Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Fakulta technologie ochrany prostředí
Ústav chemie ochrany prostředí
Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

Laboratorní zkoušky dekontaminačních technologií pro lokalitu AERO Vodochody a.s.

Testy 1/2013

Zprávu vypracoval:

Ing. Petr Beneš Ph.D.

V Praze dne:

28.1.2013

Obsah

1. Úvod ... 3
1.1 Realizace laboratorních zkoušek dekontaminačních technologií pro lokalitu AERO Vodochody a.s. ... 4
2. Obecné principy zvažovaných sanačních metod na lokalitě (metoda ISCO, aplikace suspenze nanoželeza, biologická reduktivní dechlorace) ... 4
2.1 Obecné principy In situ chemické oxidace pro remediaci podloží ... 4
2.1.1 Obecné principy ISCO ... 4
2.1.2 In situ chemická oxidace ve světě ... 5
2.1.3 Přirozená spotřeba oxidantu ... 6
2.2 Obecné principy aplikace nanoželeza pro remediaci podloží ... 7
2.2.1 Obecné principy aplikace NanoFe pro remediaci podloží ... 7
2.2.2 Vlastnosti a chování nulamocných nanočástic železa ... 8
2.2.3 Použitelnost nanoželeza v sanačních technologiích ... 10
2.2.4 Vlastnosti porózního média a jejich vliv na transport částic ... 11
2.2.5 Příklady některých aplikací nanoželeza v sanačních technologiích ... 15
2.3 Obecné principy aplikace kyseliny mléčné pro remediaci podloží ... 15
2.3.1 Biologická reduktivní dehalogenace ... 15
2.3.2 Výhody a nevýhody metody ... 16
2.3.3 Kyselina mléčná ... 16
2.3.4 Zahraniční zkušenosti ... 17
2.3.5 Zkušenosti z ČR ... 17
3. Praktické výsledky provedených laboratorních prací na zeminách odebraných na lokalitě AERO Vodochody a.s. ... 17
4. Přílohy a literatura ... 19

1. Úvod

Na základě dohody mezi společností Ekosystem spol.s r.o. a Ústavem chemie ochrany prostředí VŠCHT Praha byly připraveny, provedeny a interpretovány laboratorní zkoušky aplikovatelnosti tří sanačních technologií: In situ chemické oxidace manganistanem draselným, aplikace suspenze nulamocného nanoželeza Nanofer 25S a aplikace kyseliny mléčné pro lokalitu AERO Vodochody a.s.

Pro provedení těchto zkoušek byly pracovníkům VŠCHT poskytnuty vzorky vrtných jader odebraných z vrtů na zájmové lokalitě. Hmotnost každého vzorku činila min 2 kg. Vzorky byly dodány neprodyšně zabalené v uzavřených nádobách a několika vrstvách igelitových pytlů, aby byla zachována jejich původní přirozená vlhkost a aby následně provedené experimenty byly co možná nejreprezentativnější.

Cílem dále specifikovaných laboratorních zkoušek bylo zjištění aplikovatelnosti jednotlivých testovaných sanačních technologií na vybraném vzorku ze zájmové lokality.

V rámci testování technologie ISCO byla měřena maximální spotřeba zvoleného oxidačního činidla při jeho kontaktu s daným vzorkem zeminy. Dále byla stanovena kinetika rozkladu definovaného oxidačního činidla. Po dohodě se společností Ekosystem spol. s r. o. byl jako oxidační činidlo použit manganistan draselný.

V rámci testování použitelnosti suspenze nulamocného nanoželeza Nanofer 25S byl pomocí kolonových testů popsán prostup tohoto materiálu vrstvou dodané zeminy, její kolmatace (zpomalení průtoku) a možnosti jejího obohacení železem.

V rámci testování aplikovatelnosti kyseliny mléčné byl pomocí kolonových testů popsán prostup tohoto činidla vrstvou dodané zeminy, její kolmatace (zpomalení průtoku) a možnosti jejího obohacení organickým uhlíkem.

1.1 Realizace laboratorních zkoušek dekontaminačních technologií pro lokalitu AERO Vodochody a.s.

Cílem těchto laboratorních zkoušek je zjištění aplikovatelnosti jednotlivých sanačních technologií na vybraných vzorcích vrtného jádra ze zájmové lokality v rámci aplikace sanace IN SITU, viz výše.

V rámci laboratorních testů byla ověřena technologie ISCO (manganistan draselný), dále použitelnost aplikace nulamocného nanoželeza a metoda BRD (aplikace kyseliny mléčné).

V rámci testování technologie ISCO byla měřena maximální spotřeba zvoleného oxidačního činidla při jeho kontaktu s daným vzorkem zeminy. Dále byla stanovena kinetika rozkladu definovaného oxidačního činidla. Jako oxidační činidlo byl použit manganistan draselný.

Při testování použitelnosti suspenze nulamocného nanoželeza Nanofer 25S byl pomocí kolonových testů popsán prostup tohoto materiálu vrstvou dodané zeminy, její kolmatace (zpomalení průtoku) a možnosti jejího obohacení železem.

Testováním aplikovatelnosti kyseliny mléčné byl pomocí kolonových testů popsán prostup tohoto činidla vrstvou dodané zeminy, její kolmatace (zpomalení průtoku) a možnosti jejího obohacení organickým uhlíkem.

Testování výše uvedených metod bylo realizováno na vzorku zeminy z aplikačního vrtu ZW1 pocházejícího z lokality AERO Vodochody a.s. v ohnisku kontaminace situovaném mezi výrobní budovou č. 59 a halou kabin č. 120, v testovacím polygonu pilotního testu lokality AERO Vodochody a.s..

