

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky

a mezioborových studií

AUTOREFERÁT K DISERTAČNÍ PRÁCI

**LABORATORNÍ VÝZKUM A MODELOVÁNÍ
TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ NANOŽELEZA**

Jaroslav Nosek

Technická univerzita v Liberci
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: 3901V025 Přírodovědné inženýrství

AUTOREFERÁT K DISERTAČNÍ PRÁCI

**LABORATORNÍ VÝZKUM A MODELOVÁNÍ
TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ NANOŽELEZA**

Laboratory research and modeling of nanoiron transport properties

Ing. Jaroslav Nosek

Disertační práce:

Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza

Autor: Ing. Jaroslav Nosek (jaroslav.nosek1@tul.cz)

Školitel: Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc. (miroslav.cernik@tul.cz)

Adresa: Technická univerzita v Liberci
Ústav nových technologií a aplikované informatiky (NTI)
Studentská 2
461 17 Liberec1

© Jaroslav Nosek, 2009

ABSTRAKT

Použití železných nanočástic pro in-situ sanace horninového prostředí se v dnešní době jeví jako velmi nadějná technologie pro odstraňování širokého spektra kontaminantů. V porovnání s tradičními sanačními postupy, založenými zpravidla na čerpání a zasakování podzemní vody, umožňují tyto in-situ metody, založené na chemických reakcích kontaminantu, rychlé a efektivní dosažení cílových limitů sanace. Hlavní výhodou metody použití železných nanočástic v porovnání s ostatními sanačními postupy, které využívají k rozkladu kontaminantů v horninovém prostředí chemických činidel, je efektivnost z pohledu spotřeby činidla a šetrnost k životnímu prostředí.

Redukční vlastnosti železných částic a jejich použití na různé typy kontaminantů byly popsány již v 70-tých letech 20. století. Tyto principy byly využívány při použití železných špon jako náplně do reaktivních bariér k čištění kontaminované vody. Elementární železo ve formě nanočástic však s sebou přináší nové vlastnosti, které v posledních letech vedly k velkému zájmu o tuto technologii. Hlavní výhody použití nanočástic nulmocného železa (nanoFe^0) jsou reaktivita a možnost migrace horninovým prostředím. Obrovský měrný povrch nanočástic přináší až o čtyři řády vyšší reaktivitu a tím i řádově nižší časy nutné k reakci s kontaminací. Druhá výhoda spojená s migračními vlastnostmi nanoFe^0 ovlivňuje způsob jejich aplikace do horninového prostředí. Lze je tak jednoduše a levně aplikovat do horninového prostředí pomocí vrtů a vlivem proudění podzemní vody mohou být dále transportovány.

Cílem předkládané disertační práce je prohloubení znalostí o možnostech použití této sanační technologie, přičemž těžiště práce je zaměřeno na migrační vlastnosti železných nanočástic. Dílčí cíle této práce jsou věnovány: popisu dějů, které mají vliv na migraci nanoFe^0 ; návrhu a provedení laboratorních postupů, kterými lze experimentálně ověřit migrační vlastnosti železných nanočástic; návrhu vhodného transportního modelu určeného k predikci migrace nanočástic na základě výsledků kolonových experimentů; a ověření transportního modelu nanoFe^0 na lokalitě Piešťany (Slovensko).

Výsledkem práce je identifikace tří velikostních frakcí nanoFe^0 , které se liší svými migračními vlastnostmi a které mohou být modelovány za pomoci předloženého matematického modelu. Tyto frakce byly identifikovány v různých poměrech pro různé vzorky nanoFe^0 . Na základě laboratorních kolonových experimentů provedených se vzorky horninového prostředí z lokality Piešťany byl kalibrován matematický model, který byl následně úspěšně použit k odhadu migrace nanoFe^0 na lokalitě.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Nulmocné nanoželezo, sanace, oxidačně-redukční reakce, chlorované uhlovodíky, migrace nanočástic, kolonové experimenty, matematické modelování.

ABSTRACT

The application of zero valent iron nanoparticles for in-situ remediation of contaminated environment is a very promising technology. Effectiveness of this technology for removal of a wide range of contaminants was proved by recent studies. Compared to traditional remediation techniques based on pumping and injection of water, the new in-situ methods based on chemical reactions with a contaminant allow rapid and efficient achievement of the remediation target limits. The main advantage of iron nanoparticles over the other remediation methods, which use chemical agents for degradation of contaminants, is the effectiveness of chemical agents consumption and the friendliness to the environment.

The reductive properties of zero-valent iron particles and their application to various types of contaminants are known since the 70's of the last century. These principles were used for cleaning of contaminated groundwater in reactive barriers filled with iron shavings. Elementary iron nanoparticles have new properties, which lead to a big interest in this technology. The main advantage in an application of zero-valent iron nanoparticles (nanoFe^0) is their reactivity and the possibility of migration through the aquifer. The enormous specific surface area of the nanoparticles brings more than 10^4 times higher reactivity (compared to iron shavings), which leads to faster reduction of contaminant. The second advantage affects the application method. NanoFe^0 could be injected to the underground very easily and cheaply by the water injection into the application wells. Subsequently, nanoparticles could be transported by groundwater flow.

The main focus is the study of migration properties of iron nanoparticles, which leads to the better understanding of this remediation technique of nanoFe^0 . The sections of this work are following: description of processes that can affect the migration of nanoFe^0 ; suggestion and execution of laboratory techniques that can be used to prove the migration properties of nanoFe^0 ; formulation of suitable transport model of nanoFe^0 created on the experimental data given by the column tests; and transport model verification at locality Piešťany (Slovakia).

The result of this work is the identification of three nanoparticle size distributions (three fractions) that differ by migration properties and can be modeled by the presented mathematical model. These fractions were identified at different ratio for varied type of iron nanoparticles. Mathematical model of nanoFe^0 migration was calibrated using data obtained by the laboratory column experiment with samples of aquifer material from locality Piešťany. This model was consequently used successfully to predict the migration of nanoFe^0 on the locality.

KEY WORDS:

Zero valent iron nanoparticles, remediation, oxidative-reductive reaction, chlorinated hydro-carbons, nanoparticles migration, column experiments, mathematical modeling.

OBSAH

Abstrakt.....	3
Obsah	5
1 Úvod	6
2 Teoretická část.....	8
3 Výsledky a diskuze.....	9
3.1 Měření velikostní distribuce železných nanočástic a jejich povrchového náboje	9
3.1.1 Výsledky měření velikostní distribuce	9
3.2 Navržená metodika kolonových experimentů zaměřených na migraci nanoFe ⁰	10
3.3 Kolonové testy.....	11
3.3.1 Charakterizace použité zeminy z lokality Piešťany	11
3.3.2 Zásáknutí suspenze s nanoFe ⁰ TODA RNIP 10E	11
3.3.3 Vyhodnocení kolonového testu.....	13
3.4 Numerické modelování migrace nanoFe ⁰	15
3.4.1 Model migrace nanoFe ⁰ – kolonový experiment Piešťany	15
3.4.2 Model migrace nanoFe ⁰ na lokalitě Piešťany při sanačním zásahu	17
4 Závěr.....	19
Seznam publikací v průběhu doktorského studia.....	20

1 ÚVOD

Již uplynulo bezmála 50 let od proslulé přednášky nositele Nobelovy ceny za fyziku Richarda Feynmana a jeho slavného výroku „There is plenty of room at the bottom“, na výročním zasedání Americké společnosti fyziků pořádaném na California Institute of Technology v roce 1959 a Feynman v ní předložil první vizi možností vytváření materiálů a technologií na úrovni atomů a molekul. Prohlásil, že „nevidí ve fyzikálních zákonech žádnou překážku pro manipulaci s jednotlivými atomy, až to budou existující technologie umožňovat“. Věřil, že člověk v budoucnu dokáže sestavovat neobyčejně miniaturní zařízení schopné manipulovat s jednotlivými atomy. Zvláště poukázal na skutečnost, že celá živá příroda pracuje na úrovni atomů a molekul. Přitom člověk teprve před nedávnem nahlédl do tajemství základních biochemických pochodů, když se mu podařilo dešifrovat genetické kódy rostlin i živočichů. I díky této přednášce je dnes R. Feynman označován za zakladatele nanotechnologií, které se za několik posledních desetiletí rozvíjely rychlým tempem.

