

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

**AUTOREFERÁT K DIZERTAČNÍ PRÁCI**

**INTERAKCE NANOŽELEZA S TĚŽKÝMI  
KOVY A JEJICH VYUŽITÍ V SANAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍCH**

2014

Ing. Alena Rodová



Dizertační práce:

**INTERAKCE NANOŽELEZA S TĚŽKÝMI KOVY A JEJICH VYUŽITÍ  
V SANAČNÍCH TECHNOLOGIÍCH**

Autor: Ing. Alena Rodová (alena.rodova@seznam.cz)

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

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V025 Přírodovědné inženýrství

Adresa:

Technická univerzita v Liberci

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studentská 2

461 17 Liberec

© Alena Rodová, 2014



## **ANOTACE**

Dizertační práce je zaměřena na studium interakcí nanočástic elementárního železa s toxickými kontaminanty, chromem a arzenem, a možnosti jejich využití v sanační praxi. V případě chromu byly v laboratorních podmínkách testovány modelové vody i podzemní vody z kontaminovaných lokalit PERMON Křivoklát a TRW Jablonec. Schopnost nanočástic imobilizovat chrom byla prověřována z pohledu mobility v horninovém prostředí, optimálního dávkování, vlivu pH na účinnost sanačního procesu, sledována byla také rychlost stárnutí a ztráta aktivity nanočástic.

V oblasti imobilizace arzenu byl vedle základních charakteristik procesu posuzován vliv koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu a přínosy případné aplikace nanočástic ve srovnání se stávajícími způsoby zpracování kontaminovaných vod na důlní lokalitě Kaňk u Kutné Hory a v průmyslové oblasti Břeclav-Pošterná.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

*in situ* chemická redukce, nanočástice elementárního železa, sanace podzemních vod, arzen, chrom, laboratorní testy



## **ANNOTATION**

The dissertation focuses on the study of the interaction of zero-valent nanoiron with toxic contaminants, chromium and arsenic, and their use in remedial practice. In the case of chromium were tested in a laboratory conditions model of water and groundwater from contaminated sites PERMON Křivoklát and TRW Jablonec. The ability of nanoparticles to immobilize chromium was examined from the perspective of mobility in rocks, optimal dosage and the effect of pH on the effectiveness of the remediation process. The rate of aging and loss of activity of nanoparticles was also monitored.

In the immobilization of arsenic was beside the basic characteristics of the process assessed the effect of coprecipitation of selected ions on the progress of the remediation process and benefits of any application of nanoparticles in comparison with existing methods of processing contaminated water to the mine site Kaňk in Kutná Hora and in industrial areas Břeclav-Poštorná.

## **KEY WORDS**

*in situ* chemical reduction, zero-valent nanoiron, groundwater remediation, arsenic, chromium, laboratory experiments





# OBSAH

1	ÚVOD .....	1
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	2
	2.1 Nanočástice elementárního železa .....	2
	2.2 Interakce nanočástic železa s prostředím .....	2
	2.3 Interakce nanočástic s anorganickými kontaminanty.....	3
	2.3.1 Princip interakce s chromem.....	3
	2.3.2 Princip interakce s arzenem.....	4
	2.3.3 Kinetika reakcí, vliv pH a účinnost metody.....	5
	2.4 Současný stav technologie .....	5
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	6
	3.1 Laboratorní zkoušky imobilizace chromu.....	6
	3.1.1 Metodika měření .....	7
	3.1.2 VÝSLEDKY A DISKUZE .....	8
	3.1.2.1 Modelová voda.....	8
	3.1.2.2 Podzemní voda z lokality PERMON Křivoklát.....	10
	3.1.2.3 Podzemní voda z lokality TRW Jablonec .....	13
	3.1.3 Shrnutí poznatků klíčových pro pilotní testy a provozní aplikace ....	14
	3.2 Laboratorní zkoušky imobilizace arzenu .....	15
	3.2.1 Metodika měření .....	16
	3.2.2 VÝSLEDKY A DISKUZE .....	16
	3.2.2.1 Modelová voda.....	16
	3.2.2.2 Podzemní voda z lokality Kaňk u Kutné Hory .....	18
	3.2.2.3 Podzemní voda z lokality Břeclav-Poštorná .....	18
4	SANACE LOKALITY KARA TRUTNOV POMOCÍ NANOČÁSTIC.....	19
5	ZÁVĚR .....	22
6	LITERATURA.....	26
7	SEZNAM PUBLIKACÍ V RÁMCI DOKTORSKÉHO STUDIA .....	32



# 1 ÚVOD

Nanočástice jsou obecně definovány jako částice tvořené desítkami až tisíci atomy o výsledné velikosti menší než 100 nm <sup>[1]</sup>. V oblasti sanačních technologií lze nanočástice využít vedle rozkladu organických kontaminantů také k imobilizaci toxických kovů a polokovů, např. Cr, As, Ni, Pb, Cu, Zn, U, Se, Cd, Hg nebo nekovů  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  <sup>[2, 3, 4, 5]</sup>. Pro tyto účely lze použít například nanočástice železa, hořčíku, hliníku, titanu či vápníku v elementární nebo oxidické formě, směsné oxidy  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  <sup>[4]</sup> nebo bimetallické nanočástice železa s povrchovým pokrytím dalším kovem (Fe/Pd, Fe/Ni, Fe/Pt) pro zlepšení jejich reaktivity <sup>[3]</sup>. Ze škály produktů je nejvhodnější a nejpoužívanější elementární železo, které je přirozenou složkou životního prostředí a při aplikaci in-situ tak nedochází ke vnosu cizorodé látky.

Cílem této práce bylo zpracovat laboratorní studii o možnostech a rizicích využití různých typů nanočástic elementárního železa pro odstraňování chrómu a arzenu z podzemních a odpadních vod v podmínkách České republiky.

V oblasti imobilizace chrómu bylo záměrem doplnit literárně publikované poznatky a ověřit některé klíčové parametry pro konkrétní podmínky a typy nanočástic pro případnou aplikaci technologie na tuzemské kontaminované lokality.

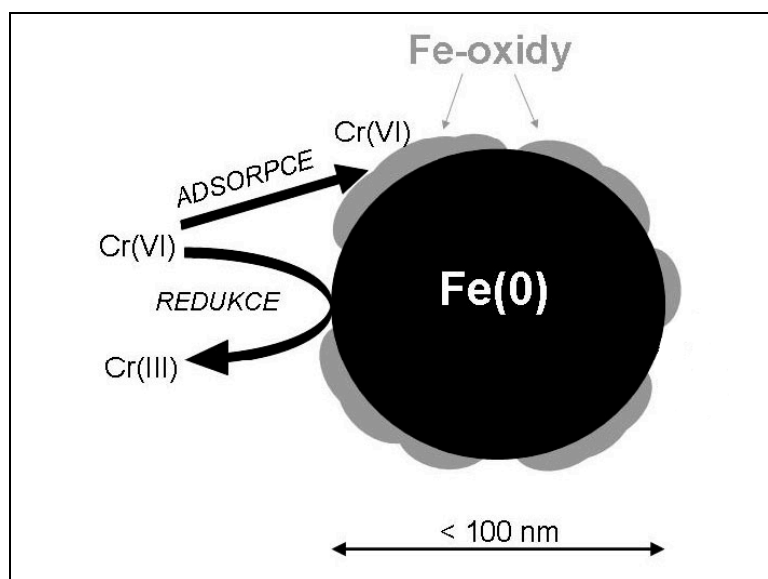
Studijní práce v rámci tématu imobilizace arzenu byly vzhledem k současnému stavu poznání zaměřeny více do oblasti základního výzkumu. Vedle studia základních charakteristik imobilizace bylo cílem posouzení vlivu koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu a přínosů případné aplikace nanočástic ve srovnání se stávajícími způsoby zpracování kontaminovaných vod na konkrétních lokalitách.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 NANOČÁSTICE ELEMENTÁRNÍHO ŽELEZA

Nanočástice elementárního železa mají typickou strukturu jádro-obal, která je znázorněna na obrázku 1. Jádro je tvořeno především elementárním železem a poskytuje elektrony pro reakce s kontaminanty. Obal je tvořen převážně oxidy/hydroxidy železa a dochází na něm ke tvorbě komplexů (např. chemisorpci) <sup>[4, 6]</sup>.

Velkou výhodou nanorozměrů částic železa obecně je jejich velký měrný povrch, podle literárních údajů okolo 20 až 45 m<sup>2</sup>/g a velká koncentrace aktivních center pro chemickou reakci <sup>[1, 3, 10, 13]</sup>.



Obr. 1: Model struktury nanočástice kovového železa s příkladem probíhajících dějů <sup>[4]</sup>

### 2.2 INTERAKCE NANOČÁSTIC ŽELEZA S PROSTŘEDÍM

Při aplikaci nanočástic v prostředí podzemní vody dochází vedle reakce s kontaminanty také k interakcím se složkami prostředí, především samotnou vodou, rozpuštěným kyslíkem, dusičnany, sírany, apod. Vzhledem k tomu, že horninové prostředí má převážně reduktivní charakter, tudíž obsahuje především látky schopné oxidace, lze

reduktivní metody sanace obecně považovat z pohledu spotřeby činidla ve srovnání s metodami oxidačními za výhodnější. Přesto jsou všechny uvedené reakce se složkami prostředí ve své podstatě konkurenčními ve vztahu k reakci se zájmovými kontaminanty a je nezbytné kalkulovat s tímto faktem při praktických aplikacích nanočástic.

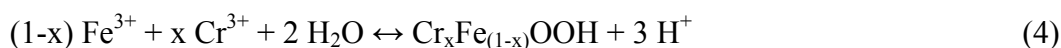
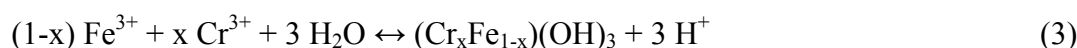
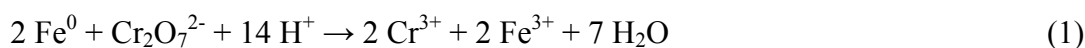
## 2.3 INTERAKCE NANOČÁSTIC S ANORGANICKÝMI KONTAMINANTY

Z praktického hlediska má největší význam především imobilizace chrómu a arzenu, protože se řadí mezi nejrozšířenější a nejtoxičtější anorganické kontaminanty. Podstatou sanace těchto látek pomocí nanočástic železa jsou redoxní děje na povrchu nanočástic, při kterých se železo uplatňuje jako velmi dobrý donor elektronů a kontaminant jako jejich akceptor. Zredukováný toxický kov, resp. polokov se následně sráží ve formě nerozpustného hydroxidu a/nebo se adsorbuje na vznikající oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy železa. Vzhledem k poněkud odlišným vlastnostem a mechanismu imobilizace arzenu a chrómu je věnována pozornost každému z nich odděleně.

### 2.3.1 Princip interakce s chrómem

Šestimocné anionty chrómu  $\text{CrO}_4^{2-}$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  jsou v podzemní vodě silně mobilní. Jejich výskyt je však omezen na oxidické prostředí s vysokou hodnotou oxidačně-redukčního potenciálu [22]. Pokud dojde k jeho snížení přibližně pod 400 mV, je při pH v prostředí podzemních vod běžnou převažující formou vysrážený oxid chromitý. Pouze při poklesu pH pod hodnotu 2 je převládající formou volný kationt  $\text{Cr}^{3+}$  [13].

