

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

**Disertační práce**

Studijní program: P 3901 Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: 3901V55 Aplikované vědy v inženýrství  
Tematický okruh: Chemicky podporované sanační technologie

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

Liberec, 2021

### **Prohlášení**

Byla jsem seznámena s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje Zákon č. 121 /200 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřeby.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL. V tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracovala samostatně s využitím uvedených zdrojů a na základě konzultace se školitelem a dalšími odborníky v oboru.

## Abstrakt

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

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

První pilotní aplikace nanoželeza do boxů ověřila funkčnost celého 2-D a 3-D experimentálního systému a otestovala injektážní systém a zabudované vzorkovací a monitorovací zařízení. 2-D experiment ukázal, že nZVI NANOFER 25S (NanoIron s.r.o., Česká Republika) doputovalo do vzdálenosti přibližně 0,4 m od injektážního bodu v průběhu sedmi hodin. Výsledky prvního pilotního testu 3-D experimentu velkého měřítka z hlediska transportu nZVI NANOFER 25S v porézním prostředí byly velmi omezené a značně horší než se očekávalo. Maximální transport nanočástic byl 15 cm od injektážního bodu. Na základě výsledků prvního pilotního testu byl nutný dodatečný laboratorní výzkum pomocí vsádkových a kolonových testů. Vyhodnocení dodatečných laboratorních testů přineslo nový slibný materiál nZVI NANOFER STAR zvolený pro druhou pilotní aplikaci. Použitím nZVI

## Disertační práce

NANOFER STAR dodatečně modifikovaným karboxymethyl celulosou (CMC) pro podporu migračních vlastností nanočástic v porézním prostředí bylo dosaženo lepších sanačních výsledků, jak z hlediska migrace, tak i reaktivity.

### Klíčová slova:

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

## **Abstract**

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

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

The first tests verified the functionality of the entire 2-D and 3-D experimental system and tested the injection system, the inbuilt monitor, and the sample equipment. The 2-D test showed that NANOFER 25S nZVI (NanoIron s.r.o., Czech Republic) can migrate to a distance of approximately 0.4 m within 7 hours. The results of the first pilot test of 3-D migration in larger equipment were very limited and were significantly lower than expected. Maximal transport of nanoparticles was 15 cm from the injection point. According to the first pilot test results the additional laboratory research using batch and column tests was necessary. The evaluation of these additional tests generated the new promising material nZVI NANOFER STAR additional modified by carboxy methyl cellulose (CMC), which was

chosen for the second pilot application. By using nZVI NANOFER STAR additional modified by carboxy methyl cellulose (CMC) to enhanced migration properties of nanoparticles in the subsurface better remediation results were achieved.

Keywords:

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

### **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěla poděkovat mému školiteli Prof. Dr. Ing. Miroslavu Černíkovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady při zpracování této práce.

Poděkování patří také mé rodině za jejich podporu v průběhu celého studia.

V neposlední řadě patří mé poděkování také Ing. Jaroslavu Noskovi a kolegům z Univerzity ve Stuttgartu za konzultaci dané problematiky a kooperaci při průběhu experimentů.

## OBSAH

1. Úvod.....	16
2. Teoretická část .....	19
2.1. Chlorované uhlovodíky .....	19
2.2. Typy sanačních metod a technologií .....	20
2.3. Chemicky podporované <i>in situ</i> sanační technologie .....	23
2.3.1. <i>In situ</i> chemická oxidace .....	24
2.3.2. <i>In situ</i> chemická redukce .....	26
2.4. Transport částic nanoželeza v porézním prostředí .....	33
3. Praktická část .....	36
3.1. Testované materiály .....	36
3.1.1. Tetrachlorethen (PCE).....	36
3.1.2. nZVI částice .....	36
3.1.3. Karboxymethyl celulóza (CMC).....	39
3.1.4. Fluorescenční stopovač uranin .....	39
3.1.5. Porézní medium.....	39
3.2. Metodika migračních laboratorních testů.....	40
3.2.1. 2-D experimentální box.....	40
3.2.2. 3-D experimentální box velkého měřítka .....	50
4. Výsledky .....	64
4.1. 2-D experimentální box.....	64
4.1.1. Stopovací zkouška (referenční pokus) .....	64
4.1.2. Migrační experiment bez přítomnosti kontaminace (referenční pokus) .....	68
4.1.3. Stopovací zkouška (experiment za přítomnosti kontaminace).....	75
4.1.4. Migrační experiment za přítomnosti kontaminace.....	76



## Disertační práce

4.2.	3-D experimentální box velkého měřítka.....	81
4.2.1.	První aplikace.....	81
4.2.2.	Druhá aplikace nZVI.....	84
4.2.2.1.	Hmotová bilance PCE.....	85
4.2.2.2.	Měření hmotnostních toků.....	88
4.2.2.3.	Měření PCE a chloridů ve vzorkovacích portech.....	89
4.2.2.4.	Měření magnetické susceptibility a teploty.....	95
4.2.2.5.	Odběry vzorků porézního prostředí.....	96
5.	Závěr.....	98
5.1.	Konkrétní závěry z provedených prací.....	98
5.2.	Zobecnění závěrů práce.....	100
5.3.	Doporučení pro další práce na tématu.....	101
6.	Použitá literatura.....	103

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BTEX	benzeny, tolueny, ethylbenzeny, xyleny
CMC	Carboxy Methyl Cellulose (karboxymethyl celulóza)
CIU	chlorované uhlovodíky
CIE	chlorované etheny
DCE	dichlorethen
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid (nevodná organická fáze)
GC	Gas Chromatography (plynová chromatografie)
ISCO	<i>in situ</i> chemická oxidace
ISCR	<i>in situ</i> chemická redukce
LSF	Large Scale Flume
MSS	Magnetic Susceptibility Sensor
MTBE	methyl-terc-butyletér
NANOREM	Nanotechnology for contaminated land Remediation (7.RP EU)
nZVI	Nanoscale Zero Valent Iron
PAA	Polyacrylic Acid
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenyly
PCE	tetrachlorethen
PRB	propustná reaktivní bariéra
pH	-log aktivity volných iontů $H^+$
P&T	Pump-and-Treat princip
SEM	Scanning Electron Microscopy (skenovací elektronová mikroskopie)
TCE	trichlorethen
TEM	Transmission Electron Microscopy (transmisní elektronová mikroskopie)
VC	Vinylchlorid

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma degradace PCE .....	28
Obrázek 2: Průběh dechlorace a s tím související změny v horninovém prostředí [39] .....	30
Obrázek 3: Různé rozkladové cesty redukce PCE pomocí elementárního železa - (a) reduktivní dehalogenace; (b) hydrogenolýza; (c) redukce acetyleny na ethen; (d) redukce acetyleny na ethan. [13] .....	32
Obrázek 4: Složení nanočástice a její redukční schopnosti [8] .....	33
Obrázek 5: Zeta potenciál a elektrická dvojvrstva [25] .....	35
Obrázek 6: TEM-snímky částic nanoželeza NANOFER 25S [18] .....	37
Obrázek 7: TEM-snímky částic nanoželeza NANOFER STAR [18] .....	37
Obrázek 8: SEM-snímky z rastrového elektronového mikroskopu částic od výrobce UVR-FIA, Institut MVT/AT, TU Bergakademie Freiberg .....	38
Obrázek 9: Sítová analýza písku DORSOLIT® Nr.8 pro 2-D experiment .....	39
Obrázek 10: Sítová analýza zeminy VEGAS pro 3-D experiment .....	40
Obrázek 11: Schéma zapojení 2-D experimentu (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)) .....	41
Obrázek 12: Stanoviště 2-D experimentu ve výzkumném centru VEGAS (1 m x 0,12 m x 0,7 m) .....	43
Obrázek 13: Injektážní port pro aplikaci PCE a nZVI .....	44
Obrázek 14: Příprava experimentu (vlevo - rovnoměrné naplňování 2-D boxu pomocí trychtýře se zabudovaným sítím; vpravo – zhutňování jednotlivých vrstev) .....	45
Obrázek 15: Nastavení polohy konstantní hladiny #1 a konstantní hladiny #2 před migračním experimentem .....	47
Obrázek 16: Aplikace kontaminantu PCE do experimentálního boxu .....	48
Obrázek 17: 3-D experimentální box ve výzkumném centru VEGAS (16 m x 1 m x 3 m (D x Š x V)) .....	50

Obrázek 18: Schéma 3-D migračního experimentu velkého měřítka (všechny rozměry jsou uvedeny v centimetrech) .....	52
Obrázek 19: Schéma provedení stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin (žluté bloky naznačují systém vzorkování koncentrace uraninu v průběhu stopovací zkoušky).....	54
Obrázek 20: Aplikace PCE do porézního prostředí 3-D experimentu .....	55
Obrázek 21: Schéma aplikace zdrojové zóny kontaminace (všechny rozměry jsou uvedené v centimetrech).....	56
Obrázek 22: Vzorkování vody po aplikaci PCE (zbylé symboly viz Obrázek 18).....	57
Obrázek 23: a)- Schéma provedení injektáže nZVI do zdrojové zóny kontaminace; b)- Injektážní vrt pro direct-push nZVI částic [Aquatest a.s., Liberec, Česká republika] .....	58
Obrázek 24: Schéma aplikace nZVI do zdrojové zóny kontaminace (všechny rozměry jsou uvedené v centimetrech).....	59
Obrázek 25: Průběh 1. Pilotní injektáže nZVI do 3-D systému.....	60
Obrázek 26: Poloha druhé aplikace PCE do experimentálního boxu (poloha 2. aplikace PCE vyznačena fialově, poloha 1. aplikace PCE červeně; zbylé symboly viz Obrázek 18).....	62
Obrázek 27: Časový průběh stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin pro ověření transmisivity systému před aplikací nZVI (rozměr boxu: 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm).....	65
Obrázek 28: Naměřené hodnoty signálů pomocí fluorometru v časovém průběhu stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin (výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm).....	67
Obrázek 29: Vizualizace 2D-migračního pokusu s NF 25S bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)).....	68
Obrázek 30: Vývoj tlaku zaznamenávaný pomocí tlakového senzoru ve spodní části boxu na odtokové straně (referenční pokus) .....	69
Obrázek 31: Schématické znázornění rozebírání experimentu bez přítomnosti PCE po jednotlivých vrstvách (po 10 cm od horní části boxu; rozměry vytvořené mřížky uprostřed boxu 10 cm x 5 cm (D x Š) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (D x Š)) .....	71

Obrázek 32: Vizualizace 2D-migračního pokusu s UVR-FIA železnými částicemi bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)) .....	72
Obrázek 33: Porovnání migračních vlastností částic UVR-FIA (vlevo) a NF 25S (vpravo) při rozebírání pokusu bez přítomnosti PCE (po 10 cm od horní části boxu; rozměry vytvořené mřížky uprostřed boxu 10 cm x 5 cm (D x Š) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (D x Š)).....	73
Obrázek 34: Výsledky stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin před začátkem migračního experimentu (rozměr boxu: 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm) .....	75
Obrázek 35: Vizualizace 2D-migračního pokusu s NF 25S za přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)).....	76
Obrázek 36: Vývoj tlaku zaznamenávaný pomocí tlakového senzoru ve spodní části boxu na odtokové straně .....	77
Obrázek 37: Výsledky stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin po skončení migračního experimentu (rozměr boxu: 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm) .....	78
Obrázek 38: Fotodokumentace při rozebírání experimentu po skončení experimentu za přítomnosti PCE (po 10 cm od horní části boxu; rozměry vytvořené mřížky uprostřed boxu 10 cm x 5 cm (D x Š) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (D x Š)) .....	79
Obrázek 39: Monitoring hmotnostní bilance PCE na odtoku ze systému první pilotní aplikace suspenze nZVI.....	81
Obrázek 40: Monitoring hmotnostního toku a suma hmotnosti jednotlivých metabolitů při procesu reduktivní dechlorace PCE_1.injektáž suspenze nZVI.....	83
Obrázek 41: Monitoring hmotnostní bilance PCE na odtoku ze systému druhé pilotní aplikace suspenze nZVI.....	86
Obrázek 42: Monitoring hmotnostního úbytku/nárůstu PCE/Cl <sup>-</sup> /Ethenu/Ethanu na odtoku ze systému.....	88
Obrázek 43: Monitoring hmotnostního toku a suma hmotnosti jednotlivých metabolitů při procesu reduktivní dechlorace PCE_2.injektáž suspenze nZVI.....	89

Obrázek 44: Vývoj koncentrací PCE/Cl <sup>-</sup> v čase v jednotlivých vzorkovacích bodech 1. úrovně (zelené body v oranžovém rámečku v šesti řadách s označením a-f (a=195 cm, b=238 cm, c=281 cm, d=363 cm, e=445 cm a f=527 cm ve směru proudění a v hloubkové úrovni 130 cm nad dnem boxu; zbylé symboly viz Obrázek18).....	90
Obrázek 45: Vývoj koncentrace PCE ve vzorkovacích bodech 1. úrovně zpracovaný programem Surfer® (obrázky pro t=0, 50, 100 a 150 dní).....	91
Obrázek 46: Vývoj koncentrací PCE/Cl <sup>-</sup> v čase v jednotlivých vzorkovacích bodech 3. úrovně (zelené body v oranžovém rámečku v šesti řadách s označením a-f (a=195 cm, b=238 cm, c=281 cm, d=363 cm, e=445 cm a f=527 cm ve směru proudění a v hloubkové úrovni 70 cm nad dnem boxu; zbylé symboly viz Obrázek18).....	93
Obrázek 47: Vývoj koncentrace PCE ve vzorkovacích bodech 3. úrovně zpracovaný programem Surfer® (obrázky pro t=0, 50, 100 a 150 dní).....	94
Obrázek 48: Rozmístění senzorů pro měření magnetické susceptibility (modré obdelníky), které zaznamenaly teplotní změny (červený kruh) či změny v napětí (černý kruh) v hloubkových úrovních 70 cm a 130 cm nad dnem boxu (detailní umístění zabudovaných senzorů viz Obrázek 18).....	95
Obrázek 49: Obsah celk. Fe v písku v různých výškách v různých vzdálenostech od vrtu [g/kg] .....	97

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Typy chlorovaných ethenů a jejich vlastnosti.....	19
Tabulka 2: Okrajové podmínky pro injektáž nZVI.....	49
Tabulka 3: Okrajové podmínky injektáže nZVI do 3-D systému .....	63
Tabulka 4: Porovnání a výsledky referenčních migračních experimentů s různými typy nZVI .....	74
Tabulka 5: Výsledky migračního experimentu za přítomnosti PCE.....	80
Tabulka 6: Přehled hmotnostní bilance PCE v systému LSF1_1.injektáž suspenze nZVI.....	82
Tabulka 7: Sumy hmotností jednotlivých metabolitů vznikajících při reduktivní dechloraci PCE_1.injektáž suspenze nZVI.....	84
Tabulka 8: Přehled hmotnostní bilance PCE v systému LSF1_2.injektáž suspenze nZVI.....	87
Tabulka 9: Sumy hmotností jednotlivých metabolitů vznikajících při reduktivní dechloraci PCE_2.injektáž suspenze nZVI.....	87
Tabulka 10: Výsledky stanovení celk. Fe v půdních vzorcích (g/kg písku) v různých vzdálenostech od vrtu.....	96

## 1. Úvod

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

Častým a rozšířeným polutantem podzemní vody jsou chlorované ethyleny (CIE), které snadno a rychle těkají a jsou vysoce toxické. Jejich rozpustnost stoupá s klesajícím počtem atomů chloru v molekule, s výjimkou vinylchloridu (VC). CIE mají tendenci tvořit těžko rozpustnou organickou fázi (DNAPL), která je těžší než voda. Tyto látky tak klesají k bázi kolektoru. Tam mohou vytvářet souvislou akumulaci (pool) a šířit se ve směru sklonu báze, i proti směru proudění podzemní vody. Při průchodu jak nenasaturovanou, tak i saturovanou zónou za sebou zanechávají zbytky volné fáze, které jsou pak dlouhodobým zdrojem rozpuštěné kontaminace podzemních vod (i půdního vzduchu v nenasaturované zóně). Když se kontaminace ve formě volné organické fáze šíří kolektorem, je zadržována kapilárními silami v úzkých pórech. Její šíření obvykle není přímočaré. Souvisí to s tím, že kapalné organické látky jsou v porovnání s vodou nesmáčivé. V porézním prostředí tedy okupují střední část pórů, na rozdíl od vody, která obaluje zrna horniny. Toto pravidlo platí pro většinu geologických materiálů s výjimkou látek s vysokým obsahem organického uhlíku (např. rašelina). Při průniku do pórů původně saturovaných vodou musí organický kontaminant překonat vstupní tlak, který je nutný k vytlačení vody z pórů. Kapilární tlak je definován jako rozdíl mezi tlakem nesmáčivé (organický kontaminant) a smáčivé (voda) fáze a závisí na mezifázovém napětí a poloměru póru, ve kterém se kapaliny nachází. Při průniku kontaminantu do vodou saturovaných pórů platí, že kapilární tlak musí být větší nebo roven vstupnímu tlaku. Důležitou roli zde hraje i výška sloupce akumulace organického kontaminantu, která je nutná k průniku do méně propustné vrstvy. Důsledkem nepřímé závislosti mezi vstupním tlakem a velikostí pórů je to, že volná fáze kontaminantu se nešíří



přímočaře, ale vyhledává preferenční vrstvy s větším rozměrem pórů a tím i vyšší propustností. Podobně se kontaminanty chovají i při migraci v puklinách. Pokud dojde k zúžení pukliny, může být vstupní tlak nutný k průniku kontaminantu přes zúžené místo tak vysoký, že se šíření kontaminantu zastaví. Pokud je při větvení dostupná jiná puklina s větším průměrem, kontaminant do ní pronikne, čímž úplně změní směr migrace. [19, 20]

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

Pomocí 2- a 3-D experimentálních boxů velkého měřítka Univerzity ve Stuttgartu, které představují uměle vytvořený kolektor, je možné monitorovat migraci nanoželeza při injektáži do zdrojové zóny kontaminace (metoda direct-push), porovnávat migračních vlastnosti různých typů částic, vypočítat efektivitu šíření částic v porézním prostředí a především kvantifikovat celkový sanační zásah. Parametr „efektivita šíření“ byl zaveden jako kvantitativní veličina jen pro účely této práce z důvodu možnosti porovnání transportních vlastností různých typů nanočástic. Efektivita šíření je definována jako objem horninového prostředí, kam se nZVI částice rozšíří vydělený objemem aplikované suspenze.

## Cíl a vymezení práce

Experimentální výzkum, který je předmětem této práce byl navržen pro detailnější pochopení celkového sanačního zásahu a s cílem ukázat, že aplikace nZVI je slibná metoda sanace kontaminovaných vod a půd. Migrace nanočástic v horninovém prostředí je úkol, který se řeší dlouhodobě a z různých pohledů na různých pracovištích včetně Technické Univerzity v Liberci (TUL). Experimentální zařízení většinou umožňují studium 1-D úlohy (laboratorní kolony) v různých uspořádáních s různou detekcí migrujících látek. V rámci navržené práce bylo využito experimentální zařízení Výzkumného pracoviště Univerzity ve Stuttgartu, kde jsem se aktivně zapojila do přípravy a vyhodnocení 3-D migračního experimentu (nádobu 8 m x 1 m x 3 m). 3-D migrační experiment umožňuje studium migrace a interakce železných nanočástic v homogenním uměle vytvořeném kolektoru. Tento 3-D experiment souvisel s mezinárodním výzkumným projektem NanoRem, jehož cílem bylo ukázat, že aplikace nanočástic je praktická a hlavně spolehlivá metoda pro sanaci kontaminované půdy a podzemní vody. Během doktorandské stáže, která proběhla rovněž ve zmiňovaném výzkumném centru, jsem provedla nezbytné kroky pro přípravu, nastavení a realizaci injektáže nanočástic. Konkrétně má činnost zahrnovala tyto kroky: dořešení počátečního nastavení systému a jeho uspořádání, provedení a vyhodnocení stopovacích zkoušek za použití fluorescenční stopovací látky uranin, realizace injekce PCE, monitoring vývoje kontaminačního mraku, vytvoření konceptu pro systém injektáže nanočástic železa a v neposlední řadě samotnou injektáž částic. Součástí práce je vyhodnocení experimentu a s tím spojené souvislosti pochopení migrace železných nanočástic ve 3-D kolektoru. Podobný experiment byl proveden ve 2-D úloze (akváriu 1 m x 0,12 m x 0,7 cm).

Oproti jiným experimentálním přístupům umožňují 2-D a 3-D experimentální boxy vizualizaci sanace zdrojové zóny či rozpuštěné kontaminace organického či anorganického původu v saturevané či nesaturevané zóně. Pro experimenty je možné použít homogenní či heterogenní porézní médium a širokou škálu kontaminantů. Obecně tyto experimenty umožňují simulovat reálnou sanaci za podmínek blízcích se reálným podmínkám na kontaminované lokalitě a ověření in-situ sanační technologie bez zatížení životního prostředí. Ovšem oproti aplikacím na lokalitě je možné pomocí laboratorních experimentů nastavit okrajové podmínky experimentu, definovat typ, míru a distribuci kontaminace, monitorovat širší škálu produktů degradace znečištění a distribuci nanočástic.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Chlorované uhlovodíky

Z celé široké skupiny chlorovaných uhlovodíků (chlorované benzeny, chlorované pesticidy, chlorované ethany, etheny atd.) jsou nejrozšířenějším polutantem podzemní vody chlorované ethyleny (CIE). Jednotlivé typy chlorovaných uhlovodíků jsou popsány v Tabulka 1

**Tabulka 1: Typy chlorovaných ethenů a jejich vlastnosti**

Kontaminant	Sumární vzorec	Vlastnosti	Zdroj kontaminace (původ, použití)
Tetrachlorethen (PCE)	$C_2Cl_4$	-těkavá kapalina -karcinogenní, toxický pro vodní organismy -tendence hromadit se v sedimentech, půdě, biomase vodních organismů	-v chemickém průmyslu -přípravek k odmašťování kovových součástí -v textilním a sklářském průmyslu
Trichlorethen (TCE)	$C_2HCl_3$	-bezbarvá kapalina -karcinogenní, toxický pro vodní organismy -tendence hromadit se v sedimentech, půdě, biomase vodních organismů	-v čistírnách textilu -ve strojírenském průmyslu (odmašťování kovů), -chemickém průmyslu (výroba čisticích a odmašťovacích prostředků, rozpouštědel tuků, olejů, vosků, kaučuku a pryskyřic)
Dichloretheny (DCE)	$C_2H_2Cl_2$	-lehce těkává kapalina -karcinogenní, narkotické účinky, toxický pro vodní organismy -tendence hromadit se v sedimentech, půdě, biomase vodních organismů	-v chemickém průmyslu (rozpuštědlo pro vosky, tuky, laky a polymery) -v zemědělství
Vinylchlorid (VC)	$C_2H_3Cl$	-bezbarvý narkotický plyn -karcinogenní, způsobuje genetické poruchy -vysoce mobilní -pozvolný rozklad v půdě a ve vodě způsobuje jeho hromadění	-výroba polyvinylchloridu (PVC) -produkt rozkladu jiných uměle vyrobených chemikálií v životním prostředí

Tento typ kontaminace je vysoce rizikový pro zdraví člověka a pro životní prostředí. Rozpustnost se zvyšuje s klesajícím počtem atomů chlóru v molekule s výjimkou vinylchloridu (VC). Mimo to mají tendenci tvořit samostatnou nevodnou organickou fázi (DNAPL), která je těžší než voda a má tendenci se kumulovat v nepropustných kapsách horninového prostředí. Odtud může docházet např. vlivem srážkových vod k pomalému rozpouštění do podzemní vody a tím se tyto akumulace stávají velmi dlouhodobým zdrojem kontaminace.

## 2.2. Typy sanačních metod a technologií

Existují různé typy sanačních metod pro obecné čištění kontaminovaného kolektoru a především pro čištění kolektorů kontaminovaných chlorovanými uhlovodíky. Technologie čištění saturované zóny se dělí na *ex situ* a *in situ* podle způsobu nakládání. Čištění *ex situ* probíhá vždy po vyčerpání podzemní vody, proto jsou technologie čištění na povrchu součástí integrovaného sanačního zásahu. Na rozdíl od sanačních postupů *in situ* se technologie *ex situ* zaměřují na rozpuštěné polutanty a polutanty ve volné fázi. Při sanacích *in situ* jsou předmětem i polutanty sorbované a dále pak zbytková znečištění. Technické vybavení na lokalitě pro technologie *ex situ* vyžaduje ve většině případů větší plochy než technologie *in situ*. Čištění kolektoru podzemní vody metodami *in situ* je velmi rozšířeným přístupem založeným na chemických, fyzikálních a biologických principech nebo jejich kombinacích. Většina aplikací se provádí na lokalitách, kde jsou znečištěné velké objemy podzemní vody, ale i tam, kde čištění *ex situ* není možné z prostorových nebo jiných důvodů. [12]

Mezi sanační technologie se řadí i přirozená atenuace či monitorovaná přirozená atenuace. Využívá přirozených chemických, fyzikálních a biologických procesů probíhajících v horninovém prostředí ke snižování hmoty, objemu a koncentrace polutantů nebo k jejich přeměně na méně nebezpečné a méně toxické látky bez aktivního zákroku lidí. Tyto procesy probíhající *in situ* zahrnují biodegradaci, disperzi, ředění, sorpci, těkání, radioaktivní rozpad, chemickou nebo biologickou stabilizaci, hydrolýzu, dehydrohalogenaci, odpařování a transformaci nebo rozklad polutantu [28]. Mezi přirozenou atenuací a *in situ* postupy je plynulý přechod. Podporovaná atenuace je obměnou monitorované přirozené atenuace a je založena na stejných biologických, chemických a fyzikálních procesech. Aby byla urychlena přirozená atenuace, jsou prováděny podpůrné kroky, které eliminují inhibiční a limitující faktory na lokalitě. Podpora spočívá např. v optimalizaci podmínek pro biodegradaci, zvýšení přenosu hmoty apod. [29] Použití podporované přirozené atenuace se již řadí mezi *in situ* postupy.

Technologie *ex situ* vyžadují odtěžení kontaminovaného materiálu resp. vyčerpané vody či odsávání půdního vzduch a jeho dekontaminaci přímo na lokalitě (on site) či transportován mimo postiženou oblast na povolené dekontaminační zařízení (off site) nebo uložen na skládku.

Technologie *in situ* se dělí na aktivní a pasivní sanační postupy.

Aktivním *in situ* sanačním postupem chápeme pravidelnou aktivní aplikaci buď energie či chemických látek do horninového prostředí. Metody založené na chemických principech využívají chemickou oxidaci, chemické promývání s uvolňování sorbovaných kontaminantů povrchově aktivními látkami různého iontového charakteru, vymývání kosolventy, eventuálně jejich směsí. Fyzikální metody využívají nejrůznějších metod tepelného ošetření, stripping ve vrtech, air sparging atd.

Další aktivní metodou je Pump-and-treat (P&T), kdy je podzemní voda čerpána z kontaminovaného kolektoru na povrch, na povrchu čištěna a následně znovu zasakována do horninového prostředí. Přitom se využívá fyzikálních, chemických a biologických postupů. Čištění vyčerpané vody probíhá například na filtrech s aktivním uhlím, pomocí chemické oxidace, srážením kovů či stripování vzduchem.

Chemická oxidace *in situ* spočívá v aplikaci oxidačního činidla do saturované zóny, aby zde došlo k degradaci kontaminujících látek rozpuštěných v podzemní vodě, naroubovaných v horninovém prostředí nebo přítomných ve formě volné fáze v důsledku chemické reakce. Používanými oxidačními činidly jsou například manganistan draselný, peroxidisíran sodný, peroxid vodíku, Fentonovo činidlo či ozon.

Princip metody tepelného ošetření spočívá v zahřívání saturované zóny s cílem uvolnit viskózní polutanty a podpořit jejich odčerpání nebo zvýšit těkání. Pokud je organická látka zahřívána, snižuje se její hustota, zvyšuje se její tlak par a snižuje se absorpce na pevné a organické podíly horninového prostředí [30]. Klesá i její viskozita. Zahříváním se zvyšuje také difuze do vodného prostředí, takže se zvyšuje koncentrace kontaminantu v podzemní vodě [31] a tím je možno docílit zvýšení účinnosti sanačního čerpání, air spargingu atd. Zahříváním saturované zóny může být provedeno odporovým zahříváním, konduktivním ohřevem a vháněním vodní páry [12].

Air sparging snižuje koncentrace těkavých polutantů sorbovaných na zeminy nebo rozpuštěných v podzemní vodě. Metoda je založena na vhánění stlačeného vzduchu pod hladinu podzemních vod sítí air spargingových vrtů. Vtláčený vzduch po průchodu filtrem

vrtu proniká póry horniny a stoupá k hladině podzemní vody. Při průniku kontaminovanými vrstvami saturované zóny váže vzduch těkavé složky kontaminantů obsažené v hornině a rozpuštěné v podzemní vodě a odnáší je do nesaturované zóny. Z nesaturované zóny se těkavé složky v půdním vzduchu mohou odsávat ventingovým systémem spojeným s filtrací vzduchu na povrchu.

Mezi další aktivní metody *in situ* patří pneumatické a hydraulické štěpení a torpedace. Jsou to podpůrné procesy pro další technologie, které především zvyšují hydraulickou propustnost horninového prostředí, zkracují dobu sanace a umožňují zasakování podpůrných prostředků. Další narušovací metodou je hluboká injektáž, která umožňuje zapravovat do saturované zóny různé podpůrné prostředky.

Vertikální nepropustné a drenážní bariéry a propustné reaktivní bariéry se řadí již mezi pasivní *in situ* metody. Nepropustné bariéry mohou být použity k uzavření znečištění a zastaven migrace. Znečištění podzemní vodou nebo i půdním vzduchem tím, že přeruší transportní cesty a izolují oblast znečištění od okolního prostředí. Principem drenážních bariér je vertikálně průběžný kolektor podzemní vody zřízený jako hluboké drenážní žebro či podzemní stěna. Umožňuje zvýšenou výtěžnost přirozených kolektorů prostředí.

Propustná reaktivní bariéra (PRB) je definována jako *in situ* propustná čistící zóna vytvořená k zachycení a sanaci kontaminačního mraku. Čistící zóna je tvořena reaktivním materiálem, který rozkládá, sorbuje, sráží nebo jinak odstraňuje organické látky, kovy, radionuklidy či jiné polutanty. V reaktivních bariérách se nejčastěji používá nulmocné železo ve formě železných špon o velikosti několik milimetrů jako jejich reaktivní výplň [32].

Vertikální nepropustné a drenážní bariéry a propustné reaktivní bariéry slouží k sanaci kontaminačního mraku a zamezují dalšímu rozšíření kontaminace, neřeší ale vlastní problém kontaminace škodlivými látkami.

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

suspenze s koncentrací jednotek gradů na litr do porézního prostředí a tvoří tak injektovanou reaktivní zónu. [10]

### 2.3. Chemicky podporované *in situ* sanační technologie

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

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

Metody využívající změn oxidačně-redukčních vlastností prostředí se většinou aplikují *in situ*, což s sebou nese řadu výhod. Podzemní voda s kontaminací se nevynáší na povrch mimo sanovanou oblast. Není proto nutné instalovat zařízení na její odčerpávání a likvidaci, není potřeba stanovovat limity vypouštění odpadních produktů apod. Na druhou stranu použití metod *in situ* přináší i řadu komplikací. Na rozdíl od „klasických“ sanačních metod, které jsou rutinně používány a většina sanačních firem s nimi má dlouhodobé praktické zkušenosti, jsou oxidačně-redukční metody většinou nové a jejich aplikace na konkrétní lokalitě vyžaduje hlubší přípravnou fázi. [1]

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

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

Jako hlavní výhody se uvádějí rychlé snížení koncentrace cílových polutantů, vznik netoxických produktů, snadnost použití, malé množství odpadů, úspora materiálů a finančních prostředků. [12]

### 2.3.1. *In situ* chemická oxidace

*In situ* chemická oxidace je agresivní sanační technologie použitelná prakticky pro všechny druhy znečištění jakýmkoli kontaminantem, nejčastěji však chlorovanými uhlovodíky, ropnými uhlovodíky a jejich deriváty, aromatickými uhlovodíky, polyaromatickými uhlovodíky a pesticidy. Princip této metody spočívá v aplikaci oxidačního činidla do saturované zóny, aby zde došlo k chemické oxidaci kontaminujících látek. Tato metoda zahrnuje redukční/oxidační reakce (redoxní reakce) a chemicky přeměňuje nebezpečné sloučeniny na netoxické, méně toxické či méně mobilní produkty. Při sanaci se využívá razantních oxidačních činidel jako je manganistan draselný, peroxid vodíku, ozon a peroxodisíran sodný. Mezi razantní oxidanty můžeme zařadit ale i ozon nebo železany (ferráty). Sanace kontaminace podzemních vod zahrnuje injektáž oxidantu přímo do zdrojové zóny. Oxidant zde chemicky reaguje s polutanty a tím produkuje neškodné látky jako vodu, CO<sub>2</sub> a v případě chlorovaných sloučenin i anorganické chloridy. Kontaminanty podléhající sanaci pomocí *in situ* chemické oxidace jsou následující [36]:

- benzeny, tolueny, ethylbenzeny a xyleny (BTEX),
- methyl tert-butyl ether (MTBE),
- ropné uhlovodíky,
- chlorované sloučeniny (ethany, etheny),
- polyaromatické uhlovodíky (PAU),
- polychlorované bifenyly (PCB),
- chlorované benzeny,
- fenoly,
- organické pesticidy (insekticidy a herbicidy),
- muniční složky (RDX, TNT, HMW, atd.)