Stejně jako se rozvíjí ostatní vědní a průmyslová odvětví v souvislosti s rozvojem a dopadem nanotechnologií, lze podobný vstup nanotechnologií zaregistrovat i v oblasti sanace a ochrany životního prostředí. V této oblasti se jedná hlavně o nové přístupy využití známých dějů, jejich řádově efektivnější použití, popř. o zcela nové metody, jejichž vývoj umožňují jedinečné vlastnosti nových nanomateriálů.

Jednou z těchto metod, kde se projevil dopad pokroku způsobený nanotechnologiemi, je použití nanočástic nulmocného železa pro in-situ sanace horninového prostředí. Tuto metodu lze zařadit mezi moderní chemické metody sanace, které využívají k rozkladu popř. imobilizaci či snížení toxicity cílového kontaminantu chemické látky popř. směsí chemických látek. Oproti tradičním sanačním metodám, které jsou zpravidla založeny na čerpání a zasakování podzemní vody či odsávání půdního vzduchu (venting) s následným čištěním, přinášejí chemické metody sanace výhodu vyšší efektivity celého procesu a to jak z pohledu časové náročnosti, tak ekonomiky provozu. Nejdůležitějšími z těchto chemických metod jsou právě oxidačně-redukční metody založené na změně oxidačního stavu kontaminantu, mezi něž patří metoda sanace pomocí nanočástic nulmocného železa (nanoFe^0).

Redukční vlastnosti železných částic a jejich použití na různé typy kontaminantů byly popsány již v 70-tých letech 20. století. Tyto principy byly a jsou využívány při použití železných špon jako náplně do reaktivních bariér využívaných k čištění kontaminované podzemní vody. Elementární železo ve formě nanočástic však s sebou přináší nové vlastnosti, které v posledním desetiletí vedly k velkému zájmu o tuto technologii a k jejímu rozvoji. Hlavní výhody použití nanočástic nulmocného železa spočívají v jejich reaktivitě a možnosti migrace horninovým prostředím. Obrovský měrný povrch nanočástic na jednotku hmotnosti přináší až čtyři řády vyšší reaktivitu (v porovnání s železnou šponou využívanou v reaktivních bariérách) a tím i řádově nižší časy nutné k reakci s kontaminací. Druhá výhoda spojená s migračními vlastnostmi nanoFe^0 ovlivňuje způsob jejich aplikace a další chování v horninovém prostředí. Díky jejich velikosti je lze jednoduše a levně aplikovat formou vodné suspenze pomocí vrtů do horninového prostředí a vlivem proudění podzemní vody mohou být dále transportovány. Další výhoda v porovnání s ostatními chemickými sanačními postupy je efektivnost z pohledu spotřeby činidla a šetrnost k životnímu prostředí. Šetrnost k životnímu prostředí je dána přirozeným výskytem železa a jeho sloučenin v zemské kůře. Železo je po hliníku

druhým nejrozšířenějším kovem a v zemské kůře tvoří cca 5 % hmotnostního podílu. Při použití železných nanočástic je tedy horninové prostředí stimulováno přirozenou látkou, která po zreagování prakticky nezatěžuje okolí.

Od první pilotní aplikace, která byla v roce 2001 provedena v USA, byla uskutečněna řada pilotních testů. Převážná část studií, které se touto metodou zabývají, je zaměřena na reaktivní vlastnosti nanoFe⁰ a jejich použití na různé typy kontaminantů. Tato oblast už je v dnešní době poměrně dobře prozkoumána a bylo objeveno více než 70 typů látek, na které mohou být železné nanočástice efektivně použity. Stále však probíhá výzkum v oblasti migrace a migrační stability nanočástic, který je primárně zaměřen na hledání vhodných materiálů zabraňujících agregaci částic při zachování jejich reaktivity. Migrační vlastnosti nanoFe⁰ jsou studovány pomocí experimentů využívajících k simulaci horninového prostředí dobře propustných homogenních materiálů, jejichž charakteristiky jsou poměrně vzdálené reálné hornině a často poskytují zavádějící optimistické informace o migraci nanoFe⁰, které se podstatně liší od výsledků získaných při aplikacích na lokalitách.

Cílem předkládané disertační práce je prohloubení znalostí o možnostech použití této sanační technologie a to hlavně z pohledu aplikačního. Těžiště práce je pak zaměřeno na migrační vlastnosti železných nanočástic a hledání vhodných postupů pro testování migrace v reálných horninách. Dílčí cíle této práce jsou věnovány: reaktivním vlastnostem nanoFe⁰ při použití na redukci chlorovaných uhlovodíků; měření velikostní distribuce železných nanočástic a jejich stabilitě v čase; návrhu a provedení laboratorních postupů, kterými lze experimentálně ověřit migrační vlastnosti železných nanočástic; návrhu vhodného transportního modelu určeného k predikci migrace nanočástic na základě výsledků kolonových experimentů; a ověření transportního modelu nanoFe⁰ získaného při kolonovém testu s konkrétní horninou z lokality, na které byla provedena aplikace nanoFe⁰.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Jak již bylo uvedeno výše, tato práce se zabývá odstraňováním (rozkladem) kontaminantů přítomných v horninovém prostředí s využitím nanočástic nulmocného železa. V našem konkrétním případě jsou hlavní skupinou kontaminantů chlorované uhlovodíky (CHC – chlorinated hydrocarbons). Zaměření na CHC není náhodné, ale je dáno jejich častým výskytem jako kontaminující látky a to jak na území České republiky, tak i v zahraničí. Dalším faktorem, který podmiňuje pro podrobnější zkoumání právě tento typ kontaminace, je jejich vysoká rizikovitost pro životní prostředí a zdraví člověka. Převážná část takovéto kontaminace má původ v areálech průmyslových podniků, kde vlivem nedostatečného zabezpečení provozů nebo skladů s nebezpečnými chemikáliemi docházelo (a někde bohužel stále ještě dochází) k úniku CHC do okolí. Následně mohou být takto uniklé látky zasáknuty do horninového prostředí srážkovými vodami, popř. při záplavách. Tímto způsobem může být kontaminována podzemní voda a nic nebrání dalšímu šíření kontaminace od zdroje znečištění ve směru toku podzemní vody a následnému kontaktu s biotou.

Teoretická část disertační práce popisuje základ informací nutných k pochopení problematiky rozkladu CHC v horninovém prostředí pomocí železných nanočástic. První podkapitola je věnována popisu typů a základních vlastností nejrozšířenějších druhů CHC kontaminujících horninové prostředí. Navazující kapitola popisuje sanační postupy, které mohou být uplatněny při in-situ aplikacích, přičemž podstatná část této kapitoly je zaměřena právě na využití nanoFe⁰ pro sanace. V další kapitole jsou popsány typy kinetiky nejčastěji využívané pro popsání chemických reakcí, jejich matematický popis a praktický postup, jakým způsobem je možné identifikovat kinetiku konkrétní reakce. V navazující kapitole jsou popsány metody měření hydrogeologických vlastností hornin, které byly použity v rámci této práce. Další kapitola je věnována měření vlastností železných nanočástic, které se zásadním způsobem podílejí na jejich migračních schopnostech horninovým prostředím (velikostní distribuce, povrchový náboj). V navazující kapitole jsou popsány metody, kterými jsou měřeny migrační schopnosti nanočástic v horninovém prostředí. V poslední kapitole teoretické části jsou popsány možné přístupy při vytváření modelů proudění a transportu látek v horninovém prostředí s využitím komerčních softwarů a způsob, kterým jsou tyto dva modely řešeny v použitém programu Processing Modflow Pro[®].