Vlastní redukci šestimocného chrómu na  $\text{Cr}^{3+}$  nulamocným železem lze popsat rovnicemi 1 a 2 [22], následné srážení  $\text{Cr}^{3+}$  z roztoku v alkalických až mírně kyselých podmínkách ve formě  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  nebo  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$  rovnicemi 3 nebo 4 [23, 24].

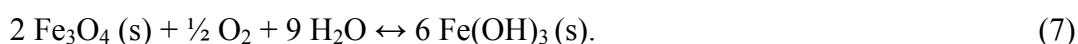
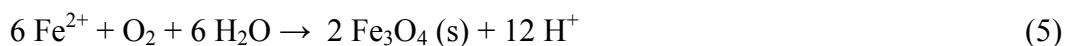


### 2.3.2 Princip interakce s arzenem

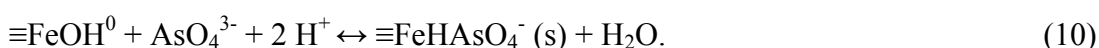
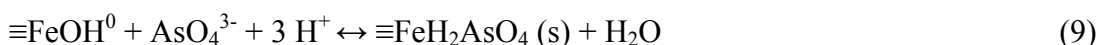
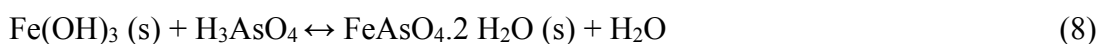
Chování arzenu, jakožto typického polokovu, je v porovnání s chromem poněkud odlišné. Ze skutečnosti, že se vyskytuje převážně v aniontové formě, plyne jeho mobilita v prostředí i v oblasti neutrálních hodnot pH. Většina toxických kovů je za takových podmínek vysrážena nebo je ve formě kationtů adsorbována na povrchu jílových minerálů nebo jiných tuhých fází [22]. Přejít mezi oběma oxidačními stavy  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  je možný jak chemickou, tak biologickou cestou, ale kinetika tohoto procesu je většinou pomalá, ustavení rovnováhy se pohybuje v řádu desítek dní. To se týká oxidace  $\text{As}^{3+}$  na  $\text{As}^{5+}$  rozpuštěným kyslíkem i redukce  $\text{As}^{5+}$  na  $\text{As}^{3+}$  v anoxických podmínkách [13, 22]. Proto jsou oba oxidační stavy arzenu v podzemních vodách většinou přítomny současně a jejich poměr se podle podmínek mění [22]. V neutrálních a alkalických vodách je za oxických podmínek stabilnější  $\text{As}^{5+}$ . V anoxických a anaerobních podmínkách dochází k redukci na  $\text{As}^{3+}$ , který se při běžných pH 5 až 9 vyskytuje jako neutrální a silně toxická kyselina trihydrogenarzenitá  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  [13].

Protože je  $\text{As}^{3+}$  pětikrát až dvacetkrát toxičtější formou než  $\text{As}^{5+}$ , vede snížení oxidačně-redukčního potenciálu teoreticky ke zvýšení toxicity prostředí. Vedle snížení ORP však dochází korozi nanočástic železa ke vzniku oxyhydroxidů železa, na nichž se arzen obvykle velmi dobře sráží a je tak z vody odstraněn [2]. Efektivita procesu je silně závislá na celkovém složení vody. Nejpravděpodobnějším mechanismem imobilizace arzenu je adsorpce a koprecipitace s oxidy a hydroxidy  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

V první fázi dochází ke korozi kovového železa vodou či rozpuštěným kyslíkem za vzniku dvojmocného kationtu  $\text{Fe}^{2+}$ . Následně vzniká magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , oxid železnatý a železitý v závislosti na redoxních podmínkách a pH systému dle rovnic



Konečnými produkty koroze může být např. směs amorfních oxyhydroxidů železa a minerální fáze – magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , maghemitu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a lepidocrocitu  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Heterogenní reakce korodujícího železa jsou komplexní a jejich výsledkem jsou různé varianty adsorpčních povrchů pro  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$ . Produkty jsou vnitřní sférické povrchové komplexy  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  na oxyhydroxidech  $\text{Fe}^{3+}$  [2, 22]



Podmínky sorpce arzenů za anoxických podmínek nejsou zcela přesně popsány. Arzen je adsorbován na povrchu železa v nespecifické formě. V přítomnosti síranů se tvoří pravděpodobně sulfidy arzenů, ale způsoby jejich tvorby nejsou známy<sup>[17]</sup>.

### 2.3.3 Kinetika reakcí, vliv pH a účinnost metody

Kinetika interakce nanočástic železa s chromem a arzenem je podle poznatků z literatury poměrně rychlá, doba reakce se pohybuje dle typu kontaminantu a koncentrace nanočástic v řádu minut až hodin. Při praktických aplikacích v terénu však lze díky heterogenitě prostředí a nedostatečnému kontaktu fází pozorovat měřitelné reakce ještě po několika dnech až týdnech. To však v oblasti sanačních technologií nezpůsobuje žádné problémy. Vliv konkurenčních iontů a organických látek na imobilizaci chromu a arzenů, vliv pH a dalších reakčních podmínek je v různých pracích charakterizován rozdílně, někdy i protichůdně.

## 2.4 SOUČASNÝ STAV TECHNOLOGIE

Ve světě byly zatím provedeny desítky pilotních aplikací nanočástic železa. Drtivá většina z nich však byla zaměřena na odstraňování chlorovaných uhlovodíků. Jedna z prvních pilotních aplikací tohoto druhu byla realizována v roce 2001 na lokalitě v Tretonu v USA. První pilotní aplikace nanočástic na území České republiky, a pravděpodobně i v celé Evropě, proběhla v roce 2004 na průmyslové lokalitě Spolchemie v Ústí nad Labem, která byla znečištěna chlorovanými uhlovodíky, BTEX a rtutí. Sanační zásah byl opět zacílen na první ze jmenovaných kontaminantů<sup>[4, 13]</sup>.

Z dostupné literatury vyplývá, že zatím nebyly provedeny pilotní zkoušky imobilizace arzenů pomocí nanočástic železa. Publikovány byly studie využití nanočástic jako podpůrného materiálu v propustných reaktivních bariérách nebo v systémech zlepšujících kvalitu pitné vody.

První ověření schopnosti nanočástic železa imobilizovat šestimocný chrom v pilotním měřítku bylo v České republice provedeno v roce 2006 na lokalitě PERMON Křivoklát. Kontaminace byla způsobena dlouhodobými úniky  $\text{Cr}^{6+}$  z provozů na úrovni několika desítek  $\text{mg/l}$  [13].

### **3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

Experimentální práce byly rozděleny do dvou samostatných tematických okruhů. První byl zaměřen na studium imobilizace chromu pomocí nanočástic železa a byl realizován v prvotní fázi experimentální činnosti. Cílem těchto laboratorních testů bylo získat soubor prakticky využitelných podkladů pro případné provedení pilotní zkoušky aplikace této metody na vybrané lokalitě v České republice. Testy byly navrženy tak, aby doplnily literárně publikované poznatky, ověřily některé klíčové parametry pro podmínky konkrétní lokality a konkrétního typu nanočástic.

Druhý tematický okruh byl zacílen na výzkum využití nanočástic při imobilizaci arzenu v kontaminovaných vodách vybraných lokalit. Vzhledem k současnému stavu poznání této problematiky byly studijní práce zaměřeny více do oblasti základního výzkumu, než v případě chromu. Vedle studia základních charakteristik imobilizace byl posuzován vliv koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu. Podle charakteru vod byly diskutovány přínosy aplikace nanočástic ve srovnání se stávajícím způsobem zpracování vod a diskutovány možnosti případného průmyslového využití dekontaminovaných vod.

#### **3.1 LABORATORNÍ ZKOUŠKY IMOBILIZACE CHRÓMU**

Laboratorní zkoušky účinnosti nanočástic železa při imobilizaci  $\text{Cr}^{6+}$  probíhaly ve vsádkovém uspořádání na modelových vodách a reálných podzemních vodách z kontaminovaných lokalit PERMON Křivoklát a TRW Jablonec. Schopnost nanočástic imobilizovat chrom byla prověřována z pohledu optimálního dávkování, vlivu pH na účinnost sanačního procesu, sledována byla také rychlost stárnutí a ztráta aktivity nanočástic.



### 3.1.1 Metodika měření

Laboratorní zkoušky imobilizace chrómu nanočásticemi železa byly koncipovány jako vsádkové. Do každé z požadovaného počtu Stohmannových baněk byla vložena kontaminovaná voda, inertním plynem (argonem či dusíkem) byl vytěsněn vzduch nad hladinou minimálně po dobu 1 minuty a baňky byly ihned uzavřeny.

Z nanočástic železa byl rychle dekantován roztok, pod kterým jsou uchovávány. 20 g sedimentu nanočástic bylo odváženo, kvantitativně převedeno do nádoby mixeru, doplněno do 100 ml destilovanou vodou a pod uzavřením mixováno pod proudem inertního plynu po dobu 10 minut. Potom bylo pH upraveno na hodnotu 7 přidáním kyseliny chlorovodíkové s indikací na pH papírek a suspenze byla opět krátce promíchána v inertní atmosféře. Koncentrace zásobní suspenze nanočástic dosahovala přibližně 200 g/l.

Podle požadavku na výslednou koncentraci nanočástic v roztoku bylo do Stohmannových baněk s kontaminovanou vodou dávkováno potřebné množství suspenze mikropipetou nebo malým odměrným válcem. U některých vzorků bylo paralelně stejné množství suspenze dávkováno také do kádínek, kde bylo rozpuštěno v koncentrované kyselině chlorovodíkové, a roztok byl doplněn destilovanou vodou na 250 ml. Koncentrace železa byla stanovena metodou atomové absorpční spektrometrie v plameni, popř. pro kontrolu také titračně manganometrickou metodou s korekcí na chloridy. Z podstaty metody vyplývá, že se jedná o celkovou koncentraci železa ve vzorku, nikoliv o koncentraci  $\text{Fe}^0$ .

Vzduch z baněk byl vytěsněn inertním plynem, baňky byly připevněny na laboratorní třepačku a pomalu třepány (na nejnižší stupeň), zpravidla po dobu sedmi dní. Po ukončení testu byly vzorky odstředovány 10 minut na vysokofrekvenční odstředivce při 9 000 otáčkách za minutu. V kapalných podílech bylo změřeno pH, ORP, zaznamenána barva a stanoven celkový a šestimocný chróm. Jako srovnávací standard byl totožným postupem bez dávky nanočástic železa zpracován slepý vzorek.

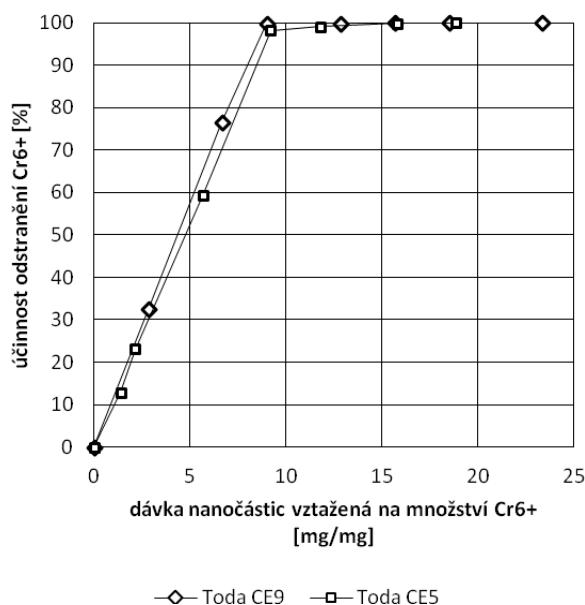
Hodnocení testů probíhalo na základě dvou typů ukazatelů. Přímé ukazatele (koncentrace celkového a šestimocného chrómu) umožnily vyhodnotit účinnost odstranění kontaminantu, nepřímé ukazatele (pH, ORP) a vizuální sledování procesu poskytly informace o celkovém průběhu reakce.