Velkou výhodou metody ISCO je potenciální rychlost sanace. Při plánování sanačního zásahu pomocí ISCO je klíčovým parametrem předpokládaná spotřeba oxidačního činidla



nutná k dosažení cílových koncentrací kontaminujících látek. Aplikované činidlo se spotřebovává nejen k oxidaci cílové kontaminace, ale také (a to z větší části) reaguje s dalšími oxidovatelnými látkami přítomnými v kolektoru. Celkovou výši spotřeby oxidačního činidla a její kinetiku, stejně jako celkovou míru destrukce cílových polutantů a její kinetiku a případně též kinetiku tvorby produktů, je vhodné stanovit. [36]

Oxidační činidla představují z pohledu zákona o vodách tzv. závadné látky, pro jejichž vnášení do podzemních vod je potřeba v procesu přípravy sanace získat výjimku příslušného vodoprávního úřadu. K použití razantních oxidačních činidel tedy musí existovat dostatečně závažné argumenty. Svou podstatou je tedy metoda ISCO vhodná především pro odstranění biovzdorujících (perzistentních) organických polutantů, obtížně odstranitelných jinými sanačními postupy. Toto kritérium nezřídka splňují také masivně znečištěná ohniska kontaminačních mraků, kde je nasazení biologických metod limitováno toxicitou vysokých koncentrací např. ropných látek pro bakteriální populace. [1]

Pro oxidaci se využívá činidel, která obsahují prvky ve vysokém oxidačním stavu, jsou za normálních podmínek nestabilní a pokud se v jejich přítomnosti objeví látky, které jsou schopny ztratit elektrony, pak jim je tato činidla odnímají. [1]

Mezi nejčastěji používaná oxidační činidla patří například manganistan draselný  $\text{KMnO}_4$ , či Fentonovo činidlo.

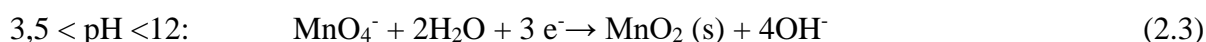
### **Manganistan draselný ( $\text{KMnO}_4$ )**

Manganistan draselný je oxidační činidlo méně agresivní než peroxid vodíku, ozon nebo peroxodisířany, přesto je však silným oxidačním činidlem s dostatečnou schopností oxidovat dvojně  $\text{C}=\text{C}$  vazby v nenasycených alifatických uhlovodících (typicky chlorované ethyleny), hydroxylové skupiny a aldehydové skupiny. Reakčním mechanismem je na rozdíl od ostatních oxidantů pouze přímá oxidace (elektronový transfer). Tento mechanismus je však při oxidaci některých chlorovaných látek účinnější než nepřímá (radikálová) oxidace. Například pro PCE platí reakce: [37]



Manganistan draselný může být použit i pro destrukci dalších organických látek, např. aromatů, fenolů, pesticidů a organických kyselin.

Základní reakce v závislosti na pH prostředí jsou: [35]



Ionty  $\text{Mn}^{2+}$  vzniklé v silně kyselém prostředí ( $\text{pH} < 3,5$ ) mohou být oxidovány přebytkem manganistanu na oxid manganičitý, který se v prostředí vysráží. Na druhou stranu oxid manganičitý se může přirozeně pomalu rozkládat právě na ionty manganaté. [37]

### Fentonovo činidlo

Destrukční účinek peroxidu vodíku na organické kontaminanty je zprostředkován hydroxylovými radikály, které z peroxidu vodíku přechodně vznikají (2.5). Tvorbu těchto radikálů podporuje přítomnost železnatých iontů ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Směs peroxidu vodíku a železnatých iontů bývá označována jako Fentonovo činidlo. [12]



Princip rozkladu PCE peroxidem vodíku je následující [12]:



Použití peroxidu vodíku v rámci ISCO bývá často uváděno jako výhodné pro sanaci PAU, ropných uhlovodíků a také chlorovaných rozpouštědel. V případě použití činidla je zásadní jeho stabilita po celou dobu aplikace. Na stabilitu Fentonova činidla má podstatný vliv pH a teplota. Hlavní nevýhody spojené s jeho použitím spočívají v obtížném nakládání s chemikáliemi. Při jeho aplikaci je většinou potřeba velkého množství chemikálií, což ztěžuje manipulaci s nimi. To vše ještě ztěžuje nestálost peroxidu a nutnost upravit pH na potřebnou hodnotu pro dosažení vhodných reakčních podmínek. Velmi důležitý je způsob aplikace peroxidu vodíku [12].

### 2.3.2. *In situ* chemická redukce

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

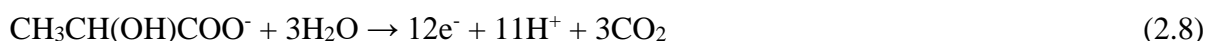
Nejčastější redukční činidla jsou: [1]

- dithioničitan sodný  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,
- polysulfid vápníku  $\text{CaS}_x$ ,

## Disertační práce

- metadisířičitan sodný  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,
- hydrogensulfid sodný  $\text{NaHS}$ ,
- sířičitan sodný  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,
- síran železnatý  $\text{FeSO}_4$ ,
- elementární (kovové, nulmocné) železo  $\text{Fe}^0$  v podobě špon či nanočástic.

Kromě toho se často využívají i organické zbytky z potravinářských výrob, například syrovátka, která obsahuje anion mléčné kyseliny  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ . Ten se rozkládá za uvolnění elektronů až na  $\text{CO}_2$ . Reakce je obdobou obecného rozkladu organických látek působením kyslíku, což je opak fotosyntézy. Vlastní oxidační reakce pro vybraná redukční činidla (elementární železo  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ ) lze vyjádřit následujícími rovnicemi: [1]



### Biologická reduktivní dechlorace

Biologická reduktivní dehalogenace, resp. dechlorace je sanační metoda založená na anaerobní biodegradaci chlorovaných organických látek. Biodegradace znamená rozklad organických polutantů na netoxické, působením metabolických pochodů heterotrofních půdních mikroorganismů. Mikroorganismy využívají kontaminanty jako zdroj uhlíku v přeměně chlorovaných uhlovodíků na uhlovodíky nechlorované. Metoda běží samovolně, ale je možné ji výrazně zintenzivnit dodáním vhodného chemického substrátu, který je fermentován a slouží jako zdroj vodíku pro vlastní halorespiraci (forma anaerobní respirace, kde halogenní komponenty slouží jako zdroj energie). Příkladem těchto látek jsou alkoholy, laktáty, cukry, či rostlinný olej. Biologická reduktivní dehalogenace se používá pro sanaci CIU – chlorethanů, chlormetanů a zejména chlorovaných etylenů (chloretenů). Výhodou technologií založených na biodegradaci znečištění je skutečnost, že není třeba přímého kontaktu infiltrovaného činidla či podpůrné látky s kontaminantem. Mikroorganismy využívají kontaminantů jako zdroj energie či živin, kontaminant vyhledávají a svojí aktivitou v horninovém prostředí vytvářejí podmínky k jeho celoprostorové degradaci. [1]

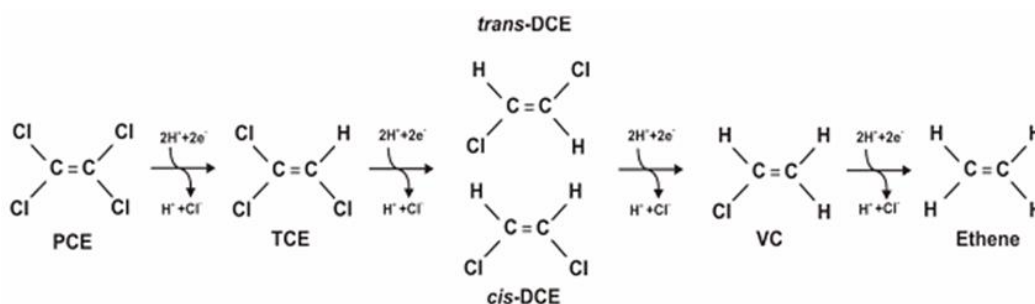
Mechanismy biodegradace chlorovaných alifatických uhlovodíků se rozdělují do dvou kategorií: [1]

- aerobní oxidace (přímá, kometabolická)
- anaerobní reduktivní dechlorace (přímá, kometabolická)

Oba procesy probíhají za vhodných podmínek přirozeně. Infiltrací vhodného fermentovatelného substrátu (akceptoru nebo donoru elektronů, živin) do horninového prostředí lze urychlit přirozeně probíhající procesy halorespirace. Během přímých reakcí získávají mikroorganismy energii přímo z kontaminátů a tím je kontaminující látka degradována. Chlorovaná látka zde slouží jako akceptor elektronů místo obvyklého akceptoru, jakým bývají dusičnany nebo sírany. Během kometabolických reakcí je kontaminant rozkládán enzymy produkovanými organismy během mikrobiálního metabolismu. Kometabolická redukce chlorovaných uhlovodíků bývá významná v silně redukčním prostředí. [38]

Základním principem biologické reduktivní dehalogenace jako sanační metody je aplikací organického substrátu do kontaminovaného kolektoru vytvořit reaktivní zónu – bioreaktor *in situ* – kdy organický substrát slouží jako zdroj uhlíku pro přítomnou mikroflóru. Rozkladem aplikovaného substrátu dojde k vyčerpání kyslíku z prostředí, rozvoji anaerobního mikrobiálního konsorcia, a tím k vytvoření optimálních anaerobních podmínek pro průběh reduktivní dechlorace. [1]

Chlorované uhlovodíky podléhají během procesu dechlorace řadě redukčních reakcí. PCE je postupně degradován podle schématu (Obrázek 1): [40]



**Obrázek 1: Schéma degradace PCE**

Každý krok vyžaduje nižší redukční potenciál než krok předcházející. [40]

Degradace PCE probíhá v širokém spektru redukčních podmínek, zatímco VC je redukován na ethen pouze v sulfát-redukujících a methanogenních podmínkách. Během každé z těchto transformací ztrácí původní látka ( $\text{R-Cl}_x$ ) jeden atom chloru a získává jeden atom vodíku.

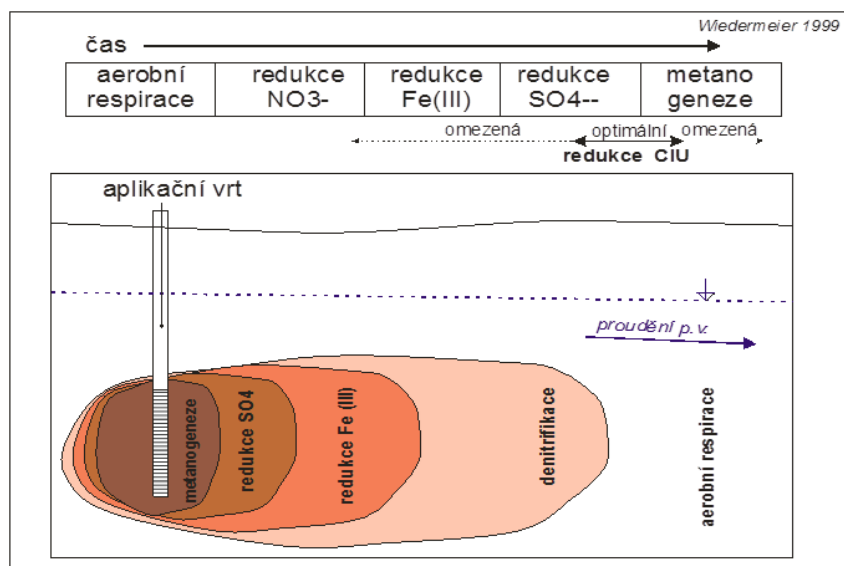
Během tohoto procesu, který mikroorganismům dodá energii, jsou přeneseny dva elektrony [40].

Obyčejně jsou bakterie degradující chlorované uhlovodíky tzv. chemotrofní (získávají energii z oxidačně-redukčních reakcí) a využívají chemické látky jako donory elektronů a zdroj organického uhlíku (organoheterotrofní organismy). Litotrofní (využívající anorganické donory elektronů) a autotrofní (využívající CO<sub>2</sub> jako zdroj uhlíku) bakterie jsou rovněž zapojeny do degradace chlorovaných uhlovodíků.

Bakterie degradující chlorované uhlovodíky jsou rovněž klasifikovány podle akceptoru elektronů, který využívají, a tím i podle zóny, ve které se v horninovém prostředí vyskytují [41].

Průběh dechlorace a s tím spojené změny v horninovém prostředí jsou schematicky znázorněny na Obrázek 2. V případě, že je prostředí aerobní, dochází po injektáži vhodného organického substrátu postupně k přechodu prostředí a mikrobiálních populací z aerobní respirace až k methanogenezi. [39]

Jedním z nejčastěji využívaných substrátů je laktát. Laktát je substrát, který se aplikuje jako rozpuštěný či naředěný roztok a tím nabízí vysoký potenciál pro uniformní distribuci v horninovém prostředí a dosahuje tak vysokých poloměrů dosahu. Dále se používá i polymerovaný laktát, což je pomalu se uvolňující viskózní kapalný substrát dlouhodobé trvanlivosti. Tato látka setrvává na místě, jelikož je v horninovém prostředí imobilní. Jen pomalu uvolňovaná část účinné látky je transportována podzemní vodou ve směru proudění. [1]



Obrázek 2: Průběh dechlorace a s tím související změny v horninovém prostředí [39]

### Využití nanoželeza

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

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

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

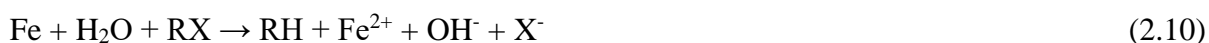


Zároveň reaguje, jak elementární železo, tak rozpuštěné ionty  $\text{Fe}^{2+}$ , s ve vodě rozpuštěným kyslíkem nebo s jinými oxidačními činidly. Tím vznikají přednostně ionty  $\text{Fe}^{3+}$ , které se vlivem své špatné rozpustnosti srážejí ve formě hydroxidu [8].

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

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

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

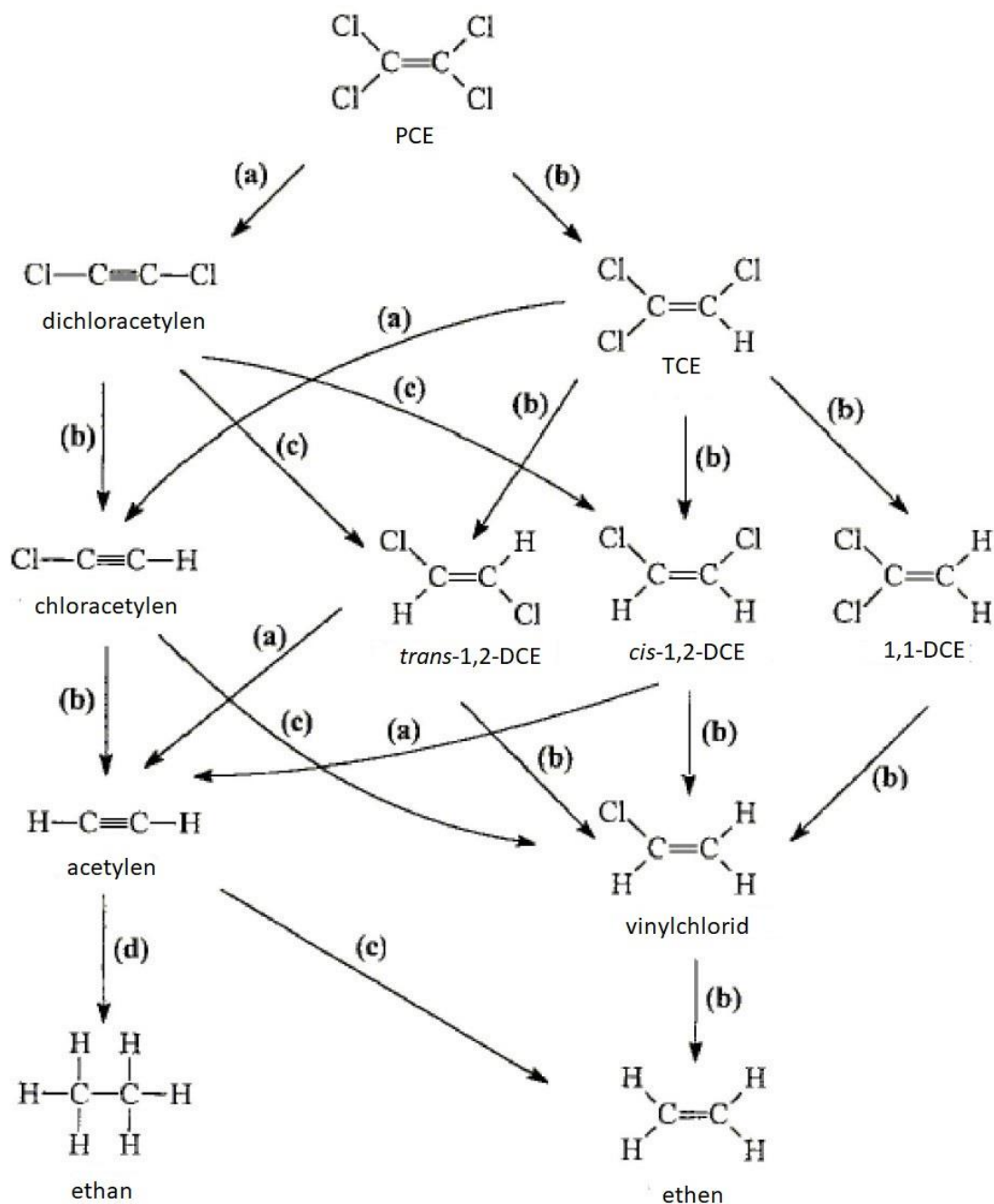


kde R představuje uhlovodíkový zbytek a X halogen. Elementární železo  $\text{Fe}^0$  v této reakci vystupuje jako donor elektronů nutných k redukci kontaminantů a oxiduje se na ionty  $\text{Fe}^{2+}$ .

Rozkladová reakce pro PCE za úplné dechlorace je následující:



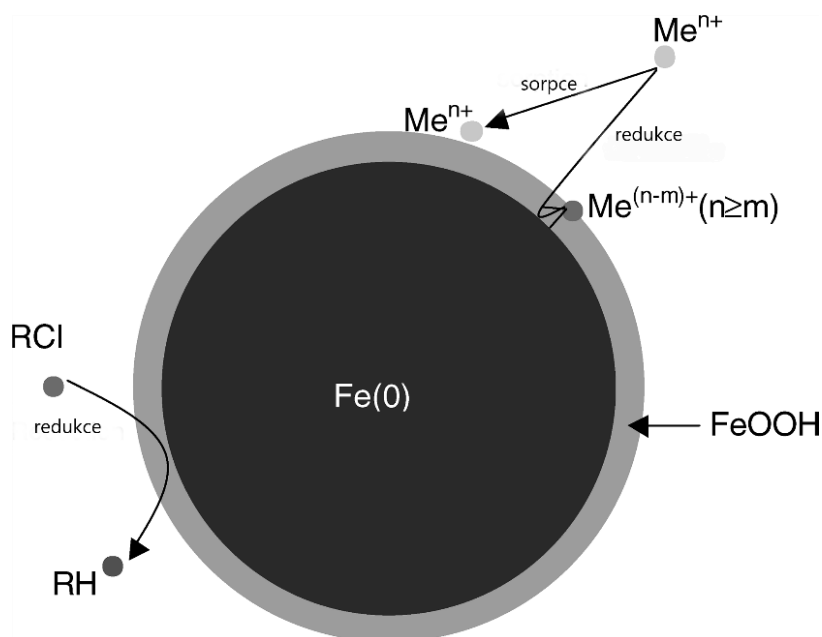
Přesný mechanismus výše zmíněné rovnice (2.3) není znám, přesto je počítáno s dvěma reakčními cestami – hydrogenolýzou a  $\beta$ -eliminací. Existují ale také ještě jiné reakční mechanismy při dechloraci jednoduchých nenasycených alifatických uhlovodíků. Jako příklad je na Obrázek 3 znázorněn komplexní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



**Obrázek 3: Různé rozkladové cesty redukce PCE pomocí elementárního železa - (a) reduktivní dehalogenace; (b) hydrogenolýza; (c) redukce acetylenu na ethen; (d) redukce acetylenu na ethan. [13]**

Obecně se nanočástice skládají z jádra tvořeného elementárním železem a obalu tvořeného oxidy železa (Obrázek 4). Povrch částic je zpravidla stabilizován vhodným povrchově aktivním činidlem. Na velikost, tvar a složení nanočástic má významný vliv především způsob jejich přípravy. [9]





Obrázek 4: Složení nanočástice a její redukční schopnosti [8]

## 2.4. Transport částic nanoželeza v porézním prostředí

Transport nanočástic horninovým prostředím vlivem proudění podzemní vody je ovlivněn třemi hlavními mechanismy [21].

- Brownův pohyb či molekulární difuze,
- konvekční pohyb částic,
- gravitační pohyb.

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

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

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

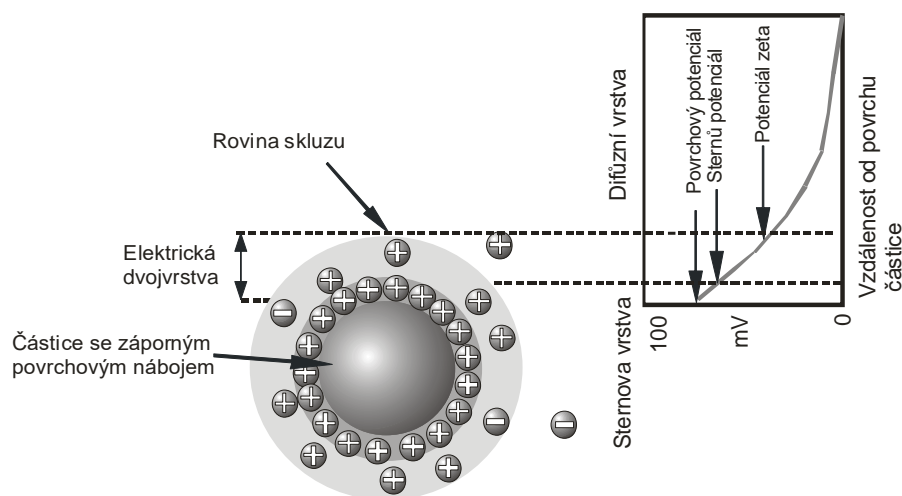
Na velikost, tvar a složení nanočástic má významný vliv především způsob jejich přípravy [9]. Rychlost tvorby agregátů roste se zvyšující se koncentrací nanočástic [15]. Ty následně nemohou dobře migrovat horninovým prostředím a mohou ucpávat póry v hornině a omezovat migraci menších frakcí.

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

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

Jedním z hlavních vlivů je iontová síla disperzního prostředí a velikosti povrchového náboje částic (zeta potenciálu). Celkový náboj na povrchu částic ovlivňuje distribuci iontů v přilehlé oblasti, to má za následek přítomnost opačných iontů na povrchu. Kolem každé částice se tvoří elektrická dvojvrstva. Tuto oblast rozdělujeme na dvě části. Vnitřní oblast se nazývá Sternova vrstva, kde jsou ionty silně vázané a vnější difúzní oblast, kde jsou ionty méně vázané [25]. Uvnitř difúzní vrstvy existuje teoretická hranice, uvnitř které ionty a částice tvoří stabilní jednotku. Když se částice pohybuje, ionty uvnitř hranice se pohybují s ní, ale ionty za

hranicí s částicí neputují. Tato hranice se nazývá povrch hydrodynamického smyku nebo rovina skluzu. Potenciál, který existuje na této hranici, je známý jako potenciál zeta (Obrázek 5).



**Obrázek 5: Zeta potenciál a elektrická dvojrstva [25]**

Jestliže všechny částice v suspenzi mají velký záporný nebo kladný potenciál zeta, pak budou inklinovat k odpuzování se navzájem a neexistuje žádná tendence k tomu, aby flokulovaly (vločkovaly). Jestliže však částice mají nízké hodnoty potenciálu zeta, pak žádná síla nebrání částicím se shlukovat a flokulovat. Obecná dělicí čára mezi stabilní a nestabilní suspenzí se zpravidla bere buď při  $-30$  mV nebo  $+30$  mV. Částice s potenciálem zeta kladnějším než  $+30$  mV nebo zápornějším než  $-30$  mV se normálně považují za stabilní [25].

U nanoželeza může docházet díky jeho specifickým vlastnostem k vytváření magnetickým dipólů [26], což může mít opět za následek řetězení částic a vytváření agregátů. Při posuzování tendencí konkrétních druhů nanoželeza k agregaci nelze tedy brát v potaz pouze velikost potenciálu zeta, slouží však jako důležité vodítko.

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

### 3. Praktická část

#### 3.1. Testované materiály

##### 3.1.1. Tetrachlorethen (PCE)

Pro experimenty byl jako modelový kontaminant zvolen chlorovaný uhlovdík Tetrachlorethen (PCE), známý také jako Perchlorethen. PCE je bezbarvá, nehořlavá kapalina, jejíž páry jsou hustší než vzduch. Jeho sumární vzorec je  $C_2Cl_4$  a patří k lehce těkavým chlorovaným sloučeninám. PCE se používá v textilním a chemickém průmyslu a jako přípravek k odmašťování kovových součástí. Díky jeho širokému rozšíření v průmyslu a jeho vysoké mobilitě v životním prostředí se řadí mezi hlavní polutanty podzemních vod. Jelikož je PCE těžší než voda ( $\rho_{PCE} = 1,62 \text{ g/cm}^3$ ) klesá k bázi kolektoru. Tam může docházet k jeho akumulaci a šíření ve směru sklonu báze i proti směru proudění podzemní vody. Při průchodu jak nenasatovanou, tak i saturovanou zónou za sebou zanechává zbytky volné fáze, které jsou pak dlouhodobým zdrojem rozpuštěné kontaminace podzemních vod (i půdního vzduchu v nenasatované zóně [20]).

PCE je karcinogenní látkou, toxickou pro vodní organismy. Jelikož patří mezi perzistentní polutanty, hromadí se v sedimentech, půdě a biomase vodních organismů. Jeho chronický příjem a kontakt s ním může vést k poškození ledvin a jater.

Pro účely experimentu byl PCE obarven červenou organickou látkou Rhodamin pro jeho snazší detekci v experimentálním systému. Rhodamin byl zvolen pro jeho rozdělovací koeficient  $K_{OC/W} \sim 90$ , zajišťující jeho majoritní výskyt v organické fázi.

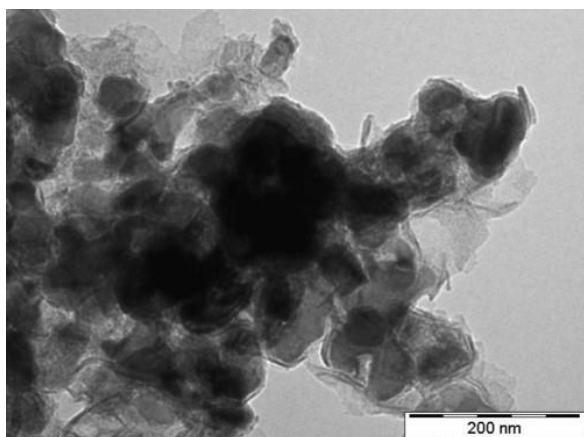
##### 3.1.2. nZVI částice

Pro provedení experimentu byly použity nanoželezné částice NANO FER 25S (NF 25S) and NANO FER STAR (NF STAR) od výrobce NANO IRON s.r.o. a nanoželezné částice od výrobce UVR-FIA GmbH. Nanočástice NF STAR jsou stabilní na vzduchu, protože je jejich povrch stabilizován anorganickou oxidickou slupkou, která zabraňuje jejich rapidní oxidaci. Stabilizací povrchu nanočástic anorganickou slupkou jsou původně pyroforické vlastnosti těchto nanočástic výrazně potlačeny. Tloušťka oxidické slupky v řádech jednotek nm nemá vliv na obsah elementárního železa, který je  $> 85\%$ . Avšak provedené laboratorní testy ukázaly, že reaktivita i schopnost migrace takto stabilizovaných částic jsou značně negativně ovlivněna silou anorganické slupky. Pro odkrytí jejich reaktivního povrchu je nutné částice před jejich aplikací „aktivovat“. Nanočástice musejí být připraveny jako 20% vodná suspenze

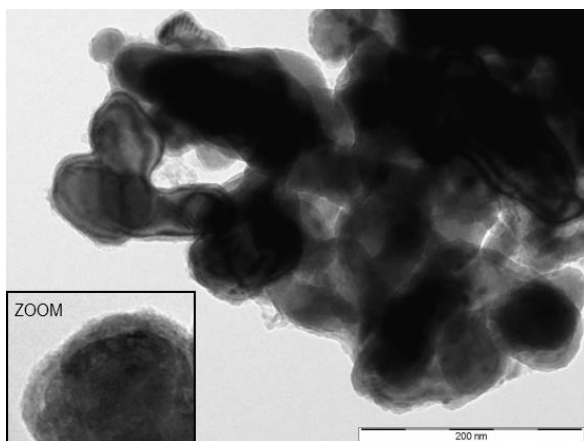
minimálně 2 dny před samotnou aplikací pomocí homogenizačního a dispergačního zařízení (MICCRA D-9 ART Prozess & Labortechnik GmbH & Co. KG). Vlivem pozvolného rozrušování anorganické slupky ve vodě a postupného odkrývání reaktivního povrchu dochází ke zpoždění nástupu reaktivity nanočástic NF STAR a jejich reakční kapacita je celkově snížena.

Suspenze NF 25S je připravována z pyroforického produktu NF 25P a destilované vody v poměru 1:4 (20% vodná suspenze) za použití laboratorní dispergační jednotky (LD 05) (NANO IRON s.r.o) pod inertní atmosférou. Pro stabilizaci suspenze je použit 3% organický stabilizátor (Axilát sodný, PAA-Polyacrylic acid).

Oba typy nanočástic mají průměrnou velikost cca 50 nm, průměrná velikost jejich specifického povrchu je 20-25 m<sup>2</sup>/g a velikostní distribuce těchto částic se pohybuje v rozmezí 20-100 nm a podíl nulmocného železa se pohybuje v rozmezí 80-90 hmotnostních procent. Forma obou typů nanočástic je znázorněna na snímcích z transmisního elektronového mikroskopu (Transmission electron microscopy - TEM) [18] (Obrázek 6, Obrázek 7).