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části disertační práce jsou popsány jednotlivé výsledky, které byly dosaženy v rámci laboratorních a navazujících prací. První podkapitola je věnována třepacím testům, které posloužily k získání základních informací o průběhu reakce při redukcí CHC pomocí nanoFe⁰ (určení kinetiky reakce a definování jejího matematického modelu, naměřeným výsledkům průběhu redukce CHC pomocí nanoželeza a hodnocení efektivity použití jednotlivých druhů nanoFe⁰). V další podkapitole jsou popsány výsledky získané při měření velikostní distribuce a povrchového náboje různých druhů železných nanočástic, které mají rozhodující vliv na jejich migrační schopnosti. V navazující podkapitole jsou interpretovány výsledky kolonových experimentů zaměřených na migraci železných nanočástic. Další podkapitola je věnována návrhu modelu migrace nanoFe⁰ na základě kolonových testů s horninou z konkrétní lokality. V předposlední podkapitole je verifikován navržený model migrace nanoFe⁰ na základě informací získaných při pilotní aplikaci na lokalitě Piešťany. V poslední podkapitole je popsána navržená metodika kolonových testů vhodná pro hodnocení a porovnání migračních schopností různých druhů železných nanočástic.

Těžiště disertační práce je zaměřeno na problém migrace nanoFe⁰ horninovým prostředím a návrhu metodiky vhodné k měření jeho migračních schopností. Z těchto důvodů nejsou v autoreferátu blíže popsány kapitoly věnující se reakci nanoFe⁰ s CHC.

3.1 Měření velikostní distribuce železných nanočástic a jejich povrchového náboje

Cílem tohoto měření bylo určit velikostní distribuci a povrchový náboj železných nanočástic používaných při testech migrace v rámci této práce. Tyto parametry byly měřeny pro několik koncentrací tak, aby mohla být stanovena jejich závislost na koncentraci nanoFe⁰ ve vodné suspenzi.

Při hodnocení výsledků měření velikostní distribuce je nutno brát v potaz fakt, že celý systém je statický bez proudění (suspenze je nadávkována do uzavřené měřící cely). Na nanočástice tak nepůsobí vliv konvekčního proudění a nanoFe⁰ může sedimentovat ve větší míře, než když migruje v proudu podzemní vody. Při interpretaci výsledků získaných pomocí měření dynamického rozptylu světla je nutno brát v úvahu fakt, že suspenze s dispergovaným nanoFe⁰ je velmi polydisperzní, což je dáno vysokou reaktivitou železných nanočástic, a má tendenci agregovat a vytvářet větší konglomeráty. Přesto všechno poskytuje měření na Zetasizeru Nano velmi jednoduchou metodu zjištění základních informací o rozložení velikostní distribuce železných nanočástic, popř. lze z jejího vývoje usuzovat na tendence částic k agregaci.

3.1.1 Výsledky měření velikostní distribuce

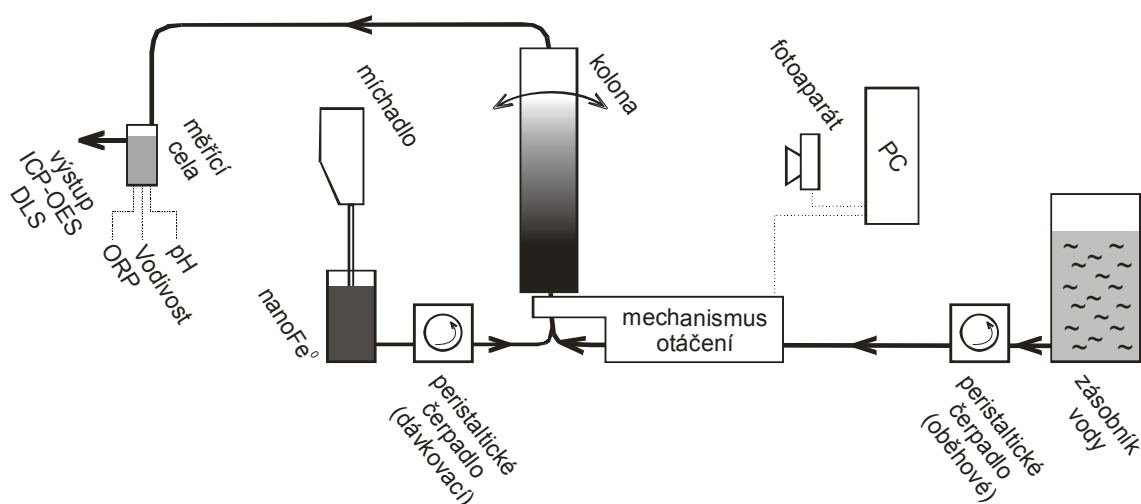
Olomoucké nanoželezo 25S dosahovalo jiných výsledků než japonské RNIP-10E a to jak z pohledu velikostní distribuce částic, tak jejich stability v čase. Ve vzorcích, které byly změřeny ihned po vyndání z ultrazvukové lázně, byla vždy detekována pouze jedna frakce velikostní distribuce nanočástic. Pro nanoželezo 25S byla tato frakce pro první tři připravené koncentrace (5, 10, 100 mg/L) na úrovni 100 nm, čtvrtá nejvyšší koncentrace (300 mg/L) měla tuto první frakci již 500 nm. Japonské nanoželezo RNIP-10E mělo velikost této frakce na úrovni 100 nm pouze pro první dvě měřené koncentrace (1, 10 mg/L), pro zbylé dvě koncentrace (100, 300 mg/L) již byla tato frakce na úrovni

500 nm. U všech vzorků pak bylo možno pozorovat agregaci částic a postupem času bylo možno detekovat větší částice, které sedimentovaly na dno měřicí cely. Sedimentací velkých částic lze také vysvětlit klesající velikost intenzity odraženého světla. Částečně lepších výsledků dosahovalo nanoželezo 25S, u kterého bylo možno během experimentu pozorovat převážně dvě frakce, přičemž třetí frakce se objevuje výjimečně.

Obecně lze říci, že provedená měření ukazují na existenci tří základních frakcí v zasáknuté suspenzi, kdy z jemnější výchozí frakce postupnou agregací vznikají frakce hrubší. První frakce je tvořena nejmenšími částicemi na úrovni 100 nm, druhá frakce již dosahuje cca 500 nm, třetí největší frakce je tvořena velkými agregáty na úrovni $1^1 \mu\text{m}$. Lze předpokládat velmi dobrou migraci první nejmenší frakce a částečně horší migraci druhé frakce (podle hydrogeologických poměrů na lokalitě). U třetí největší frakce bude migrace s ohledem na její velikost probíhat velmi omezeně a spíše bude díky těmto největším částicím docházet k ucpávání pórů horniny a postupnému omezování migrace menších částic.

3.2 Navržená metodika kolonových experimentů zaměřených na migraci nanoFe⁰

Jedním z výsledků předkládané práce je návrh vhodné metodiky kolonových experimentů určených k testování migrace železných nanočástic horninovým prostředím. Navržená metodika byla s pozitivními výsledky testována v řadě kolonových experimentů, které byly v rámci této práce také provedeny. S ohledem na výsledky testů je tento postup kolonových experimentů vhodný pro porovnání různých typů železných nanočástic a hodnocení migrace konkrétního nanoFe⁰ v reálné hornině při dimenzování sanačního zásahu (popř. ke zkoumání vhodnosti použití nanočástic nulmocného železa na dané lokalitě).



Obr. 1 Metodika kolonových experimentů – blokové schéma.

V průběhu celého experimentu jsou měřeny základní fyzikálně-chemické parametry výstupní vody (ORP, pH, Cond). Kromě toho je pořizován vizuální záznam migrace za pomoci speciálního zařízení umožňujícího fotografovat postup migrace nanoFe⁰ celým objemem kolony. Dalším důležitým sledovaným parametrem je koncentrace celkového Fe ve výstupní vodě a měření velikostní distribuce přítomných částic.

Posledním parametrem, který je nutno při testu měřit, je celkové množství dávkovaného nanoFe⁰, aby mohla být určena celková bilance Fe. Během provedených

experimentů se jako nejpřesnější způsob měření Fe v koloně ukázalo zmrazení celé kolony (bez vypouštění vody) a rozřezání zmrzlého válce na vzorky. V odebraných vzorcích horniny je následně změřena celková koncentrace Fe. Tímto způsobem je tak přesně určeno množství Fe, které zůstalo v koloně a lze velmi jednoduše dojít k celkové bilanci Fe.

3.3 Kolonové testy

Při řešení disertační práce byla provedena řada kolonových experimentů, při kterých byla navržena a odzkoušena metodika vhodná pro testy migrace nanoFe⁰ s reálnou zemínou (viz výše). Souhrnně je možno všechny kolonové testy shrnout do tří etap, přičemž v poslední etapě byl proveden test se zemínou z lokality Piešťany, který je v autoreferátu disertační práce také prezentován.