### 3.1.2 Výsledky a diskuze

#### 3.1.2.1 Modelová voda

Pro základní ověření schopnosti komerčně dodávaných nanočástic železa TODA imobilizovat  $\text{Cr}^{6+}$  a optimalizaci dávkování byl zvolen systém s modelovou vodou, který eliminuje rušivé vlivy reálně kontaminované vody a umožňuje získat informace o parametrech sanačního procesu.

Nanočástice významně ovlivňují měřené parametry pH, ORP a koncentraci chrómu v systému. Již přidavkem nanoželeza zhruba ve výši 400 mg/l se pH kontaminované vody zvyšuje z 6,5 na 10,5 až 11. Významné změny pH jsou však patrné již od nejnižších koncentrací nanoželeza. Tyto posuny lze pozorovat díky systému s modelovou vodou s velmi nízkou pufrací kapacitou a intenzivní reakcí mezi nanočásticemi a prostředím. Výsledné pH je také preferenční pro srážení nerozpustného  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Oxidačně-redukční potenciál klesal během testu z původních 561, resp. 716 mV na hodnoty kolem 300 mV. Jedná se o stále vysokou hodnotu pro redukční reakce, nicméně pro redukci chrómu je dostačující. Zbytkové koncentrace chrómu ukazují, že pro téměř 100% odstranění chrómu z roztoku byla dostatečná koncentrace nanoželeza přibližně 500 mg/l, což v přepočtu odpovídá 8 až 10 mg nanoželeza na mg chrómu, viz obrázek 2.



Obr. 2: Opakovatelnost měření účinnosti odstranění chrómu

Byl sledován vliv pH na účinnost procesu imobilizace chrómu. Koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  v modelové vodě byla 49,5 mg/l, koncentrace nanoželeza se pohybovala kolem 0,5 g/l, což odpovídá přibližně 10 mg nanoželeza na mg chrómu. Bylo připraveno sedm identických vzorků modelově kontaminované vody s totožnou dávkou suspenze nanočástic 2,6 ml, variováno bylo pouze pH, a to v širokém rozmezí od 2 do 12. Pracovní postup i metodika vyhodnocení zůstaly zachovány. V tabulce 1 je přehled stanovených koncentrací železa metodou atomové absorpční spektroskopie v jednotlivých vzorcích i všech výsledných parametrů zkoušky.

Tabulka 1: Koncentrace železa a účinnost imobilizace  $\text{Cr}^{6+}$  nanočásticemi TODA, modelová voda, test vlivu pH

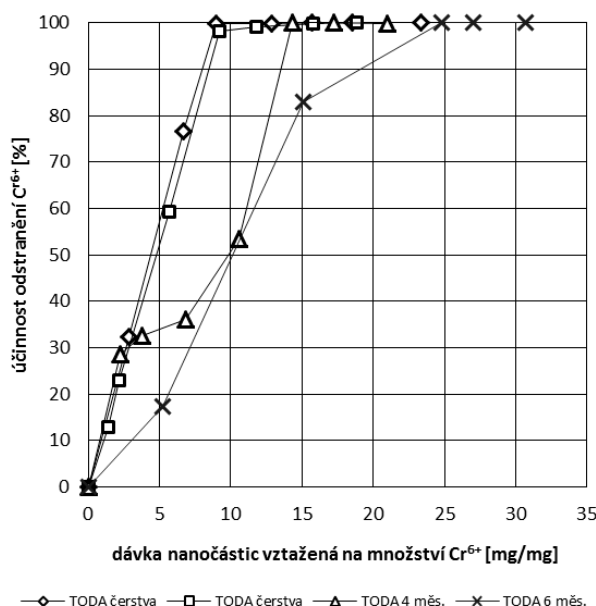
Vzorek	Konc. Fe (g/l)	Barva	pH před	pH s Fe	ORP (mV)	Konc. $\text{Cr}^{6+}$ (mg/l)	Konc. $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (mg/l)	Účinnost odstranění $\text{Cr}^{6+}$ (%)	Účinnost odstranění $\text{Cr}_{\text{celk.}}$ (%)
CE8/0	-	žlutá	6,5	-	539	49,5	54,3	-	-
CE8/1	0,49	čirá	2	4,8	406	0	0	100	100
CE8/2	0,54	čirá	4	5,1	431	0	0,02	100	100
CE8/3	0,51	čirá	6	5,1	442	0	0	100	100
CE8/4	0,51	čirá	7	5,5	433	0	0	100	100
CE8/5	0,51	čirá	8	6,3	401	0	0	100	100
CE8/6	0,54	čirá	10	6,6	401	0	0	100	100
CE8/7	0,54	čirá	12	11,9	184	0	0,04	100	100

Pozn.: pH bylo měřeno před nadávkováním nanočástic a po jejich nadávkování, ostatní veličiny vyjma koncentrace železa po ukončení testu. Nulové koncentrace chrómu opět značí hodnoty pod mez detekce.

Aplikací nanočástic došlo k významnému zvýšení pH roztoku, jeho hodnota v žádném z testovaných vzorků nepoklesla pod 4,8. Podle předpokladu bylo sníženo ORP systému, u většiny vzorků zhruba o 100 mV. Koncentrace chrómu poklesla u všech vzorků pod mez detekce, tj. 0,02 mg/l pro  $\text{Cr}^{6+}$  a 0,005 mg/l pro chróm celkový. Získaná data indikují možnost využití metody v širokém rozmezí pH. Z pohledu sanačních technologií se tedy nejedná o limitující parametr.

Při praktických aplikacích je velmi významným parametrem také skutečný podíl aktivního  $\text{Fe}^0$  v nanočásticích, které vlivem své enormní reaktivity rychle podléhá korozi při interakci s vodou nebo rozpuštěným kyslíkem za vzniku oxidačních produktů. Tento jev je příčinou postupné ztráty aktivity nanočástic. Při delším skladování nanočástic je proto možné předpokládat významné úbytky  $\text{Fe}^0$  v suspenzi. Stárnutí nanočástic bylo ověřováno porovnáním účinnosti čerstvého nanoželeza a totožných nanočástic skladovaných po dobu čtyř, resp. pěti měsíců dle pokynů dodavatele.

Všechna měření jsou znázorněna na obrázku 3, ze kterého je velmi dobře patrné, že zatímco 100% účinnosti odstranění chrómu z modelové vody bylo dosaženo při dávce nanoželeza 8 až 10 mg na mg kontaminantu, při použití týchž nanočástic po čtyřech resp. pěti měsících dochází k významnému zvýšení spotřeby. V případě čtyřměsíčních nanočástic je spotřeba za daných podmínek zhruba na úrovni 16 mg na mg chrómu, při aplikaci pětíměsíčních nanočástic již v rozmezí 20 až 27 mg na mg chrómu. Zvýšení spotřeby je z pohledu ceny případného sanačního zásahu nezbytné považovat za velmi významné.



Obr. 3: Srovnání účinnosti odstranění chrómu nanočásticemi různého stáří

### 3.1.2.2 Podzemní voda z lokality PERMON Křivoklát

Jedny z prvních laboratorních zkoušek imobilizace chrómu byly zacíleny na reálné vody na lokalitě PERMON Křivoklát. Srovnávány byly schopnosti obou dostupných nanomateriálů, ZHANG i TODA. V tabulce 2 jsou uvedeny dosažené výsledky dlouhodobého testu imobilizace Cr<sup>6+</sup>. Kontaminovaná voda z lokality Křivoklát byla v kontaktu s nanočásticemi ZHANG po dobu jedné hodiny až 56 dnů. Již po jedné hodině došlo ke snížení koncentrace Cr<sup>6+</sup> z původních 25,2 g/l na 17 g/l, což představuje 32,5% účinnost odstranění. Další snižování koncentrace bylo velmi pozvolné a po pěti dnech se prakticky

zastavilo. Výsledná koncentrace zhruba 13 mg/l představuje 45% účinnost odstranění. Pro odstranění 1 mg chromu bylo potřeba 130 mg nanočástic. Ve srovnání s modelovými vodami lze jasně indikovat řádové navýšení spotřeby nanočástic na jednotku odstraněného chromu. V kontextu dalších testů je zde exemplární případ stárnutí nanočástic a ztráty jejich reaktivity. S uvedenými závěry koresponduje také velmi nevýrazné ovlivnění hodnot pH a ORP. Jak již bylo uvedeno, vzorek ZHANG byl uchovávan v laboratoři dle pokynů dodavatele po dobu jednoho roku a je možné konstatovat, že využití nanočástic tohoto typu je po 12 měsících zcela neefektivní.

Tabulka 2: Účinnost imobilizace  $Cr^{6+}$  nanočásticemi ZHANG, dávka 1,5 g/l, voda PERMON Křivoklát

Vzorek	Doba testu (hod)	Barva	pH	ORP (mV)	Konc. $Cr^{6+}$ (mg/l)	Konc. $Cr_{celk.}$ (mg/l)	Účinnost odstranění $Cr^{6+}$ (%)	Účinnost odstranění $Cr_{celk.}$ (%)
15/0	0	žlutá	7,1	492	25,2	26,0	-	-
15/1	1	žlutá	7,0	660	17,0	18,1	32,5	30,4
15/2	8	žlutá	7,5	622	15,7	16,8	37,7	35,4
15/3	120	žlutá	7,3	415	15,5	16,1	38,5	38,1
15/4	240	žlutá	8,0	-	13,7	13,8	45,6	46,9
15/5	672	žlutá	7,3	421	14,4	14,3	42,8	45,0
15/6	1344	žlutá	6,8	453	13,1	14,0	48,0	46,2

Tato zjištění byla ověřována ještě dvěma totožnými testy při aplikaci nanočástic v dávce 3 nebo 10 g/l s obdobnými výsledky. Nejvyšší dosažená účinnost odstranění  $Cr^{6+}$  se pohybovala na úrovni 75 % při aplikaci 10 g/l nanočástic, a to po 8 hodinách reakce. Ke zvýšení účinnosti nedošlo ani po 180 hodinách.