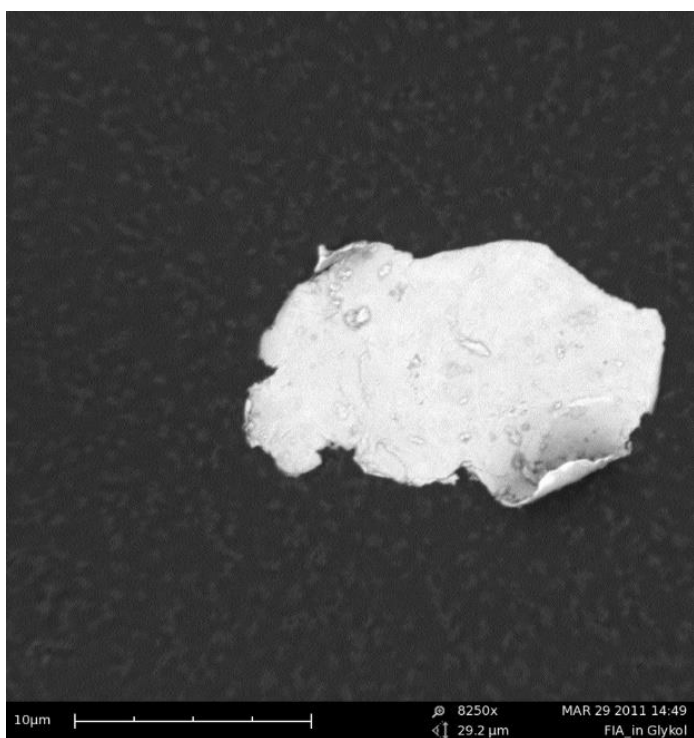


**Obrázek 6: TEM-snímky částic nanoželeza NANOFER 25S [18]**



**Obrázek 7: TEM-snímky částic nanoželeza NANOFER STAR [18]**

Pro porovnání transportních vlastností pomocí 2-D experimentu byly migrační vlastnosti komerčního produktu NF 25S srovnány s nulmocnými částicemi od výrobce UVR-FIA GmbH. Výroba UVR-FIA částic probíhá pomocí procesu mletí, který probíhá dvoufázově. První fáze výroby je mletí částic železa s velikostí okolo 100  $\mu\text{m}$  za sucha ve vakuovém bubnovém mlýnku. Po této fázi jsou částice menší než 40  $\mu\text{m}$ . Při jemném mletí (druhá fáze) jsou částice mlety v mísícím kulovém mlýnku za mokra v ethylenglykolu. Forma částic je plochá s dvěma dimenzemi v mikrorozměrech a jedním v nanorozměrech (Obrázek 8). Velikostní distribuce částic se pohybuje mezi 100 a 2000 nm a částice mají průměrný specifický povrch 1,3  $\text{m}^2/\text{g}$ . [UVR-FIA GmbH]



**Obrázek 8:** SEM-snímky z rastrového elektronového mikroskopu částic od výrobce UVR-FIA, Institut MVT/AT, TU Bergakademie Freiberg

### 3.1.3. Karboxymethyl celulóza (CMC)

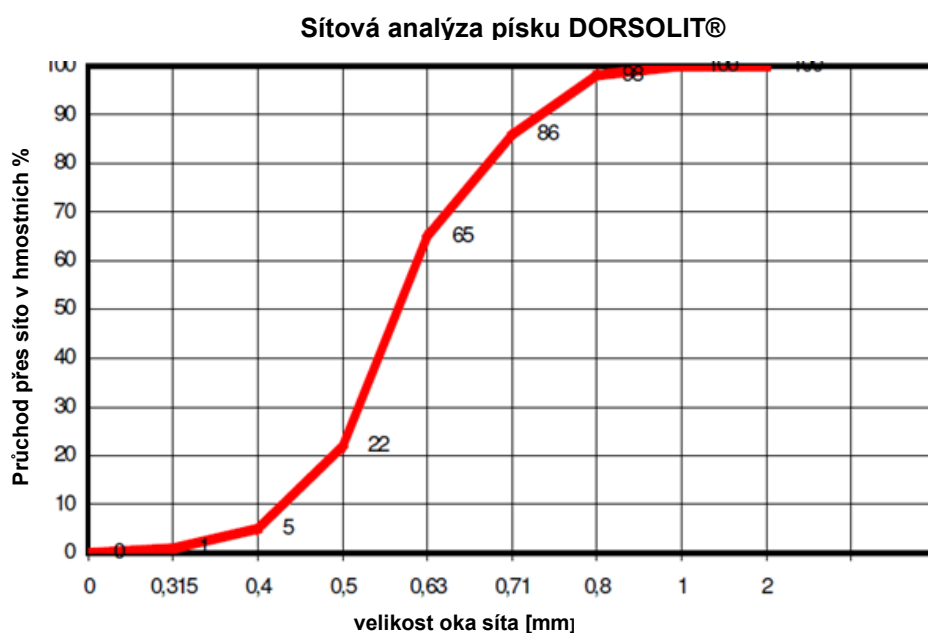
Karboxymethyl celulóza (CMC) je derivát celulózy s karboxymethylovými skupinami (-CH<sub>2</sub>-COOH), navázanými na některé z hydroxylových skupiny glukopyranózových monomerů, které tvoří kostru polymeru. Často se používá i sodná sůl karboxymethylcelulózy. CMC je kvalitní potravinový polysacharid. Je netoxický a biologicky odbouratelný. CMC byla použita pro zlepšení migračních vlastností nZVI.

### 3.1.4. Fluorescenční stopovač uranin

Uranin je sodná sůl fluoresceinu. Vytváří tmavě červené dlouhé krystaly, které v pevném stavu nefluoreskují. K fluorescenci dochází teprve při silném zředění roztoku uraninu. Během ředění lze zřetelně vidět přechod barvy roztoku z červené do zelené barvy. Uranin má nejsilnější fluorescenci ze všech známých látek a je dobře viditelný pouhým okem. Pod osvětlením UV lampou s vlnovou délkou 365 nm však bude efekt viditelný daleko výrazněji. Uranin je dobře rozpustný a hojně se používá při stopovacích zkouškách, ale může být využit i v kosmetice a hygienických přípravcích, v medicíně nebo pro lokalizaci netěsností ve vodních sítích. [17]

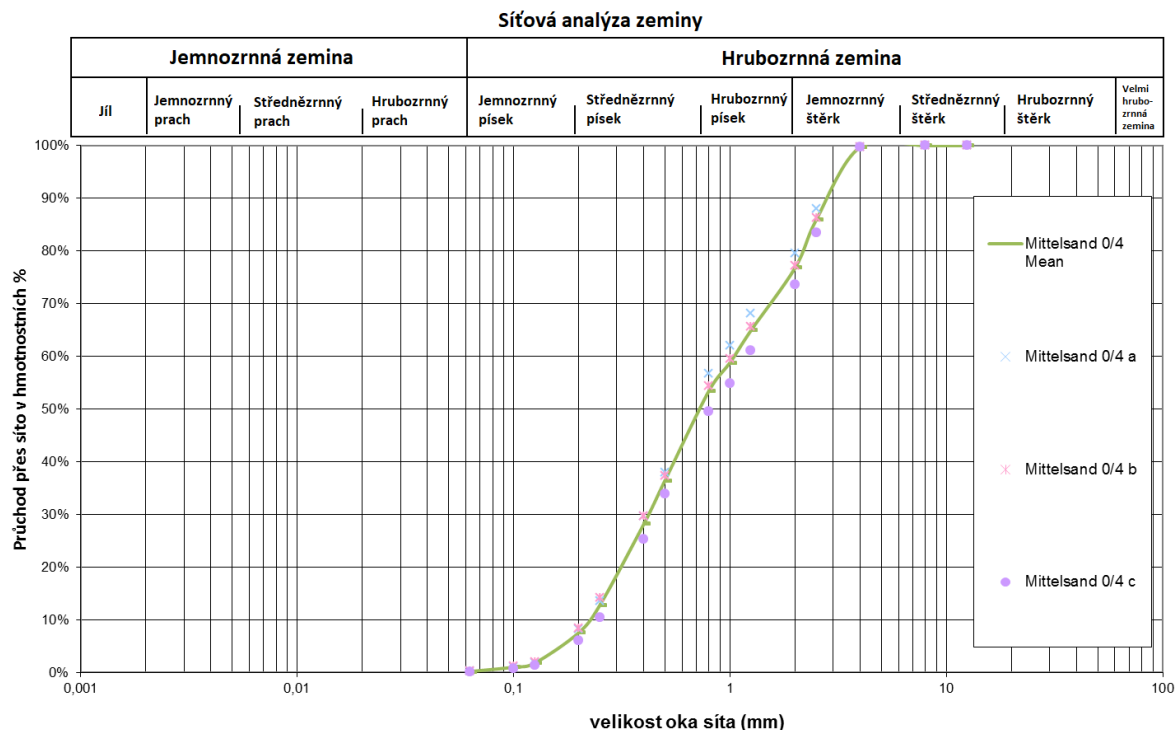
### 3.1.5. Porézní medium

Jako náplň 2-D experimentálního boxu byl použit křemenný písek DORSOLIT® Nr.8 (obsah SiO<sub>2</sub> > 97 hm. %) DORSOLIT® Nr.8 je monodispersní praný světlý písek s velikostní distribucí 0,3-0,8 mm (Obrázek 9).



Obrázek 9: Sítová analýza písku DORSOLIT® Nr.8 pro 2-D experiment

Reálné porézní prostředí 3-D experimentálního boxu představuje polydispersní materiál z pracoviště VEGAS, zvaný „Mittelsand“. Sítová analýza náplně 3-D boxu je znázorněna na Obrázek 10.



Obrázek 10: Sítová analýza zeminy VEGAS pro 3-D experiment

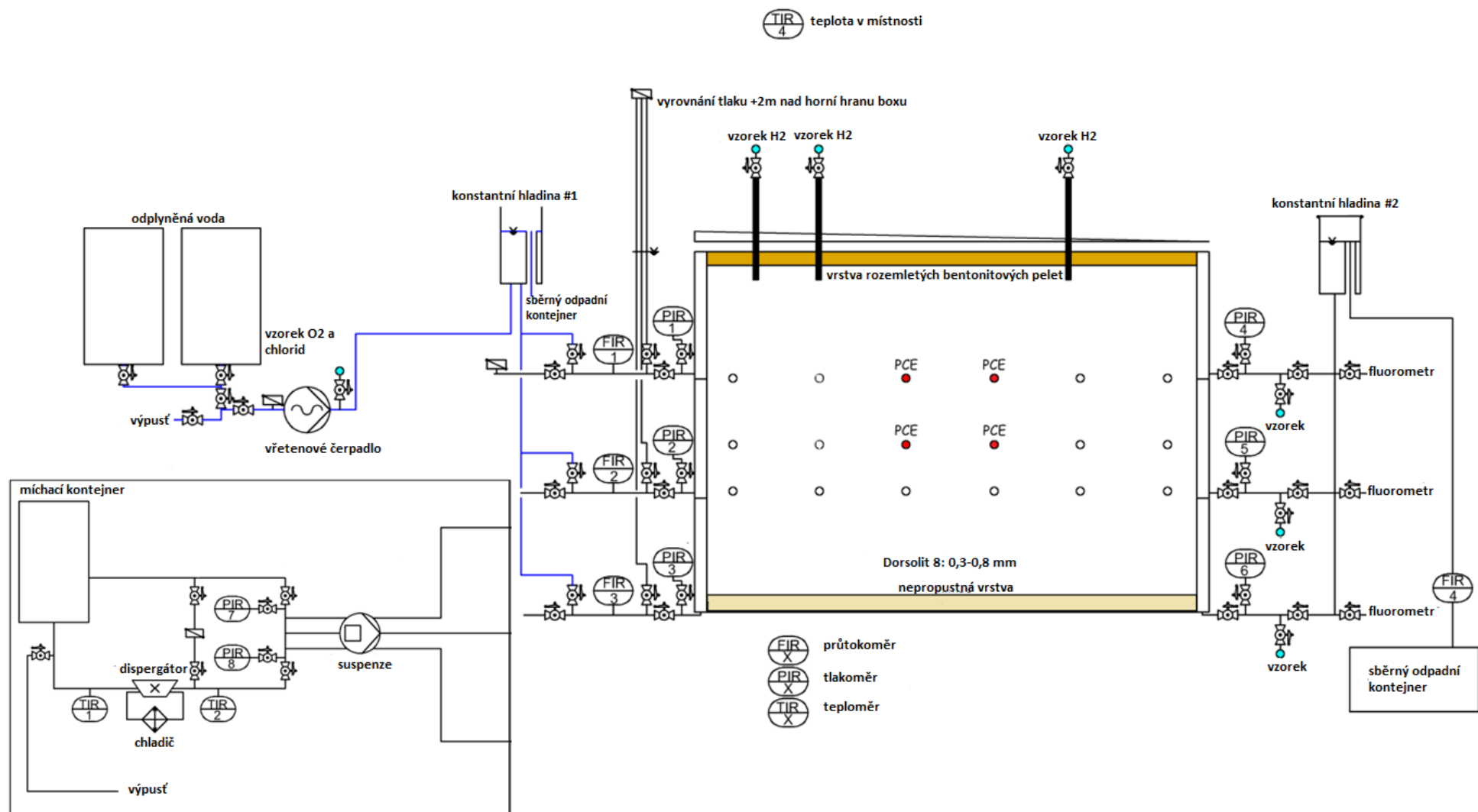
## 3.2. Metodika migračních laboratorních testů

### 3.2.1. 2-D experimentální box

Experiment má představovat co možná nejlépe homogenně naplněný dvou dimensionální model napjatého kolektoru. Experimentální box je 1 m dlouhý, 0,12 m široký a 0,7 m vysoký. Schéma zapojení 2-D experimentu je znázorněno na Obrázek 11.

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



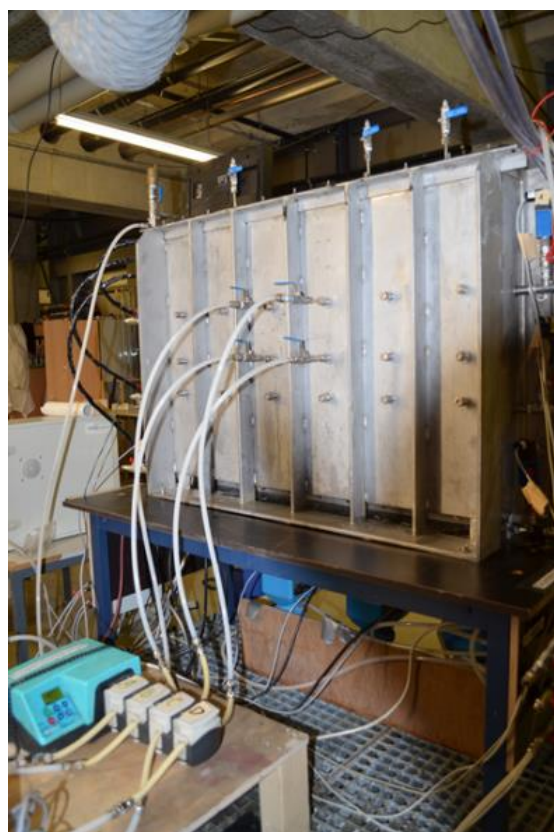
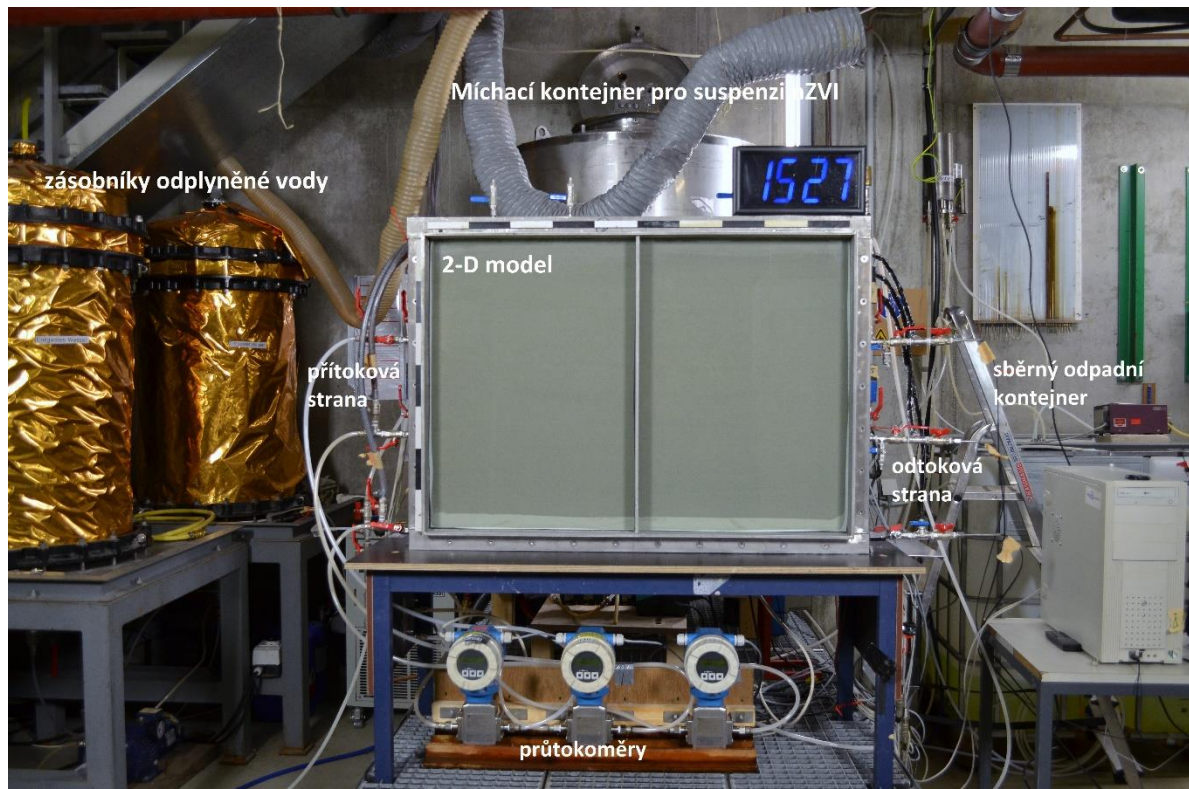


Obrázek 11: Schéma zapojení 2-D experimentu (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))

Naplnění konstantní hladiny #2 na odtokové straně boxu je založeno na stejném principu jako u konstantní hladiny #1. Tímto nastavením je docíleno toho, že obě dvě hladiny jsou v konstantní výšce.

Box je naplněn pískem (DORSOLIT® Nr. 8) a nepropustnou vrstvou (Geba weiß). Pro experiment je použita odplyněná voda, aby se tak zabránilo rychlé oxidaci nanoželeza a také kvůli simulaci reálných podmínek v přírodním kolektoru.

Kontaminant stejně jako následně nanočástice železa jsou dávkovány peristaltickou pumpou a aplikovány zezadu boxu skrz 4 injektážní porty (Obrázek 12, Obrázek 13) do porézního prostředí. Před injektáží železa je potřeba suspenzi řádně připravit v míchacím kontejneru. Jelikož se nanočástice železa velmi rychle shlukují a mají tendenci tvořit velké aglomeráty, musí být suspenze před a během injekce dispergována, aby bylo docíleno lepšího transportu částic v porézním prostředí. Připravovaná suspenze proudí z míchacího kontejneru přes dispergátor a následně je pumpována zpět do míchacího kontejneru.



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



**Obrázek 13: Injektážní port pro aplikaci PCE a nZVI**

Schéma a fotodokumentace způsobu přípravy suspenze jsou znázorněny v Příloha 3.

Cílem provedení 2-D experimentu bylo vizualizovat transport a šíření železných nanočástic v porézním prostředí s a bez přítomnosti kontaminantu PCE a zjistit, jak přítomnost PCE v systému samotnou migraci nZVI ovlivní. Pokus byl proveden s komerčně dostupnými nanočásticemi NANO FER 25S (NF 25S) od firmy NANO IRON s.r.o. Migrační schopnosti NF 25S byly porovnány s migračními schopnostmi železných částic připravených firmou UVR-FIA GmbH.

Box byl nejprve sestaven a naplněn po vrstvách pískem pomocí speciálního trychtýře se zabudovaným sítím pro rovnoměrné naplnění boxu (Obrázek 14). Jednotlivé vrstvy byly manuálně ztuhněny pro docílení homogenního rozložení písku v boxu. Na dno boxu byla aplikována nepropustná jemnozrnná vrstva (Geba weiß), myšlená pro kumulaci DNAPL kontaminace. (Obrázek 14) Utěsnění boxu zajišťovala vrstva rozemletých bentonitových pelet. Po naplnění boxu pískem a utěsněním systému byl celý systém propláchnut oxidem uhličitým a poté pomalu zavodněn odplyněnou vodou.

Pro simulaci reálného proudění podzemní vody v kolektoru byl pro experiment zvolen nízký průtok. Proto gradient mezi dvěma pevnými potenciály (konstantní hladina #1, konstantní hladina #2) byl nastaven na 0,02 (vzdálenost mezi nádobami byla 20 cm). Tomuto gradientu odpovídá průtok přibližně jednoho pórového objemu (cca 30 L) za den, což odpovídá proudění 1,25 l/h.



**Obrázek 14: Příprava experimentu (vlevo - rovnoměrné naplňování 2-D boxu pomocí trychtýře se zabudovaným sítím; vpravo – zhutňování jednotlivých vrstev)**

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

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

Po provedení prvního migračního pokusu proběhla další stopovací zkouška, s cílem pozorovat změny proudění vody po injektáži částic. Z bezpečnostních důvodů byla stopovací zkouška provedena pouze s nízkou koncentrací uraninu 10 mg/l a za velmi nízkého proudění 1,5 l/h.

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

Celý migrační pokus byl za stejných podmínek proveden ještě jednou s cílem otestovat, jak přítomnost PCE v systému samotnou migraci nZVI ovlivní. Experimentální box byl znovu po vrstvách naplněn pískem a připraven stejným způsobem jako referenční pokus. Výjimkou bylo vytvoření nepropustné vrstvy ve střední části boxu myšlené pro zachycení PCE po jeho aplikaci, aby se tak vzhledem k jeho hustotě ( $\rho = 1,62 \frac{g}{cm^3}$ ) zabránilo k stečení PCE na dno boxu.

Proudění vody bylo opět zajištěno pomocí vřetenové pumpy a konstantní hladiny #2. Pro zabránění vzniku přetlaku v systému byla konstantní hladina #2 posunuta o cca 1 m níže (cca 5 cm nad vrchní okraj boxu) než při byla její poloha v průběhu referenčního pokusu (Obrázek 15).



**Obrázek 15: Nastavení polohy konstantní hladiny #1 a konstantní hladiny #2 před migračním experimentem**

Stopovací zkouška za použití fluorescenční látky uranin pro ověření transmisivity systému a výchozího nastavení experimentu byla provedena za stejných podmínek jako u referenčního pokusu.

Pro účely experimentu byl modelový kontaminant PCE obarven červenou organickou látkou Rhodamin (výsledná koncentrace  $c = 1$  ppm) pro jeho snazší detekci v experimentálním systému. Do systému bylo aplikováno 100 ml resp. 170 g PCE pomocí membránové pumpy STEPPOS. Aplikace proběhla čtyřmi injektážními porty zezadu boxu s velmi nízkým průtokem 1,14 ml/min. Do každého portu bylo aplikováno 25 ml. V průběhu aplikace byly vždy po aplikaci určitého množství PCE hadičky promyty vodou. Poté se pokračovalo s aplikací PCE (Obrázek 16). Po aplikaci kontaminantu do systému bylo důležité počkat 2-3 dny pro dosažení konstantních koncentrací PCE v porézním prostředí.



**Obrázek 16: Aplikace kontaminantu PCE do experimentálního boxu**

Příprava i provedení injektáže částic nZVI NANO FER 25S probíhaly stejným způsobem jako u retenčního pokusu. Celý průběh migračního experimentu byl dokumentován fotoaparátem. V průběhu aplikace nanočástic nZVI bylo základní proudění vypnuto, protože cílem bylo sledovat plošné rozšíření okolo aplikačních portů. Experiment běžel cca 7 h a 10 min a ihned poté bylo základní proudění v systému opět zapnuto. Průtok opět odpovídal jednomu pórovému objemu za den.

Druhý den po skončení injektáže nZVI byla provedena druhá stopovací zkouška za použití fluorescenční látky uranin s cílem pozorovat změny proudění vody po injektáži částic.

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

V Tabulka 2 jsou shrnuty okrajové podmínky obou migračních experimentů.



**Tabulka 2: Okrajové podmínky pro injektáž nZVI**

<b>Proudění</b>	Během injektáže vypnuto
<b>Nastavení peristaltické pumpy</b>	Průměrně 25 rpm (8 ml/min) na 4 hadičky 10 x 8 mm
<b>Nastavení dispergátoru</b>	Úroveň 3 (12.900 rpm)
<b>Koncentrace suspenze nZVI</b>	10 g/l
<b>Doba injektáže</b>	430 min; (186 min – referenční pokus)

### 3.2.2. 3-D experimentální box velkého měřítka

Experimentální box byl navržen a zkonstruován ve výzkumném pracovišti VEGAS University ve Stuttgartu.

Stěny boxu (Obrázek 17) jsou vyrobeny z ušlechtilé oceli, přední stěna boxu je prosklená. Zařízení je 16 m dlouhé, 1 m široké a 3 m vysoké. Je rozděleno na dvě části, na dva samostatné experimenty. Každá část je 8 m dlouhá a představuje dva samostatné experimenty o rozměrech 6 m x 1 m x 3 m (D x Š x V).

Schéma celého 3-D experimentálního boxu velkého měřítka je znázorněno v Příloha 6.

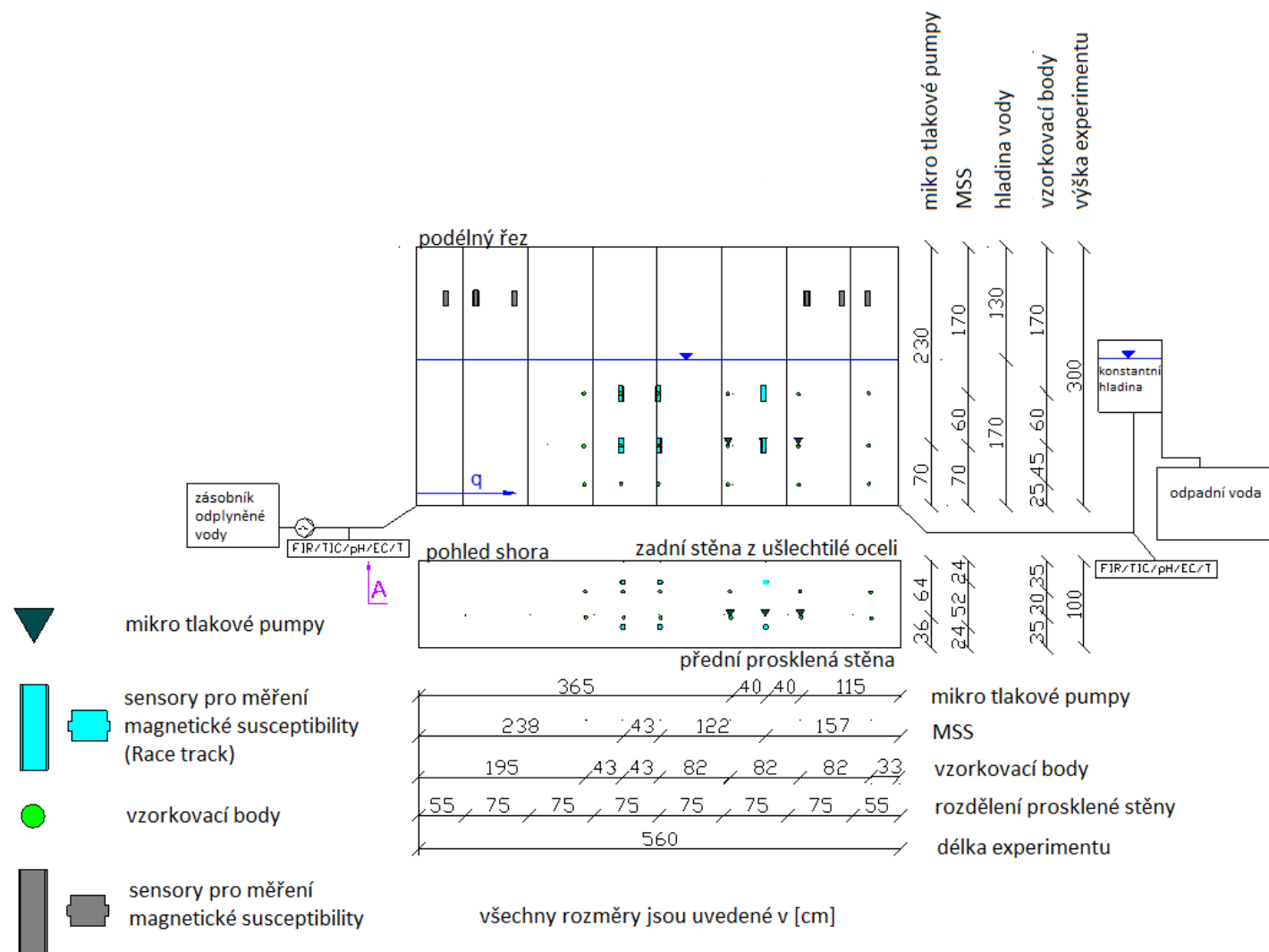


**Obrázek 17: 3-D experimentální box ve výzkumném centru VEGAS (16 m x 1 m x 3 m (D x Š x V))**

Simulace sanace zdrojové zóny znečištění pomocí nanočástic  $\text{Fe}^0$  probíhala v pravé části boxu (Large scale flume (LSF) 1 - 6 m x 1 m x 3 m (D x Š x V)). Schéma LSF 1 je znázorněno na Obrázek 18. Jako modelový kontaminant byl pro experiment zvolen chlorovaný uhlovdík tetrachlorethylen (PCE). Do experimentálního boxu byly aplikovány 2 kg čisté fáze PCE (Obrázek 20, Obrázek 21). V systému experimentu 1 je zabudováno 36 vzorkovacích a monitorovacích bodů (Obrázek 18). Vzorkovací body jsou rozmístěny v šesti řadách za sebou a-f (a = 195 cm, b = 238 cm, c = 281 cm, d = 363 cm, e = 445 cm a f = 527 cm ve směru

proudění), ve třech horizontech 1, 3 a 4 (4 = 25 cm, 3 = 70 cm a 1 = 130 cm nad dnem boxu), při zadní (A) i přední (B) stěně.

Experiment představuje kolektor s volnou hladinou homogenní půdní struktury za použití písku o střední zrnitosti (hydraulická vodivost –  $K = 4 \times 10^{-4}$  m/s). Hladina vody je 1,7 m nad dnem boxu. Okrajové podmínky experimentu jsou definovány na přítokové straně konstantním tokem a na odtokové straně konstantní hladinou. Do systému přitéká odplyněná voda (koncentrace rozpuštěného kyslíku  $< 1$  mg/l) a průtok je stanoven na  $100 \text{ m}^3/\text{d}$ .

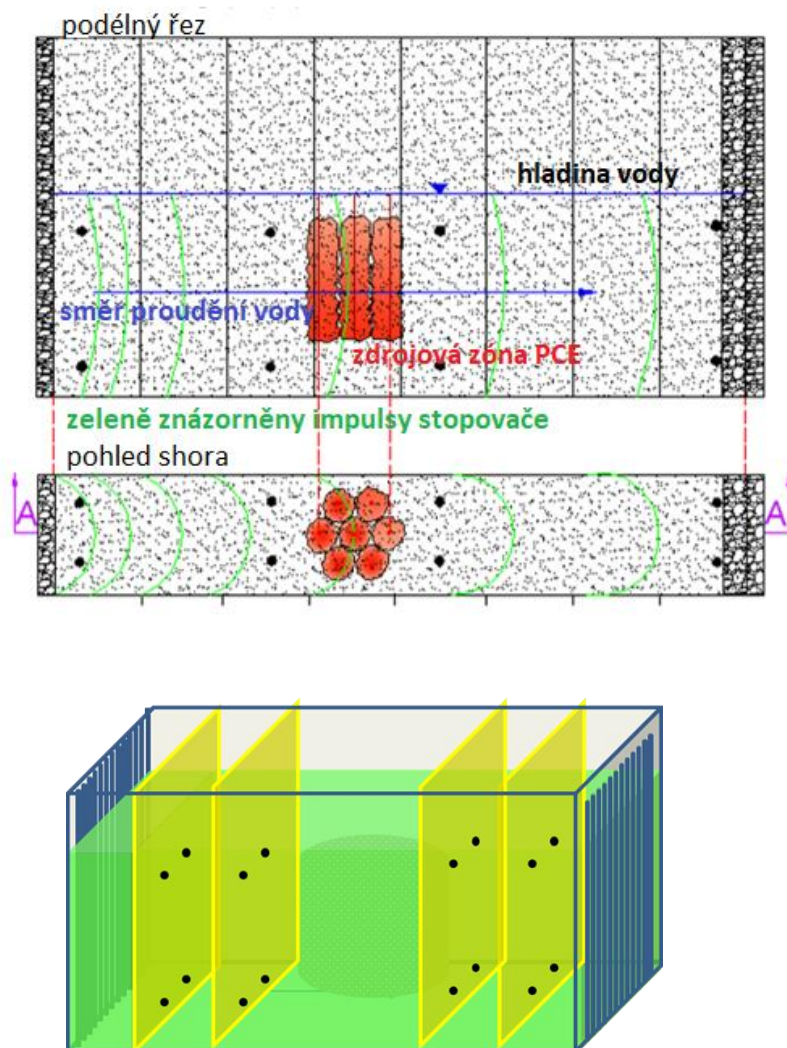


Obrázek 18: Schéma 3-D migračního experimentu velkého měřítka (všechny rozměry jsou uvedeny v centimetrech)

V průběhu celého experimentu byly na přítokové i odtokové straně online měřeny fyzikálně-chemické parametry (pH, ORP, vodivost, rozpuštěný kyslík) a průtok. V systému je zabudováno 36 vzorkovacích a monitorovacích bodů, 3 mikro pumpy pro vzorkování vody během injektáže částic, 12 piezometrů/tlakových sensorů pro monitoring nárůstu vody resp. tlaku v systému v průběhu injektáže a 12 sensorů magnetické susceptibility (MSS - Magnetic Susceptibility Sensor) pro detekci migrace železných nanočástic (Obrázek 18). Magnetická susceptibilita je fyzikální veličina popisující chování materiálu ve vnějším magnetickém poli. Protože elementární železo je feromagnetické (susceptibilita výrazně větší než 1), na rozdíl od jeho oxidů, které jsou paramagnetické (susceptibilita menší než 1) lze pomocí měření magnetické susceptibility zjistit, v jaké oxidačním stavu se železo v prostředí nachází. V systému jsou dále měřeny koncentrace chlorovaných uhlovodíků (CIU), vodíku, rozpuštěného železa a fyzikálně-chemické parametry.