Tento kolonový test měl posloužit k vlastnímu ověření navržené metodiky a celého postupu testování migrace železných nanočástic na vzorcích reálné zeminy. Data získaná při experimentu jsou využita pro návrh jednoduchého modelu migrace nanočástic horninovým prostředím s následnou verifikací modelu na datech získaných při aplikaci nanočástic na lokalitě Piešťany.

3.3.1 Charakterizace použité zeminy z lokality Piešťany

Zájmová lokalita Piešťany se nachází na západě Slovenské republiky v nivě vodního toku Váh. Horninové prostředí lze charakterizovat jako dvouvrstvé se svrchní vrstvou hlín o mocnosti 1–2 m a spodní vrstvou štěrkopísků s mocností 10–15 m. Spodní vrstva má velmi dobrou hydraulickou vodivost charakterizovanou koeficientem filtrace cca $1,5 \times 10^{-3}$ m/s. Hladina podzemní vody je v zájmové oblasti cca 2–2,5 m pod terénem, nachází se tedy v polohách štěrkopísků. Při kolonových testech s reálnou zemínou byla tedy použita hornina ze spodní štěrkopísčité vrstvy.

Před stavbou kolony byly z dovezeného vzorku horniny odděleny velké kameny s rozměrem nad cca 2 cm. Poté byla provedena síťová analýza horniny. Z výsledků je patrné, že i po odstranění největších kamenů s rozměrem nad cca 2 cm, jsou stále v hornině přítomny hrubší frakce zrn (2–4 mm a nad 4 mm) a to více jak ze 44 %. Další část (cca 47 %) připadá na frakci 0,2–2 mm. Zbytek – cca 8 % je tvořen malými jílovitými a prachovými částicemi.

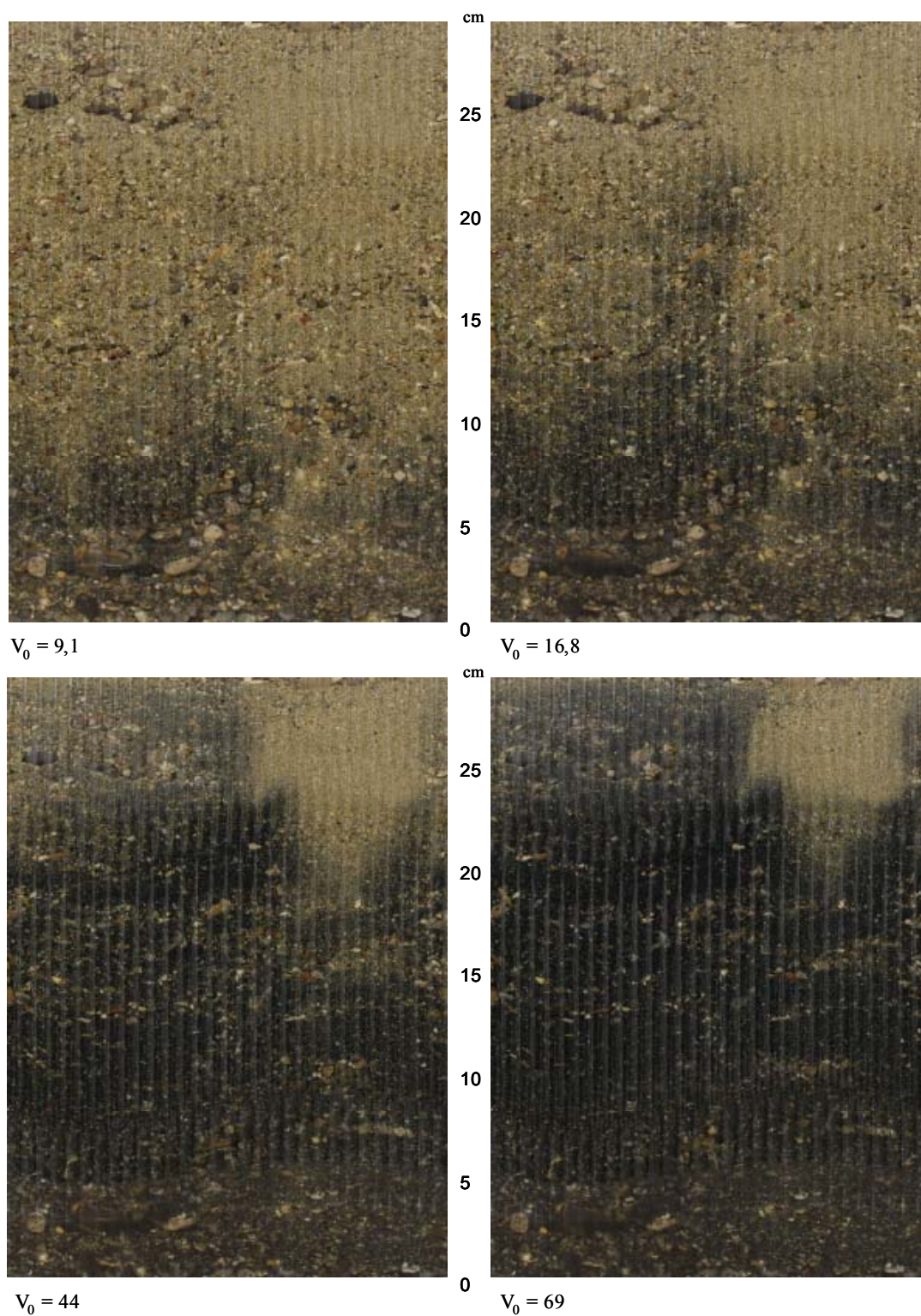
Měřením byla zjištěna efektivní pórovitost na úrovni 22 %. Tento údaj je nutné brát s ohledem na nepřítomnost větších kamenů, s jejich rostoucím zastoupením bude efektivní pórovitost reálného prostředí dále klesat, což bude mít za následek růst rychlosti proudění.

3.3.2 Zasáknutí suspenze s nanoFe⁰ TODA RNIP 10E

Před aplikací nanoFe⁰ do kolony, byly na koloně provedeny stopovací zkoušky za účelem charakterizace prostředí v koloně a získání dat pro kalibraci proudového modelu kolony. Parametry experimentu při injektáži suspenze s nanoFe⁰ byly zachovány stejné jako v případě stopovacích zkoušek. Celkový průtok kolonou byl 70,1 mL/min, což odpovídá rychlosti proudění 119 m/den. Ostatní parametry testu jsou uvedeny v Tab. 1.

K_r [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe ⁰ [min]	Koncentrace nanoFe ⁰ na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe ⁰ [g]
$1,6 \times 10^{-3}$	0,22	540	70,1	119,3	502	0,3	10,6

Tab. 1 Kolonový experiment Piešťany: parametry testu.

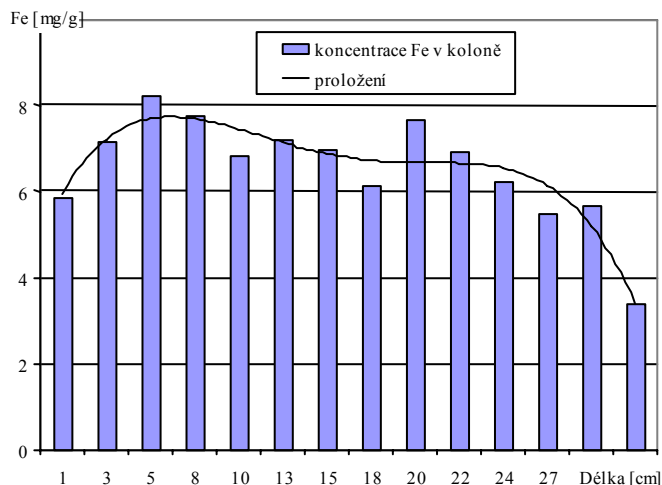


Obr. 2 Kolonový experiment Piešťany: záznam migrace nanoFe⁰ kolonou.

Na Obr. 2 jsou prezentovány změny zabarvení kolony v důsledku migrace nanoFe⁰ kolonou. Pro aplikaci bylo použito nanoFe⁰ TODA RNIP-10E z 3 měsíce staré dodávky. Takto staré nanoželezo bylo použito záměrně, aby parametry kolonového experimentu byly co nejvíce podobné s reálnou aplikací, při které bylo také použito nanoželezo ze staré dodávky.