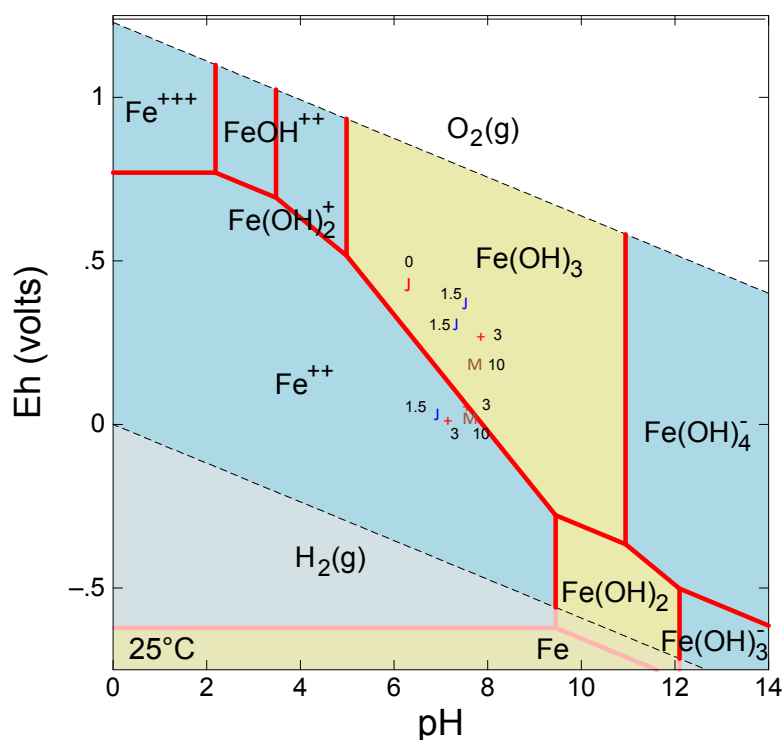
Z dalších sledovaných parametrů lze uvést např. sírany a dusičnany. Koncentrace síranů v kontaminované vodě z lokality byla 67 mg/l a její změnu během testu lze v rámci chyby měření považovat za nulovou. U koncentrace dusičnanů došlo ke snížení z 19 mg/l na 14 až 15 mg/l. Jak již bylo uvedeno, interakce nanočástic se složkami prostředí jsou konkurenčními ve vztahu k reakci s chromem a zvyšují jejich spotřebu.

Velmi zajímavý efekt byl pozorován při identickém testu s nanočásticemi TODA, viz tabulka 3. Nanočástice velmi výrazně ovlivnily oxidačně-redukční potenciál systému, který krátkodobě klesl až na hodnoty kolem 30 mV. Při pH mezi 6 až 8, tj. v neutrální oblasti, došlo k velmi intenzivnímu rozpouštění nanoželeza. Koncentrace železa v roztoku vzrostly z původních 0,04 mg/l v závislosti na dávce nanočástic na 15 až 190 mg/l. Situace je dobře popsána pH-Eh diagramem na obrázku 4.

Tabulka 3: Účinnost imobilizace  $Cr^{6+}$  nanočásticemi TODA, voda PERMON Křivoklát

Vzorek	Doba testu (hod)	Barva	pH	ORP (mV)	Dávka nanočástic (g/l)	Konc. Fe (mg/l)	Konc. $Cr_{celk.}$ (mg/l)	Účinnost odstranění $Cr_{celk.}$ (%)
22/0	0	žlutá	6,4	429	0	0,04	27,1	-
22/1	1	žlutá	7,0	30	1,5	16,2	13,9	48,7
22/2	8	žlutá	7,4	307	1,5	15,6	11,2	58,7
22/3	180	žlutá	7,6	371	1,5	18,8	9,9	63,4
22/4	1	sv. hnědá	7,2	13	3,0	24,1	7,9	70,8
22/5	8	sv. hnědá	7,6	57	3,0	48,0	7,6	71,9
22/6	180	sv. hnědá	7,9	270	3,0	81,2	6,7	75,4
22/7	1	tm. hnědá	7,6	18	10,0	88,7	8,1	70,3
22/8	8	tm. hnědá	7,9	-	10,0	103,0	7,4	72,8
22/9	180	tm. hnědá	7,7	183	10,0	194,0	8,3	69,3

Pozn.: Stanovení specií chromu poskytovalo v tomto testu nevěrohodné výsledky, proto není v tabulce uvedeno.



Obr. 4: pH-Eh diagram pro železo ve vodném prostředí při koncentraci rozpuštěných iontů  $10^{-5}$  mol/l, přerušované úsečky vymezují oblast stability vody (nad touto oblastí se voda rozkládá za vzniku  $O_2$ , pod ní za vzniku  $H_2$ ). Světleji jsou vyznačeny podmínky mimo oblast stability vody. Jednotlivé body vyznačují podmínky v průběhu experimentu sledování účinnosti imobilizace  $Cr^{6+}$  nanočásticemi TODA, voda PERMON Křivoklát. Čísla u bodů vyznačují dávku nanoželeza v g/l, s pokračující dobou se snižuje Eh (1, 8 a 180 dnů).

V průběhu experimentu byly hodnoty pH a Eh kontrolovány přechodem mezi  $Fe^{2+}$ - $Fe(OH)_3$  až s přechodem do pole volných iontů dvojmocného železa s jejich vysokou koncentrací (barva roztoku ukazovala také na rovnováhu s ionty trojmocného železa). Tato situace je běžná v důlních vodách, z dosažitelných informací ve světové odborné

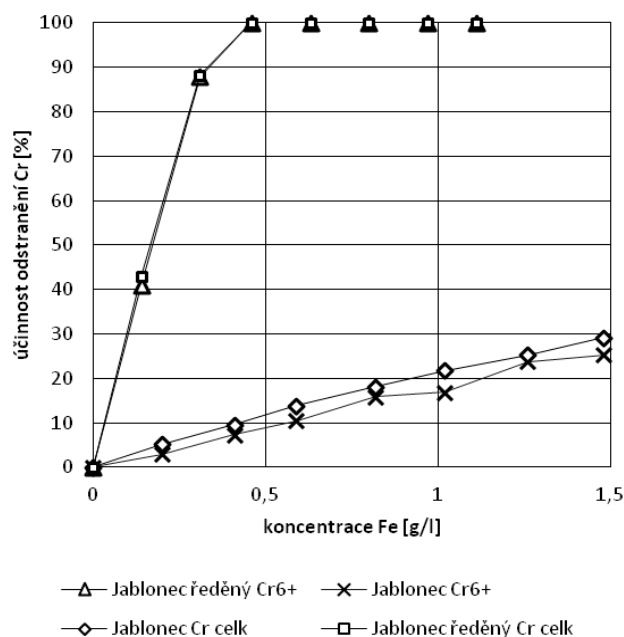
literatuře však dosud takové chování nebylo při interakcích nanoželeza s vodným prostředím dosud popsáno. Produkty oxidace nanoželeza se obvykle okamžitě srážejí za vzniku magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (tj. směsného oxidu dvojvalentního a trojvalentního železa  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a koncentrace rozpuštěného železa se pohybují podle dosaženého pH v oblastech  $\mu\text{g/l}$  až  $\text{ng/l}$ . Objasnění příčin tohoto neobvyklého chování bude nezbytné věnovat v dalším studiu interakcí velkou pozornost, protože by mohla přinést komplikace při sanačním nasazení nanoželeza, ale také může hrát důležitou úlohu při detailním pochopení vlastního mechanismu interakce nanoželeza s kontaminanty. Intenzivní rozpouštění železa reakcemi se složkami prostředí je v sanační praxi nežádoucím jevem a enormně zvyšuje spotřebu nanočástic, jak dokládá v případě tohoto testu zhruba 60 až 70% účinnost odstraňování chromu při dávce 55 až 370 mg nanočástic na mg chromu. Může se projevit např. při aplikaci nanočástic v systémech s velmi výraznou pufrací kapacitou.

### 3.1.2.3 Podzemní voda z lokality TRW Jablonec

Zkoušky imobilizace chromu ve vodách lokality TRW Jablonec pomocí nanočástic železa TODA navázaly na předchozí měření, výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku 5. Pro první test byla použita kontaminovaná voda bez jakýchkoliv úprav, v druhém testu byla ředěna destilovanou vodou na koncentraci chromu přibližně 55 mg/l. Výsledky měření v obou případech velmi dobře korespondují s poznatky ze zkoušek účinnosti na modelových vodách. V případě testu bez ředění kontaminované vody se hodnoty pH pohybují v rozmezí od 4,5 na počátku po 5,7 na konci zkoušky. Menší vliv nanočástic na tento parametr ve srovnání s modelovou vodou je dán, tak jako v případě vod z lokality PERMON Křivoklát, vyšší pufrací kapacitou systému způsobenou přítomností řady iontů vodné matrice. Také změny ORP nejsou příliš výrazné, hodnoty se pohybují od 660 mV na počátku reakce až po 580 mV na konci testu. I přes extrémní koncentraci  $\text{Cr}^{6+}$  v předmětné vodě bylo při dávce nanočástic 1,48 g/l dosaženo jeho 25% odstranění. To odpovídá spotřebě nanoželeza 9,6 mg na jeden miligram imobilizovaného chromu.

Při testu s vodou ředěnou se spotřeba nanoželeza pohybovala mezi 8 a 8,5 mg na jeden mg imobilizovaného chromu. Po aplikaci nanoželeza došlo ke snížení ORP z 556 mV na 421 mV, změny pH byly bez výrazného trendu.

Dosažené účinnosti imobilizace chromu byly ještě nižší, než při aplikaci nanočástic železa ZHANG na lokalitě PERMON Křivoklát. Oxidačně-redukční potenciál zůstává na vysokých hodnotách a je pravděpodobné, stejně jako v předchozím případě, že je určován některou z hlavních složek testované vody. Pro uvedenou skutečnost svědčí i to, že po zředění vody se účinnost odstranění chromu několikanásobně zvýšila.



Obr. 5: Účinnost imobilizace  $Cr^{6+}$  nanočásticemi železa v závislosti na koncentraci použitého nanoželeza, voda Jablonec. Vyneseny jsou výsledky v neředěné a ředěné vodě.

### 3.1.3 Shrnutí poznatků klíčových pro pilotní testy a provozní aplikace

Na základě výsledků laboratorních zkoušek byly formulovány klíčové poznatky pro pilotní testy a provozní aplikace nanočástic elementárního železa za účelem imobilizace chromu v podzemních vodách. Je nezbytné připomenout, že tato práce se zabývala pouze interakcí nanočástic železa a kontaminovaných vod, do vzájemných interakcí však mohou vstupovat také složky horninového prostředí. Tato problematika byla předmětem výzkumu v rámci dalších disertačních prací a výzkumných projektů Technické univerzity v Liberci. Poznatky a doporučení jsou následující:

1. Nanočástice železa mají vzhledem ke své vysoké reaktivitě a magnetickým vlastnostem značný sklon k aglomeraci a řetězení. Tvorba sekundárních částic o velikosti



- řádu desetin jednotek mikrometrů způsobuje sedimentaci a snižuje jejich migraci horninovým prostředím. Tuto vlastnost lze do určité míry omezit minimalizací doby skladování a mechanickou úpravou (ultrazvukem, mixováním) před vlastní aplikací.
2. Za účelnou lze považovat kontrolu velikostní distribuce částic, např. jednoduchou a rychlou metodou laserové difrakce. Optimální velikost částic pro sanační technologie je přibližně 100 nm. Z dostupných nanočástic je možné pro pilotní testy doporučit komerčně vyráběné nanoželezo od firmy TODA.
  3. Dlouhodobým skladováním nanočástic v řádu měsíců dochází ke ztrátě jejich reaktivity a nutnosti zvýšení aplikačních dávek. Pozorované 100 až 200% zvýšení spotřeby výrazně ovlivňuje ekonomiku sanačního zásahu. Proto je nezbytné důkladně sladit harmonogram sanačního zásahu s dodávkou nanočástic a jejich přípravou k aplikaci.
  4. Dávkování nanočástic závisí na množství kontaminantu a míře konkurenčních reakcí v souvislosti se složením podzemní vody a horninového prostředí. Aplikací nanočástic dochází k významnému snížení koncentrace dusičnanů v roztoku, byla pozorována redukce až o 50 %. Změny koncentrace síranů reakcí s nanoželezem nebyly indikovány. Pro základní propočty lze pro testované lokality použít dávku nanoželeza v rozmezí 8 až 10 mg na mg chrómu. V případě aplikace nanočástic na jiné lokalitě byla zpracována metodika pro orientační stanovení potřebné dávky/koncentrace.
  5. Nanočástice železa ovlivňují pH a oxidačně-redukční potenciál systému. Intenzita změn je závislá na složení kontaminované vody a její pufrací kapacitě. Metodu lze použít v širokém rozmezí pH, dobrá účinnost byla prokázána při pH 2 až 10. Vzhledem k charakteru podzemních vod tedy tento parametr nepředstavuje pro sanační účely omezení. Rovněž reakční doba podle podmínek v rozmezí hodin, maximálně dnů není limitující.