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

Po naplnění a postupném zavodnění boxu byla provedena stopovací zkouška za použití fluorescenční látky uranin (Obrázek 19) pro ověření transmisivity systému a pro stanovení výchozích podmínek experimentu. Fluorescentní stopovač uranin byl plynule aplikován do 16 aplikačních bodů ve směru proudění (Obrázek 19). Stopovací zkouška byla provedena i po aplikaci nZVI do systému s cílem zjistit, jak aplikace nanočástic ovlivnila proudění vody v porézním prostředí.



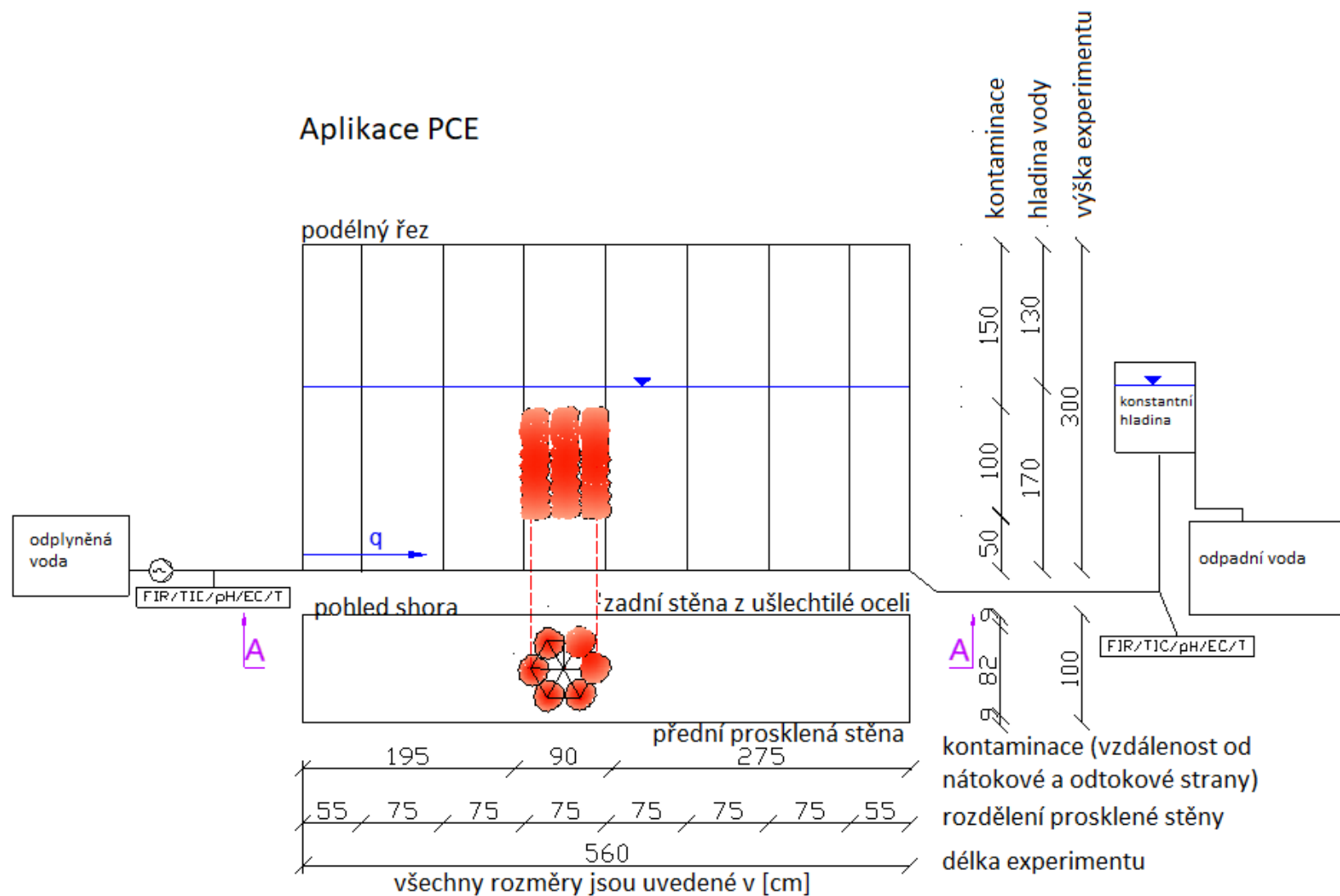
Obrázek 19: Schéma provedení stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin (žluté bloky naznačují systém vzorkování koncentrace uraninu v průběhu stopovací zkoušky)

Aplikace kontaminantu (Obrázek 20), stejně jako následná injektáž nZVI byla situována do střední části boxu. Jako zdroj znečištění byl zvolen chlorovaný uhlovodík PCE, který byl obarven červenou červenou organickou látkou Rhodamin (výsledná koncentrace  $c = 1$  ppm). Celkově bylo do boxu aplikováno 2 kg čisté fáze PCE. Aplikace probíhala do šesti bodů ve tvaru šestiúhelníku a v každém bodě do deseti hloubek (viz Obrázek 21 - aplikace PCE vyznačena červenou barvou). Střed byl ponechán „čistý“ pro následnou injektáž částic. Cílem aplikace bylo vytvoření zdrojové zóny kontaminace s poloměrem 0,45 m ( $0,57 \text{ m}^3$ ).



**Obrázek 20: Aplikace PCE do porézního prostředí 3-D experimentu**

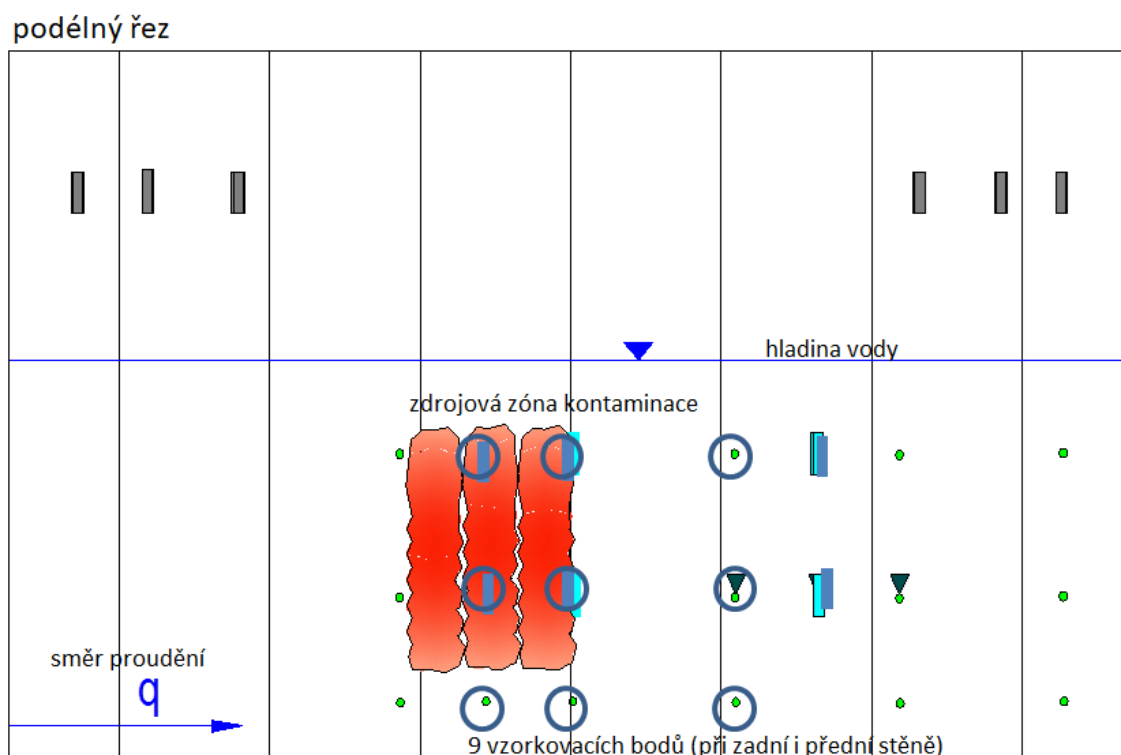
### Aplikace PCE



Obrázek 21: Schéma aplikace zdrojové zóny kontaminace (všechny rozměry jsou uvedené v centimetrech)



Po aplikaci kontaminace do boxu probíhala cca 2 měsíce jen migrace PCE a došlo k vytvoření stabilního kontaminačního mraku. Distribuce PCE byla pravidelně monitorována. S dvěma týdenním intervalem byly odebírány vzorky vody na analýzu pomocí plynové chromatografie (gas chromatography (GC)) z celkem 18 vzorkovacích bodů (Obrázek 22). 9 vzorkovacích bodů se nachází při přední straně a 9 vzorkovacích bodů při zadní stěně. Po vytvoření stabilního kontaminačního mraku v porézním prostředí boxu začaly přípravné fáze pro samotnou injektáž nanočástic  $\text{Fe}^0$ .



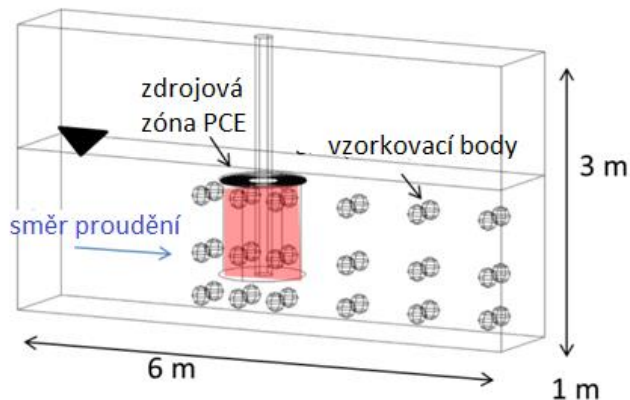
**Obrázek 22: Vzorkování vody po aplikaci PCE (zbylé symboly viz Obrázek 18)**

Před aplikací nZVI bylo potřeba řádně připravit aplikační suspenzi. Zásobní suspenze v koncentrovaném stavu připravená výrobcem byla smíchána s vodou v 200 l zásobníku a ten byl napojen na dávkovací a ředící jednotku. Naředění na požadovanou aplikační koncentraci probíhalo tedy online, kontinuálně na místě po celou dobu průběhu experimentu. Injektáž částic probíhala systémem direct-push jedno-coulovým injektážním vrtem se čtyřmi malými otvory ve spodním hrotu, které mohou vytvořit vysokou rychlost okolo otvorů (Obrázek 23). Suspenze pak byla dávkována přímo z ředící a dávkovací jednotky direct-push sondou do systému. Zásobní suspenze byla po celou dobu probublávána inertním plynem pro zabránění oxidace částic a promíchávána, aby částice v zásobníku nesedimentovaly.

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

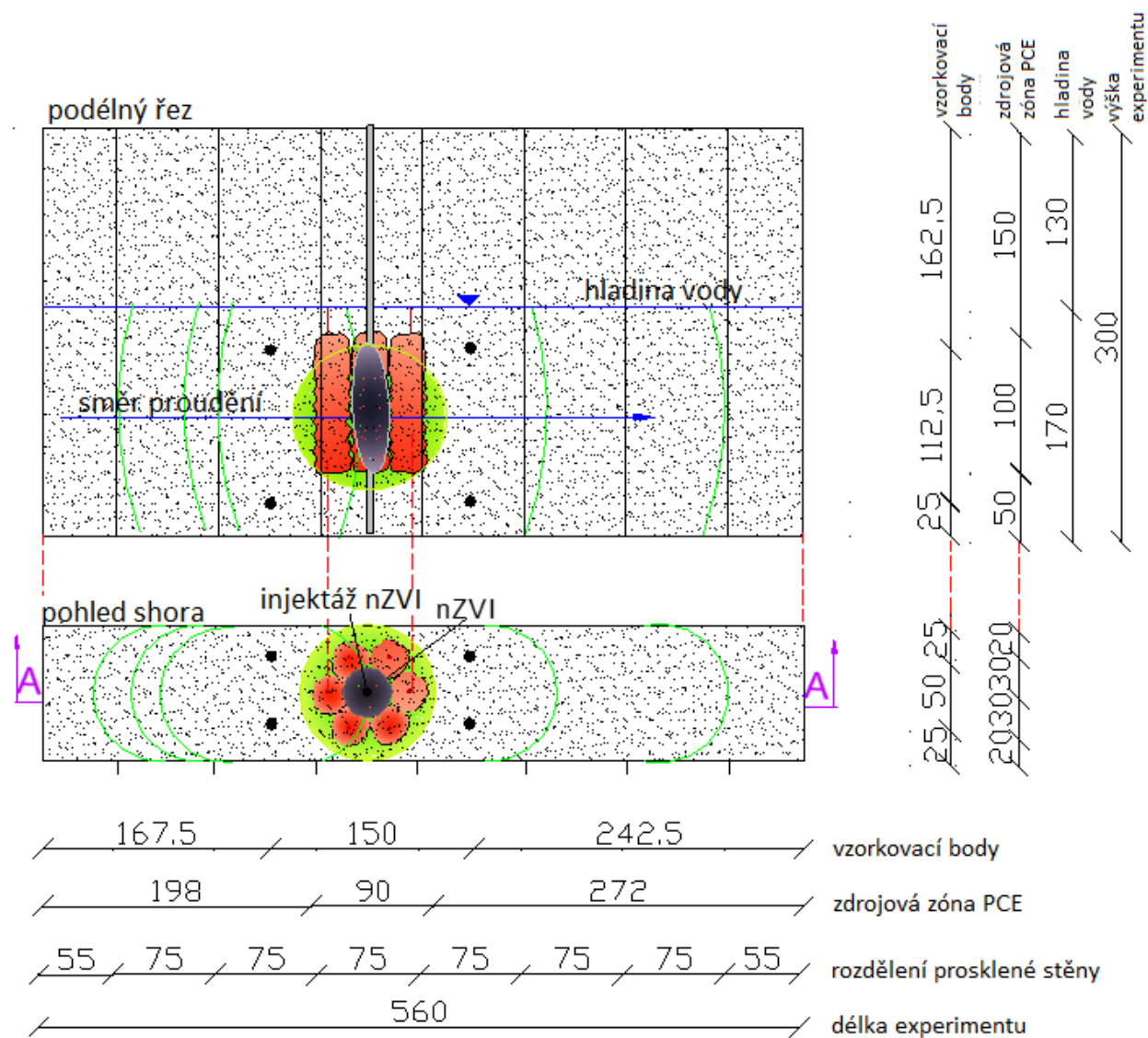
Cílem experimentu bylo aplikovat dostatečné množství suspenze nZVI do porézního prostředí, aby tak byla zajištěna dostatečná koncentrace  $\text{Fe}^0$  vně zdrojové zóny kontaminace a aby se nanočástice železa šířily minimálně  $45 \text{ cm}$  radiálně od aplikačního vrtu. Schéma celé aplikace nZVI do zdrojové zóny kontaminace je znázorněno na Obrázek 24.

a)



b)

**Obrázek 23: a)- Schéma provedení injecktáže nZVI do zdrojové zóny kontaminace; b)- Injecktážní vrt pro direct-push nZVI částic [Aquatest a.s., Liberec, Česká republika]**



Obrázek 24: Schéma aplikace nZVI do zdrojové zóny kontaminace (všechny rozměry jsou uvedené v centimetrech)



**Obrázek 25: Průběh 1. Pilotní injektáže nZVI do 3-D systému**

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

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

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

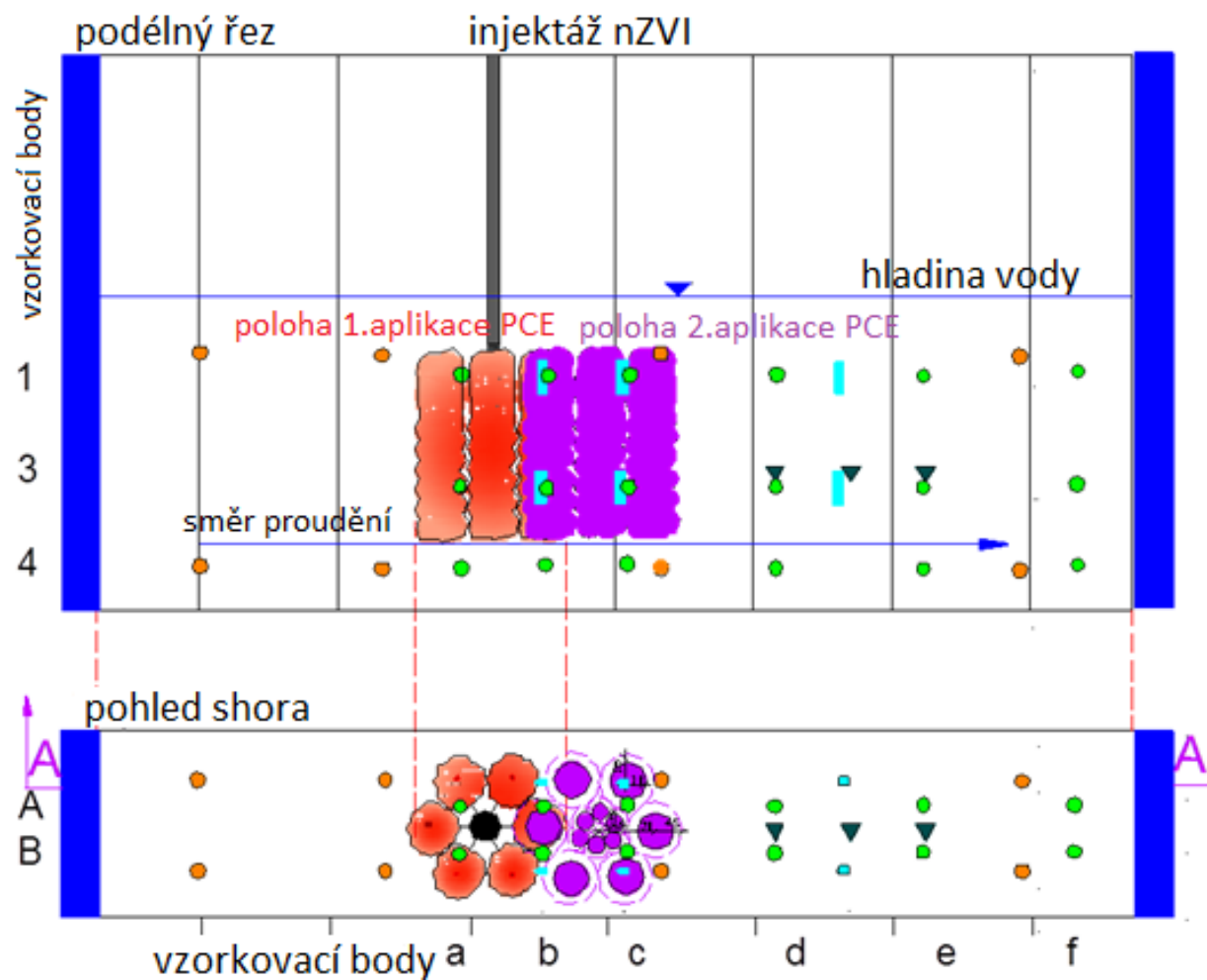
Testován byl nový produkt - nanočástice NANOFER STAR. Nanočástice jsou dodávány v podobě na vzduchu stabilního prášku. Jejich jádro tvoří elementární Fe a obal - oxidická vrstva (3-4 nm), která zabraňuje rychlé oxidaci. Před aplikací je potřeba nanočástice aktivovat. Při tomto procesu jsou nanočástice ponechány dva dny ve vodě v koncentrovaném stavu za pokojové teploty. Dochází přitom k rozrušení a pomalému rozpouštění oxidické slupky a postupnému odkrývání reaktivního povrchu nZVI, což umožňuje elektronový transfer bez výrazné ztráty obsahu Fe<sup>0</sup>. Velká část testů byla věnována právě aktivačnímu procesu těchto částic a odkrytí jejich reaktivního povrchu.

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

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

V rámci druhého kola aplikace nZVI do experimentálního boxu bylo potřeba znovu aplikovat PCE do systému. Vlivem první aplikace nZVI se téměř všechny PCE ze systému vymyl. Podmínky aplikace PCE do boxu zůstaly stejné, jen bylo potřeba uvažovat polohu aplikace nanočástic z prvního kola. Předpokladem bylo, že bude pórový prostor v těsném okolí vrtu z předchozí aplikace kompletně nanočásticemi ucpán. Poloha aplikace PCE byla tedy posunuta 40 cm ve směru proudění a to i z důvodu umístění zabudovaného monitorovacího zařízení (Obrázek 26 - poloha 2. aplikace PCE vyznačena fialovou barvou). Po aplikaci PCE byl systém monitorován do ustálení koncentrací PCE uvnitř boxu.

Podmínky provedení druhého kola injektáže nZVI probíhaly obdobně. Způsob přípravy suspenze zůstal stejný. Dopředu byla připravena a aktivována suspenze v koncentrovaném stavu, byla probublávána inertním plynem a promíchávána v průběhu celé injektáže. Koncentrovaná suspenze byla naředěna a těsně před aplikací do ní byla přidána CMC. Ředění na požadovanou aplikační koncentraci a samotné dávkování probíhalo kontinuálně a suspenze byla dávkována přímo do direct-push vrtu. Aplikace nZVI byla provedena do pěti hloubek a celkový aplikační objem byl 1 m<sup>3</sup>.



Obrázek 26: Poloha druhé aplikace PCE do experimentálního boxu (poloha 2. aplikace PCE vyznačena fialově, poloha 1. aplikace PCE červeně; zbylé symboly viz Obrázek 18)

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

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

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

## **4. Výsledky**

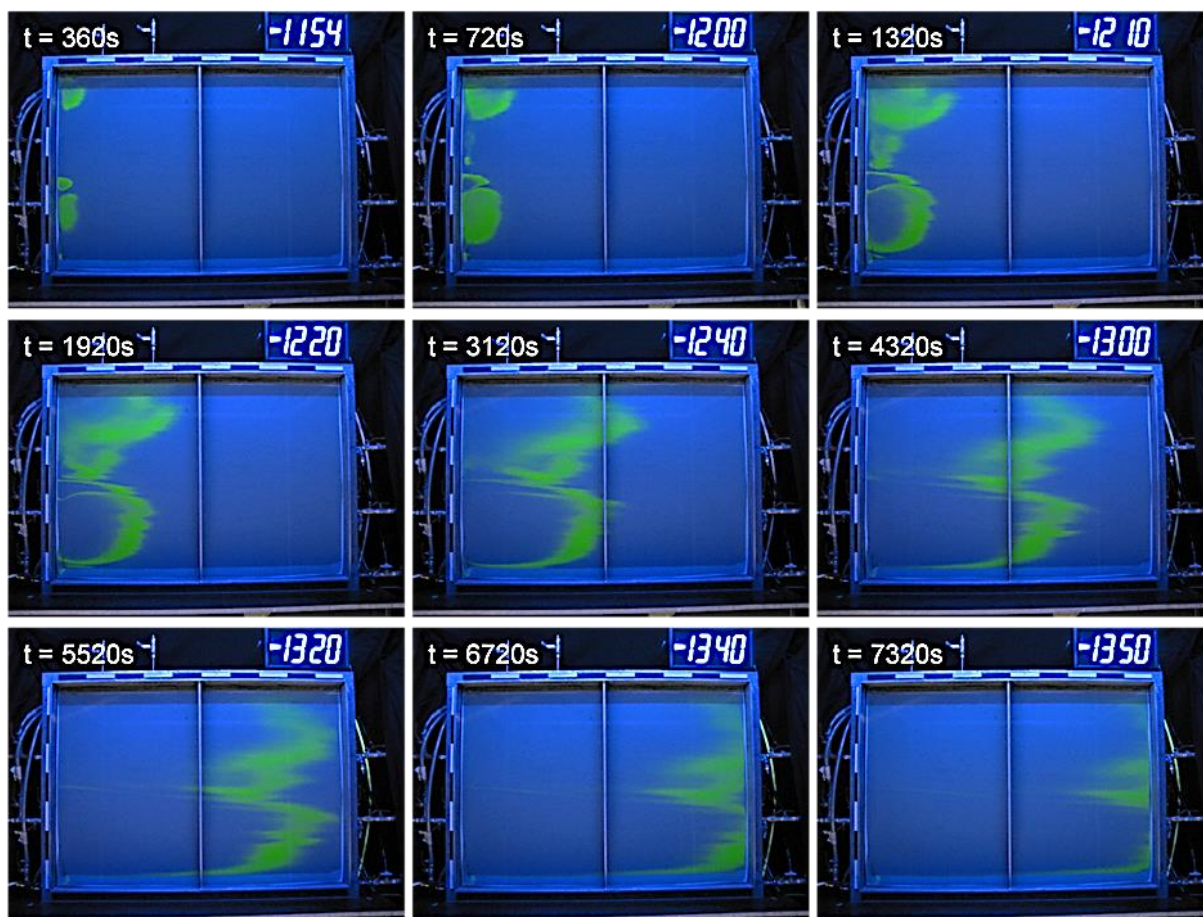
### **4.1. 2-D experimentální box**

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

#### **4.1.1. Stopovací zkouška (referenční pokus)**

Stopovací zkouška byla provedena za použití fluorescenční látky uranin s cílem ověření propustnosti porézního prostředí a vyloučení vzniku preferenčních cest proudění. Obrázek 27 zobrazuje časový průběh stopovací zkoušky.





Obrázek 27: Časový průběh stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin pro ověření transmisivity systému před aplikací nZVI (rozměr boxu: 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm)

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

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

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

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

## Disertační práce

Objem písku v systému:

$$\begin{aligned}V_{celk.} &= \text{délka} \times \text{výška} \times \text{šířka} \\ &= 1 \text{ m} \times (0,7 \text{ m} - 0,1 \text{ m}) \times 0,12 \text{ m} = 0,072 \text{ m}^3\end{aligned}$$

Objemová hmotnost:

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

Pórovitost:

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

Celková průtočná plocha:

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

Využitá průtočná plocha:

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

Čas, za který stopovač proteče systémem:  $t = 1 \text{ h } 56 \text{ min} = 6\,960 \text{ s}$  (Obrázek 27)

Skutečná (efektivní) rychlost proudění:

$$v_a = \frac{dx}{t} = \frac{1 \text{ m}}{6\,960 \text{ s}} \cong 1,44 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Darcyho rychlost:

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

Darcyho zákon:

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

Rozdíl tlakových výšek:

$$dh = 0,08 \text{ m}$$

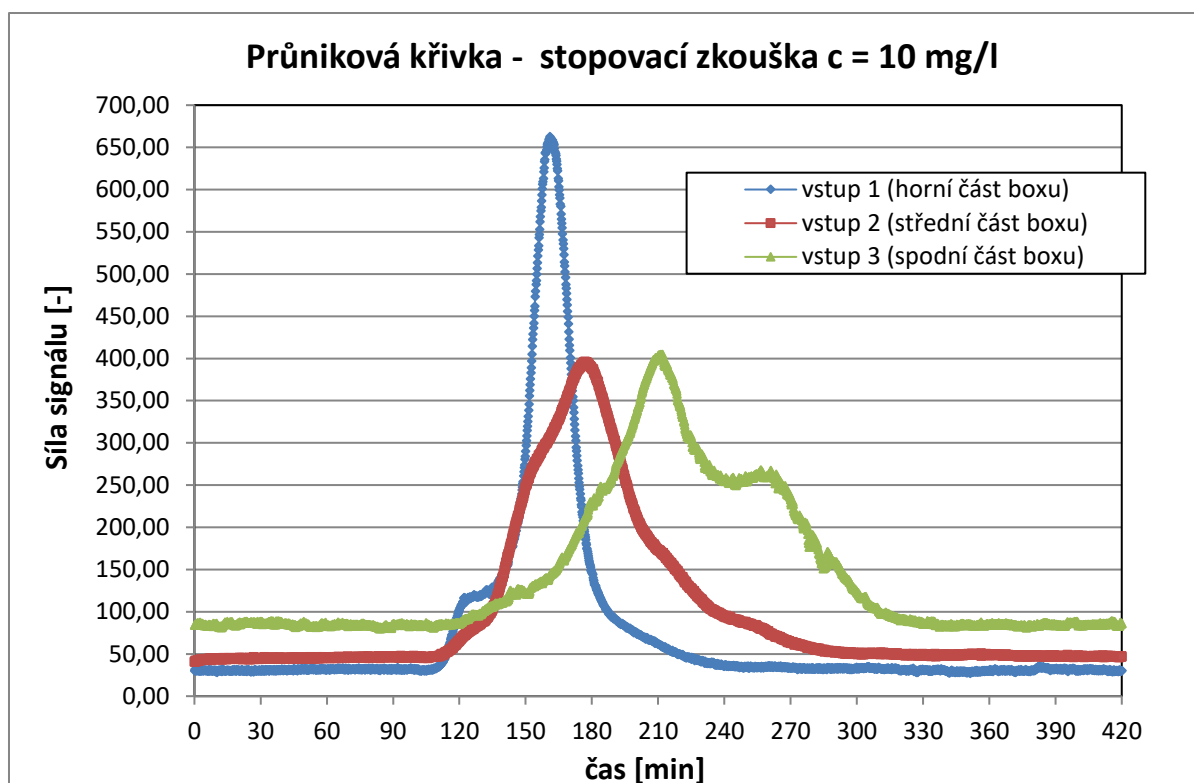
Délka experimentálního boxu:

$$dx = 1 \text{ m}$$

Nasyčená hydraulická vodivost:

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

Pro přesnější určení hydraulické vodivosti byla provedena druhá stopovací zkouška s nižší koncentrací uraninu. Ta byla vyhodnocená pomocí průnikových křivek (Obrázek 28) a její závěry potvrdily výsledky z vyhodnocení první visuální stopovací zkoušky.



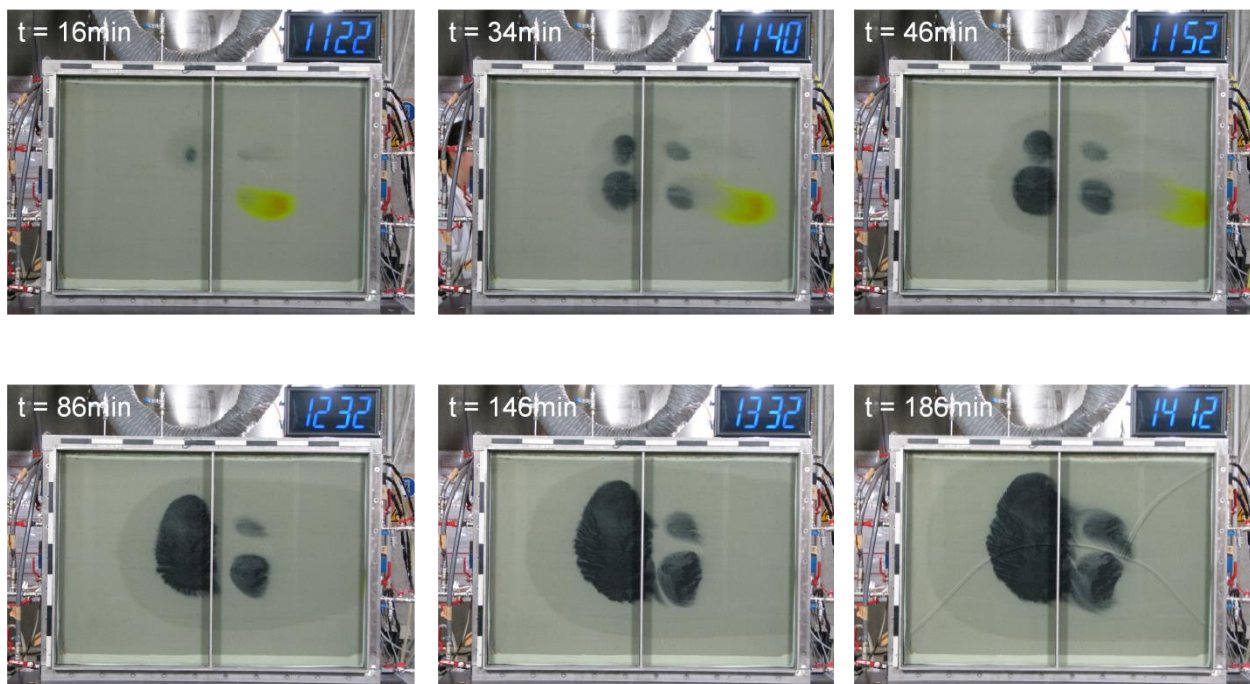
**Obrázek 28:** Naměřené hodnoty signálů pomocí fluorometru v časovém průběhu stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin (výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm)

Koncentrace uraninu byla měřena za pomoci fluorometru na výstupu z 2-D experimentálního boxu. První signály byly zachycené po 110 minutách. Nejrychleji byl signál zachycen fluorescenčním senzorem v horní části boxu, což je ve shodě s prvním vizuálním experimentem. V horní části byla také zaznamenána nejvyšší koncentrace stopovače. Z Obrázek 28 vyplývá, že celková doba průchodu stopovače porézním prostředím byla cca 120-140 minut, což odpovídá výsledkům prvního experimentu. Hydraulická vodivost je tedy  $6,1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$  ( $\pm 10\%$ ).