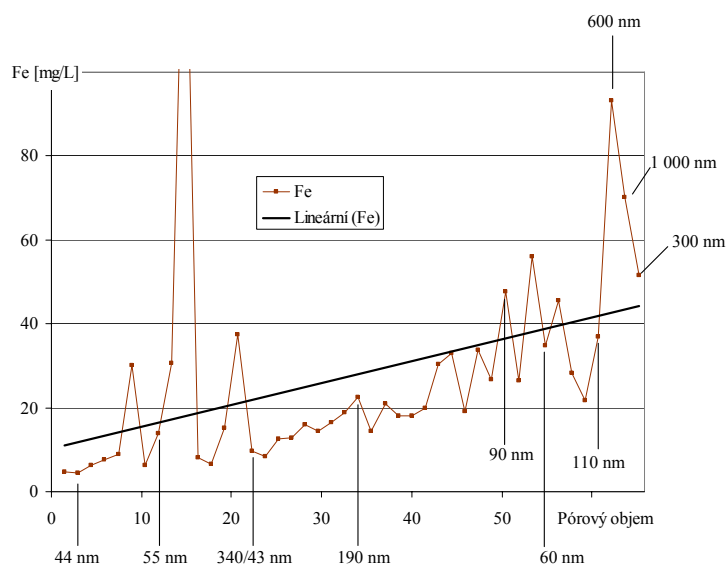
3.3.3 Vyhodnocení kolonového testu

Po ukončení experimentu byla celá kolona i s vodou zmrazena, rozřezána a v takto získaných vzorcích bylo změřeno celkové Fe (Obr. 3).



Obr. 3 Kolonový experiment Piešťany: graf změřených koncentrací celkového Fe ve vzorcích z kolony.

Na výstupu z kolony byla měřena koncentrace celkového Fe a u vybraných vzorků výstupní vody velikostní distribuce podle výše uvedené metodiky. Výsledky tohoto postupu jsou zachyceny v grafu na Obr. 4.



Obr. 4 Kolonový experiment Piešťany: změřené koncentrace Fe_{celk.} ve výstupní vodě z kolony. U vybraných vzorků výstupní vody jsou uvedeny velikostní distribuce částic.

V posledním vzorku vody odebraném z výstupu kolony (koncentrace $Fe_{\text{celk.}}$ na úrovni 52 mg/L) byly pomocí Mössbauerovy spektroskopie změřeny formy přítomného Fe. Toto měření mělo odpovědět na otázku, v jaké formě prochází $nanoFe^0$ kolonou a zda-li je na jejím výstupu přítomno železo v nulmocném stavu, což je z pohledu reaktivity s možným cílovým kontaminantem zásadní. Měření prokázalo, že cca 40 % výstupního nanoželeza je v nulmocném stavu.

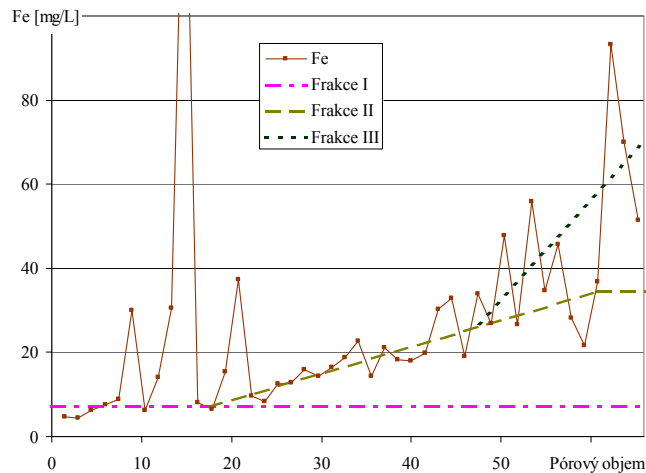
Pro kolonový test bylo záměrně použito 3 měsíce starého vzorku nanoželeza TODA tak, aby výsledky testu co nejlépe odpovídaly aplikaci na lokalitě (kde bylo také použito „staré“ $nanoFe^0$). Vzhledem ke stáří vzorku a vstupní koncentraci na úrovni 0,3 g/L jsme předpokládali vyšší zastoupení hrubších frakcí nanočástic s velikostní distribucí nad 500 nm. Toto bylo také potvrzeno měřením na Zetasizeru Nano. Podíl nejjemnější frakce I s velikostní distribucí částic do 100 nm dosahuje cca 3 %, frakce II s velikostí částic v intervalu 500–1000 nm je zastoupena cca 12 %. Největší část aplikovaného $nanoFe^0$ (85 %) je pak zastoupena částicemi s velikostí nad 1 μm . Podíly frakcí budou dále upřesněny pomocí modelu migrace $nanoFe^0$ kolonou.

Během experimentu bylo do kolony formou suspenze aplikováno celkem 10,6 g $nanoFe^0$. Z tohoto množství bylo 9,6 g identifikováno v koloně a cca 1 g $nanoFe^0$ byl detekován ve výstupní vodě. Zhruba 10 % injektovaného nanoželeza tedy migrovalo celou kolonou až za její výstup.

Základní předpoklad modelu migrace $nanoFe^0$ je závislost retardace částic na velikostní distribuci (čím větší částice je, tím pomalejší je její migrace horninou vlivem advekce). Nejmenší částice s minimální retardací, které jsou v tomto případě zastoupeny frakcí I, je možno detekovat na výstupu z kolony již od začátku experimentu. Od cca 20. pórového objemu lze zaznamenat růst koncentrací způsobený prvními částicemi frakce II. Bodové vzrůsty koncentrace celkového Fe ve výstupní vodě jsou způsobeny náhodným uvolňováním větších agregátů, např. vlivem průchodu malých vzduchových bublin, které se do soustavy sporadicky dostávají. Během dalšího vývoje lze pozorovat růst koncentrace frakce II až do cca 60. pórového objemu, kdy výstupní koncentrace frakce II dosahuje úrovně vstupní. Od 50. pórového objemu lze na výstupu detekovat první nejhrubší částice frakce III a strmý růst jejich koncentrace. Tento růst byl vyhodnocen jako čelo mraku frakce III, což v 66. pórovém objemu vedlo k ukončení experimentu. Toto pozorování je také podpořeno měřením velikostní distribuce migrujících částic, kdy od 60. pórového objemu bylo možno na výstupu z kolony pozorovat částice s velikostí na úrovni 1 μm .

S přihlédnutím k celkové bilanci Fe, měřené koncentraci Fe ve výstupní vodě a zastoupení jednotlivých frakcí v zásobní suspenzi byl interpolací z naměřených dat vytvořen model popisující časový vývoj koncentrací frakcí $nanoFe^0$ ve vodě na výstupu z kolony. Na Obr. 5 je zachycen výsledek tohoto postupu.

Nejpomaleji migrující a nejvíce zastoupené frakci III také odpovídá rozložení Fe v koloně (viz Obr. 3). Pro vzorky ze středu kolony lze pozorovat nasycení povrchu horniny sorbujícími se částicemi. Další částice již tedy nemohou obsadit povrch horniny a postupují dále kolonou. Směrem ke konci kolony lze zaznamenat pokles v měřených koncentracích. Koncentrace Fe v posledním vzorku horniny z kolony odpovídají čelu mraku frakce III. Přítomnost čela frakce III lze také vypořadovat na měřených koncentracích Fe ve výstupní vodě. Tyto koncentrace odpovídají na konci testu zhruba 15 % vstupní koncentrace frakce III.



Obr. 5 Kolonový experiment Piešťany: zastoupení jednotlivých frakcí na výstupu z kolony.

3.4 Numerické modelování migrace nanoFe⁰

V prvním kroku modelování migrace nanoFe⁰ horninovým prostředím byl na základě experimentálních dat získaných při kolonovém testu s horninou z lokality Piešťany vytvořen 1D model této kolony. Tento model migrace železných nanočástic byl následně využit pro modelování sanačního zásahu na lokalitě Piešťany.