### **3.2 LABORATORNÍ ZKOUŠKY IMOBILIZACE ARZENU**

Laboratorní zkoušky účinnosti nanočástic železa při imobilizaci arzenu v trojmočné a pětimocné formě probíhaly, obdobně jako u zkoušek imobilizace chrómu, ve vsádkovém uspořádání na modelových vodách a reálně kontaminovaných vodách z důlní lokali-

ty Kaňk u Kutné Hory a průmyslové oblasti Břeclav-Poštorná. Byla provedena optimalizace dávkování nanočástic, sledován vliv pH a posouzen vliv koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu.

V případě kontaminované vody z lokality Kaňk u Kutné Hory byly v laboratorních podmínkách porovnány výsledky aplikace nanočástic s možnostmi stávající technologie čištění důlních vod založené na jejím provzdušňování a alkalizaci. Byly sledovány změny složení důlní vody v důsledku změny redoxních podmínek po jejím vyčerpání na povrch a vliv změn pH na koncentraci arzenu. Značná pozornost byla věnována i pevným produktům imobilizace arzenu, identifikace jejich složení probíhala ve spolupráci s několika renomovanými analytickými pracovišti v České republice za využití rentgenové fluorescenční spektroskopie, skenovací i transmisní elektronové mikroskopie a dalších metod. V případě vody z kontaminované oblasti Břeclav-Poštorná byla také diskutována možnost dalšího průmyslového využití dekontaminovaných vod.

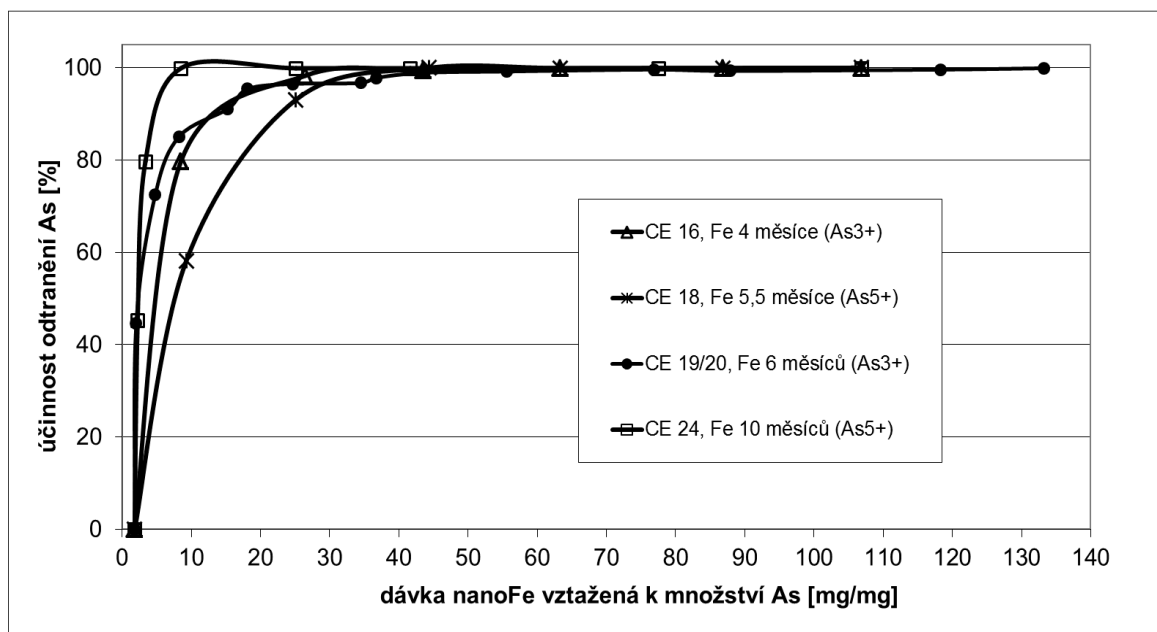
### **3.2.1 Metodika měření**

Metodika zkoušek imobilizace arzenu vycházela z metodiky zkoušek imobilizace chromu a ze zkušeností získaných v průběhu laboratorních prací. Pro zkoušky byly použity nanočástice železa od firmy TODA nebo nanočástice typu NANOFER 25S od české firmy NANO IRON, s.r.o., které jsou dodávány jako vodná disperze stabilizovaná biodegradovatelným organickým a anorganickým modifikátorem.

### **3.2.2 Výsledky a diskuze**

#### **3.2.2.1 Modelová voda**

Schopnost komerčně dodávaných nanočástic železa TODA imobilizovat  $\text{As}^{3+}$  nebo  $\text{As}^{5+}$  byla testována nejprve na vzorcích modelové vody. Koncentrace specií arzenu se pohybovaly kolem 50 mg/l. V rámci zkoušek optimalizace dávkování nanočástic byla na studovaných modelových maticích pro téměř 100% odstranění  $\text{As}^{3+}$  nebo  $\text{As}^{5+}$  stanovena dávka 20 až 25 mg nanoželeza na miligram arzenu. Obdobných výsledků bylo dosaženo také při použití nanočástic skladovaných po dobu několika měsíců, viz obrázek 6.



Obr. 6: Účinnost imobilizace  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$  nanočásticemi železa různého stáří, modelové vody

Stárnutí nanočástic v případě imobilizace arzenu nezpůsobuje ztrátu jeho aktivity a degradaci, naopak lze především v případě  $As^{5+}$  pozorovat dílčí zvýšení účinnosti procesu. To může být způsobeno sorpčním mechanismem imobilizace arzenu. Na povrchu oxidujících se (korodujících) nanočástic železa se tvoří  $Fe^{3+}$ , který se pak s pětimocným arzenem sráží v podobě minerálu scoroditu  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  nebo dochází k sorpci a interakci pětimocného arzenu na povrchu vznikajících produktů oxidace železa, oxohydroxidech  $FeOOH$ , které mají výborné sorpční vlastnosti. Pro uvedený mechanismus svědčí také vývoj podmínek a koncentrací složek při samovolné oxidaci důlní vody z ložiska Kaňk, viz dále.

Aplikace nanočástic měla významný vliv také na pH a ORP systému. U všech testů došlo ke snížení pH z původních 7,2 až 9,6 na konečných 5,3 až 6,5, tzn. opačný trend než u chrómu. Důvodem opět pravděpodobně bude mechanismus sorpce nebo přímo chemická reakce na povrchu nanočástic železa. Reakcí arzenu na povrchu mohou mizet sorpční místa vázající protony, které jsou uvolňovány do roztoku a dochází tak k poklesu pH. Snížení ORP vlivem nanočástic železa bylo v případě  $As^{3+}$  mírné, v řádu několika desítek mV.

V průběhu laboratorních zkoušek modelových vod nebyl pozorován vliv síranů v koncentracích řádově v g/l na koncentraci arzenu v roztoku a tento poznatek byl potvrzen také v rámci testování vod z lokalit.

Problematicke vlivu pH na koncentraci různých forem arzenu v roztoku byla věnována samostatná část laboratorních zkoušek. Z naměřených dat vyplývá, že arzen v pětimocné formě je při kontaktu a atmosférou stabilní v širokém rozsahu pH. V případě trojmocného arzenu dochází k jeho pozvolné oxidaci na pětimocnou formu, za přítomnosti dostatečného množství kyslíku je rovnovážný stav v podstatě totožný jako v případě rozpuštění pětimocné formy. Při nedostatku kyslíku pro oxidaci zůstávají v roztoku zastoupeny obě formy. Oxidace  $\text{As}^{3+}$  na  $\text{As}^{5+}$  je pomalá, což může být způsobeno pomalou interakcí arzenu s kyslíkem nebo pomalou difuzí kyslíku do vody. Nejrychlejší oxidace byla pozorována v oblasti neutrálního pH.

### **3.2.2.2 Podzemní voda z lokality Kaňk u Kutné Hory**

Podzemní voda z kontaminované oblasti Kaňk u Kutné Hory obsahuje arzen převážně v trojmocné formě. Přes uchovávání vzorků vod pod inertní atmosférou docházelo k částečnému provzdušnění a k samovolným oxidačním reakcím, což potvrzují i hodnoty ORP. Docházelo k precipitaci arzenu na produktech koroze ve vodě přítomného železa a snižování jeho koncentrace v roztoku až na jednotky mg/l. Vedle standardních zkoušek účinnosti imobilizace arzenu pomocí nanočástic, vlivu pH na koncentraci arzenu nebo vlivu ředění a stárnutí důlní vody na koncentraci arzenu byly srovnávány dosažené výsledky se stávajícími technologiemi čištění v čistírně odpadních vod, založené právě na podpoře přírodních dějů intenzivním provzdušňováním a úpravou pH.

Provzdušněním důlní vody a úpravou pH lze dosáhnout snížení koncentrace arzenu v roztoku na hodnoty pod limitem stanovení, tj. 10  $\mu\text{g/l}$ . Za bezpečná lze považovat již pH v neutrální oblasti. Z toho vyplývá, že pro vody tohoto typu, obsahující železo, resp.  $\text{Fe}^{2+}$  řádově v koncentracích g/l, lze aplikaci nanočástic železa označit za neúčelnou.

### **3.2.2.3 Podzemní voda z lokality Břeclav-Pošterná**

Pro laboratorní zkoušky imobilizace arzenu ve vodách z lokality Břeclav-Pošterná byla využita silně mineralizovaná voda, která natéká na dekontaminační stanici.

Vlivem redukčního působení nanočástic došlo k výraznému snížení oxidačně-redukčního potenciálu z počátečních 600 mV na hodnoty kolem 200 mV a zároveň ke zvýšení pH až o tři jednotky. Změny koncentrace síranů byly nevýznamné. Koncentrace

fosforečnanů klesla z 634 mg/l ve vzorku původní odpadní vody až na hodnoty pod mezi stanovitelnosti, tj. 0,05 mg/l při dávce nanočástic vyšších než 1,4 g/l. Důvodem je větší afinita železa k fosforečnanům ve srovnání s arzenem a tím jejich přednostní odčerpání z roztoku. Tento konkurenční pochod výrazně zvyšuje spotřebu nanočástic, ve srovnání s modelovými vodami bez fosforečnanů zhruba dvacetinásobně. Za podmínek testu bylo při dávce nanoželeza přibližně 0,7 g/l dosaženo více než 90% odstranění arzenu a při dávce 1,4 g/l byl již arzen odstraněn téměř ze 100 %.

Aplikací nanočástic elementárního železa lze souběžně odstranit fosforečnany a arzen z odpadní vody s velmi vysokou účinností. Tento systém lze s výhodou použít, pokud bude vyčištěná odpadní voda po separaci zbytkových nanočástic vrácena přímo do recipientu.