Po naplnění experimentálního bodu pro další experimenty byly provedeny orientační migrační experimenty uraninu, které prokázaly, že hydraulická vodivost se nemění a zhutnění boxu je opakovatelné.

#### 4.1.2. Migrační experiment bez přítomnosti kontaminace (referenční pokus)

Na Obrázek 29 je znázorněn průběh migrace kulovitých nZVI částic NF 25S v systému 2-D experimentálního boxu ve vybraných časech. Fotodokumentace celého časového průběhu referenčního migračního experimentu je uvedena v Příloha 7.

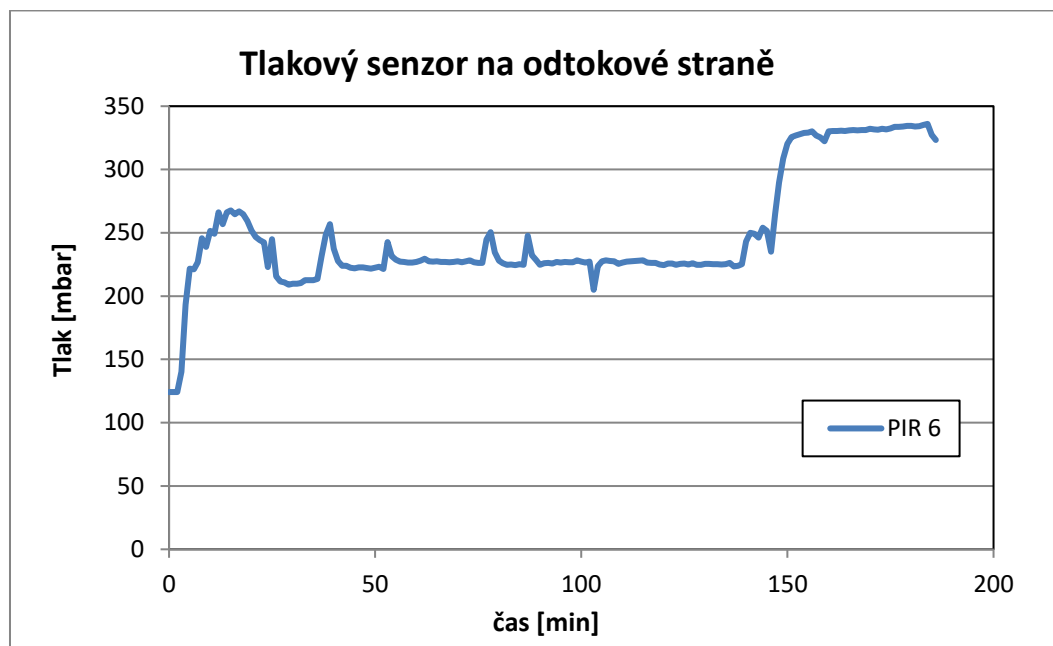


**Obrázek 29:** Vizualizace 2D-migračního pokusu s NF 25S bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))

Nanočástice nZVI injektované do čtyř bodů ve středu zadní části experimentálního boxu se šířily radiálně okolo injektážních portů a poté byly mírně unášeny ve směru proudění (zleva doprava). Směr proudění během injektáže nZVI byl indikován stopovací látkou (uranin), která byla aplikována do pravého spodního injektážního portu těsně před spuštěním migračního experimentu (žlutozelená oblast). Po 72 minutách došlo ke spojení levých oblastí aplikace nZVI a vytvoření jednoho většího aplikačního mraku, který se i nadále šířil směrem nahoru a do stran od míst aplikace. Po 160 minutách došlo ke spojení levého aplikačního mraku s pravým spodním. Levý horní injektážní port měl v průběhu injektáže sníženou propustnost zanesením materiálem z horninového prostředí. Vlivem tohoto omezeného průchodu bylo prostřednictvím tohoto injektážního portu do systému aplikováno nejméně nZVI (cca  $\frac{1}{4}$  v porovnání s ostatními porty).

V průběhu migračního experimentu bylo problematické udržet konstantní tlak v systému. Po uplynutí cca 160 minut aplikační tlak nastoupal až k hodnotě 335 mbar (Obrázek 30), což se ukázalo pro průběh experimentu kritické. Po 186 minutách od spuštění injektáže nanočástic

došlo vlivem přetrvávajícího přetlaku v systému k prasknutí vnitřní části bezpečnostního skla a experiment tak musel být z bezpečnostních důvodů ukončen.



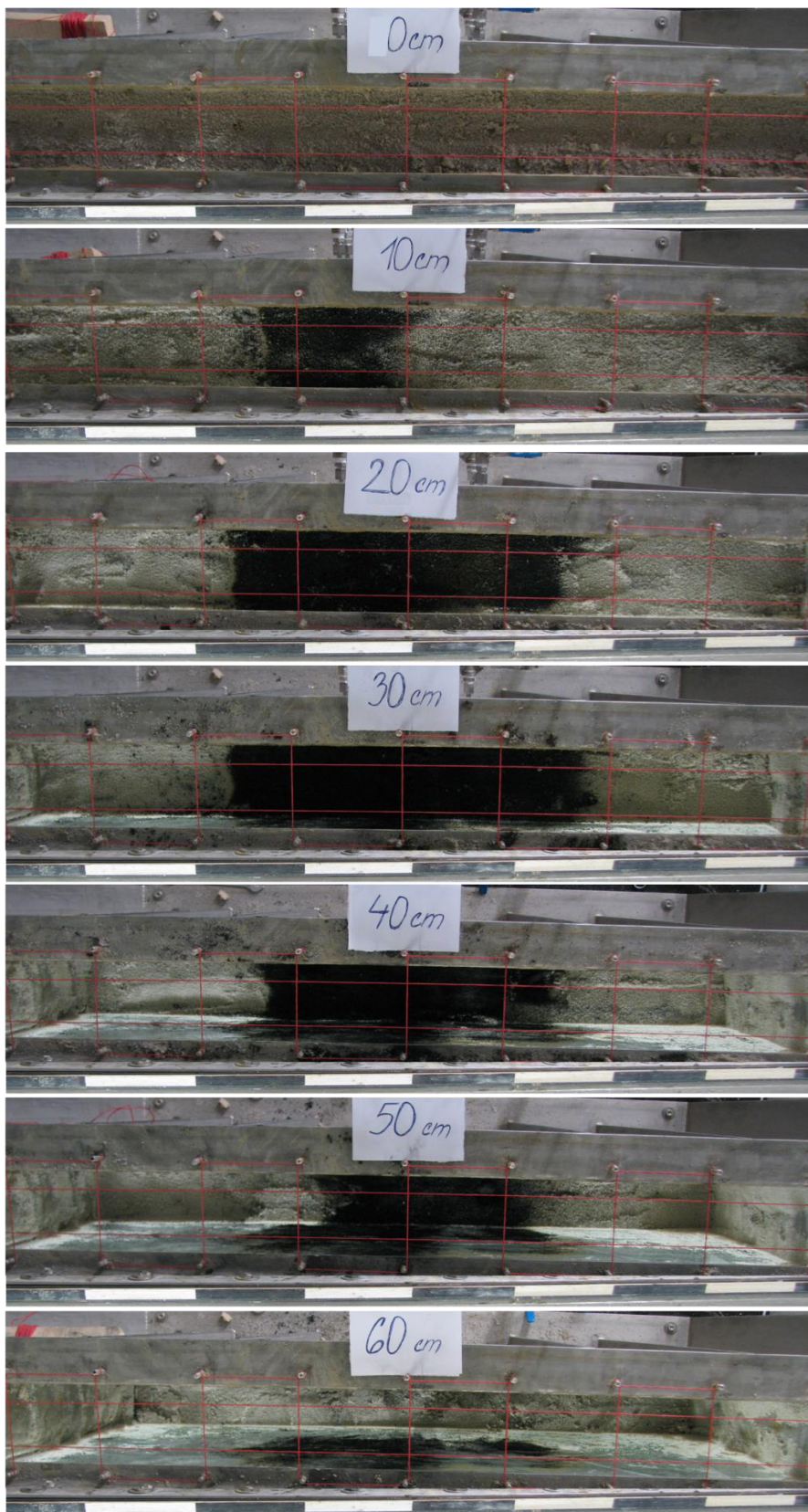
**Obrázek 30: Vývoj tlaku zaznamenávaný pomocí tlakového senzoru ve spodní části boxu na odtokové straně (referenční pokus)**

Celkem bylo do experimentálního boxu aplikováno 60 l suspenze NF 25S, což odpovídá 600 g čistého nZVI. Na základě změření jednotlivých aplikačních mraků nZVI (levá oblast (V x Š) 42 x 29 cm; pravá horní oblast 10 x 15 cm; pravá spodní oblast 18 x 15 cm) byla spočítána plocha transportu nZVI na prosklené stěně. Tato plocha činila 0,164 m<sup>2</sup>.

Po ukončení migračního pokusu byla provedena stopovací zkouška za použití flueorescenční látky uranin s cílem zjistit, jak se změnil směr proudění nebo zda došlo k vytvoření preferenčních cest proudění v systému vlivem aplikace nZVI. Z bezpečnostního důvodu byla stopovací zkouška provedena s nízkým průtokem 1,5 l/h a bez zakrytí experimentálního boxu sestaveným „blackboxem“ s UV-lampou. Jak je možné vidět z časové fotodokumentace celé stopovací zkoušky (Příloha 8), cesty proudění se kompletně změnily. Úsek ovlivněný aplikací nZVI byl obtečen a jeho transmisivita je tedy velmi malá.

Po ukončení migračního experimentu byl box po vrstvách vyprázdněn. Transport nZVI v jednotlivých vrstvách byl zdokumentován a vyhodnocen (Obrázek 31). Z vyhodnocených dat vyplývá, že k největšímu šíření nZVI došlo v hloubce 30 cm. Pozitivním poznatkem z rozebírání boxu bylo, že jednotlivé vrstvy i oblasti aplikace jsou v porézním prostředí spojené, což na prosklené stěně nebylo poznat. Na prosklené stěně byly i na konci experimentu zobrazeny tři nespojené mraky aplikace nZVI.

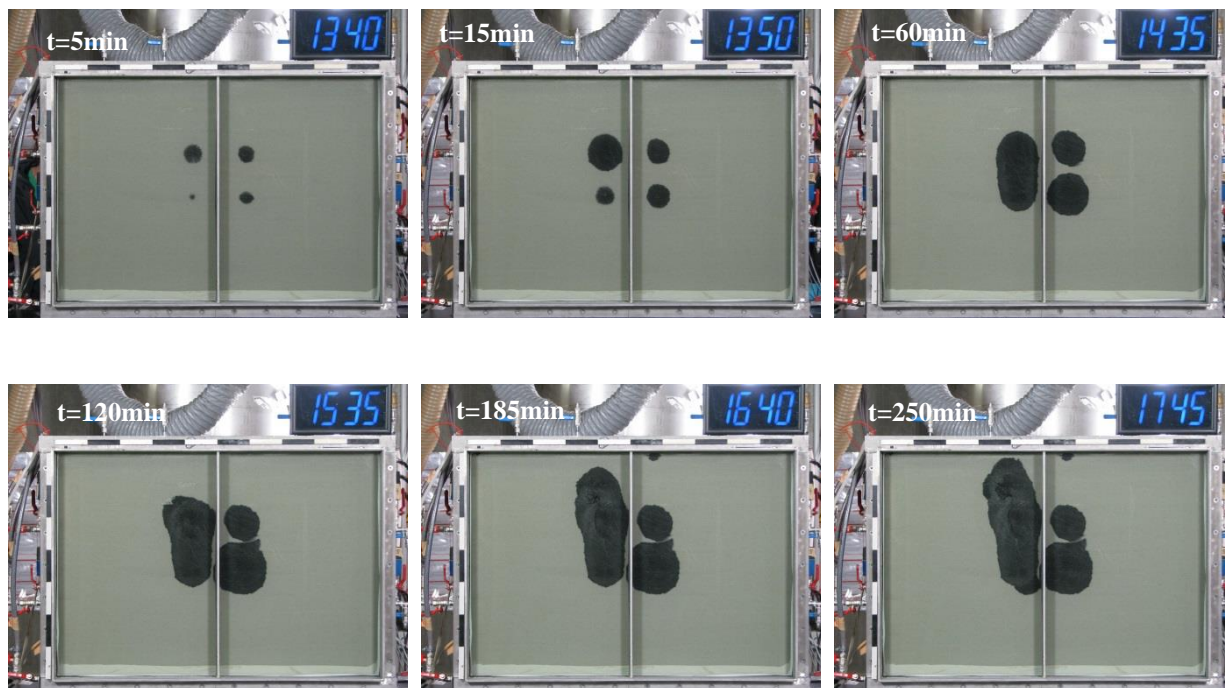
Pro účely této práce byl zaveden bezrozměrný parametr efektivita šíření nZVI částic (jako ukazatele schopnosti transportu) v porézním prostředí jako kvantitativní veličina. Pomocí tohoto zavedeného parametru mohla být přibližně vypočtena schopnost šíření nZVI částic v prostředí a mohly tak být porovnávány transportní vlastnosti různých typů nZVI částic na základě dalších experimentů. Efektivita šíření je definována jako objem, kam se nZVI částice rozšíří vydělený objemem aplikované suspenze. V Příloha 4 jsou schematicky vyhodnocené profily jednotlivých vrstev pomocí jednoduché mřížky. Rozměr jednotlivých částí mřížky byl znám a mohl tak být vypočten přibližný objem rozšíření částic v porézním prostředí. Obdelníky vytvořené pomocí jednoduché mřížky měly uprostřed boxu rozměry 10 cm x 5 cm (délka x šířka) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (délka x šířka). Přibližný objem rozšíření částic tak činil 12,86 l. Tento objem byl vydělen 60 l (aplikační objem) a byl tak vypočten bezrozměrný parametr 0,214.



Obrázek 31: Schématické znázornění rozebírání experimentu bez přítomnosti PCE po jednotlivých vrstvách (po 10 cm od horní části boxu; rozměry vytvořené mřížky uprostřed boxu 10 cm x 5 cm (D x Š) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (D x Š))

Zavedení bezrozměrného parametru efektivity šíření umožnilo porovnání transportních vlastností nZVI částic NF 25S a nZVI částic od výrobce UVR-FIA GmbH.

Při stejné aplikační koncentraci nZVI částic (10 g/l) a za stejných výchozích podmínek i nastavení experimentu bylo během 222 minut do systému aplikováno 175 l suspenze nZVI částic UVR-FIA GmbH. Ukázka průběhu migračního experimentu s nZVI částicemi od UVR-FIA je znázorněna na Obrázek 32.



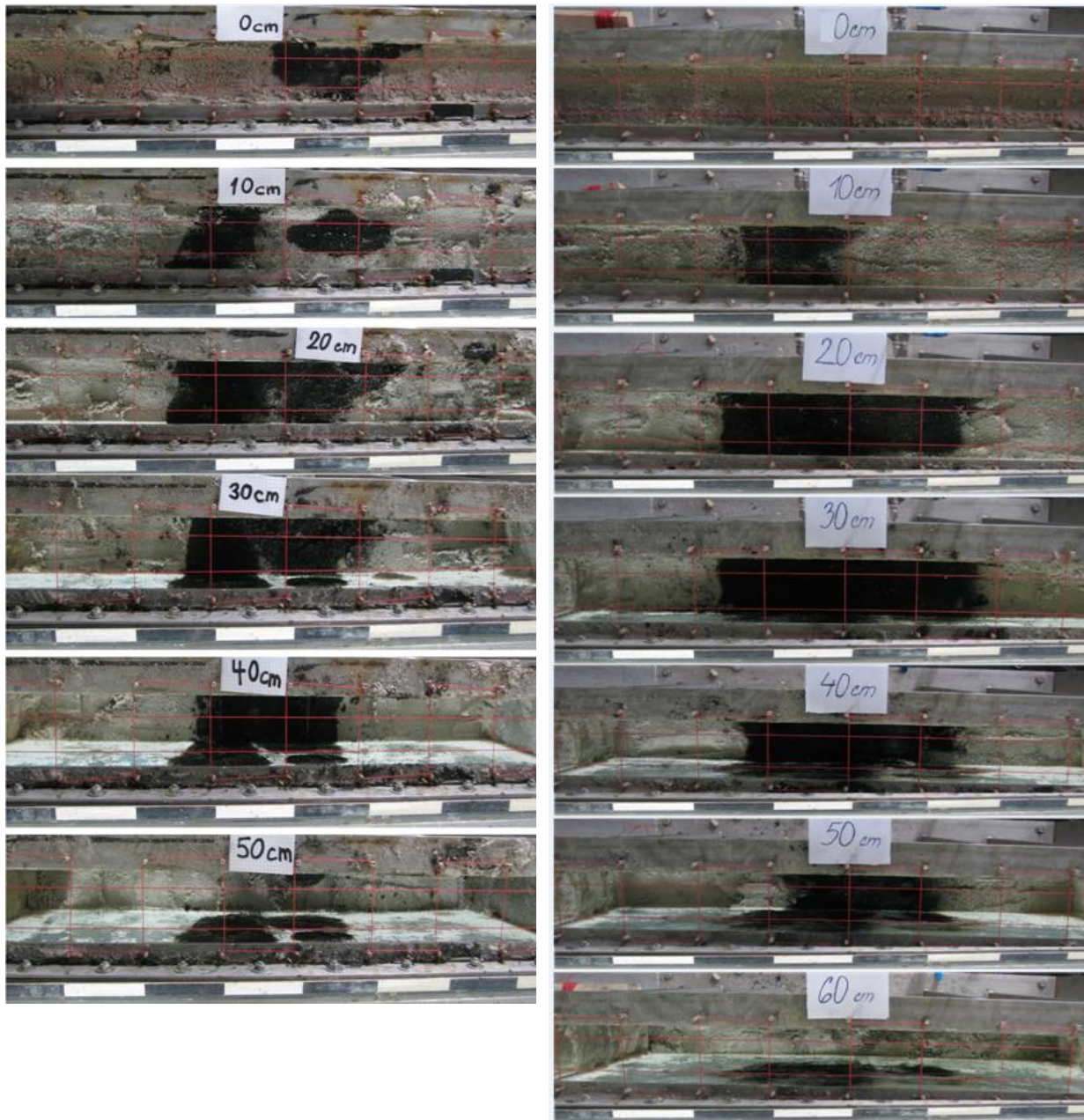
**Obrázek 32: Vizualizace 2D-migračního pokusu s UVR-FIA železnými částicemi bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))**

Vizuálním porovnáním průběhu experimentů je zřejmé, že i přes nižší aplikovaný objem vykazovaly nZVI částice NF 25S v průběhu experimentu lepší transportní vlastnosti než nZVI částice od UVR-FIA GmbH. Částice NF 25S vyplnily plochu 0,164 m<sup>2</sup> zatímco částice od UVR-FIA GmbH jen 0,105 m<sup>2</sup>.

Efektivnější transport nanočástic NF25S se prokázal i při rozebírání boxu po jednotlivých vrstvách po skončení experimentu (Obrázek 33). Efektivita šíření u nanočástic UVR-FIA GmbH činila 0,083. Oproti tomu efektivita šíření nanočástic NF 25S činila 0,214, což je hodnota cca 2,5x vyšší. Příčinou je pravděpodobně jejich výhodnější forma (kulovitá) i velikost. Oproti nanočásticím od UVR-FIA GmbH dosahují nanočástice NF 25S nanorozměrů ve všech třech dimenzích.



Porovnání obou zmíněných experimentů však nebylo zcela přesné, jelikož experiment s částicemi NF 25S musel být z důvodu přetlaku předčasně ukončen. Vezmeme-li v úvahu, že doba injektáže nanočástic UVR-FIA GmbH byla o cca 20% delší, lze předpokládat, že migrační schopnost nanočástic nZVI je cca 3x větší než u nanočástic UVR-FIA GmbH.



**Obrázek 33: Porovnání migračních vlastností částic UVR-FIA (vlevo) a NF 25S (vpravo) při rozebírání pokusu bez přítomnosti PCE (po 10 cm od horní části boxu; rozměry vytvořené mřížky uprostřed boxu 10 cm x 5 cm (D x Š) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (D x Š))**

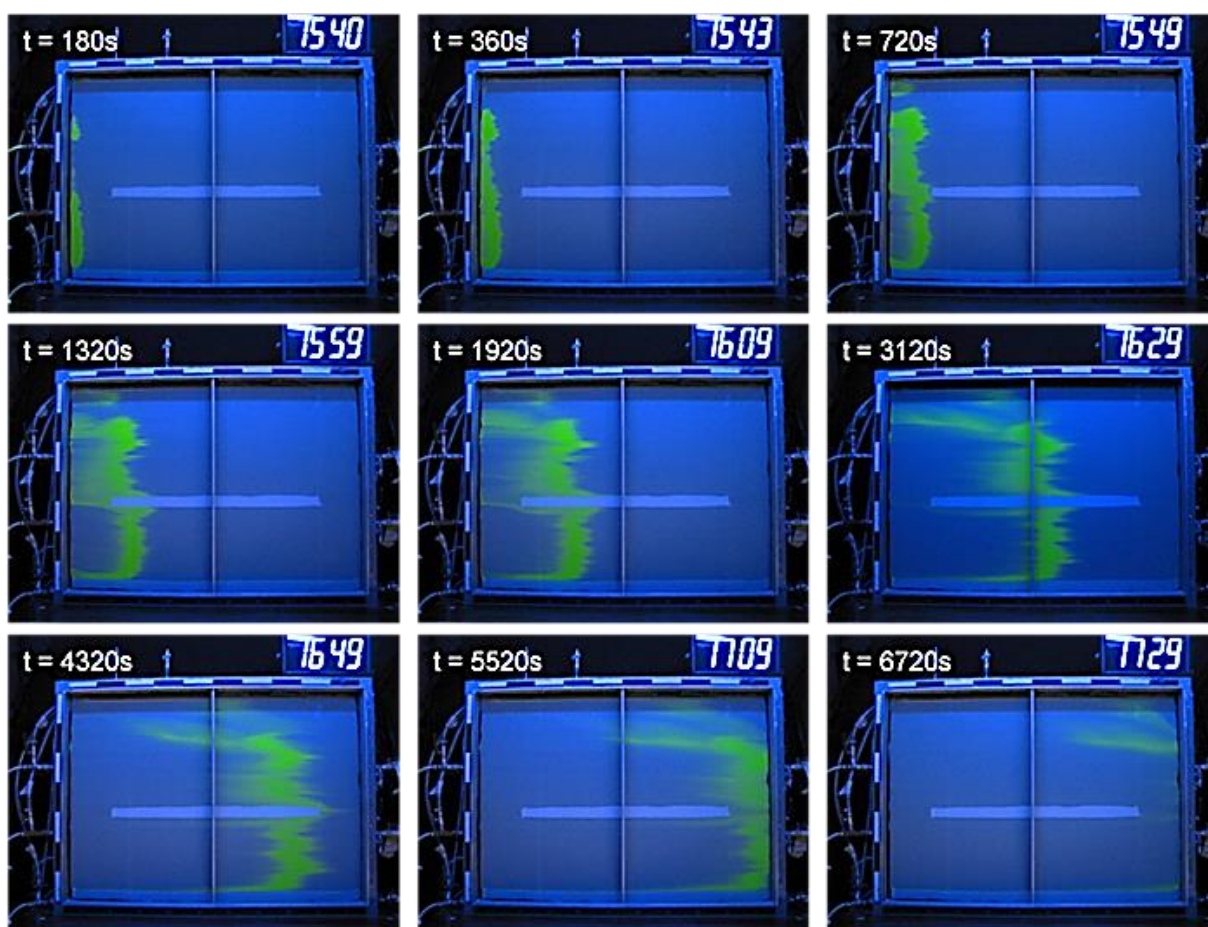
**Tabulka 4: Porovnání a výsledky referenčních migračních experimentů s různými typy nZVI**

	nZVI částicemi UVR-FIA GmbH	nZVI částicemi NF 25S
<b>Doba injektáže</b>	222 min	186 min
<b>Objem aplikované suspenze</b>	175 L	60 L
<b>Plocha transportu nZVI na prosklené stěně</b>	0,105 m <sup>2</sup>	0,164 m <sup>2</sup>
<b>Objem rozšíření</b>	14,50 L	12,86 L
<b>Efektivita šíření</b> $\frac{\text{Objem rozšíření nZVI(l)}}{\text{Objem aplikované suspenze (l)}}$	0,083	0,214

#### 4.1.3. Stopovací zkouška (experiment za přítomnosti kontaminace)

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

Obrázek 34 zobrazuje časový průběh stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin provedené s cílem ověření propustnosti porézního prostředí a vyloučení vzniku preferenčních cest proudění.



**Obrázek 34:** Výsledky stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin před začátkem migračního experimentu (rozměr boxu: 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm)

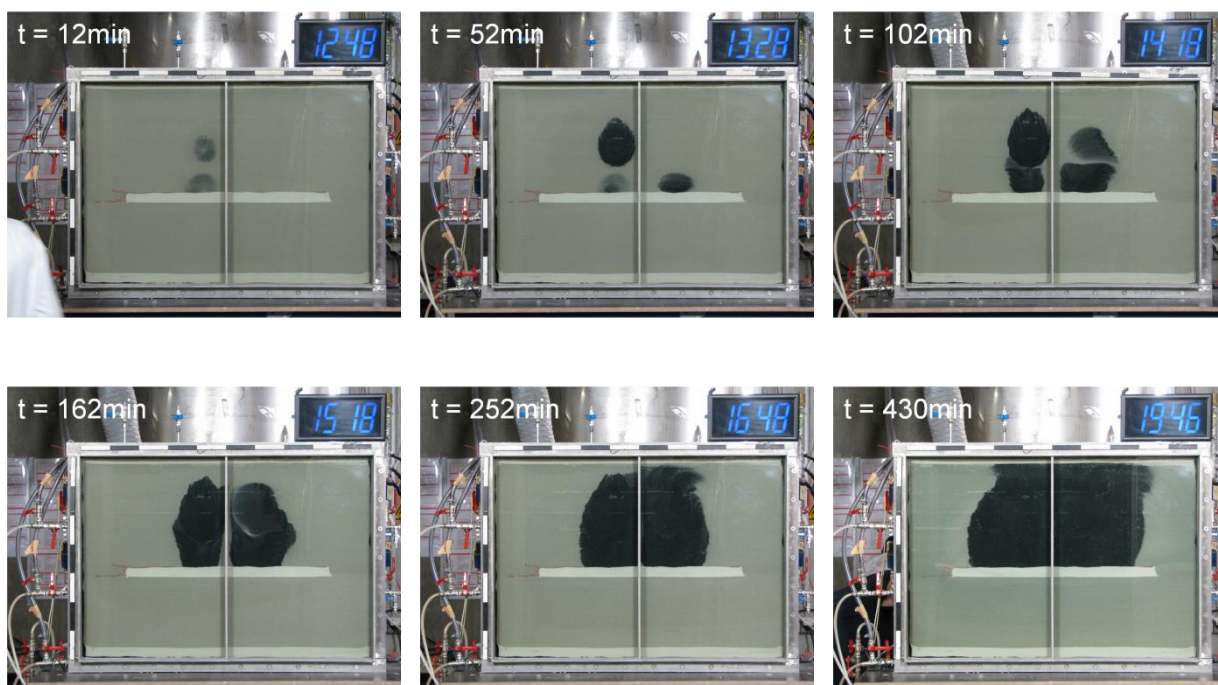
Na základě provedené stopovací zkoušky s nastaveným průtokem 18,7 l/h bylo zjištěno, že v systému nevznikají preferenční cesty proudění. Stopovač (uranin) se šířil relativně rovnoměrně celým systémem, jen horní částí postupoval s nižší rychlostí (cca 2/3 rychlosti naměřené ve zbývajících částech boxu). Z obrázku jsou také dobře patrné jednotlivé vrstvy, které byly ztuhňovány. Skrz jemnozrnnou nepropustnou vrstvu se stopovač nedostal.

Nepropustná vrstva splnila svůj účel a byla stopovací látkou obtečena. Stopovací látka protekla celým systémem za téměř 2 hodiny (1 h 49 min), což je čas obdobný jako v případě experimentu bez nepropustné vrstvy.

#### 4.1.4 Migrační experiment za přítomnosti kontaminace

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

Na Obrázek 35 jsou znázorněny vybrané časové úseky průběhu migrace kulovitých nZVI částic NF 25S v systému experimentálního boxu. Fotodokumentace celého časového průběhu migračního experimentu za přítomnosti PCE viz Příloha 9.

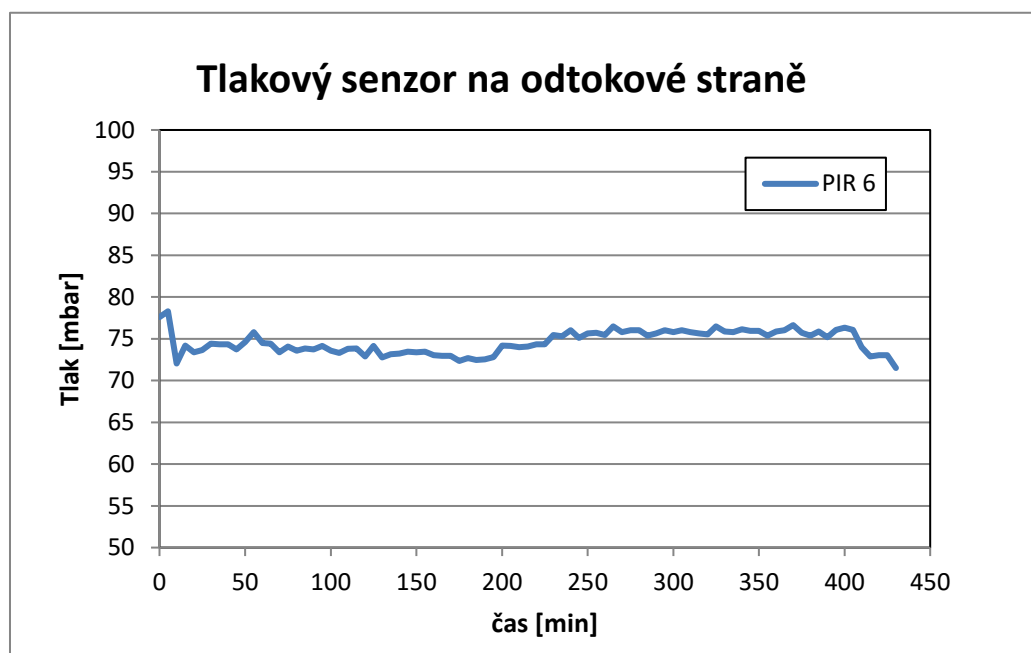


**Obrázek 35: Vizualizace 2D-migračního pokusu s NF 25S za přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))**

nZVI se šířilo radiálně okolo injektážních portů. Z počátku bylo možné pozorovat šíření nZVI na prosklené stěně jen v levé části. Po cca 30 minutách se na prosklené stěně objevilo i nZVI z pravého spodního aplikačního bodu a po 70 minutách už byly na skle vidět všechny 4 aplikační mraky nZVI. Po více než třech hodinách se všechny aplikační mraky nZVI spojily v jeden velký mrak, který se nadále šířil směrem nahoru a do stran. Z průběhu experimentu bylo zřejmé, že se nZVI dostalo i do míst, kde byl aplikován PCE a byl tak zajištěn potřebný kontakt pro začátek reakce mezi PCE a nanočásticemi železa.

Celkem bylo do experimentálního boxu aplikováno 175 l suspenze NF 25S, což odpovídá 1,75 kg čistého nZVI. Na základě změření rozšíření nZVI na prosklené stěně (35 cm do výšky a 60,5 cm do šířky) byla spočítána plocha transportu nZVI na prosklené stěně. Tato plocha činila 0,215 m<sup>2</sup>. Transport nanočástic směrem dolů byl limitován vytvořenou nepropustnou vrstvou.

