným CMC byla z hlediska transportu nZVI v porézním prostředí i z hlediska reaktivity s aplikovaným PCE úspěšnější a bylo dosaženo průkaznějších výsledků.

Více než 454 g PCE bylo degradováno pomocí nZVI NANOFER STAR, cca 926 g PCE bylo ze systému v průběhu experimentu vymyto a v systému zůstalo necelých 357 g PCE. Degradováno bylo tedy cca 25% celkového množství aplikované kontaminace (cca 1737 g). Hmotnost degradovaného PCE byla vypočítána molárně ze sumy hmotnosti chloridů vzniklých při procesu reduktivní dechlorace PCE na odtoku ze systému. Sumární hmotnost chloridů činila více než 377 g. Při přeměně PCE vzniklo 12,4 g TCE a po 7 g DCE a VC. Sumární hmotnost ethenu a ethanu činila necelých 35 g.

Hmotnostní tok PCE na výstupu z experimentálního boxu klesl po aplikaci nZVI téměř na polovinu oproti výchozím hodnotám. Část PCE v průběhu experimentu s nZVI ze systému samovolně odtekla, ale z vývoje hmotnostního toku chloridových iontů sledovaných také na odtoku ze systému je zřejmé, že oproti 1. pilotní aplikaci nZVI byla významná část PCE úspěšně degradována za vzniku přechodných a cílových produktů reduktivní dechlorace a chloridových iontů. Průběh reduktivní dechlorace signalizuje i nárůst hmotnostního toku ethanu a ethenu, jakožto koncových produktů reduktivní dechlorace.

Obsah celkového železa byl naměřen ve vzdálenosti -40 cm a + 25 cm od aplikačního vrtu. Nejvyšší hodnoty obsahu železa však byly naměřeny ve vzdálenosti -25 cm od vrtu ve všech analyzovaných hloubkových úrovních odběru. V nízkých koncentracích se železo dostalo v některých hloubkových úrovních až +50 cm od vrtu. Transportní vlastnosti nZVI NANOFER STAR modifikovaných CMC byly tedy výrazně lepší než transportní vlastnosti nZVI NANOFER 25S, které doputovaly pouze 15 cm od aplikačního vrtu.

5.2. Zobecnění závěrů práce

Celý experiment byl navržen pro detailnější pochopení celkového sanačního zásahu redukce chlorovaných uhlovodíků za pomoci nanoželeza a s cílem ukázat, že aplikace nZVI je slibná metoda sanace kontaminovaných vod a půd.

Z práce vyplývají následující zobecněné závěry:

- Práce potvrdila, že reakce nanoželeza s chlorovanými etheny probíhá a je velmi účinným procesem odstraňování těchto kontaminantů a je velmi dobře využitelná pro reálnou sanaci horninového prostředí.
- 2-D a 3-D migrační experimenty potvrdily, že oproti běžnému 1-D (kolonovému) uspořádání systém daleko přesněji simuluje reálné podmínky radiálního proudění okolo aplikačního vrtu a je proto podstatně přesnější pro odhad chování nanoželeza v reálných podmínkách.
- 3-D experiment umožňuje, na rozdíl od 1-D a 2-D uspořádání, studium migrace nanočástic a kontaminace, a současně průběh vlastní redukční chemické reakce a její výsledky lze kvalitativně i kvantitativně vyhodnotit (hmotnostní toky, jak reaktantů, tak produktů reakce).

- 3-D experiment velmi přesně simuluje plnou aplikaci nanočástic a umožňuje studovat jejich migraci v prostorovém uspořádání okolo injektážního bodu, kdy se vzdáleností od aplikačního bodu klesá migrační rychlost a tím i vzhled nanočástic.
- Experiment prokázal, že zásak nanočástic probíhá podle předpokládaného schématu, jejich migrace z aplikačního bodu je radiální s tím, že jsou současně unášeny ve směru proudění podzemní vody, a dochází k jejich interakci s kontaminovanou vodou i kontaminací ve formě fáze za vzniku produktů, které také migrují ve směru proudění.
- Experiment také potvrdil hypotézu, že vysoká koncentrace nanočástic nevede k lepším sanačním výsledkům, ba naopak dochází k intenzivnější koagulaci nanočástic, jejich zhoršené migraci a ucpávání průtočných pórů v horninovém prostředí. Naopak nízká koncentrace a povrchová modifikace nanočástic za účelem zvýšení jejich migrace je výrazně důležitější než podpora jejich reaktivity s kontaminanty.
- 2-D i 3-D experiment také potvrdil, že dochází ke kontaktu mezi aplikovaným nanoželezem a kontaminovanou vodou (mísení roztoků), což v 1-D kolonovém uspořádání není možné ověřit (kontaminovaná voda je vytlačena roztokem nanoželeza).
- 3-D definované uspořádání umožňuje velmi dobrou detekci meziproductů a cílových produktů degradace chlorovaných uhlovodíků a výrazně lepší bilanci oproti reálné situaci v horninovém prostředí, které lze jen omezeně charakterizovat (heterogenita) a vzorkovat (neznalost preferenčních cest přítoku a odtoku látek).
- Experiment je velmi vhodný pro posouzení různých typů (nebo povrchových modifikací) nanoželez a výsledky jsou prokazatelnější než v 1-D kolonovém uspořádání.