## **4 SANACE LOKALITY KARA TRUTNOV POMOCÍ NANOČÁSTIC**

Výsledky laboratorních zkoušek imobilizace chrómu realizovaných v rámci předkládané dizertační práce byly publikovány na tematických konferencích i v monografii a dány tak k dispozici odborné veřejnosti, viz kapitola 7. Získané poznatky byly využity při přípravě pilotních zkoušek imobilizace chrómu i vlastních sanačních prací na několika lokalitách v České republice. Jednou z nich je lokalita KARA Trutnov, která se nachází v Královéhradeckém kraji na východním předměstí Trutnova, v katastrálním území Poříčí u Trutnova. Průmyslový areál leží na levém břehu řeky Úpy v prostoru její kvartérní nivy na dně údolí a je zatížen starou ekologickou zátěží chlorovanými uhlovodíky a později identifikovaným šestimocným chromem. Sanaci provádí firma EKORA s. r. o., která pro tuto dizertační práci poskytla primární data z dlouhodobého monitoringu sanačních prací a další materiály, např. údaje o geologických a hydrogeologických podmínkách lokality a mapové podklady<sup>[66]</sup>.

Terénní pilotní test imobilizace chrómu pomocí nanočástic elementárního železa byl navržen a realizován na základě výsledků a vyhodnocení laboratorních zkoušek, v rámci kterých byla testována účinnost aplikace nanočástic v koncentracích 0,6 až 1 g/l při odstraňování směsné kontaminace  $\text{Cr}^{6+}$  a chlorovaných uhlovodíků. Vzorky vod pro ověření v laboratoři byly odebrány z vrtu ME-24 na okraji ohniska u budovy F a z vrtu ME-6 v jihovýchodní části areálu, viz obrázek 7. Vstupní koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  byly do 20 mg/l,

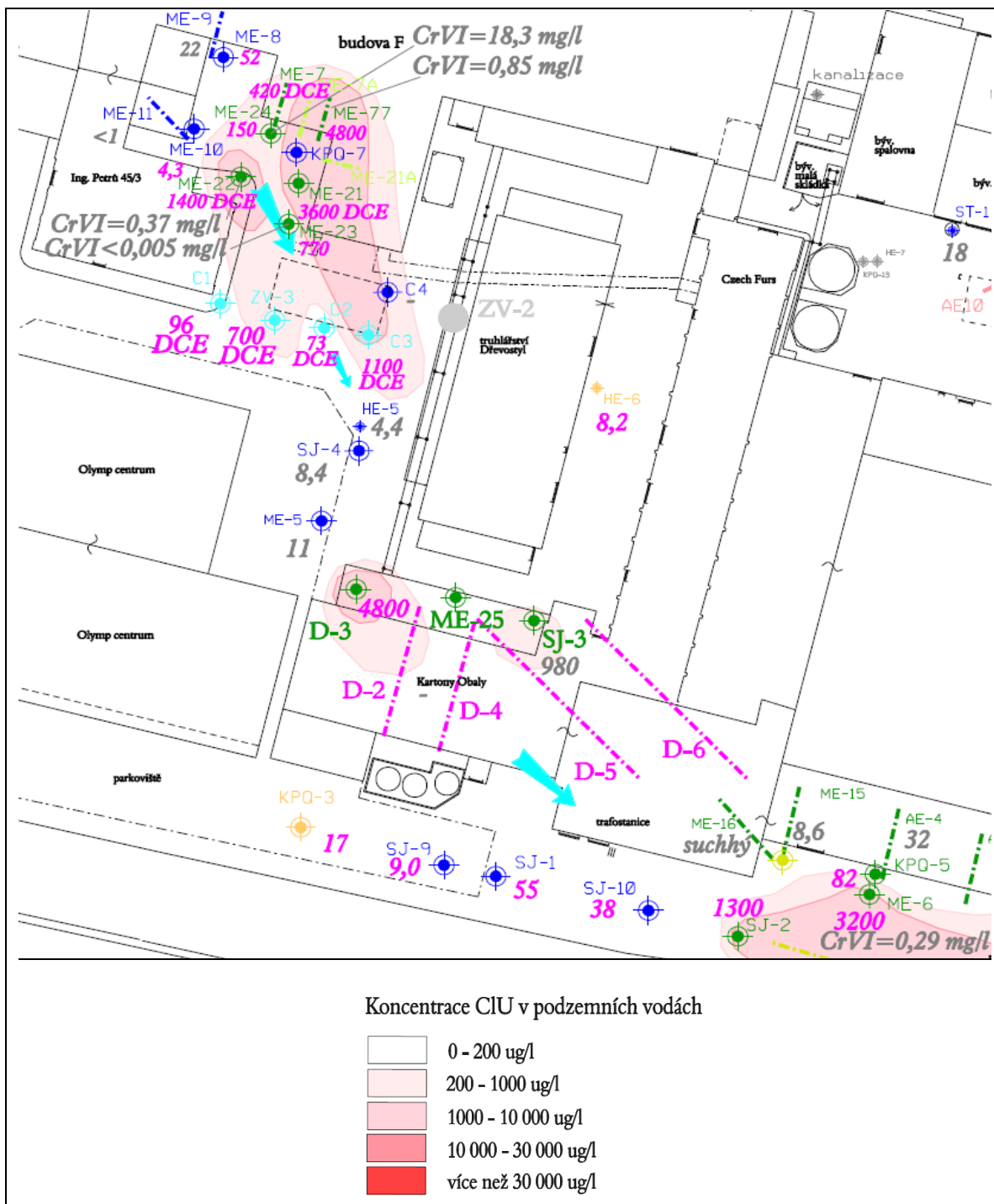
vstupní koncentrace sumy chlorovaných uhlovodíků řádově do 2000  $\mu\text{g/l}$ . Zkoušky byly koncipovány jako vsádkové, metodicky odpovídaly testům prezentovaným v předchozích kapitolách této práce. Použity byly nanočástice elementárního železa od firmy NANOIRON, s.r.o. z Rajhradu typu NANOFER 25 a NANOFER 25S. Celkem bylo testováno 100 vzorků podzemních vod a podzemních vod s přidavkem horniny z lokality. Pro úpravu redoxních vlastností prostředí byl použit laktát. Ve všech laboratorních zkouškách bylo dosaženo rychlého snížení koncentrace chromu pod mez detekce (do 24 hodin), ale koncentrace chlorovaných uhlovodíků se i po 27 dnech udržovala nad 1000  $\mu\text{g/l}$ , především z důvodu spotřebování nanoželeza v roztoku. Z výsledků vyplynulo, že pro pilotní aplikaci bude použita vyšší koncentrace nanoželeza, řádově mezi 2 a 3  $\text{g/l}$  a reakční doba bude alespoň tři až čtyři měsíce.

Pro vlastní pilotní test byly zvoleny nanočástice elementárního železa NANOFER 25S. Jeho cílem bylo především ověřit aplikační koncentrace nanočástic 2  $\text{g/l}$ , kinetiku úbytku kontaminace i aplikovaného činidla v reálných podmínkách testované lokality, stanovení poloměru dosahu účinku aplikačního vrtu, ověření schopnosti migrace aplikované vodné disperze nanoželeza v reálné zvodni, ověření způsobu aplikace činidla, technologických parametrů a kapacity navržených zařízení. Stav kontaminace před aplikací je patrný z obrázku 7.

Před pilotní aplikací nanočástic byl pro navození redukčních podmínek zasakován laktát, v každém aplikačním místě 2  $\text{m}^3$  roztoku o koncentraci 1 %. Vlastní aplikace nanočástic byla provedena v září 2011 do vrtů ME-24 (ohnisko kontaminace u budovy F) a ME-6 (východní okraj hlavního ohniska). Z pohledu kontaminace chromem je zajímavý především vrt ME-24, protože ve vrtu ME-6 se vyskytovala převážně kontaminace chlorovanými uhlovodíky. Do každého z uvedených vrtů bylo aplikováno po 100 kg nanočástic NANOFER 25S (20% suspenze) ředěných na aplikační koncentraci 2  $\text{g/l}$ . K ředění suspenze nanočástic byla použita pitná voda z vodovodního řadu města Trutnova, redukční činidlo bylo dávkováno pomocí dávkovacího peristaltického čerpadla společnosti NANOIRON s.r.o. Následující téměř dva měsíce probíhal monitoring.

Nanočástice prokázaly velmi dobrou účinnost při odstraňování šestimocného chromu i chlorovaných uhlovodíků. Došlo k řádovému snížení koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  až pod mez detekce, tj. 0,005  $\text{mg/l}$  a poklesu koncentrací chlorovaných uhlovodíků až o dva řády. Rychlost úbytku sumy chlorovaných uhlovodíků lze ve srovnání s chromem označit jako pozvolnou. Z počátečních 4182  $\mu\text{g/l}$  došlo po sedmi dnech k poklesu na 1300  $\mu\text{g/l}$  a po 45 dnech na zhruba 20  $\mu\text{g/l}$ . V průběhu testu nebyl zjištěn nárůst koncentrací cis-1,2-DCE,

byl však pozorován přechodně zvýšený obsah vinylchloridu, jež byl odbourán přibližně dva týdny po redukci PCE a TCE.



Obr. 7: Kontaminace podzemních vod chromem a chlorovanými uhlovodíky, stav v červnu 2011 [66]

V průběhu aplikace vzrostlo pH ze 7 na 8,5 s následným velmi pozvolným poklesem zhruba po 40 dnech od aplikace na hodnoty kolem 8. Oxidačně-redukční potenciál se

snižoval z počátečních +102 mV na -534 mV týden po aplikaci a opětovně zvolna rostl na 132 mV asi 45 dní po aplikaci. Došlo také ke snížení vodivosti a obsahu rozpuštěných látek včetně síranů a dusičnanů.

Byla prokázána dobrá migrační schopnost nanoželeza ve zvodnělém horninovém prostředí lokality, nanočástice elementárního železa byly zaznamenány v nejbližších okolních vrtech do vzdálenosti do 10 m od aplikačního vrtu ME-6. Část aplikovaného nanoželeza v množství do tří kg z aplikovaných 100 kg byla při závěrečném monitoringu zjištěna ve formě jemného sedimentu černé barvy na počvě aplikačních vrtů [66].

Výsledky pilotního testu aplikace nanočástic železa byly hodnoceny jako velmi úspěšné a proto byla připravena provozní sanace velké části lokality touto metodou. Celkem byla navržena aplikace 2400 kg 60% laktátu a 17200 kg 20% nanoželeza NANOFER 25S, oba v aplikačních koncentracích 1 % ve čtyřech aplikačních cyklech vždy po šesti měsících. Sanovány byly čtyři oblasti lokality, kde byly zaznamenány nadlimitní koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$ . Ty přetrvávaly především ve vrtech, kde patrně docházelo k nátokům kontaminovaných vod z permských vrstev. Koncentrace se pohybovaly od mírně zvýšených na úrovni sanačního limitu, tj. 150  $\mu\text{g/l}$  až po 800  $\mu\text{g/l}$ . Dávky byly vypočteny na základě rozsahu ložiska, vertikálního dosahu kontaminace, porózity horninového prostředí a koncentrace polutantů kvartérní a permské zvodně. Provozní sanace pomocí nanočástic byla zahájena v polovině roku 2013 a bude včetně monitoringu pokračovat až do roku 2015.