Na Obrázek 36 je znázorněn vývoj tlaku zaznamenávaný pomocí tlakového senzoru ve spodní části boxu na odtokové straně. Během experimentu nedošlo k téměř žádným výkyvům, hodnoty tlaku se během celého experimentu pohybovaly v rozmezí 70-80 mbar.

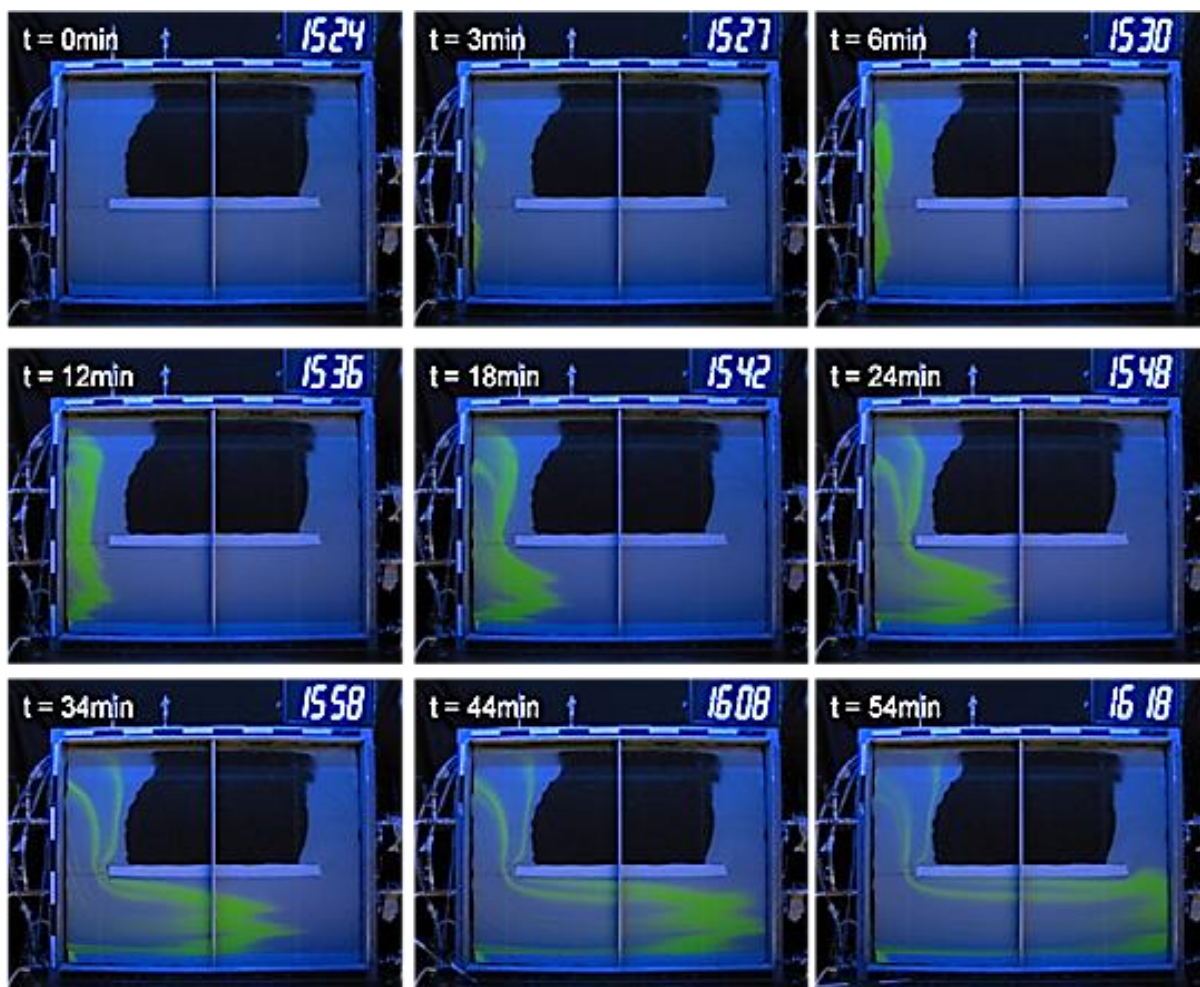


**Obrázek 36: Vývoj tlaku zaznamenávaný pomocí tlakového senzoru ve spodní části boxu na odtokové straně**

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

Den po ukončení migračního experimentu byla provedena stopovací zkouška za použití fluorescenční látky uranin s cílem zjistit, jak se proudění vody v systému změnilo vlivem aplikace nZVI. Z Obrázek 37 je patrné, že proudění vody v systému se vlivem injektáže nZVI

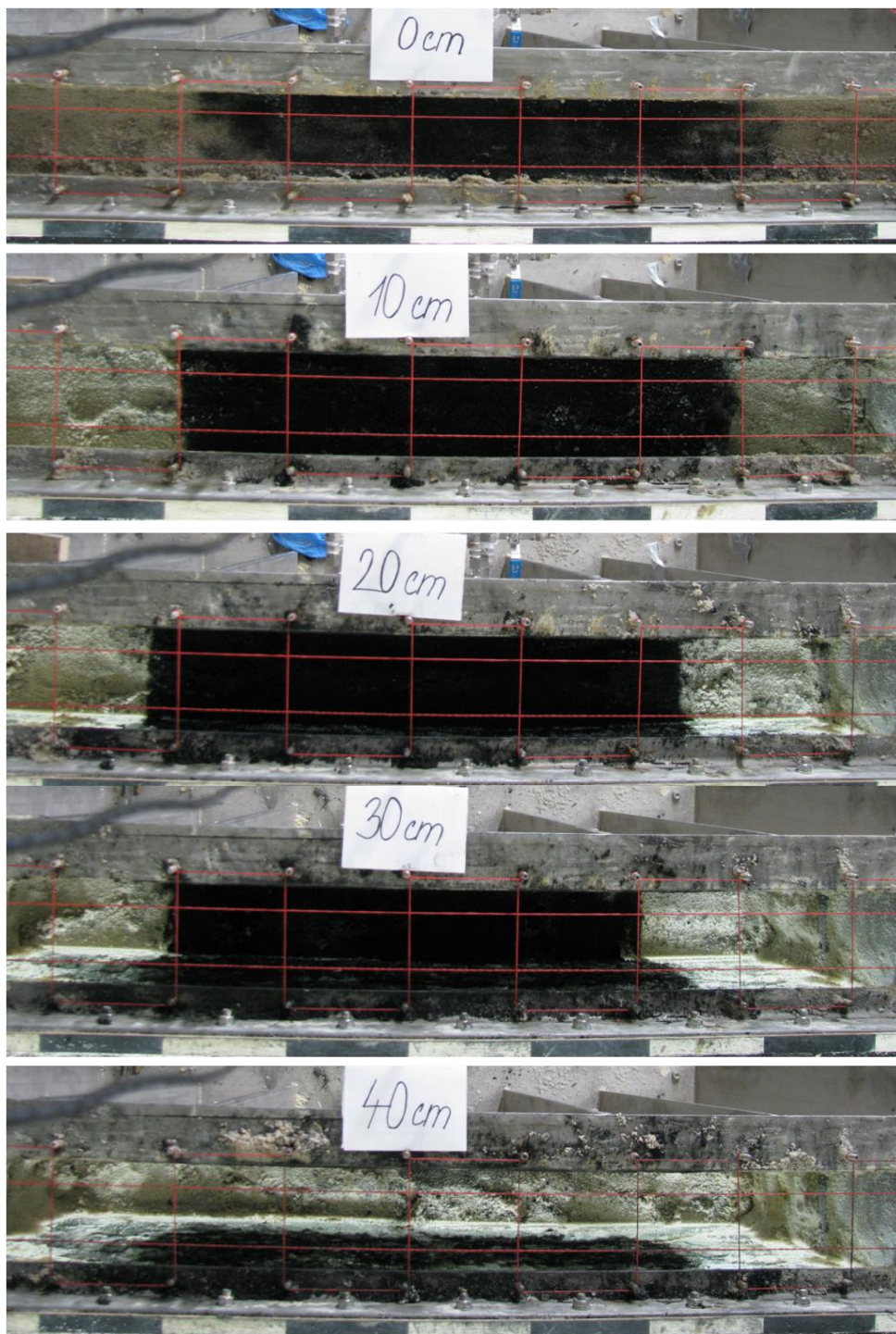
kompletně změnilo. Nanočástice kompletně zneprůchodnily póry v horní části boxu. Úsek ovlivněný aplikací nZVI byl obtečen.



**Obrázek 37:** Výsledky stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin po skončení migračního experimentu (rozměr boxu: 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); výška vstupů od dna boxu: vstup 1 = 46 cm; vstup 2 = 23 cm; vstup 3 = 0cm)

Po provedení stopovací zkoušky byl box po vrstvách vyprázdněn. Transport nZVI v jednotlivých vrstvách byl zdokumentován a vyhodnocen (Obrázek 38). Při rozebrání pokusu bylo zřetelné, že jednotlivé zóny nanoželeza NF 25S byly ve všech vrstvách spojené a největší koncentrace částic byla v těsné blízkosti injektážních bodů.

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



**Obrázek 38: Fotodokumentace při rozebírání experimentu po skončení experimentu za přítomnosti PCE (po 10 cm od horní části boxu; rozměry vytvořené mřížky uprostřed boxu 10 cm x 5 cm (D x Š) a při stěnách boxu 10 cm x 3 cm (D x Š))**

**Tabulka 5: Výsledky migračního experimentu za přítomnosti PCE**

	<b>nZVI částice NF 25S</b>
<b>Doba injektáže</b>	430 min
<b>Objem aplikované suspenze</b>	175 L
<b>Plocha transportu nZVI na prosklené stěně</b>	0,215 m <sup>2</sup>
<b>Objem rozšíření</b>	20,83 L
<b>Efektivita šíření</b>  $\frac{\text{Objem rozšíření nZVI(I)}}{\text{Objem aplikované suspenze (I)}}$	0,119

Efektivita šíření je výrazně nižší než při experimentu bez PCE, což je způsobeno především existencí nepropustné vrstvy, která výrazně omezuje prostor pro proudění.

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

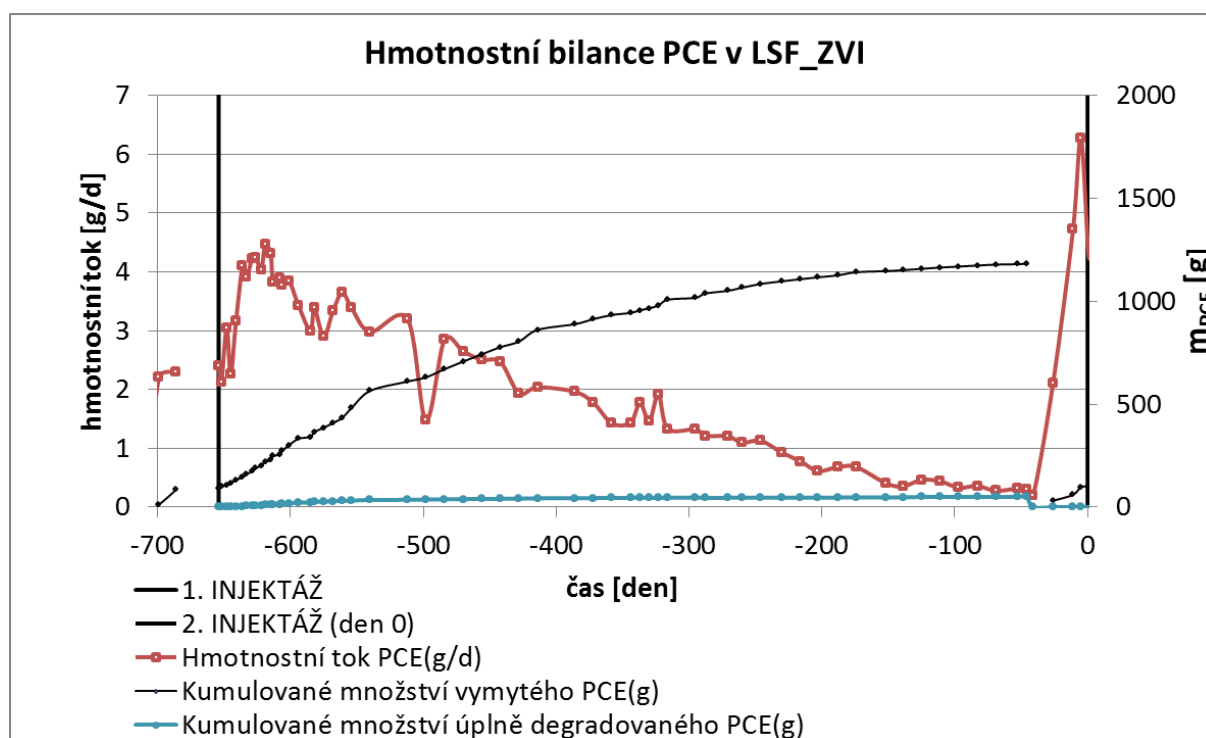


## 4.2. 3-D experimentální box velkého měřítka

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

### 4.2.1. První aplikace

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



**Obrázek 39: Monitoring hmotnostní bilance PCE na odtoku ze systému první pilotní aplikace suspenze nZVI**

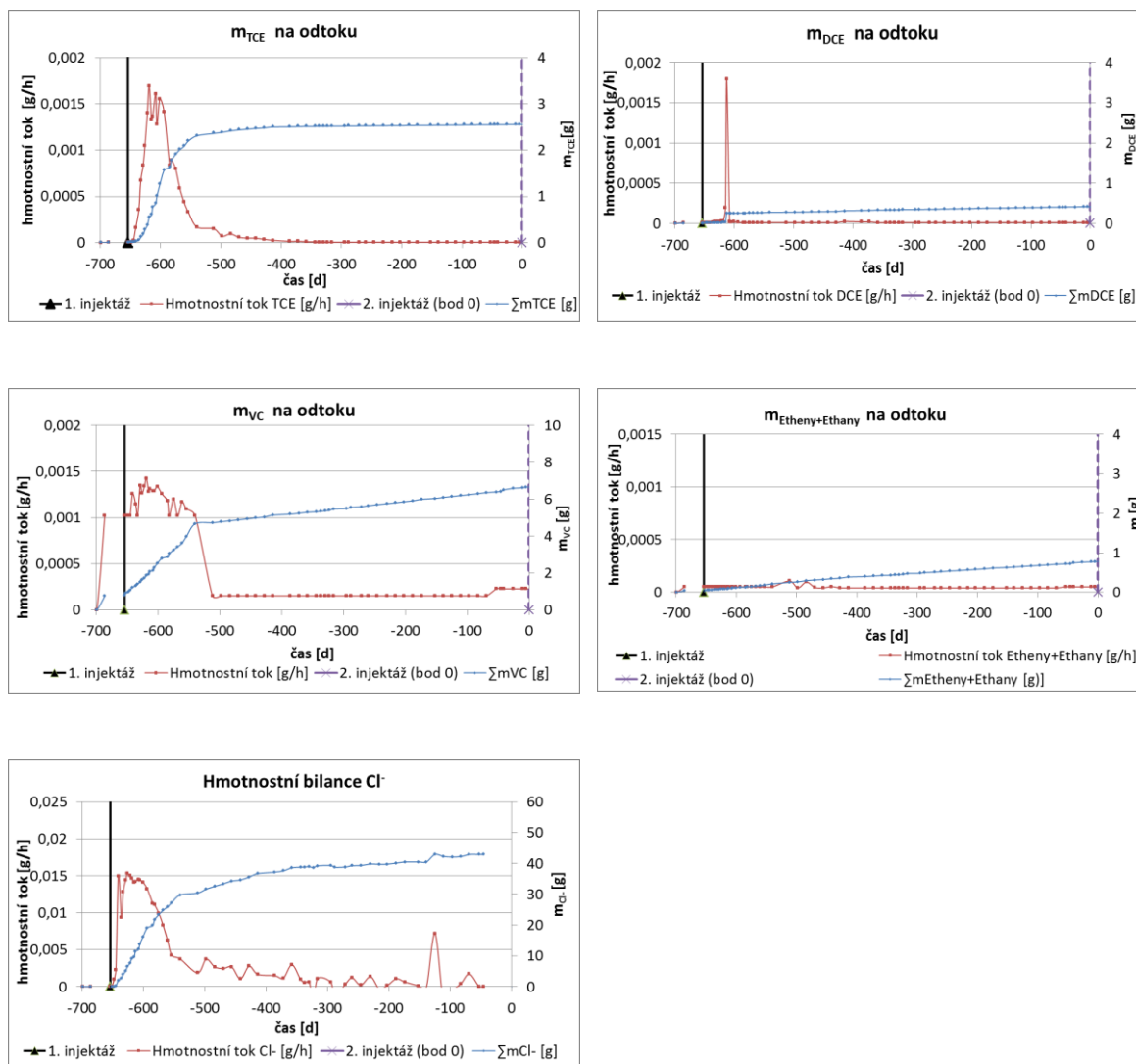
V srpnu 2014 bylo do systému bodově aplikováno 2000 g PCE. Po dobu cca 2 měsíců probíhala jen migrace PCE a došlo k vytvoření stabilního kontaminačního mraku. Před aplikací nZVI bylo v systému jen 1794 g PCE, což bylo určeno na základě analýzy

odtečeného množství PCE. Přirozená atenuace v systému neprobíhala. Z Obrázek 39 je patrné, že více než polovina (cca 1182 g) z celkového objemu aplikované kontaminace byla ze systému vlivem injektáže suspenze nZVI vymyta. Nejbližší sensory pro měření magnetické susceptibility (MSS) byly umístěny cca 25 cm od injektážního bodu. Žádný ze zabudovaných MSS nedetekoval transport nanočástic. Pro přesné stanovení koncentrace nZVI v porézním prostředí a pro zjištění, kam nanočástice v systému doputovaly, byly odebrány vzorky půdního profilu v různých hloubkových úrovních. Analýzou vzorků půdních profilů bylo zjištěno, že maximální transportní vzdálenost NF 25S od injektážního bodu byla zhruba 15 cm. Nejvyšší koncentrace nZVI byla naměřena ve výškové úrovni mezi 70-90 cm, mezi třetím a pátým aplikačním bodem. Vlivem nežádoucího úbytku PCE v systému a vlivem nedostatečného transportu nZVI NF 25S v porézním prostředí experimentálního boxu nebyl zajištěn dostatečný kontakt nZVI s kontaminantem a proces reduktivní dechlorace se rozběhl pouze u zanedbatelného množství aplikovaného PCE. Podle 2-D experimentu navíc vlivem vytvoření velmi málo propustné zóny okolo aplikačních bodů nZVI došlo k obtékání vody okolo nZVI a k jeho velmi malému uvolňování do okolí. Hmotnost kompletně degradovaného PCE byla vypočítána molárně ze sumy hmotnosti chloridů vznikajících při procesu reduktivní dechlorace PCE na odtoku ze systému.

**Tabulka 6: Přehled hmotnostní bilance PCE v systému LSF1\_1.injektáž suspenze nZVI**

	PCE [g]
<i>m</i> před aplikací nZVI	1794
$\sum m$ úplné degradace	97
$\sum m$ vymyté ze systému	1182
<i>m</i> zůstatku v LSF1	515

V grafech na Obrázek 40 je znázorněn hmotnostní tok jednotlivých metabolitů vznikajících při reduktivní dechloraci PCE naměřených na odtoku ze systému. Sumy hmotností jednotlivých metabolitů jsou uvedeny v Tabulka 7. Měření plynných složek (ethan, ethen) je zatíženo větší chybou a podíly těchto složek mohou být výrazně větší.



**Obrázek 40: Monitoring hmotnostního toku a suma hmotnosti jednotlivých metabolitů při procesu reduktivní dechlorace PCE\_1.injektáž suspenze nZVI**

**Tabulka 7: Sumy hmotností jednotlivých metabolitů vznikajících při reduktivní dechloraci PCE\_1.injektáž suspenze nZVI**

	$\Sigma m$ jednotlivých metabolitů [g]
<b>TCE</b>	2,55
<b>DCE</b>	0,41
<b>VC</b>	6,42
<b>Etheny, Ethany</b>	0,72
<b>Cl<sup>-</sup></b>	42,85

Z tabulky vyplývá, že nejčastější meziproduct je vinylchlorid, jehož koncentrace na výstupu je největší. I výstup produktů rozkladu ze systému je však zatížen chybou, protože tyto organické látky se sorbují na horninové prostředí (organický uhlík) a jejich množství na výstupu neodpovídá množství vytvořenému degradací. I koncentrace plyných látek je pouze orientační, protože mohou odcházet ze systému difuzí do vyšších vrstev. Proto je stanovení množství odbouraného PCE na základě stanoveného množství chloridů přesnější. Toto množství odpovídá 1,16 molům chloridů. Pokud bychom spočítali množství chloridů uvolněných z vzniklých produktů degradace PCE je toto množství (vypočtené na základě molárních množství produktů vynásobených počtem atomů chloru uvolněných degradací z PCE) výrazně nižší a odpovídá jen 0,43 molů. Naopak pokud bychom předpokládali, že většina do bilance chybějících uhlovodíků byla ve formě ethanu/ethenu, pak množství těchto plynů by mělo být 0,16 molů. Pak by celkové množství odbouraného PCE bylo  $0,43 + 0,16 = 0,59$  molů, což je 97 g. Pokud by vznikalo větší množství meziproductů, pak by odbourané množství PCE bylo vyšší, ale nedošlo by k jeho úplné degradaci.

#### 4.2.2. Druhá aplikace nZVI

Na základě výše uvedených výsledků první pilotní aplikace nZVI byl proveden dodatečný výzkum pomocí laboratorních kolonových zkoušek a vsádkových testů. Pomocí laboratorních kolonových testů bylo nutné znovu ověřit, zda koncentrace suspenze 10 g/L je z hlediska schopnosti migrace částic vhodná, zda by nebylo výhodné použít jiný typ částic, či aplikovat povrchový modifikátor pro podporu mobility částic v prostředí. Protože nebylo možné

vyměnit obsah 3-D experimentálního boxu před druhou aplikací nanočástic vzhledem k jeho rozměrům, bylo nutné zvolit jiné místo pro druhou injektáž nanoželeza. Při stejné pozici injektáže by došlo k ucpávání pórů vlivem přítomnosti částic nZVI z první injektáže. Zvolením pozice nové bylo třeba uvažovat i vzhledem k využití zabudovaného monitorovacího a vzorkovacího systému v experimentálním boxu.

Před druhou pilotní injektáží nZVI bylo nutné do systému aplikovat stejné množství PCE jako před první injektáží nZVI (2000 g), jelikož většina kontaminace byla ze systému vymyta. Vlivem první pilotní injektáže nZVI byly póry v nejbližším okolí (do cca 15 cm) ucpány a hydraulická vodivost byla v místech v blízkosti aplikačního vrtu velice malá. Proto byla pozice aplikace PCE a druhé injektáže nZVI posunuta 40 cm ve směru proudění vody (Obrázek 26). Nová pozice umožňovala druhou pilotní aplikaci, jelikož byla dostatečně daleko od bodu předchozí aplikace, nejbližší zabudovaný sensor pro měření magnetické susceptibility (MSS) byl umístěn 33 cm od injektážního vrtu ve směru i proti směru proudění a pozice nejbližších vzorkovacích bodů byla 25 cm ve směru i proti směru proudění od aplikačního vrtu. Po ustálení koncentrací PCE v systému, těsně před aplikací nZVI činilo výchozí množství PCE v systému (vypočtené na základě odečteného množství) 1737 g.

Na základě výsledků laboratorních testů byly pro druhou injektáž zvoleny nZVI částice NF STAR, které se na rozdíl od předchozího produktu NF 25S dodávají v suchém stavu. Jejich jádro tvoří elementární Fe a obal - oxidická vrstva, která zabraňuje rychlé oxidaci. Před aplikací je potřeba nanočástice aktivovat. Při tomto procesu jsou nanočástice ponechány dva dny ve vodě v koncentrovaném stavu za pokojové teploty. Dochází přitom k rozrušení a pomalému rozpouštění oxidické slupky a postupnému odkrývání reaktivního povrchu nZVI, což umožňuje elektronový transfer bez výrazné ztráty obsahu  $Fe^0$ . Nanočástice byly před experimentem dodatečně modifikovány roztokem karboxy methyl celulózy, CMC (5 g/l).

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

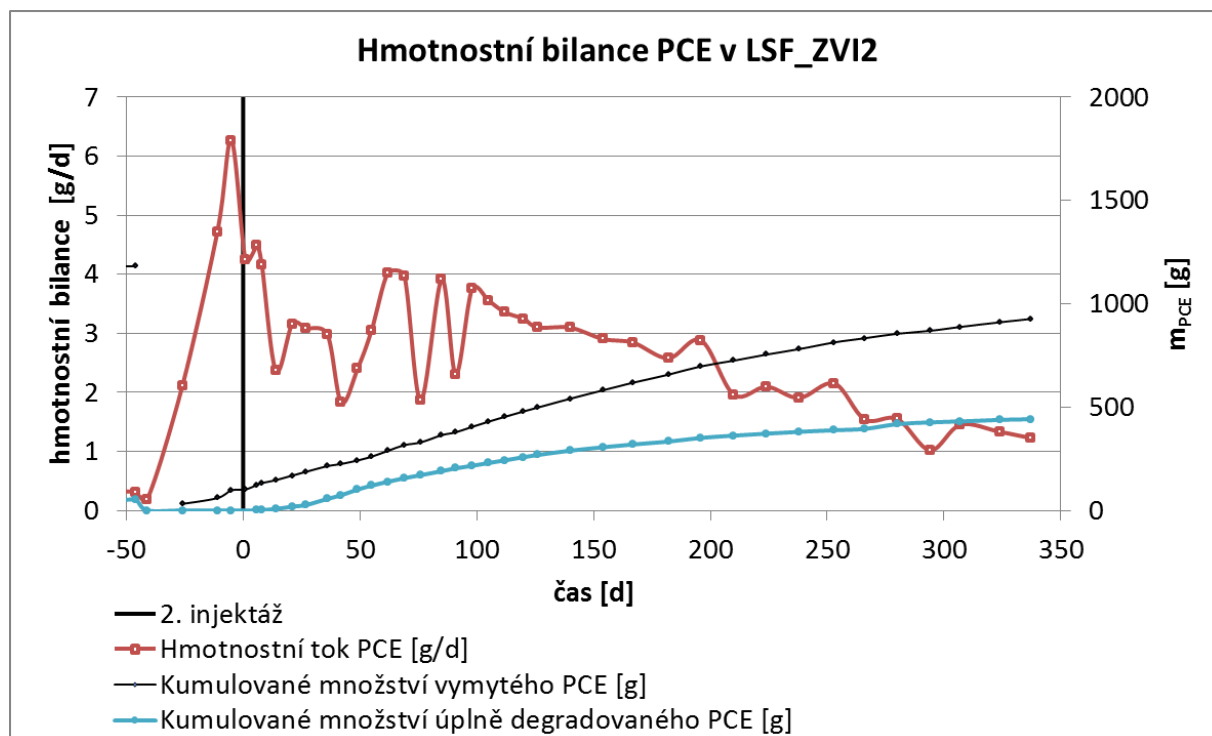
#### **4.2.2.1. Hmotová bilance PCE**

Druhá injektáž nZVI částic proběhla v červnu 2016. Úspěšnost injektáže a celkového sanačního zásahu je ukázána na grafu na Obrázek 41 a bilančně v Tabulka 8. Sumární

hmotnost chloridů činila více než 377 g. Při přeměně PCE vzniklo 12,4 g TCE a více než 7 g DCE a VC. Sumární hmotnost ethenu a ethanu činila necelých 35 g, ale zde je opět nutné vzít v úvahu, že se jedná o volatilní plyny (Tabulka 9). Hmotnostní tok jednotlivých metabolitů vznikajících v průběhu reduktivní dechlorace PCE naměřených na odtoku ze systému je znázorněn na Obrázek 43.

Z vyhodnocení úspěšnosti injektáže a celkového sanačního zásahu z bilanční Tabulka 9 lze vypočítat (obdobně jako v případě první injektáže), že vzniklé produkty představují 1,45 mol odbouraného PCE. Z bilance vzniklých chloridů (10,47 molů) vyplývá, že toto množství je výrazně větší než by odpovídalo vzniklým uhlovodíkům (5,27 molů). Pokud by tyto dodatečné chloridy vznikly úplným rozkladem PCE na ethan/ethen odpovídal by rozdíl 1,30 mol PCE a celkové množství odbouraného PCE by pak bylo 2,75 molů, tj. 454 g. Vzhledem k tomu, že cca 926 g PCE bylo ze systému vlivem injektáže vymyto, v systému zůstalo necelých 357 g PCE. Pokud by nedošlo k úplnému odstranění PCE na ethen/ethan, bylo by na základě bilance chloridů odbourané množství PCE ještě vyšší, a proto lze odbourané množství považovat za minimální odhad odbouraného PCE.