5.3. Doporučení pro další práce na tématu

2-D experiment ukázal určité nedostatky jeho experimentálního uspořádání a možnosti zlepšení celého systému. Je to především kumulace vznikajících plynů a jejich nebezpečnost pro průběh experimentu. Tyto plyny je nutné z celé soustavy jímat a odvádět a při tom, samozřejmě, analyzovat. Bylo by vhodné shromažďovat plyny z různých částí experimentu (v nátokové oblasti, kde dochází k uvolnění zbytkového rozpuštěného kyslíku, ze střední části, kde dochází k aplikaci železa a pravděpodobně uvolňování vodíku, a z odtokové části, kde dochází k vývoji konečných produktů degradace, což je ethan a ethen.

V další práci by bylo také vhodné porovnat na 2-D experimentu nanoželezo (např. NF STAR) bez a s povrchovou modifikací, kdy by byl jednoznačně prokázán vliv této modifikace na migrační vlastnosti nanoželeza.

Na 3-D experimentu by bylo vhodné provést injektáž nanoželeza při dvou různých koncentracích (např. 1 a 5 g/l) a prokázat tak, výhody nízkých koncentrací pro migraci a reaktivitu nanoželeza, což bylo částečně potvrzeno v této práci. Další experiment ve 3-D je však vzhledem k finanční náročnosti jen velmi těžko proveditelný bez podpory mezinárodního projektu

6. Použitá literatura

- [1] ČERNÍK, M., a kolektiv: Chemicky podporované *in situ* sanační technologie, VŠCHT Praha, 2010, Czech Republic, ISBN 978-80-7080-767-5.
- [2] KIM, H. S., et al.: Atmospherically stable nanoscale zero-valent iron particles formed under controlled air contact: characteristics and reactivity, *Environmental science & technology*, 44(5), 1760-1766, 2010. ,
- [3] KIM, H. S., et al.: Aging characteristics and reactivity of two types of nanoscale zero-valent iron particles (Fe⁰ and FeH₂) in nitrate reduction, *Chemical Engineering Journal*, 197, 16-23, 2012.
- [4] LIU, Y., et al.: Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on nZVI-promoted TCE dechlorination and H₂ evolution, *Environmental science & technology*, 41(22), 7881-7887, 2007.
- [5] SARATHY, V., et al.: Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: effects on structure and reactivity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(7), 2286-2293, 2008.
- [6] SOHN, K., et al.: Fe (0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation, *Environmental science & technology*, 40(17), 5514-5519, 2006.
- [7] XIE, Y., et al.: Influence of anionic cosolutes and pH on nanoscale zerovalent iron longevity: time scales and mechanisms of reactivity loss toward 1,1,1,2-tetrachloroethane and Cr (VI), *Environmental science & technology*, 46(15), 8365-8373, 2012.
- [8] LI, X-Q., ELLIOTT, D.W., ZHANG, W-X.: Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 31, 111-122, 2006.
- [9] LI, L., FAN, M., BROWN, R.C., VAN LEEUWEN, J., WANG, J., WANG W., SONG Y, ZHANG P.: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(5), 405-431, 2006.