## 5 ZÁVĚR

V průběhu několika let vědecké práce, především v laboratorních podmínkách, se podařilo získat řadu poznatků o interakcích nanočástic elementárního železa s toxickými kontaminanty chromem a arzenem a splnit stanovené cíle dizertační práce.

Byly získány ucelené informace o možnostech imobilizace šestimocného chromu pomocí nanoželeza. Laboratorní zkoušky probíhaly ve vsádkovém uspořádání na modelových vodách a podzemních vodách z kontaminovaných lokalit PERMON Křivoklát a TRW Jablonec. Schopnost nanočástic imobilizovat chrom byla prověřována z pohledu mobility v horninovém prostředí, optimálního dávkování, vlivu pH na účinnost sanačního procesu, sledována byla také rychlost stárnutí a ztráta aktivity nanočástic.



Bylo zjištěno, že nanočástice elementárního železa mají vzhledem ke své vysoké reaktivitě a magnetickým vlastnostem značný sklon k aglomeraci a řetězení. Tvorba sekundárních částic o velikosti řádu desetin jednotek mikrometrů způsobuje sedimentaci a snižuje jejich migraci horninovým prostředím. Tuto vlastnost lze do určité míry omezit minimalizací doby skladování a mechanickou úpravou (ultrazvukem, mixováním) před vlastní aplikací.

Dlouhodobým skladováním nanočástic v řádu měsíců dochází ke ztrátě jejich reaktivity a nutnosti zvýšení aplikačních dávek. Pozorované 100 až 200% zvýšení spotřeby výrazně ovlivňuje ekonomiku sanačního zásahu. Proto je nezbytné důkladně sladit harmonogram sanačního zásahu s dodávkou nanočástic a jejich přípravou k aplikaci.

Dávkování nanočástic závisí na množství kontaminantu a míře konkurenčních reakcí v souvislosti se složením podzemní vody a horninového prostředí. Pro základní propočty lze pro testované lokality použít dávku nanoželeza v rozmezí 8 až 10 mg na mg chrómu. V případě aplikace nanočástic na jiné lokalitě byla zpracována metodika pro orientační stanovení potřebné dávky/koncentrace nanočástic. Je nezbytné připomenout, že tato práce se zabývala pouze interakcí nanočástic železa a kontaminovaných vod, do vzájemných interakcí však mohou vstupovat také složky horninového prostředí. Tato problematika byla předmětem výzkumu v rámci dalších disertačních prací a výzkumných projektů Technické univerzity v Liberci.

Aplikací nanočástic dochází k významnému snížení koncentrace dusičnanů v roztoku, byla pozorována redukce až o 50 %. Změny koncentrace síranů reakcí s nanoželezem nebyly indikovány.

Nanočástice železa ovlivňují pH a oxidačně-redukční potenciál systému. Intenzita změn je závislá na složení kontaminované vody, počátečním redoxním stavu a její pufrací kapacitě. Metodu lze použít v širokém rozmezí pH, dobrá účinnost byla prokázána při pH 2 až 10. Vzhledem k charakteru podzemních vod tedy tento parametr nepředstavuje pro sanační účely omezení. Rovněž reakční doba podle podmínek v rozmezí hodin, maximálně dnů není limitující.

Získané výsledky a poznatky laboratorních zkoušek imobilizace chrómu pomocí nanočástic elementárního železa již byly využity v praxi při přípravě pilotních a provozních aplikací na několika lokalitách. Jako příklad byly v této práci prezentovány některé výsledky sanace lokality KARA Trutnov.

V oblasti imobilizace arzenu pomocí nanočástic elementárního železa byly práce vzhledem k současnému stavu poznání zaměřeny více do oblasti základního výzkumu.

Vedle studia základních charakteristik imobilizace byl posuzován vliv koprecipitace vybraných iontů na průběh sanačního procesu a přínosy případné aplikace nanočástic ve srovnání se stávajícími způsoby zpracování kontaminovaných vod na konkrétních lokalitách. Metodika laboratorních zkoušek imobilizace arzenu v trojmocné a pětímocné formě byla obdobná jako v případě chrómu, vedle modelových vod byly testovány kontaminované vody z důlní lokality Kaňk u Kutné Hory a průmyslové oblasti Břeclav-Poštorná.

V rámci zkoušek optimalizace dávkování nanočástic byla na studovaných modelových maticích pro téměř 100% odstranění  $\text{As}^{3+}$  nebo  $\text{As}^{5+}$  stanovena dávka 20 až 25 mg nanoželeza na miligram arzenu. Stárnutí nanočástic v případě imobilizace arzenu nezpůsobuje ztrátu jeho aktivity a degradaci, naopak lze především v případě  $\text{As}^{5+}$  pozorovat dílčí zvýšení účinnosti procesu. To může být způsobeno sorpčním mechanismem imobilizace arzenu.

Problematicke vlivu pH na koncentraci různých forem arzenu v roztoku byla věnována samostatná část laboratorních zkoušek. Arzen v pětímocné formě je při kontaktu a atmosférou stabilní v širokém rozsahu pH, v případě trojmocného arzenu dochází k jeho pozvolné oxidaci na pětímocnou formu, za přítomnosti dostatečného množství kyslíku je rovnovážný stav v podstatě totožný jako v případě rozpuštění pětímocné formy. Při nedostatku kyslíku pro oxidaci zůstávají v roztoku zastoupeny obě formy. Oxidace  $\text{As}^{3+}$  na  $\text{As}^{5+}$  je pomalá, což může být způsobeno pomalou interakcí arzenu s kyslíkem nebo pomalou difuzí kyslíku do vody. Nejrychlejší oxidace byla pozorována v oblasti neutrálního pH.

Byly porovnány výsledky imobilizace arzenu nanočásticemi elementárního železa v důlní vodě z lokality Kaňk u Kutné Hory se stávající technologií čištění v čistírně odpadních vod založené na úpravě pH a intenzivním provzdušňování. Hlavním konkurenčním aniontem imobilizace byly fosforečnany, jejichž koncentrace byla snížena až na 6,5 % původní hodnoty, z 5,66 na 0,37 mg/l. Obdobně došlo k významnému úbytku množství dusičnanů v roztoku, a to až o 85 %. Konkurenční schopnosti síranů nebyly při koncentracích v řádu 10 mg/l prokázány. Pro vody tohoto typu, obsahující železo, resp.  $\text{Fe}^{2+}$  řádově v koncentracích g/l, však lze aplikaci nanočástic železa označit za neúčelnou.

Naopak technologii lze velmi dobře využít pro dekontaminaci silně mineralizovaných vod z lokality Břeclav-Poštorná. Při dávce 1,4 g/l nanoželeza byl arzen odstraněn téměř ze 100 %. Výrazné zvýšení spotřeby nanočástic, ve srovnání s modelovými vodami zhruba dvacetinásobně, způsobuje extrémní koncentrace fosforečnanů, řádově 600 mg/l.

Aplikací nanočástic se podařilo snížit také jejich koncentraci až na hodnoty pod mezí stanovitelnosti, tj. 0,05 mg/l, což je velkou výhodou, pokud je voda vracena do recipientu.

Pozornost byla věnována také studiu pevných produktů samovolné imobilizace arzenu v důlní vodě z lokality Kaňk u Kutné Hory. Specializované analýzy metodami rentgenové fotoelektronové spektroskopie, Mössbauerovy spektroskopie, skenovací a transmisní elektronové mikroskopie a rentgenové spektrální a rentgenové difrakční analýzy probíhaly ve spolupráci s Materiálovým centrem Přírodovědecké fakulty Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem a Regionálním centrem pokročilých technologií a materiálů Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a byly zaměřeny na chemickou analýzu povrchu sraženin a identifikaci oxidačního stavu arzenu.

Charakterizace vlastností experimentálních typů nanočástic a zkoušky jejich účinnosti při imobilizaci toxických kovů přispěly k vývoji nového typu nanočástic elementárního železa z tuzemských surovinových zdrojů, který je již vyráběn komerčně a standardně využíván pro sanace různých typů kontaminace.

Výsledky vědecké práce byly publikovány na odborných konferencích, v monografii i v impaktovaném časopisu a bylo generováno několik nosných témat pro navazující vědecké práce.

## 6 LITERATURA

1. KOLEKTIV AUTORŮ: Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim, 2006, ISBN: 80-86832-15-5
2. KANEL S. R., MANNING B., CHARLET L. A. CHOI H.: Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 1291-1298
3. ZHANG, W. X.: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.*, 2003, 5, 323-332
4. NOVÁKOVÁ T., ŠVÁB M., ŠVÁBOVÁ M.: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav, *Chem.listy*, 2009, 103, 524-532
5. Citace z <http://www.nanoiron.cz/>, webové stránky firmy NANO IRON, s.r.o.
6. LI X. Q., ELLIOTT D. W., ZHANG W. X.: Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Material and Engineering Aspect, *Crit. Rev. Solid State*, 2006, 31, 111
7. WANG, C., ZHANG, W. X.: Synthesizing Nanoscale Iron Particle for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(7), 2154-2156
8. LIEN H. L., ZHANG W. X.: Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloid Surface A.*, 2001, 191, 97-105
9. ZHANG W., WANG C., LIEN H.: Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles. *Catalysis Today*, 1998, 40, 387-395
10. NURMI T. J., TRATNYEK P. G., SARATHY V., BAER D. R., AMONETTE J. E., PECHEM K., WANG C., LINEHAN J. C., MASON D. W., PENN R. L., DRIESSEN M. D.: Characterization and properties of metalloid iron nanoparticles: Nanocrystalline NaY zeolites. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (5), 1221-1230
11. XU Y., ZHANG W.: Subcolloidal Fe/Ag Particles for Reductive Dehalogenation of Chlorinated Benzenes, *Indus. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39(7), 2238-2244
12. HOCH L. B., MACK E. J., HYDUTSKY B. W., HERSMAN J. M., SKLUZACEK J. M., MALLOUK T. E.: Carbothermal Synthesis of Carbon-supported Nanoscale Zero-valent Iron Particles for the Remediation of Hexavalent Chromium, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 2600-2605
13. ČERNÍK M.: Použití nanočástic elementárního železa pro redukce kontaminantů in situ, habilitační práce, Technická univerzita v Liberci, 2006

14. ELLIOT D., ZHANG W. X.: Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment, *Environ.Sci. Tech.*, 2001, 35(24), 4922-4926
15. SU C., PULS R. W.: Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate, and Nitrate, Relative to Chloride, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 4562–4568
16. NOSEK J., ČERNÍK M.: Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza, monografie, vydavatelství AQUATEST, a. s., 2011, ISBN 978-80-263-0076-2
17. LUPIN O. X., HUG S. J.: Oxidation and Removal of Arsenic (III) from Aerated Groundwater by Filtration Through Sand and Zero-Valent Iron, *Water Research*, 2005, 39, 1729–1740
18. GREENWOOD N. N., EARNSHAW A.: *Chemie prvků*, Informatorium, Praha, 1993
19. PALEČEK J. A KOL.: *Toxikologie a bezpečnost práce v chemii*, vydavatelství VŠCHT Praha, 1999
20. Integrovaný registr znečišťování na webových stránkách  
[http://www.irz.cz/repository/latky/chrom\\_a\\_jeho\\_slouceniny.pdf](http://www.irz.cz/repository/latky/chrom_a_jeho_slouceniny.pdf),  
[http://www.irz.cz/latky/arsen\\_a\\_sl](http://www.irz.cz/latky/arsen_a_sl)
21. Vyhláška 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody
22. ČERNÍK A KOL.: *Chemicky podporované in situ sanační technologie*, monografie, vydavatelství VŠCHT, 2010, ISBN 978-80-7080-767-5
23. GILLHAM, R.W., BLOWES, D.W., PTACEK, D.J. AND O'HANNESIN, S.F.: Use of zero-valent metals in in-situ remediation of contaminated ground water, *Scientific Basis for Current and Future Technology*, Part 2, 1994, 913-915
24. BLOWES, D.W., PTACEK, C.J. AND JAMBOR, J.L.: In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls, *Environ. Sci. Tech.*, 1997, 31, 3348-3357
25. NIKOLAIDIS N. P., DOBBS G. M., LACKOVIC J. A.: Arsenic Removal by Zero-Valent Iron: Field, Laboratory and Modeling Studies, *Water Research*, 2003, 37, 1417-1425
26. FARRELL J., WANG J., O'DAY P. A CONKLIN M.: Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 2026-2032