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



Obrázek 41: Monitoring hmotnostní bilance PCE na odtoku ze systému druhé pilotní aplikace suspenze nZVI

**Tabulka 8: Přehled hmotnostní bilance PCE v systému LSF1\_2.injektáž suspenze nZVI**

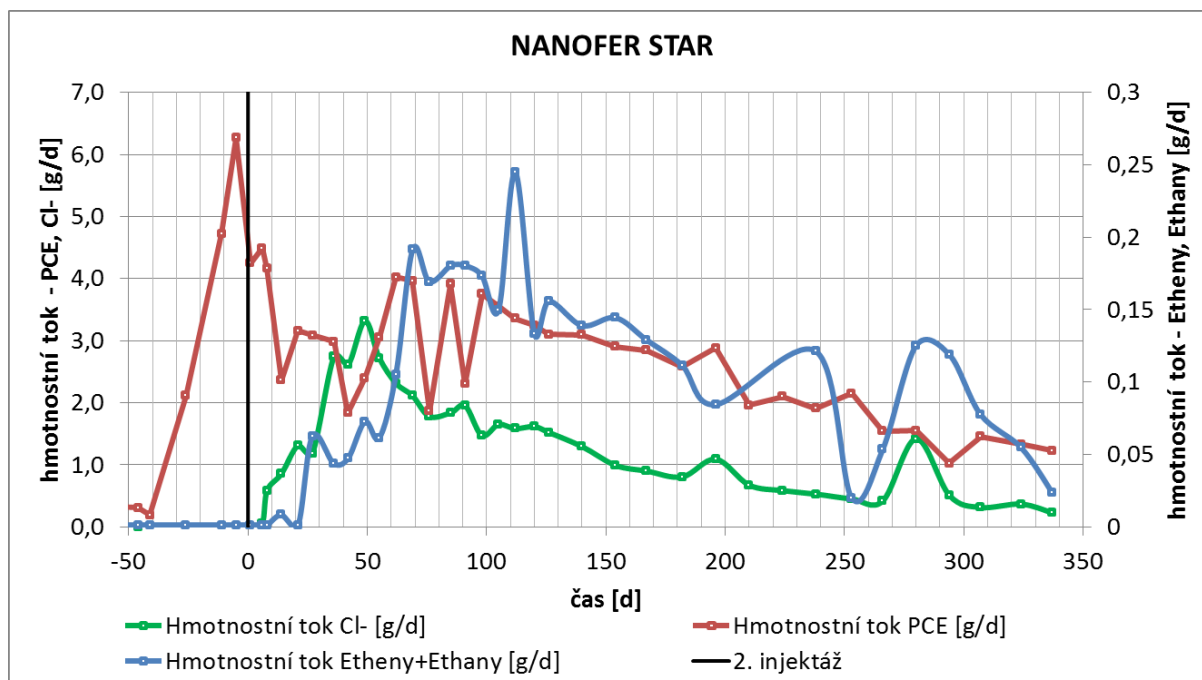
	<b>PCE [g]</b>
<b><i>m</i> před aplikací nZVI</b>	1737
<b><math>\sum m</math> úplné degradace</b>	454
<b><math>\sum m</math> vymyté ze systému</b>	926
<b><i>m</i> zůstatku v LSF1</b>	357

**Tabulka 9: Sumy hmotností jednotlivých metabolitů vznikajících při reduktivní dechloraci PCE\_2.injektáž suspenze nZVI**

	<b><math>\sum m</math> jednotlivých metabolitů [g]</b>
<b>TCE</b>	12,40
<b>DCE</b>	7,36
<b>VC</b>	7,43
<b>Etheny, Ethany</b>	34,96
<b>Cl<sup>-</sup></b>	377,67

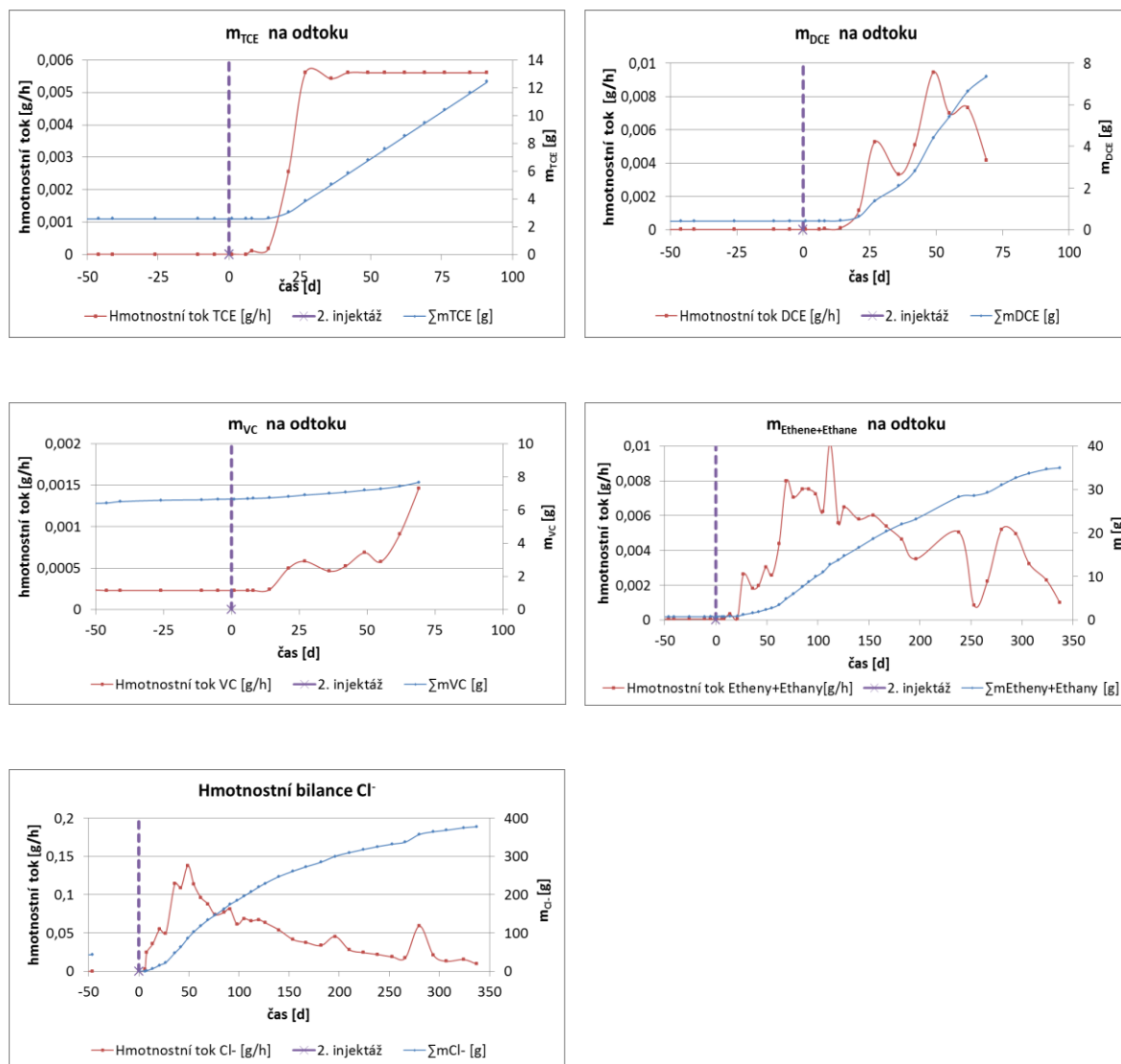
#### 4.2.2.2. Měření hmotnostních toků

Obrázek 42 ukazuje, že proces reduktivní dechlorace PCE pomocí nanočástic NANO FER STAR se v rámci druhé pilotní aplikace úspěšně rozběhl. Hmotnostní tok PCE ihned po aplikaci PCE do systému lineárně rostl a docházelo k jeho vymývání ze systému. Po aplikaci nZVI tento tok výrazně klesl téměř na polovinu oproti hodnotě před aplikací nZVI. PCE byl na počátku aplikace nZVI ze systému samovolně vymyt, ale z vývoje hmotnostního toku chloridových iontů sledovaných také na odtoku ze systému je zřejmé, že část PCE byla úspěšně degradována za vzniku přechodných produktů reduktivní dechlorace a chloridových iontů. Průběh reduktivní dechlorace signalizuje i nárůst hmotnostního toku ethanu a ethenu, jakožto koncových produktů reduktivní dechlorace.



Obrázek 42: Monitoring hmotnostního úbytku/nárůstu PCE/Cl-/Ethenu/Ethanu na odtoku ze systému





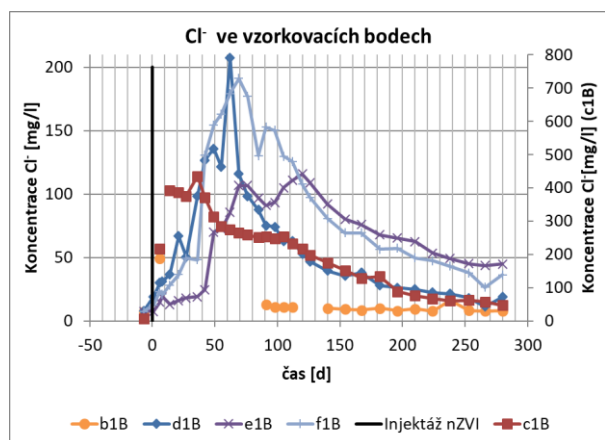
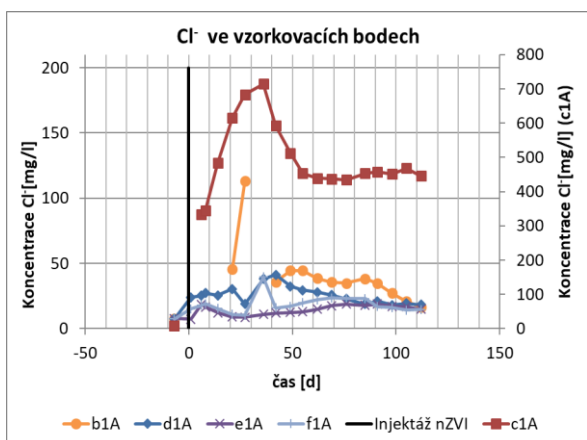
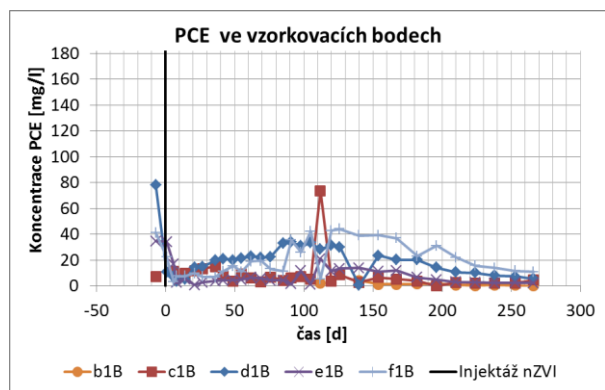
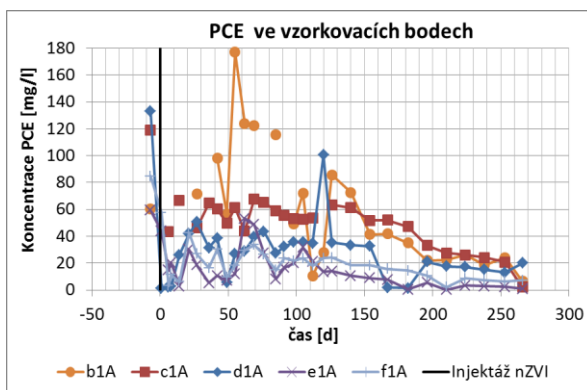
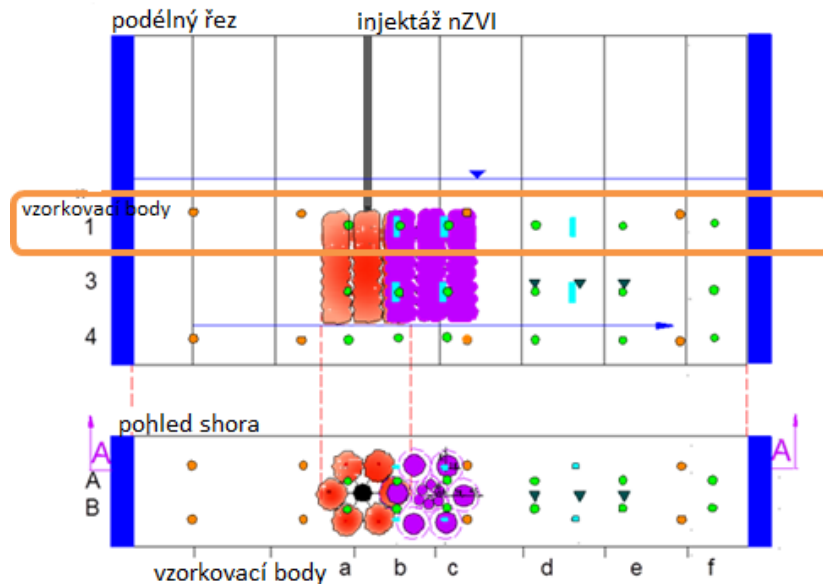
Obrázek 43: Monitoring hmotnostního toku a suma hmotnosti jednotlivých metabolitů při procesu reduktivní dechlorace PCE\_2.injektáž suspenze nZVI

#### 4.2.2.3. Měření PCE a chloridů ve vzorkovacích portech

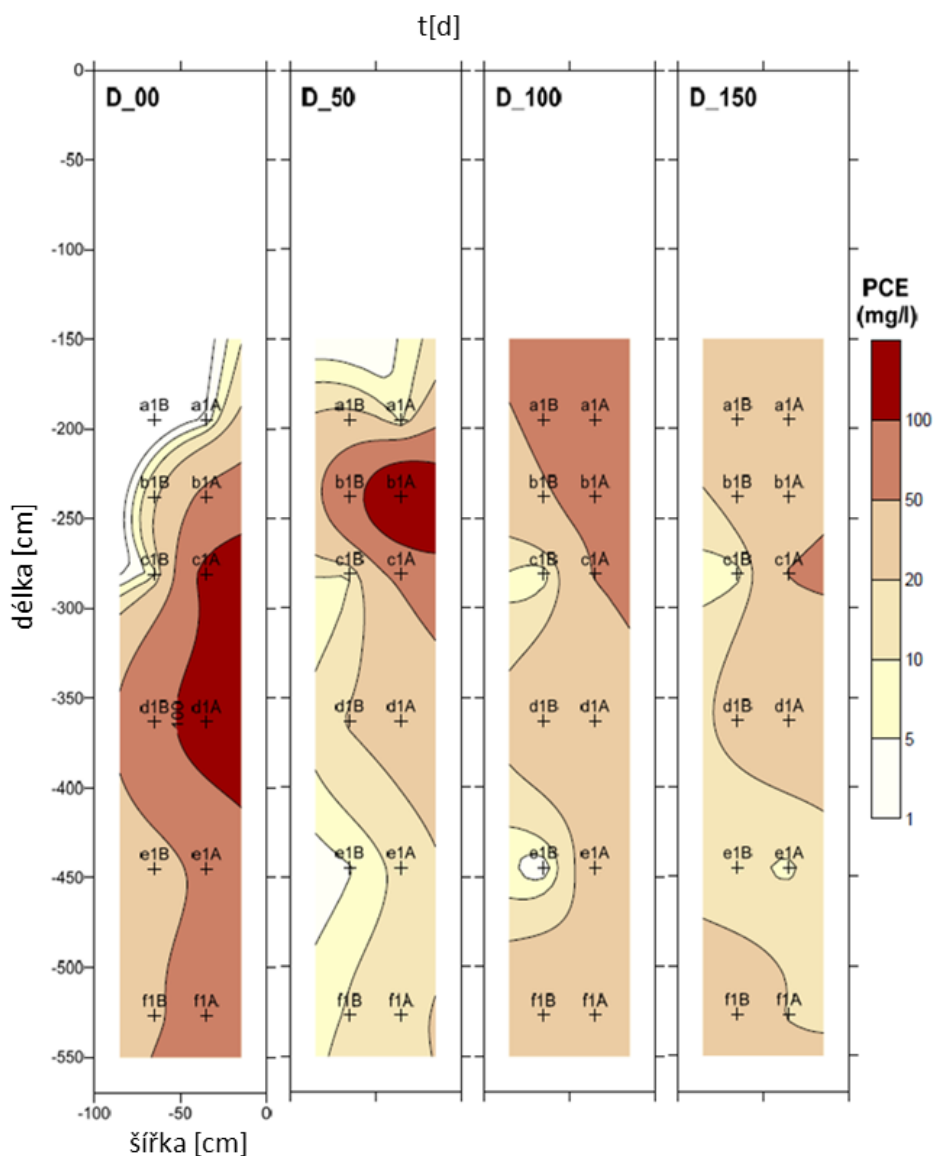
Koncentrace PCE a  $\text{Cl}^-$  byly monitorovány i v celém objemu experimentálního boxu vzorkováním zabudovaných vzorkovacích portů. Bylo zabudováno celkem 36 vzorkovacích portů v šesti řadách s označením a-f (a=195 cm, b=238 cm, c=281 cm, d=363 cm, e=445 cm a f=527 cm ve směru proudění). Každá řada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

Na Obrázek 44 je znázorněn vývoj koncentrací PCE a  $\text{Cl}^-$  v čase v jednotlivých vzorkovacích bodech řady b-f v první hloubkové úrovni, tedy 130 cm nad dnem boxu. Naměřené koncentrace PCE v první úrovni vzorkovacích bodů byly zpracovány i pomocí softwaru

Surfer®. Na Obrázek 45 je znázorněna degradace PCE v čase nula a poté vývoj koncentrací po 50, 100 a 150 dnech od aplikace nZVI



Obrázek 44: Vývoj koncentrací PCE/Cl<sup>-</sup> v čase v jednotlivých vzorkovacích bodech 1. úrovně (zelené body v oranžovém rámečku v šesti řadách s označením a-f (a=195 cm, b=238 cm, c=281 cm, d=363 cm, e=445 cm a f=527 cm ve směru proudění a v hloubkové úrovni 130 cm nad dnem boxu; zbylé symboly viz Obrázek18)



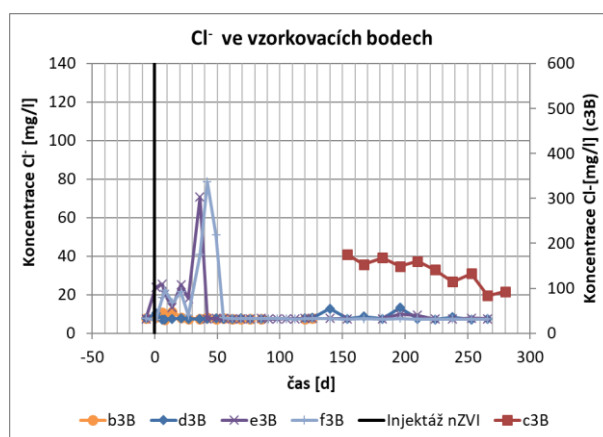
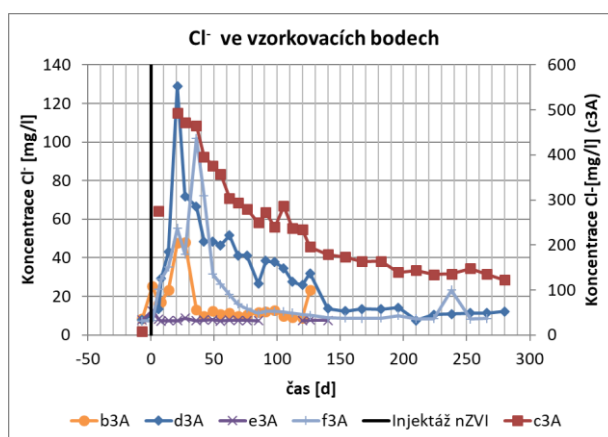
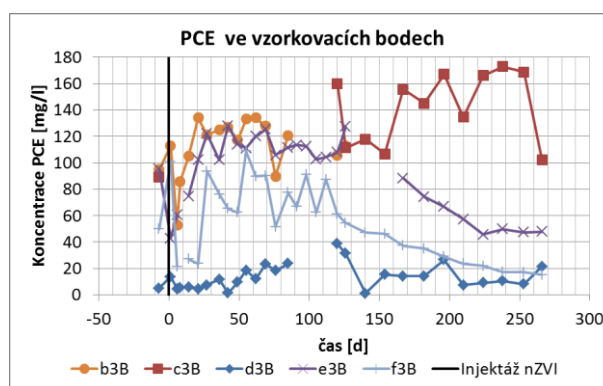
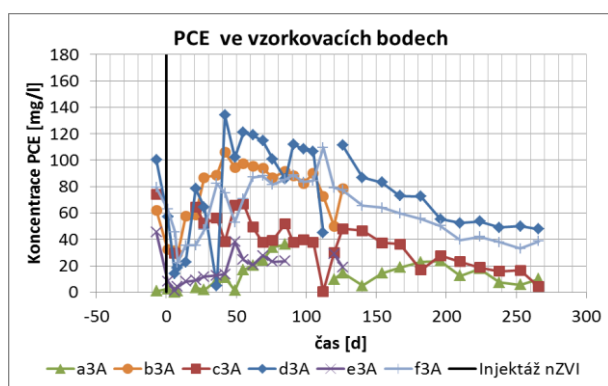
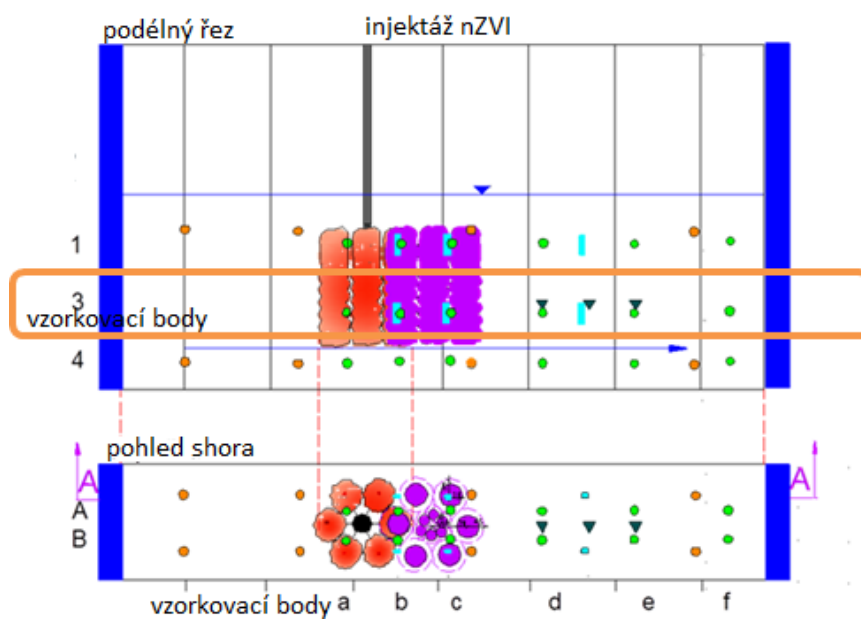
**Obrázek 45:** Vývoj koncentrace PCE ve vzorkovacích bodech 1. úrovně zpracovaný programem Surfer® (obrázky pro  $t=0, 50, 100$  a  $150$  dní)

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

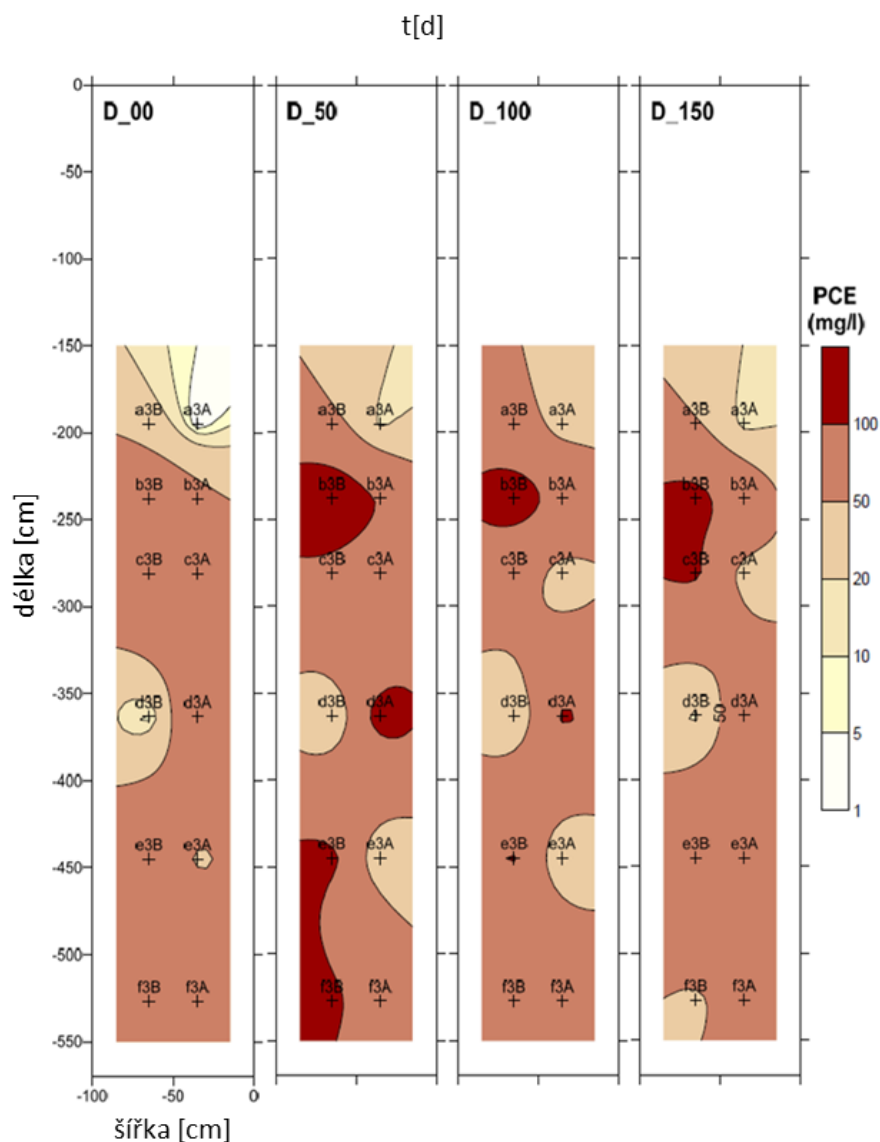
Dle monitoringu vývoje koncentrací PCE a  $\text{Cl}^-$  je zřejmé, že v dalším období koncentrace PCE klesla ve všech vzorkovacích bodech a postupně dochází k simultánnímu odplavování PCE ve směru proudění a jeho degradaci reakcí s nanoželezem.

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

Na Obrázek 46 je znázorněn vývoj koncentrací PCE a  $\text{Cl}^-$  v čase v jednotlivých vzorkovacích bodech řady b-f v třetí hloubkové úrovni, tedy 70 cm nad dnem boxu. Na Obrázek 47 je znázorněna degradace PCE v čase nula a poté vývoj koncentrací po 50, 100 a 150 dnech od aplikace nZVI.



Obrázek 46: Vývoj koncentrací PCE/Cl<sup>-</sup> v čase v jednotlivých vzorkovacích bodech 3. úrovni (zelené body v oranžovém rámečku v šesti řadách s označením a-f (a=195 cm, b=238 cm, c=281 cm, d=363 cm, e=445 cm a f=527 cm ve směru proudění a v hloubkové úrovni 70 cm nad dnem boxu; zbylé symboly viz Obrázek18)



**Obrázek 47: Vývoj koncentrace PCE ve vzorkovacích bodech 3. úrovně zpracovaný programem Surfer® (obrázky pro  $t=0, 50, 100$  a  $150$  dní)**

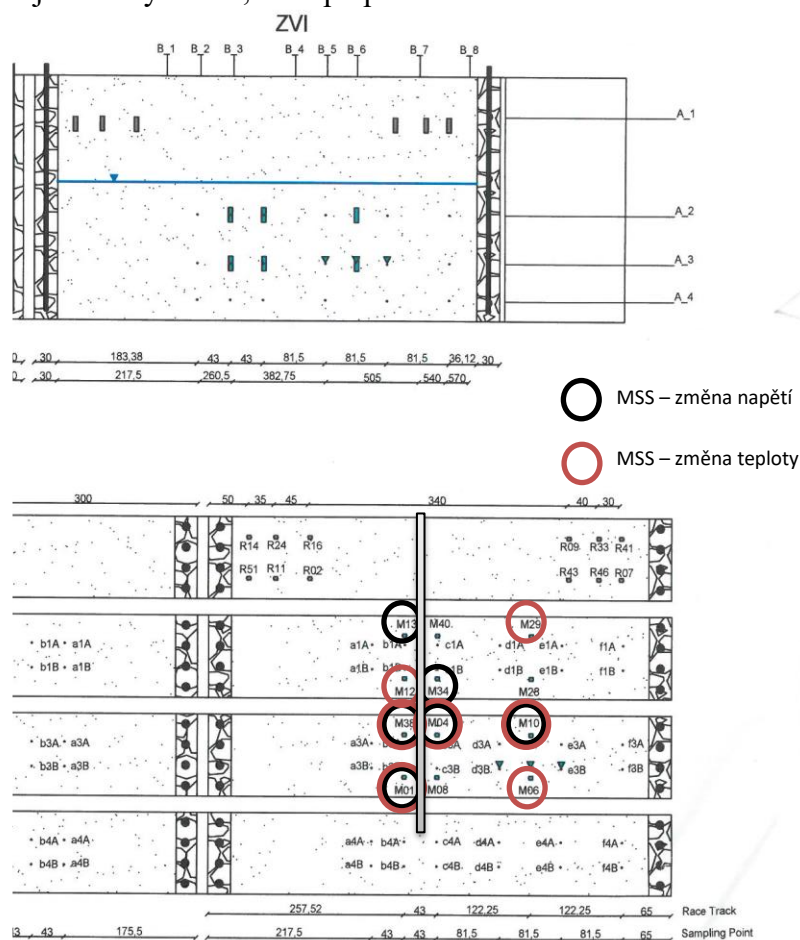
Ve třetí hloubkové úrovni v čase nula se koncentrace PCE pohybovaly téměř ve všech vzorkovacích bodech s výjimkou bodu d3B a a3A/B mezi 50-100 mg/l, ale 50 dní po aplikaci nZVI se vývoj koncentrací PCE v systému opět změnil. Vlivem migrace PCE do nižších poloh (DNAPL fáze) byly v některých vzorkovacích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

Z vývoje koncentrací PCE v monitorovacích bodech je zřejmé, že v této hloubkové úrovni nedošlo během následujících dní (až do 150 dnů od aplikace nZVI) k rapidním změnám, jako tomu bylo v předchozí hloubkové úrovni (Obrázek 46). Byl zde zaznamenán pouze mírný pokles koncentrace PCE v bodech c3A, d3A a f3A. V bodě c3A klesla koncentrace PCE z výchozí hodnoty téměř 75 mg/l na cca 37 mg/l. V bodě d3A klesla koncentrace PCE

z hodnoty 100 mg/l na 83 mg/l a v bodě f3A z hodnoty téměř 80 mg/l na cca 63 mg/l. Nelze jednoznačně prokázat, že pokles je způsoben odtokem PCE nebo reakcí s nZVI a jaký byl v průběhu celého experimentu přítok PCE z vyšších vrstev, ale na rozdíl od první vrstvy je zde samozřejmě tento přítok zásadní.

#### 4.2.2.4. Měření magnetické susceptibilitě a teploty

Již během injektáže byly pozorovány změny magnetické susceptibilitě a teplotní rozdíly pomocí sensorů pro měření magnetické susceptibilitě a během odebírání ze vzorkovacích bodů byla distribuce nZVI sledována pouhým okem ve vodných vzorcích. Po skončení experimentu v rámci druhé aplikace byly nZVI částice detekovány šesti sensory (MSS) (Obrázek 48 – černý kruh). Pět z nich detekovalo nZVI uvnitř zdrojové zóny, 33 cm ve směru a proti směru proudění a jeden vně, 1,44 m po směru proudění. Teplotní změny byly pozorovány sedmi sensory (Obrázek 48 – červený kruh). Čtyři z nich, se nacházely uvnitř zdrojové zóny a tři 1,44 m po proudě.



Obrázek 48: Rozmístění sensorů pro měření magnetické susceptibilitě (modré obdelníky), které zaznamenaly teplotní změny (červený kruh) či změny v napětí (černý kruh) v hloubkových úrovních 70 cm a 130 cm nad dnem boxu (detailní umístění zabudovaných sensorů viz Obrázek 18)

#### 4.2.2.5. Odběry vzorků porézního prostředí

Pro přesné stanovení koncentrace nZVI v porézním prostředí a pro zjištění, kam nanočástice v systému doputovaly, byly odebrány vzorky půdního profilu v různých hloubkových úrovních.

Odběr půdních vzorků pro zjištění obsahu celkového železa v porézním prostředí proběhl na pěti odběrových místech a v každém místě byl půdní vzorek odebrán ze čtyř hloubek. Odběr proběhl ve vzdálenosti -40, -25, 0, +25 a +50 cm od aplikačního vrtu ve výšce 55, 85, 115 a 150 cm od dna experimentálního boxu. V následující tabulce (Tabulka 10) jsou uvedeny jednotlivé naměřené obsahy celkového Fe v odebíraných místech. Tyto naměřené hodnoty jsou znázorněny v grafu na Obrázek 49.

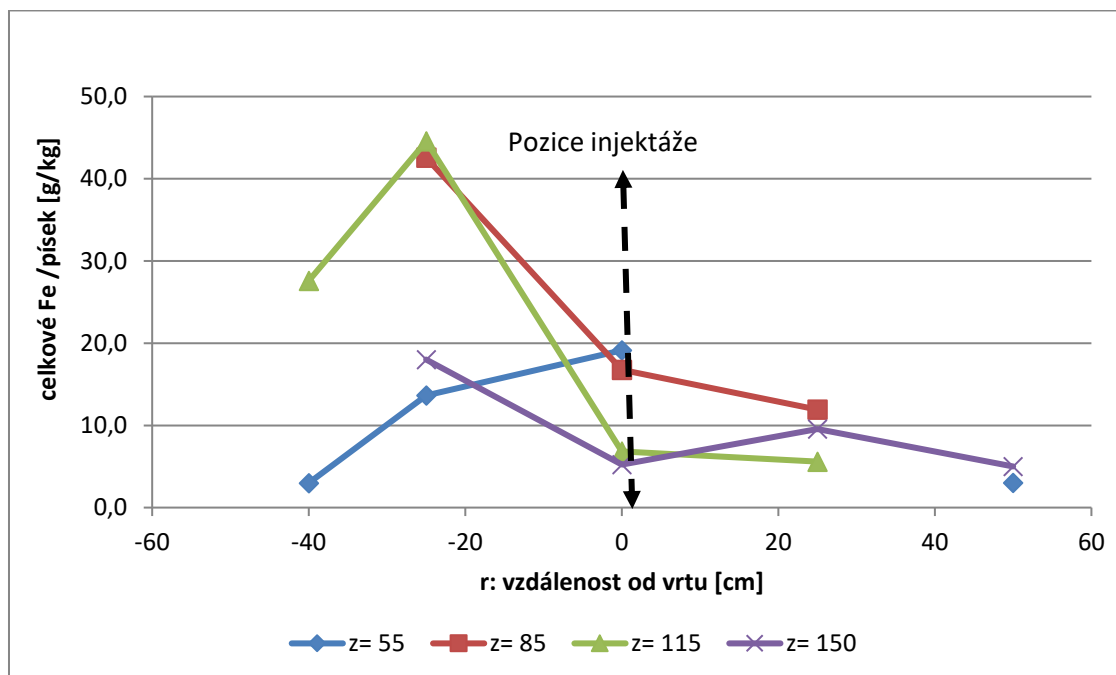
**Tabulka 10: Výsledky stanovení celk. Fe v půdních vzorcích (g/kg písku) v různých vzdálenostech od vrtu**

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

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



od aplikačního vrtu se Fe vyskytovalo pouze ve výšce 150 cm nad dnem boxu, koncentrace Fe zde byla ale velmi nízká – 5 g/kg písku.