Jak již bylo popsáno v teoretické části, cílem této práce není vytvoření komplexního modelu migrace zahrnujícího všechny děje ovlivňující migraci nanočástic horninou, ale vytvoření modelového nástroje, který by byl jednoduše použitelný v sanační praxi. Těmto cílům také odpovídá zvolený software Processing Modflow Pro, který je široce rozšířen a používán pro návrh hydrogeologických modelů. Navíc je od roku 2008 volně dostupný jako freeware verze bez podstatných omezení.

3.4.1 Model migrace nanoFe⁰ – kolonový experiment Piešťany

Pro modelování migrace jednotlivých frakcí byl použit stejný postup jako při modelování migrace rozpuštěné látky. Retardace byla simulována lineární sorpcí (distribučním koeficientem K_D), agregace nanočástic pak kinetikou prvního řádu. Transportní model byl v Processing Modflow Pro řešen v modulu RT3D, který umožňuje řešit migraci až čtyř látek, přičemž lze pomocí kinetiky prvního řádu zadat relace mezi jednotlivými látkami (agregaci). V případě modelu kolony s horninou z lokality Piešťany nebyla, s ohledem na stav nanoželeza (více jak 85 % agregováno před experimentem v nejhrubší frakci), řešena další agregace frakcí.

Cílem 1D modelu kolony bylo tedy získat distribuční koeficienty jednotlivých frakcí nanoFe⁰ popisující jejich retardaci v reálném horninovém prostředí a tyto pak využít při modelování sanačního zásahu na lokalitě Piešťany.

Model kolony byl řešen jako 1D úloha s obdélníkovou sítí, plocha průřezu elementů odpovídala ploše průřezu kolony (38,5 cm²). Modelové parametry horninového prostředí v proudovém modelu kolony odpovídaly naměřeným experimentálním hodnotám: koeficient filtrace prostředí $1,6 \times 10^{-3}$ m/s; efektivní pórovitost 0,22. Pro výpočet byly použity okrajové podmínky konstantní hladiny. Hydraulický spád byl zvolen tak, aby rychlost proudění byla shodná s kolonovým experimentem (119 m/den).

Transportní model využíval při výpočtu pouze numerickou disperzi. Její velikost je závislá na počtu elementů 1D modelu. Tento počet byl zvolen tak, aby se modelová

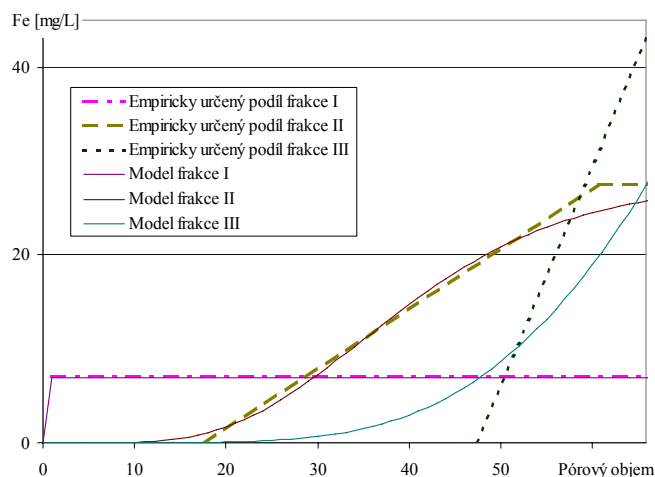
křivka průchodu stopovače co nejméně lišila od naměřené. Migrace stopovače byla modelově řešena bez retardace. Pro kalibraci numerické disperze byla použita stopovací zkouška s kontinuálním dávkováním stopovače na vstupu kolony, pro kterou byly vytvořeny modely s různým počtem elementů.

V dalším kroku byl v modulu RT3D vytvořen model migrace nanoFe⁰ kolonou pro tři identifikované frakce zasáknutého nanoželeza. S ohledem na stáří vzorku nanoželeza a tedy malé zastoupení jemných frakcí (cca 10 %) byla v modelu zanedbána agregace jemných částic, i když by to použitý nástroj v případě potřeby jednoduše umožňoval. Model byl tedy řešen pro tři samostatné látky (3 frakce), přičemž hlavním cílem bylo identifikování retardace nejvíce zastoupené frakce III. V modulu RT3D je retardace migrující látky simulována sorpcí. V našem případě byla zvolena lineární sorpční izoterma, kdy retardace látky je daná vztahem (1). V prostředí Processing Modflow Pro je tedy sorpce při použití lineární sorpční izotermy zadávána distribučním koeficientem K_D.

$$R = 1 + \frac{\rho_b \times K_D}{n_{ef}}$$

- (1) Výpočet retardace migrující látky v případě použití lineární sorpční izotermy. R: retardace migrující látky; ρ_b : objemová hmotnost porézního prostředí; K_D: distribuční koeficient; n_{ef} : efektivní pórovitost.

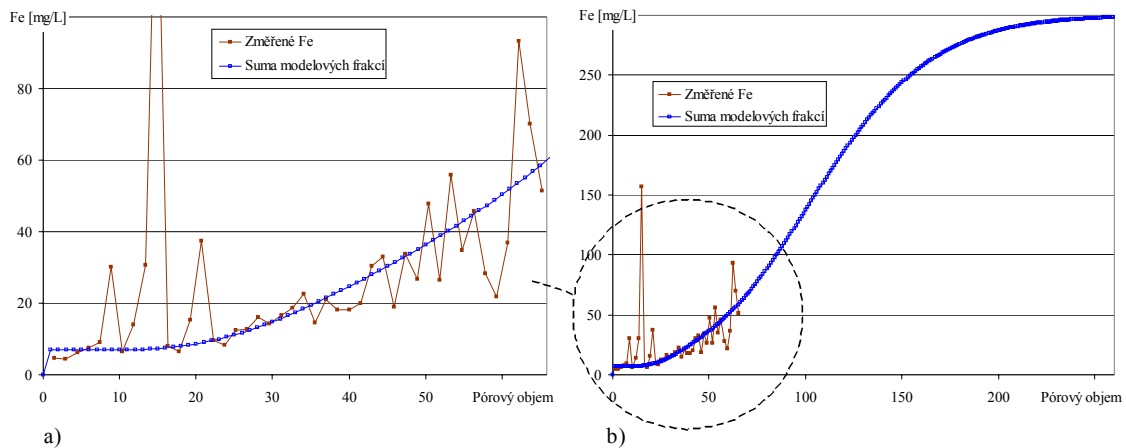
Na základě identifikovaných průběhů koncentrací jednotlivých frakcí ve výstupní vodě z kolony (viz Obr. 5) byly pro každou frakci zasáknutého nanoFe⁰ modelově určeny distribuční koeficienty K_D. Porovnání modelové migrace frakcí s identifikovanými průběhy a celkovou koncentrací Fe ve výstupní vodě je uvedeno na Obr. 6 a Obr. 7.



Obr. 6 Model migrace nanoFe⁰ kolonou Piešťany: výsledky modelu migrace nanoFe⁰ kolonou. Porovnání modelových průběhů jednotlivých frakcí s empiricky určenými podíly.

Celková vstupní koncentrace Fe u modelu migrace je dána sumou koncentrací všech tří frakcí a je shodná s hodnotou při kolonovém testu (300 mg/L). Podíly frakcí nanoFe⁰ ve vstupní suspenzi byly z bilance Fe, velikostní distribuce částic a průběhu koncentrace celkového Fe ve výstupní vodě stanoveny takto: frakce I – 7 mg/L, frakce II – 27,5 mg/L, frakce III – 265,5 mg/L. Tyto hodnoty byly použity jako počáteční vstupní koncentrace v transportním modelu. Migrace frakce I (tzn. nejmenších částic s velikostí do 100 nm)

byla modelována bez retardace. Modelově byly tedy stanoveny distribuční koeficienty frakcí II a III tak, aby celková výstupní koncentrace Fe co nejvíce odpovídala změřenému průběhu na výstupu z kolony. Toto porovnání je zachyceno na Obr. 7 a průběh frakcí na Obr. 6. Výsledné modelové retardace jsou: pro frakci II – 86, resp. 250 pro hrubší frakci III. Na Obr. 7 je zobrazen modelový vývoj koncentrací Fe na výstupu z kolony až do doby ustálení výstupní koncentrace, což lze pozorovat v cca 260 pórovém objemu (zhruba 33 hodin od začátku experimentu).