27. HUANG, Y. Y., LIU, D.-D. AND LI, G. R.: Adsorption kinetics of As (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, *Diqiu Kexue - Zhongguo Dizhi Daxue Xuebao/Earth Science - Journal of China University of Geosciences*, 2012, Vol. 37(2), 294-300
28. TANBOONCHUY, V., GRISDANURAK, N.B. AND LIAO, C.H.: Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 205-206, 40-46
29. LIU, T., RAO, P., MAK, M., WANG, P. AND LO, I.: Removal of co-present chromate and arsenate by zero-valent iron in groundwater with humic acid and bicarbonate, *Water Research*, 2009, Vol. 43(9), 2540-2548
30. LIU, T., ZHAO, L., TAN, X., LIU, S., LI, J., QI, Y. AND MAO, G.: Effects of physicochemical factors on Cr(VI) removal from leachate by zero-valent iron and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Water Science and Technology*, 2010, Vol. 61(11), 2759-2767
31. LIU, T.B. AND LO, I.: Influences of humic acid on Cr(VI) removal by zero-valent iron from groundwater with various constituents: Implication for long-term PRB performance, *Water, Air, and Soil Pollution*, 2011, Vol. 216(1-4), 473-483
32. WANG, Q., CISSOKO, N., ZHOU, M. AND XU, X.: Effects and mechanism of humic acid on chromium(VI) removal by zero-valent iron (Fe<sup>0</sup>) nanoparticles, *Physics and Chemistry of the Earth*, 2011, Vol. 36(9-11), 442-446
33. MAK, M., LO, I. AND LIU, T.: Synergistic effect of coupling zero-valent iron with iron oxide-coated sand in columns for chromate and arsenate removal from groundwater: Influences of humic acid and the reactive media configuration, *Water Research*, 2011, Vol. 45(19), 6575-6584
34. GIBERT, O.B., DE PABLO, J.C., CORTINA, J.L.B., AYORA, C.: In situ removal of arsenic from groundwater by using permeable reactive barriers of organic matter/limestone/zero-valent iron mixtures, *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, Vol. 32(4), 373-378
35. CAPECCHI, C. AND BEZBARUAH, A.: Arsenic contaminated groundwater remediation by entrapped nanoscale zero-valent iron, *World Environmental and Water Resources Congress: Bearing Knowledge for Sustainability - Proceedings of the 2011 World Environmental and Water Resources Congress*, 2011, 3389-3395
36. KLIMKOVA, S., CERNIK, M., LACINOVA, L., FILIP, J., JANCIK, D. AND ZBORIL, R.: Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching, *Chemosphere*, 2011, Vol. 82(8), 1178-1184

37. GUPTA, A.B., YUNUS, M. AND SANKARARAMAKRISHNAN, N.: Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres - A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems, *Chemosphere*, 2012, Vol. 86(2), 150-155
38. KRAJANGPAN, S., BEZBARUAH, A. AND CHISHOLM, B.: Groundwater arsenic remediation using amphiphilic polysiloxane graft copolymer coated iron nanoparticles, *World Environmental and Water Resources Congress 2011: Bearing Knowledge for Sustainability - Proceedings of the 2011 World Environmental and Water Resources Congress*, 2011, 1083-1088
39. LI, Y., JIN, Z. AND LI, T. B.: Silica fume supported Fe<sub>0</sub> nanoparticles for removal of hexavalent chromium and enhanced transport in water and soil, *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, Vol. 39(7), 1211-1217
40. LI, Y., JIN, Z., LI, T.B. AND LI, S.: Removal of hexavalent chromium in soil and groundwater by supported nano zero-valent iron on silica fume, *Water Science and Technology*, 2011, Vol. 63(12), 2781-2787
41. SINGH, R.B., MISRA, V. AND SINGH, R.: Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, Vol. 184(6), 3643-3651
42. CHRYSOCHOOU, M., JOHNSTON, C. AND DAHAL, G.: A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 201-202, 33-42
43. LI, X. Q., CAO, J. AND ZHANG, W. X.: Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zero valent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, Vol. 47(7), 2131-2139
44. FRANCO, D., DA SILVA, L. AND JARDIM, W.: Chemical Reduction of Hexavalent Chromium and Its Immobilisation Under Batch Conditions Using a Slurry Reactor *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, 1-11
45. CISSOKO, N., ZHANG, Z.B., ZHANG, J. AND XU, X.: Removal of Cr(VI) from simulative contaminated groundwater by iron metal, *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, Vol. 87(6), 395-400
46. GENG, B., JIN, Z., LI, T. AND QI, X.: Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe<sub>0</sub> nanoparticles, *Chemosphere*, 2009, Vol. 75 (6), 825-830

47. WU, J.B., TIAN, X.-J., WANG, J. AND JING, C. Y.: Treatment of Cr(VI) in deoxygenated simulated groundwater using nanoscale zero-valent iron, *Huanjing Kexue/Environmental Science*, 2010, Vol. 31(3), 645-652
48. RIVERO-HUGUET, M. AND MARSHALL, W.: Influence of various organic molecules on the reduction of hexavalent chromium mediated by zero-valent iron, *Chemosphere*, 2009, Vol. 76(9), 1240-1248
49. WU, P., LI, S., JU, L., ZHU, N., WU, J., LI, P., DANG, Z.: Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 219-220, 283-288
50. LAI, K.C., LO, I.: Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions *Environmental Science and Technology*, 2008, Vol. 42(4), 1238-1244
51. SELVARANI, M., PREMA, P.: Removal of toxic metal hexavalent chromium CR(VI) from aqueous solution using starch - stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: Equilibrium and kinetics, *Agris On-line Papers in Economics and Informatics*, 2012, Vol. 2(4), 1974-1987
52. SCOTT, T., POPESCU, I., CRANE, R. AND NOUBACTEP, C.: Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 186(1), 280-287
53. GOTTINGER, A.B., WILD, D., MCMARTIN, D., MOLDOVAN, B., WANG, D.: Development of an iron-amended biofilter for removal of arsenic from rural Canadian prairie potable water, conference, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 2010, Vol. 135, 333-344
54. Přednáška Metody stanovení distribuce velikosti částic  
<https://www.email.cz/download/i/RZhqUfYZskK42aMtAODG94EWF5MEtU9f-nkfYQ4WTYY26yuGlxn3ctLBFMveTSBX29ks48c/prednaska-02.pdf>
55. Ústní sdělení specialisty RTG pracoviště Výzkumného ústavu anorganické chemie, a.s. Ústí nad Labem ing. Petra Ryšánka
56. MALEC J.: Orientační zhodnocení kontaminace životního prostředí arsenem a těžkými kovy v okolí Kutné Hory, zpráva ÚNS-Výzkum, s.r.o., Kutná Hora, 2001
57. MYTYZKOVÁ A.: Geochemický vývoj důlních vod na uzavřeném ložisku Kaňk u Kutné Hory a jejich ekologické dopady, diplomová práce MU v Brně, 2005
58. BRIGGS J., GRANT J.T.: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ISBN 1-901019-04-7



59. CRIST B.V.: Handbook of Monochromatic XPS Spectra, (Vol.1 The Elements and Native Oxides), XPS International LLC, Mountain View, 2004
60. ZHANG S., XIAO-YAN LI, CHEN J. P.: An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343, 232–238
61. A.G. DE LA ROCQUE ET AL.: XPS studies of Cu incorporation in arsenic chalcogenides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 299–302, 953–957
62. SOMA M., TANAKA A., SEYAMA H., SATAKE K.: Characterization of arsenic in lake sediments by X-ray photoelectron spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, Vol. 58, No. 12, pp. 2743-2745
63. WANG S., MULLIGAN C. N.: Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review, *Environment International*, 2008, 34, 867–879
64. BURTON, E. D., BUSH R. T., JOHNSTON S. G. ET AL.: Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite – *Environmental Science and Technology*, 2009, 43 (24): 9202-9207
65. ASTA M. P., CAMA J., MARTINEZ M. ET AL.: Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. – *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171 (1-3): 965-972
66. Elektronický soubor informací o lokalitě KARA Trutnova a ústní sdělení zaměstnanců firmy EKORA s. r. o. (mapové podklady, protokoly analytických zkoušek, informace o geologických a hydrogeologických podmínkách na lokalitě, informace o průběhu sanačních prací atd.)

## 7 SEZNAM PUBLIKACÍ V RÁMCI DOKTORSKÉHO STUDIA

### **Příspěvek v odborném časopisu**

- RODOVÁ A., ZEMAN, J., ČERNÍK, M: Arsenic immobilization by nanoscale zero-valent iron (submitted to Ecological Chemistry and Engineering S, The Journal of Society of Ecological Chemistry and Engineering)

### **Kapitola v knize**

- ČERNÍK A KOL.: Chemicky podporované in situ sanační technologie, monografie, vydavatelství VŠCHT, 2010, ISBN 978-80-7080-767-5

### **Příspěvky na odborných konferencích**

- RODOVÁ A., KUBRICHT J., ČERNÍK M.: Využití nanoželeza pro imobilizaci arzenu, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci Sanační technologie XI, 20. až 22. května 2008, Třebíč
- RODOVÁ A., KOLESÁROVÁ J., LACINOVÁ L.: Srovnávací testy odstraňování anorganických a organických kontaminantů pomocí různých typů nanoželeza, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci Sanační technologie XII., 19. až 21. 5. 2009, Uherské Hradiště
- KOLESÁROVÁ J., RODOVÁ A.: Možnosti využití nových typů nanoželeza pro odstraňování toxických kovů, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi II., 7. až 8. 10. 2009, Žďár nad Sázavou
- RODOVÁ A., KOLESÁROVÁ J.: Možnosti využití nanoželeza pro odstraňování arzenu z odpadních vod z odkaliště firmy FOSFA, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci NANOCON, 20. až 22. 10. 2009, Rožnov pod Radhoštěm
- KOLESÁROVÁ J., RODOVÁ A., NEŠETŘIL K., ZEMAN J.: Arsenic occurrence and geochemical evolution of the abandoned ore mine Kaňk in the Czech Republic, recenzovaný článek do sborníku mezinárodní konference International Mine Water Association – Mine Water and Innovative Thinking, 495 – 499, Sydney, Nova Scotia, Cape Breton Univ. Press, 2010, ISBN 978-1-897009-47-5
- KOLESÁROVÁ J., RODOVÁ A.: Česká důlní lokalita může pomoci k řešení celosvětového problému zvanému arzen, článek ve sborníku a posterová prezentace na konferenci Sanační technologie XIV, 24. až 26. května 2011, Uherské Hradiště