Obrázek 49: Obsah celk. Fe v písku v různých výškách v různých vzdálenostech od vrtu [g/kg]

## 5. Závěr

### 5.1. Konkrétní závěry z provedených prací

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 5.2. Zobecnění závěrů práce

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

Z práce vyplývají následující zobecněné závěry:

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

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

### 5.3. Doporučení pro další práce na tématu

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

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

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

## 6. Použitá literatura

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

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



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

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

## SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA

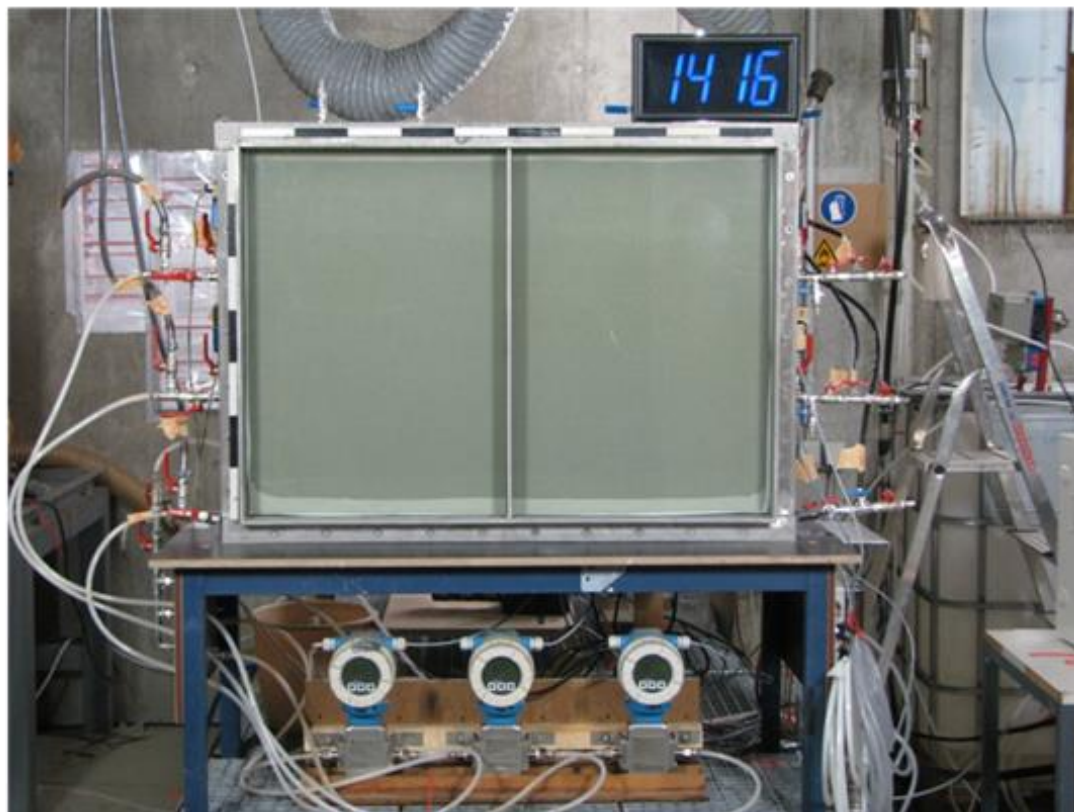
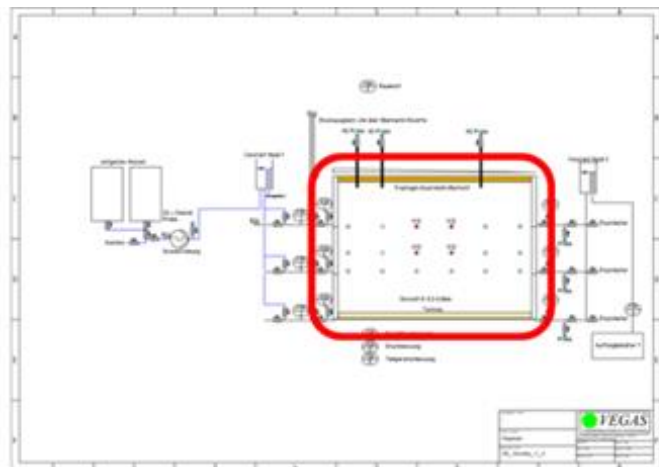
- [1] VINOD V. T. P., WACLAWEK S., SENAN CH., PEŠKOVÁ K., ČERNÍK M., SOMASHEKARAPPA H. M. Gum Karaya (*Sterculia urens*) stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Removal of Chromium and Volatile Organic Pollutants from Water. RSC Advances, Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, 7th ed., 13997-14009,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

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

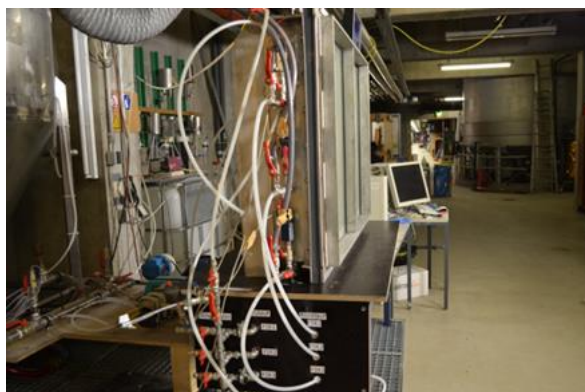
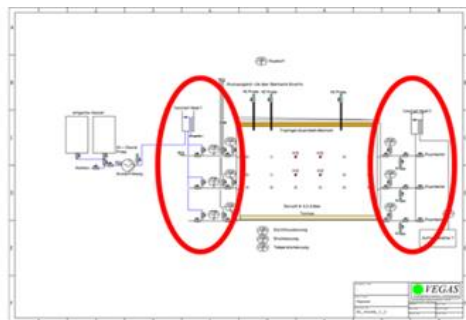
## **PŘÍLOHY**

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Fotografie konstrukce 2-D experimentu (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); zvětšené schéma k náhledu viz Obrázek 11).....	iii
Příloha 2: Fotografie okrajových podmínek 2-D experimentu (dvou pevných potenciálů - konstantní hladina #1 a konstatní hladina 2; zvětšené schéma k náhledu viz Obrázek 11).....	iv
Příloha 3: Způsob přípravy nanočástic železa.....	v
Příloha 4: Schématické znázornění rozebírání experimentu bez přítomnosti PCE po jednotlivých vrstvách (rozměry boxu - 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)).....	vii
Příloha 5: Schématické znázornění rozebírání experimentu za přítomnosti PCE po jednotlivých vrstvách (rozměry boxu - 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)).....	ix
Příloha 6: Schéma celého 3-D experimentálního boxu velkého měřítka (16 m x 1 m x 3 m (D x Š x V)).....	x
Příloha 7: Časový průběh migračního experimentu bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)).....	xi
Příloha 8: Časový průběh stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin po aplikaci nZVI bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)).....	xii
Příloha 9: Časový průběh migračního experimentu za přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V)).....	xiii



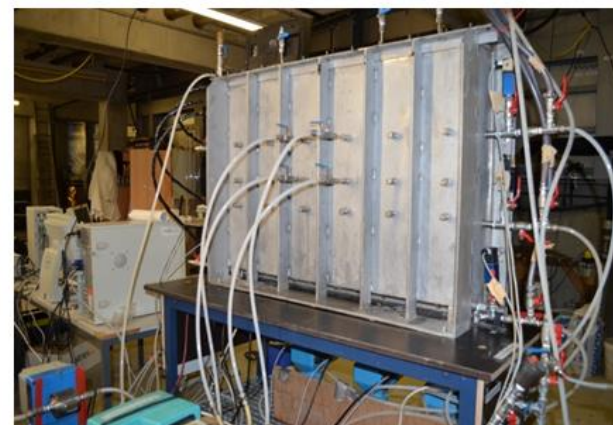
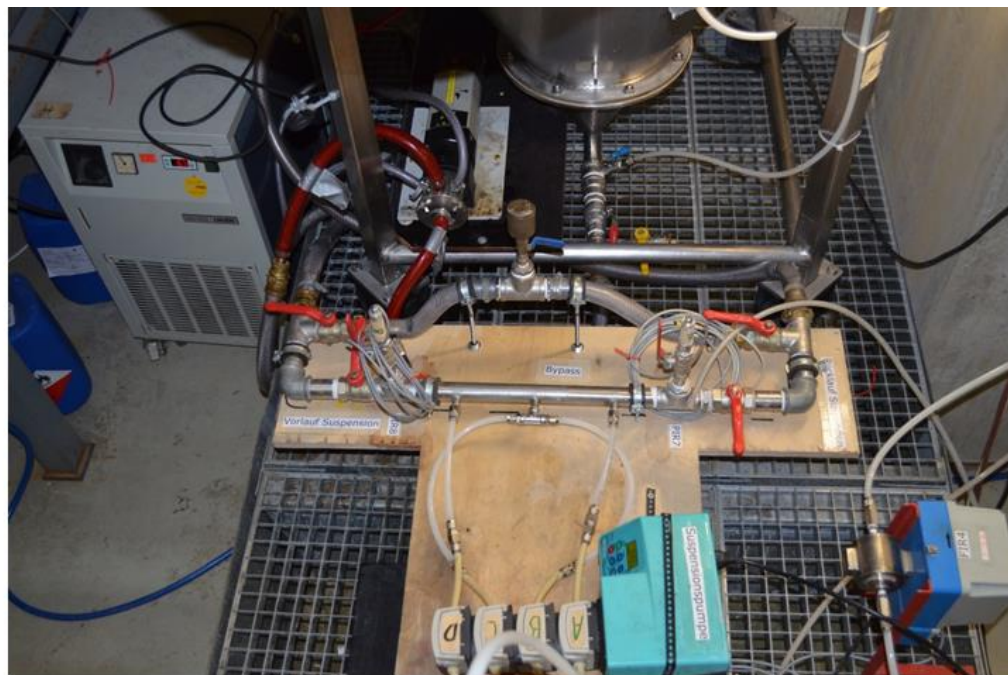
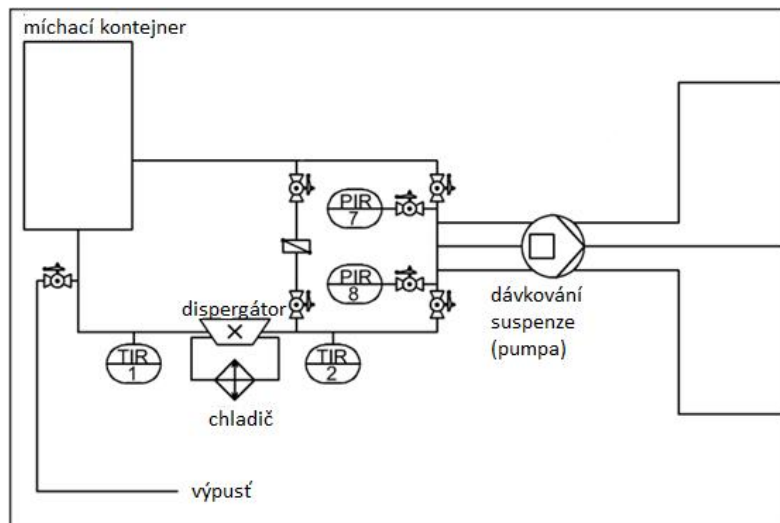
Příloha 1: Fotografie konstrukce 2-D experimentu (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V); zvětšené schéma k náhledu viz Obrázek 11)



**Příloha 2: Fotografie okrajových podmínek 2-D experimentu (dvou pevných potenciálů - konstantní hladina #1 a konstatní hladina 2; zvětšené schéma k náhledu viz Obrázek 11)**



## Disertační práce



Příloha 3: Způsob přípravy nanočástic železa

Rozebírání experimentu po vrstvách (Rozšíření nanočástic železa NANOFER 25S v porézním prostředí bez přítomnosti PCE, pohled shora, odstup 10 cm)

0 cm (hloubka - od horní části boxu)



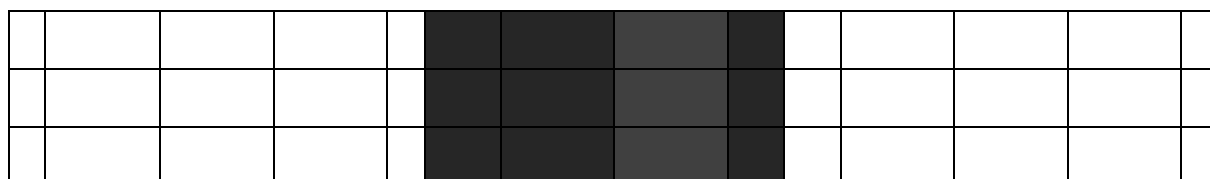
Prosklená stěna

10 cm



Prosklená stěna

20 cm



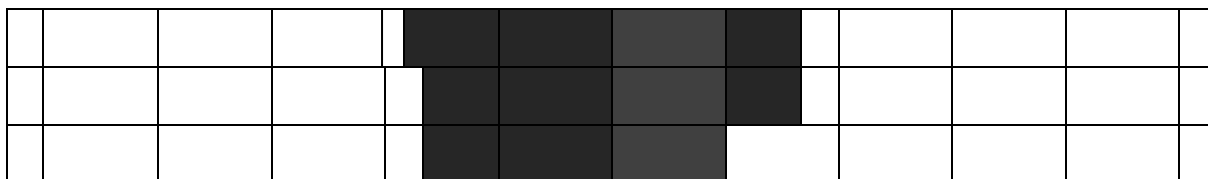
Prosklená stěna

30 cm



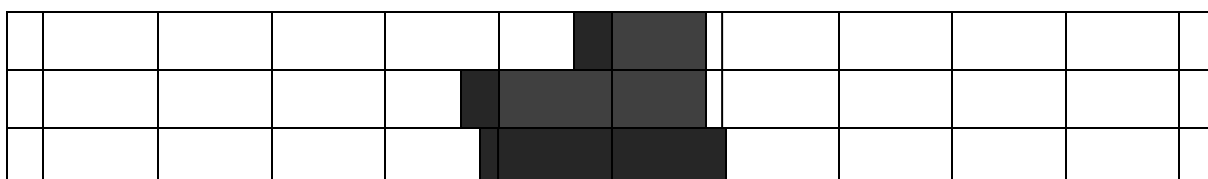
Prosklená stěna

40 cm



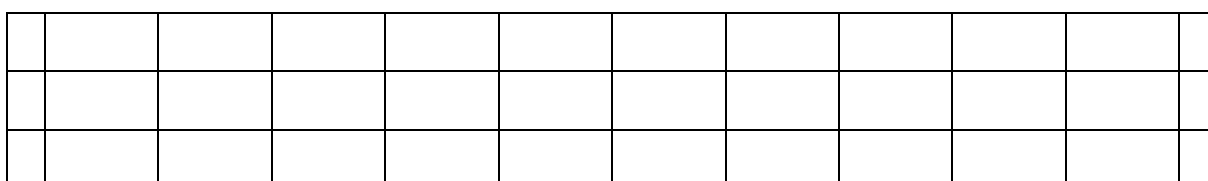
Prosklená stěna

50 cm



Prosklená stěna

60 cm



Prosklená stěna



Světlejší oblast



Tmavší oblast

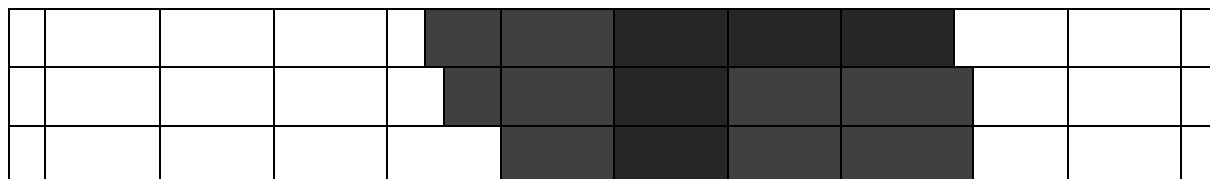
První a poslední sloupec je 3 cm široký, sloupce uprostřed jsou široké 10 cm.

První a poslední řádek je vysoký 3 cm, řádky uprostřed jsou vysoké 5 cm.

**Příloha 4: Schématické znázornění rozebírání experimentu bez přítomnosti PCE po jednotlivých vrstvách (rozměry boxu - 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))**

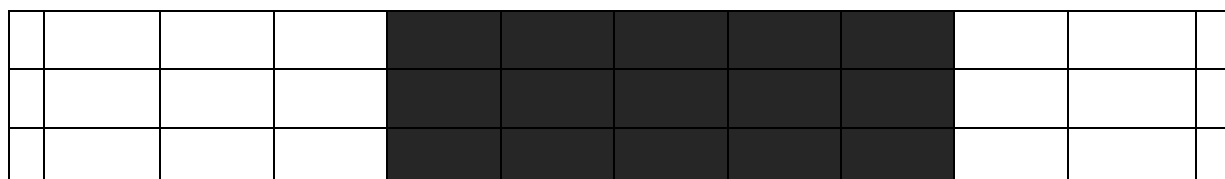
Rozebírání experimentu po vrstvách (Rozšíření nanočástic železa NANOFER 25S v porézním prostředí za přítomnosti PCE, pohled shora, odstup 10 cm)

0 cm (hloubka - od horní části boxu)



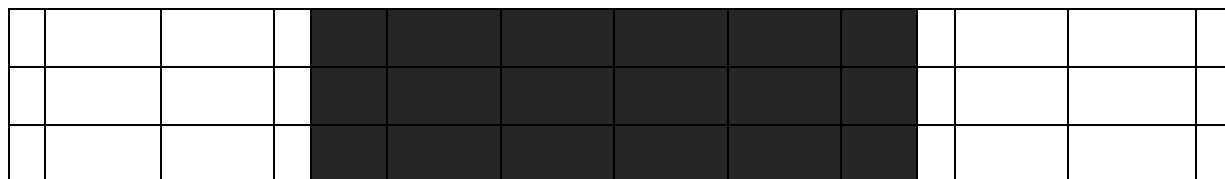
Prosklená stěna

10 cm



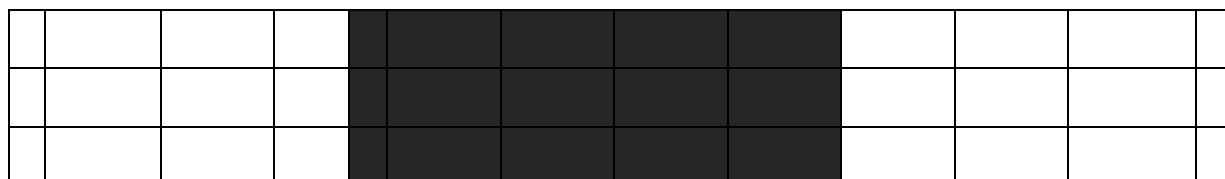
Prosklená stěna

20 cm



Prosklená stěna

30 cm



Prosklená stěna

40 cm


Prosklená stěna

50 cm


Prosklená stěna

60 cm


Prosklená stěna



Světlejší oblast

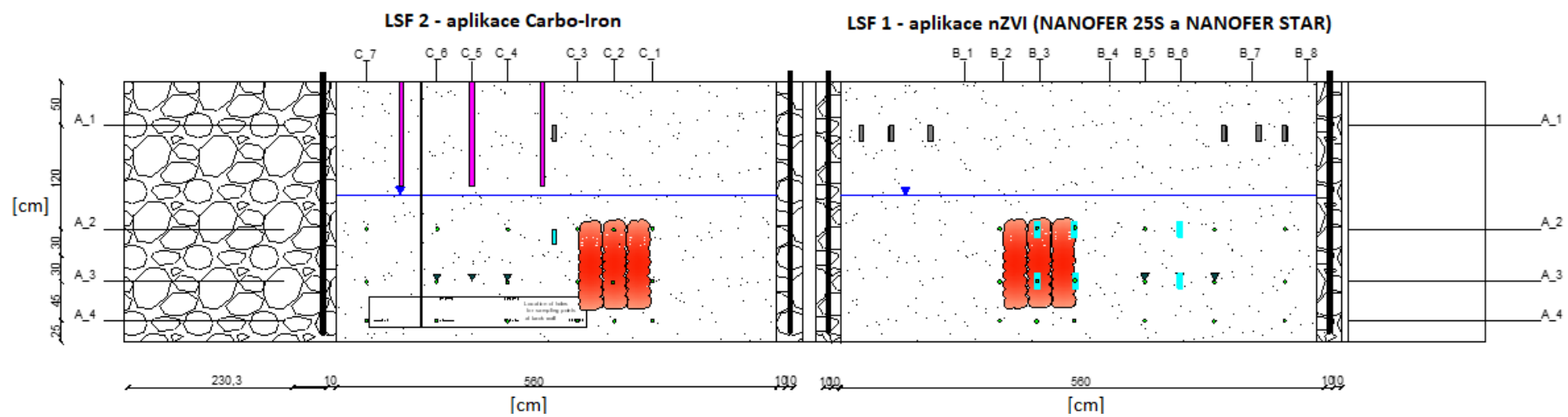


Tmavší oblast

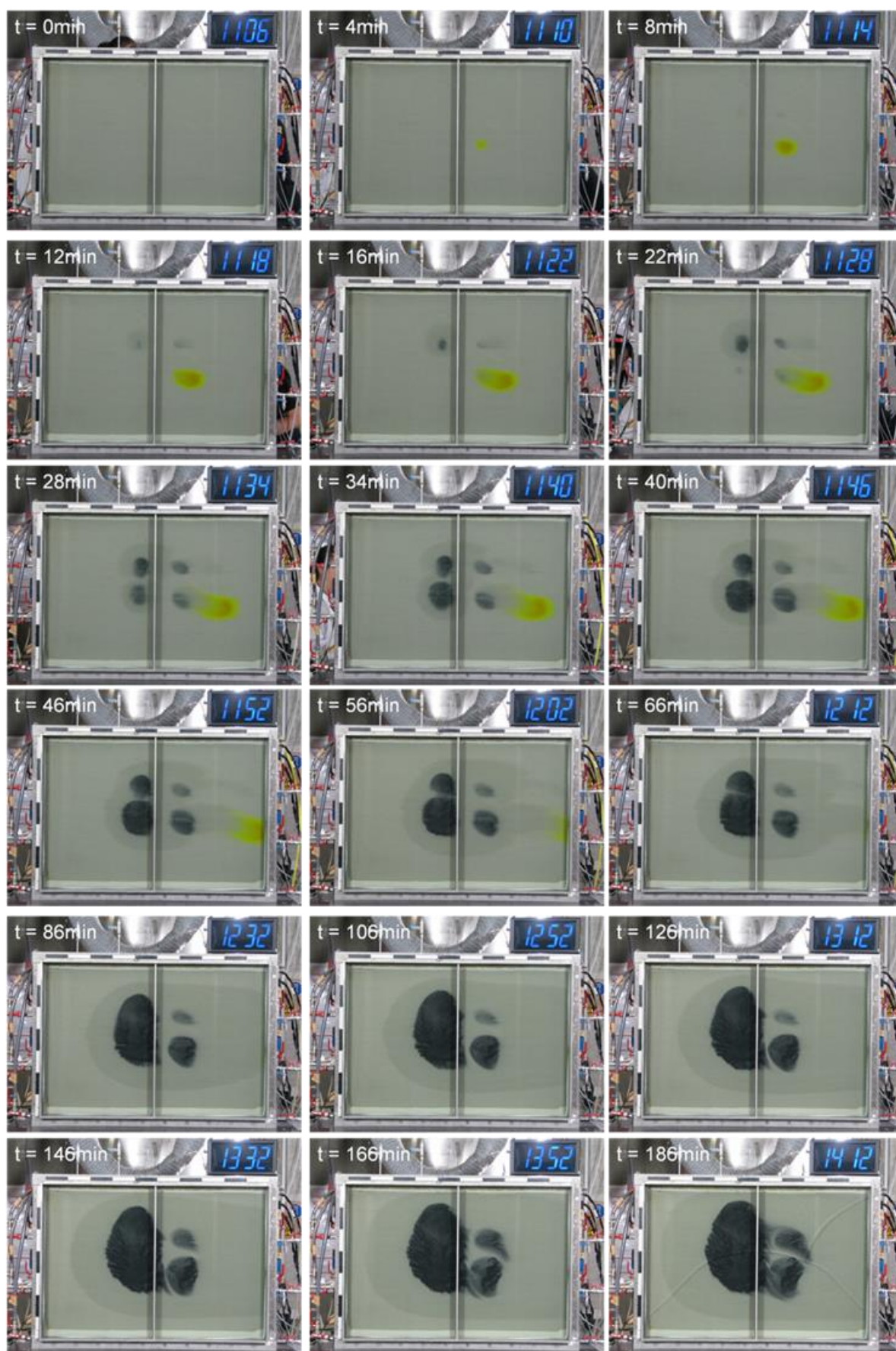
První a poslední sloupec je 3 cm široký, sloupce uprostřed jsou široké 10 cm.

První a poslední řádek je vysoký 3 cm, řádky uprostřed jsou vysoké 5 cm.

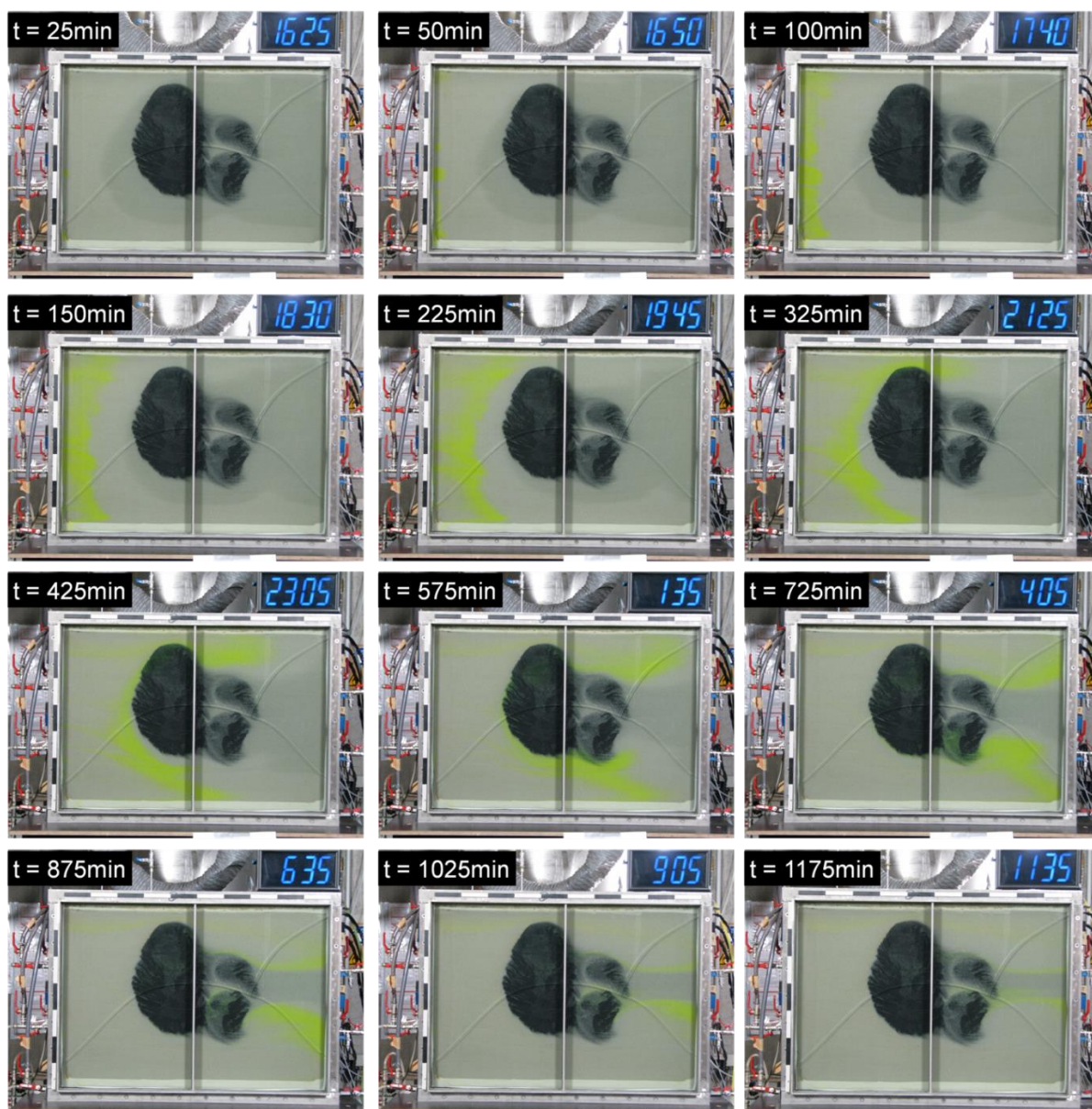
**Příloha 5: Schématické znázornění rozebírání experimentu za přítomnosti PCE po jednotlivých vrstvách (rozměry boxu - 1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))**



**Příloha 6: Schéma celého 3-D experimentálního boxu velkého měřítka (16 m x 1 m x 3 m (D x Š x V))**

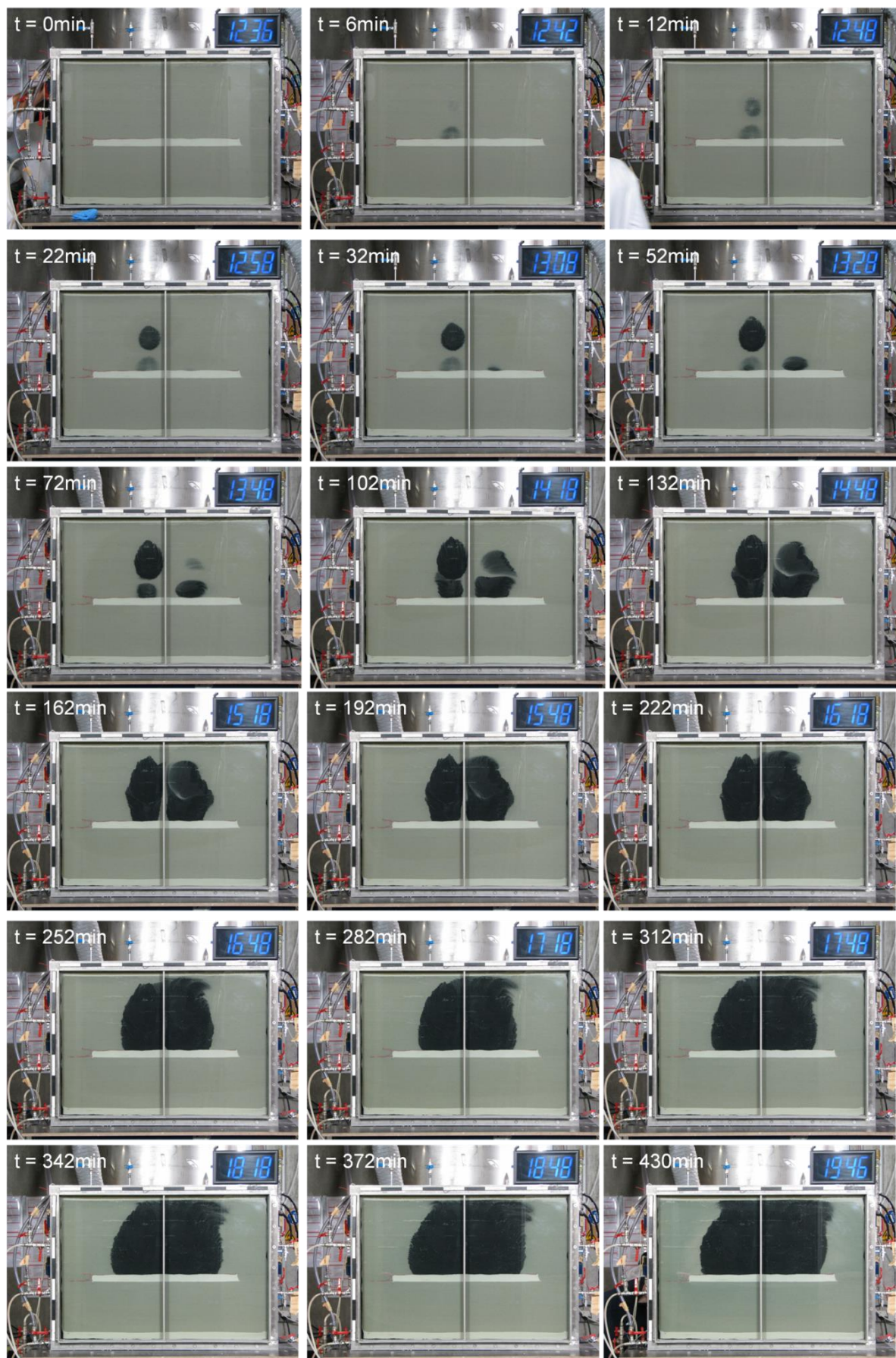


Příloha 7: Časový průběh migračního experimentu bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))



**Příloha 8: Časový průběh stopovací zkoušky za použití fluorescenční látky uranin po aplikaci nZVI bez přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))**





**Příloha 9: Časový průběh migračního experimentu za přítomnosti PCE (1 m x 0,12 m x 0,7 m (D x Š x V))**