Obr. 7 Model migrace nanoFe⁰ kolonou Piešťany: výsledky modelu migrace nanoFe⁰ kolonou; a) porovnání sumy modelových frakcí I-III s naměřeným průběhem celkového Fe ve výstupní vodě; b) předpokládaný modelový vývoj koncentrací Fe na výstupu z kolony.

3.4.2 Model migrace nanoFe⁰ na lokalitě Piešťany při sanačním zásahu

Aby mohl být celý postup návrhu modelu migrace nanoFe⁰ na základě kolonových experimentů s reálnou horninou verifikován, bylo třeba ověřit získaný model na konkrétních datech z lokality Piešťany. Stručná charakteristika lokality a popis numerického modelu lokality je uveden v kapitole 3.3 disertační práce a její příloze.

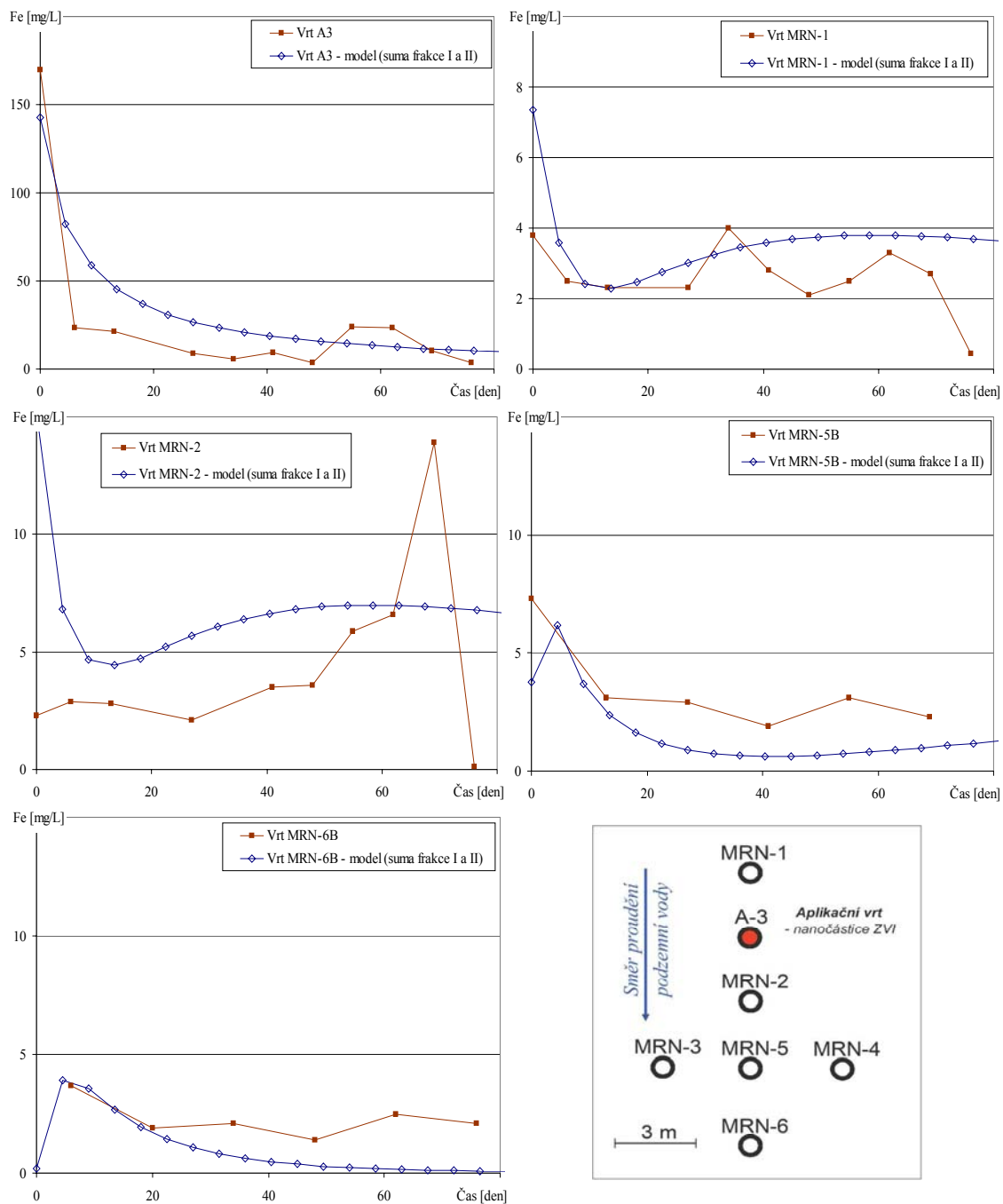
Vypočtené modelové výsledky migrace železných nanočástic byly porovnávány s daty reálně měřenými ve vrtech A-3, MRN-1, MRN-2, MRN-5 a MRN-6. Při těchto porovnáních je nutno vzít v úvahu fakt, že při aplikaci na lokalitě byla pozorována rychlá sedimentace nejhrubší třetí frakce na dno pozorovacích vrtů. Při odběru vody z vrtů, při kterém byl použit statický odběr kvůli minimálnímu ovlivnění průběhu sanace, byly z tohoto důvodu ve vzorku přítomny pouze dvě jemnější frakce nanoželeza, které setrvávají ve vznosu. S měřenými koncentracemi celkového Fe byla tedy porovnávána pouze suma modelových frakcí I a II. Toto srovnání je zachyceno na Obr. 8.

Při porovnání modelových výsledků s praktickými měřeními na lokalitě lze pozorovat velmi dobrou shodu modelu s realitou. Prakticky ve všech vrtech lze pozorovat shodné trendy mezi modelovými a měřenými koncentracemi celkového Fe a hodnoty koncentrací se významně neliší. Mírné odlišnosti mohou být způsobeny:

- heterogenitami horninového prostředí na lokalitě, které nelze postihnout matematickým modelem, kdy při návrhu modelu jsou jako vstupní data použita bodová měření a modelové hodnoty vznikají jejich extrapolací;
- zjednodušeným matematickým modelem, kde se předpokládá nulová změna zastoupení jednotlivých frakcí a rychlá sedimentace nejhrubší frakce;
- nepřesnostmi při odběru vzorků a stanovení celkové koncentrace Fe.

Díky stáří použitého produktu a jeho relativní stabilitě z pohledu velikostní distribuce, kdy přes 85 % aplikovaného nanoželeza bylo ve formě nejhrubší frakce, byla tato úloha zjednodušena zanedbáním agregace frakcí. Budoucí použití tohoto modelu však s tímto počítá a modul RT3D tento jev simulovat umožňuje. Na modelu kolony byl vliv agregace simulován, avšak nebyly pozorovány výrazné odchylky od modelu bez agregace.

Získané výsledky vyznívají velmi pozitivně a ukazují na správnost celého postupu vytváření modelu migrace železných nanočástic konkrétním horninovým prostředím na základě kolonových testů s reálnou horninou z lokality.



Obr. 8 Porovnání měřených a modelových hodnot koncentrace celkového Fe ve vrtch a schéma rozmístění vrtů na lokalitě.

4 ZÁVĚR

Třepací testy, které byly v rámci disertační práce provedeny, mají z pohledu práce spíše doplňující charakter, a proto nebyly v autoreferátu prezentovány. Jejich hlavním cílem bylo ověřit změny fyzikálně-chemických parametrů při sledování reakcí nanoželez a možnosti jejich využití při monitorování migrace nanoFe⁰ v horninovém prostředí. Další třepací testy byly zaměřeny na sledování rychlosti odbourávání CHC v závislosti na koncentraci různých typů nanoželez.

I přes problémy spojené s měřením velikostní distribuce částic nanoFe⁰ metodou dynamického rozptylu světla, se ukázaly rozdíly v chování jednotlivých testovaných typů nanoželez. Tato měření prokázala různou rychlost aglomerace a konečnou velikostní distribuci částic. V rámci těchto měření byly porovnány dva typy železných nanočástic: TODA RNIP-10E a NANOFER 25S. Měřeními byla potvrzena původní velikost obou typů nanoželez v řádu 80 nm a značná závislost velikostní distribuce částic na jejich koncentraci v suspenzi a čase. Obecně lze konstatovat, že z prvotní mono-modální velikostní distribuce se časem vytvářejí tři velikostní frakce nanočástic o velikosti cca: 100 nm, 500 nm a prvních jednotek μm . Částečně lepších výsledků dosahovalo nanoželezo 25S, u kterého bylo možné během měření pozorovat převážně 2 frakce, přičemž třetí frakce se objevuje výjimečně. Tyto velikostní distribuce byly také identifikovány při kolonových testech.