- [10] NOSEK, J.; ČERNÍK, M.: Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza, Tribun EU, Brno 2011, ISBN 978-80-263-0076-2.
- [11] ZHANG, W., WANG, CH, LIEN, H.: Treatment of chlorinated organic contaminant with nanoscale bimetallic particles, *Catalysis Today*, 40, 387-395, 1998.
- [12] MATĚJŮ, V. a kol.: Kompendium sanačních technologií, EKOMONITOR Chrudim, 2006, ISBN: 80-86832-15-5.
- [13] EBERT, M.: Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zur in-situ Grundwassersanierung – Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung, Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Institut für Geowissenschaften, 2004.
- [14] SHIN, M., CHOI, H., KIM, D., BAEK K.: Effect of surfactant on reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron, *Desalination*, 223, 299-307, 2008.
- [15] PHENRAT, T., SALEH, N., SIRK, K., TILTON, R., LOWRY, G.: Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zero-valent iron dispersions, *Environmental Science and Technology*, 41,284-290, 2007.
- [16] ZHANG, W.: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research* 5(3-4), 323-332, 2003.
- [17] KÄSS, W., BEHRENS, H., et al.: Tracing technique in geohydrology, Rotterdam, Brookfield, VT: A .A. Balkema, 1998.
- [18] NANO IRON, s.r.o, <http://www.nanoiron.cz/>, (accessed April, 2015).
- [19] FETTER, C. W.: Contaminant hydrogeology (2nd edition). University of Wisconsin-Oshkosh and C. W. Fetter, Jr. Associates, Hilton Head Island, SC, ISBN 978-1-57766-583-0, 2008.
- [20] STROO, H. F., WARD, C. H., et al.: *In situ* remediation of chlorinated solvent plumes. SERDP and ESTCP Remediation Technology Monograph Series. Springer New York, ISBN 978-1-4419-1400-2, 2010.
- [21] GROLIMUND, D., et al.: Transport of *in situ* mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environmental science technologie*, 1998, vol. 32, no. 22, p. 3562-3569.

- [22] NURMI, J. T., TRATNYEK, P. G., SARATHY, V., BAER, D. R., AMONETTE, J. E., PECHER, K., WANG C., LINEHAN, J. C., MATSON, D. W., PENN, R. L., DRIESSEN M. D.: Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetic, *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 5, s. 1221–1230, 2005.
- [23] KOCUR, O'CARROLL, C. M., D. M., SLEEP, B. E.: Impact of nZVI stability on mobility in porous media, *J. Contam. Hydrol.*, roč. 145, s. 17–25, 2013.
- [24] NOVÁK, J., et al.: *Fyzikální chemie II*, 2001th ed. 1, ISBN 80-7080-436-X.
- [25] Zetasizer Nano – příručka uživatele [CD-ROM], Malvern Instruments Ltd, 2007 (cited March 2017).
- [26] KUHN, T. L., et al.: Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, vol. 14, no. 49, p. 13551-13567.
- [27] DE BOER, C.: Transport of Nano Sized Zero Valent Iron Colloids during Injection into the Subsurface, Dissertation, Universität Stuttgart – Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, 2012.
- [28] U.S. EPA.: Use of Monitored natural Attenuation a Superfund, RCRA Corrective Action and Underground Storage Tank Sites, Office of Solid Waste and Emergency Response, Directive No. 9200.47-17P, 1999.
- [29] JACKSON, W.A., et al.: Enhanced natural attenuation of perchlorate in soil using electro kinetic injection, 2005 <https://www.denix.osd.mil/denix/Public/Library/Water/Perchlorate/Jackson/jackson.ppt>
- [30] ISHERWOOD, W.F., et al.: Enhancing aquifer cleanup with reinjection, National Ground Water Association Meeting, Houston, Texas, November 4-6, 1992.
- [31] TREYBAL, R.E.: *Mass-Transfer Operations*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY, 1980.
- [32] ELLIOT, D. W.; ZHANG, W.: Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environmental Science & Technology* 2001 35 (24), 4922-4926.
- [33] HENN, K.W., WADDIL, D.W.: Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation –A case study. *Re. J.* 2006, 16, 57-77. DOI: 10.1002/rem.2001.

- [34] QUINN, J., GEIGER, C., CLAUSEN, C., BROOKS, K., COON, C., O'HARA, S., KRUG, T., MAJOR, D., YOON, W.S., GAVASKAR, A., HOLDSWORTH, T.: Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (5), 1309-1318.
- [35] PITTER, P.: *Hydrochemie*; SNTL, Praha, 1990; p 565, 4. vyd. Vydavatelství VŠCHT Praha: Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [36] SIEGRIST, R.L.: In Situ Chemical Oxidation for Remediation of Contaminated Soil and Ground Water; *Ground Water Currents*; EPA 542-N-00-006, September 2000, Issue No. 37; 2000.
- [37] SIEGRIST, R.L., et al.: *Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate*; Batelle Press; Columbus, Ohio, pp. 348; 2001.
- [38] LEE, M.D., et al.: New perspectives on microbial dehalogenation of chlorinated solvents: Insight from the field; *Annu. Rev. Microbiol.*; 52, 423-452, 1998.
- [39] WIEDERMEIER, T.H., et al.: *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*; John Wiley & Sons, 1999.
- [40] KANSAS, R.F., et al.: *Technical and Regulatory requirements for enhanced in situ bioremediation of chlorinated solvents in groundwater*; Interstate Technology & Regulatory Cooperation: Washington, D.C., 1998.
- [41] FIEDLER, L., et al.: *Engineered approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents: Fundamentals and field applications*; EPA 542-R-00-008, July, 2000.
- [42] PRINZ H., STRAUSS R.: *Ingenieurgeologie*, 5. Auflage, Spektrum akademischer Verlag Heidelberg, 2011, ISBN 978-3-8274-2472-3.

SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA

- [1] VINOD V. T. P., WACLAWEK S., SENAN CH., PEŠKOVÁ K., ČERNÍK M., SOMASHEKARAPPA H. M. Gum Karaya (*Sterculia urens*) stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Removal of Chromium and Volatile Organic Pollutants from Water. RSC Advances, Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, 7th ed., 13997-14009, ISSN: 20466-2069, 2017.
- [2] RIBAS D., PEŠKOVÁ K., PARMA P., ČERNÍK M., BENITO J. and MARTI V. High reactive nano zero-valent iron produced via wet milling through abrasion by alumina: Accepted, Chemical Engineering Journal.
- [3] PEŠKOVÁ K., ANTOŠ V., CÁDROVÁ L., WACLAWEK S., NOSEK J., ČERNÍK M. Reactivity enhancement of nano zero-valent iron. An on-line monitoring study: Under preparation.
- [4] PEŠKOVÁ K., NOSEK J., MASOPUSTOVÁ Z., Comparison of migration and reactive properties of new types of iron nanoparticles NANOCON 2014, International Conference on Nanomaterials, 214-218, Tangerang, spol. s.r.o., Ostrava, 2014, ISBN 978-80-87294-53-6.
- [5] PEŠKOVÁ K., Pozorování transportních vlastností nanoželeza na základě 2D-experimentu. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII, Praha, 15. - 16. 10. 2014, 58-62, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o, 2014, Chrudim, ISBN 978-80-86832-82-1.
- [6] NOSEK J., KVAPIL P., STEJSKAL V., ŠTASTNÁ J., PEŠKOVÁ K., OTTIS J., Nové postupy a techniky odstraňování ropných látek z podzemní vody, Ekomonitor, 211-213, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o, 2014, Chrudim, ISBN 978-80-86832-81-4.
- [7] PEŠKOVÁ K., ČERNÍK M., RIBAS D., BENITO J., MARTI V., PARMA P., LACINOVÁ L., ZBOŘIL R., FILIP J., Oxidic shield and its influence on the reactivity and migration of air-stable iron nanoparticles. NANOCON 2015 International Conference on Nanomaterials, 183-188, Tangerang, spol. s.r.o., Ostrava, 2015, ISBN 978-80-87294-63-5.

- [8] PEŠKOVÁ K., MIYAJIMA K., BRAUN J., Studium migrace nanoželeza v homogenním uměle vytvořeném kolektoru ve 3-d uspořádání. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VIII, 14. – 15. 10. 2015, Hustopeče, 85-90, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o, 2015, Chrudim, ISBN 978-80-86832-87-6.
- [9] PEŠKOVÁ K., MIYAJIMA K., BRAUN J., ČERNÍK M., Study of the migration of nanoiron particles in the 2- and 3-D homogeneous artificial aquifer. NANOCON 2016 International Conference on Nanomaterials, 240-245, Tanger, spol. s.r.o., Ostrava, 2016, ISBN: 978-808729471-0.
- [10] PEŠKOVÁ K., NOSEK J., CÁDROVÁ L., Methodology of laboratory tests for the enhancement of the reactive properties of zero-valent iron nanoparticles by the application of direct current (conference proceeding NART 2017).
- [11] PEŠKOVÁ K., NOSEK J., Methodology of column test for design of electric enhanced system for iron particles. NANOCON 2017 International Conference on Nanomaterials, Tanger, spol. s.r.o., Ostrava, 2017.
- [12] NOSEK J., ČERNÍK M., PEŠKOVÁ K., CÁDROVÁ L., MARKOVÁ K., Kompozitní Fe materiál pro in-situ sanaci s povrchovou modifikací detergentem MSJ. Funkční vzorek.
- [13] PEŠKOVÁ K., MARKOVÁ K., VOLOŠČUKOVÁ O., NOSEK J., Surface modification of zero-valent iron nanoparticles by biological active substance - complex tests. NANOCON 2018 International Conference on Nanomaterials, Tanger, spol. s.r.o., Ostrava, 2018.