Vlastní kolonové testy tvořily těžiště práce. Vzhledem k jedinečné problematice migrace nanoFe⁰ nemohla být jednoduše použita metodika používaná pro studium migrace rozpuštěných látek. Na základě zkušeností byla odladěna jednotná metodika pro provádění kolonových zkoušek. Tato metodika pak byla použita pro posouzení migračních vlastností nanoFe⁰ a k testování vyvinutého migračního modelu. Výsledkem migrace nanoFe⁰ je identifikace tří velikostních frakcí migrujícího nanoželeza včetně odhadu jejich retardace.

Matematický model vychází z nezávislé migrace tří velikostních frakcí nanočástic, které však mohou vlivem aglomerace přecházet jedna v druhou. Zastoupení a retardace jednotlivých frakcí byly určeny z kolonových testů a použity k popisu migrace při reálné pilotní aplikaci na lokalitě Piešťany. Zde byly porovnány změřené a vypočtené koncentrace celkového Fe bez nutnosti dodatečné kalibrace modelových parametrů. Výsledkem je velmi dobrá shoda modelu s reálnými měřeními. Tím byla potvrzena správnost modelu a jeho použitelnost pro další aplikační lokality.

SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA

- [1] KLIMKOVA, S.; CERNIK, M.; LACINOVA, L.; NOSEK, J.: *Application of Nanoscale Zero-Valent Iron for Groundwater Remediation: Laboratory and Pilot Experiments. NANO: Brief Reports and Reviews*, 2008, 3 (4), 287-289.
- [2] KLIMKOVA, S.; CERNIK, M.; LACINOVA, L.; NOSEK, J.: *Application of Nanoscale Zero-Valent Iron for Grounwater Remediation: Laboratory and Pilot Experiments*. In SCHULTE; VASEASHTA, A. (eds.). *International Symposium on Nanotechnology in Environmental Protection and Pollution*. Fort Lauderdale, USA, 11.-13. 2007. Sydney: APNF, 2007, p. 39.
- [3] ČERNÍK, M.; ZEMAN, J.; NOSEK, J. (eds.). *Numerical modelling of natural wetland system at locality Zlaté Hory*. 10th International mine water association congress, Karlovy Vary, ČR, 2.-5.6. 2008. ISBN 978-80-248-1767-5.
- [4] FRYDRYCH, D.; NOSEK, J. (eds.). *Modelování stárnutí hornin pomocí Help3.80D*. Skládkový Workshop Zittau-Liberec 2007, Zittau, GER, 14.-15.11. 2007.
- [5] NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Application of zero valent iron nano-particles for in-situ remediation – from laboratory to pilot test*. NanoTech Insight 2007, Luxor, Egypt, 10.-17.3. 2007.
- [6] NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Optimalizace podzemní těsnicí stěny pomocí matematického modelu*. Skládkový Workshop Zittau-Liberec 2006, Zittau, GER, 2.-3.11. 2006. ISBN 3-9811021-3-4.
- [7] NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Optimization of remediation system with mathematical model*. Simona 2006, Liberec, 18.-20.9. 2006. ISBN 80-7372-152-X.
- [8] KLIMKOVA, S.; PLUHAR, T.; NOSEK, J.; CERNIK, M.: Surface-modified iron nanoparticles for reductive dechlorination of organic contaminants. In FANTECHI, S., et al. (eds.). *EuroNanoForum 2009 : european Commission*. Prague, Czech Republic, 2.-5.6. 2009. Louxembourg : Office for Offilcial Publications of the European Communities, 2009, p. 210. ISBN 978-92-79-11109-9, DOI 10.2777/54228.
- [9] NOSEK, J.; KLÍMKOVÁ, Š.; ČERNÍK, M.: *Měření velikostní distribuce modifikovaného nanoželeza*. In BURKHARD, J.; HALOUSKOVÁ, O. (eds.). *Sanační technologie XII*. Uherské Hradiště, 19.-21.5 2009. Chrudim: Ekomonitor, 2009, p. 273. ISBN 978-80-86832-44-9.
- [10] KLÍMKOVÁ, Š.; PLUHAR, T.; NOSEK, J.; ČERNÍK, M.: *Železné nanočástice a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti*. In BURKHARD, J.; HALOUSKOVÁ, O. (eds.). *Sanační technologie XII*. Uherské Hradiště, 19.-21.5.2009. Chrudim : Vodní zdroje Ekomonitor, s. r.o., 2009, p. 268. ISBN 978-80-86832-44-9.
- [11] KLÍMKOVÁ, Š.; NOSEK, J.; PLUHAR, T.; ČERNÍK, M.: *Vlastnosti železných nanočástic*. Sborník konference *Odpadové fórum 2009*. Milovy-Sněžné na Moravě, 22.-24.4 2009. Praha: CEMC, 2009.
- [12] KLÍMKOVÁ, Š.; ČERNÍK, M.; KŘIKLAVOVÁ, L.; KVAPIL, P.; NOSEK, J.: *Povrchové úpravy nanočástic Fe⁰ pro zlepšení jejich vlastností při in-situ reduktivní dechloraci*. In BURKHARD, J.; HALOUSKOVÁ, O. (eds.). *Sanační technologie XI*. Třebíč, 20.-22.5 2008. Chrudim: Ekomonitor, 2008, p. 116. ISBN 978-80-86832-35-7.
- [13] NOSEK, J.; ČERNÍK, M.; KVAPIL, P. (eds.). *Migrace železných nanočástic – kolonové experimenty*. Sanační technologie XI, Třebíč, ČR, 20.-22.5. 2008. ISBN 978-80-86832-35-7.
- [14] NOSEK, J., et al. (eds.). *Vyhodnocení kolonových testů zaměřených na migraci železných nanočástic pomocí metod pro zpracování obrazu*. Zpracování a interpretace dat z průzkumných a sanačních prací V, Litomyšl, ČR, 2.-3.12. 2008. ISBN 978-80-86832-40-1.

- [15] KLÍMKOVÁ, Š.; NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Výzkum transportu povrchově aktivních směsí nanoželeza*. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi, Žďár nad Sázavou, ČR, 8.-9.10. 2008. ISBN 978-80-86832-37-1.
- [16] NOSEK, J., et al. (eds.). *Využití nanočástic nul-mocného železa pro in-situ sanaci, od experimentů po pilotní test*. Sanační technologie X, Uherské Hradiště, ČR, 22.-24.5. 2007. ISBN 978-80-86832-26-5.
- [17] NOSEK, J., et al. (eds.). *Využití nanočástic nul-mocného železa pro in-situ sanaci, od experimentů po pilotní test*. Inovativní in-situ sanační technologie, Žďár nad Sázavou, ČR, 16.-17.10. 2007. ISBN 978-80-86832-28-9.
- [18] NOSEK, J.; ČERNÍK, M.; KVAPIL, P. (eds.). *Metodika hodnocení účinnosti a použitelnosti nano Fe z laboratorních zkoušek*. Sanační technologie IX, Luhačovice, ČR, 24.-25.5. 2006. ISBN 80-86832-20-1.
- [19] NOSEK, J.; ČERNÍK, M.; KVAPIL, P. (eds.). *Metodika hodnocení účinnosti a použitelnosti nano Fe z laboratorních zkoušek*. Oxidačně redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Nové Město na Moravě, ČR, 4.-5.10. 2006. ISBN 80-86832-21-X.
- [20] NOSEK, J.; KVAPIL, P.; ČERNÍK, M. (eds.). *Aplikace moderních metod při sanaci in-situ na lokalitě Kuřívody*. Sanační technologie VIII, Uherské Hradiště, ČR, 25.-26.5. 2005. ISBN 80-86832-11-2.
- [21] NOSEK, J.; ČERNÍK, M. *Analytical model of zero-valent iron nanoparticle migration* (v přípravě).