Laboratorní práce byly realizovány na části vrtného jádra odebraného z hloubky 8,0 m – 9,0 m pod terénem. Je to zvodněná poloha zdibské terasy tvořená kvarterními zvodněnými písčitými štěrky , Tyto písčité štěrky jsou charakterizovány polozaoblenými valouny o průměru 60 až 90 mm. jejich mezimezerní výplň tvoří hrubý písek.

2. Obecné principy zvažovaných sanačních metod na lokalitě (metoda ISCO, aplikace suspenze nanoželeza, biologická reduktivní dechlorace)

2.1 Obecné principy In situ chemické oxidace pro remediaci podloží

Metoda in situ chemické oxidace (dále jen ISCO) je jednou z novějších sanačních technik. Princip této technologie spočívá v infiltraci vodného roztoku oxidačního činidla (dále jen oxidantu) do horninového prostředí tak, aby došlo k destrukci přítomných kontaminujících látek. Metoda ISCO je v zásadě určena pro sanaci zemin kontaminovaných organickými látkami, kde finálními produkty oxidační reakce jsou oxid uhličitý a další pro životní prostředí neškodné látky[1] v přírodě zcela běžné. Oxidační činidla se do zemin zasakují pomocí injekčních vrtů a infiltračních systémů. Nejčastější používané oxidanty jsou[2]: Manganistan alkalického kovu, peroxid vodíku, ozon.

2.1.1 Obecné principy ISCO

Pro ISCO aplikaci se používají dvě formy manganistanu – manganistan sodný ($NaMnO_4$) a manganistan draselný ($KMnO_4$), jehož použití je častější. Reakcí manganistanu

draselného s organickými sloučeninami lze principiálně zapsat následujícím způsobem, kde R představuje organický kontaminant:

$$R + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + CO_2 \quad (1)$$

Metoda ISCO bývá nejčastěji zmiňována v souvislosti se sanací chlorovaných organických kontaminantů. Příkladem těchto látek může být tetrachlorethen (perchlorethylen – PCE), popřípadě trichlorethylen, kde destrukční reakce (1) probíhá následovně:

$$4KMnO_4 + 3C_2Cl_4 + 4H_2O \rightarrow 6CO_2 + 4MnO_2 + 4K^+ + 8H^+ + 12Cl^- \quad (2)$$

$$2KMnO_4 + C_2HCl_3 \rightarrow 2CO_2 + 2MnO_2 + 2K^+ + H^+ + 3Cl^- \quad (3)$$

Manganistan draselný může potom obecně být použit pro destrukci dalších organických látek jako například alkenů, aromátů, fenolů, pesticidů a organických kyselin. Mezi výhody užití manganistanu draselného patří zejména jednoduchá skladovatelnost, manipulace, snadná příprava oxidačních roztoků a v neposlední řadě také vysoký stupeň odstranění kontaminantů. Mezi další výhody bezpochyby patří relativně rychlý a nevratný průběh reakcí.

2.1.2 In situ chemická oxidace ve světě

Chemická oxidace se již dlouhá léta používá k destrukci kontaminantů přítomných v odpadních vodách. Příkladem používaných oxidačních činidel jsou například[2] fluor, hydroxylový radikál, manganistan, ozon, chlor či jód.

Následně se pak začala studovat aplikace manganistanu draselného[3,4,5], peroxidu vodíku a Fentonova činidla ve vztahu k zeminám[6]. Později byly studovány i další oxidanty jako je ozon[7,8,9].

Chemická oxidace byla do dnešní doby aplikována na široké spektrum organických látek v zeminách a podzemních vodách. Kontaminanty pak byly úspěšně destruovány použitím manganistanu draselného, peroxidu vodíku (včetně Fentonova činidla), a ozonu jak ukazuje Tab. 1.

Tab. 1: Přehled aplikací a organických látek úspěšně odstraněných chemickou oxidací

Organický kontaminant	**Čištěné médium**	**Oxidant**
Trichlorethylen	Zemina-kontaminovaná[3]	$KMnO_4$
	Písek & jíl - nakontaminovaný[10,11]	H_2O_2 a $KMnO_4$
	Naplavené jílové zeminy – provozní aplikace[12]	$KMnO_4$
	Voda-nakontaminovaná[7]	H_2O_2
	Podzemní voda – provozní aplikace[13]	$NaMnO_4$
Tetrachlorethylen	Zemina-kontaminovaná[3]	$KMnO_4$
	Křemenný písek- nakontaminováno[14]	H_2O_2
	Podzemní voda - provozní aplikace[15]	$KMnO_4$
Trans-1,2-DCE	Voda - nakontaminováno[7]	H_2O_2
Pentachlorfenol	Křemenný písek- nakontaminováno[7]	H_2O_2
	Přirozená zemina[6]	H_2O_2
2,4-dichlorfenol	Voda-nakontaminovaná[16]	H_2O_2
Morový olej	Zemina - provozní aplikace	H_2O_2
BTEX	Zemina - provozní aplikace[17]	Ozon
Naftalen, fenantren, pyren	Jíl, písčitá zemina - nakontaminováno[10,11]	H_2O_2 nebo $KMnO_4$

2.1.3 Přirozená spotřeba oxidantu

Přirozená spotřeba oxidantu (NOD – natural oxidant demand) představuje množství manganistanu nebo jiného oxidantu, které je spotřebováno reakcemi, které se nevztahují k destrukci cílových kontaminantů. V půdě nebo podzemní vodě se přirozeně vyskytuje NOM (natural organic matter) nebo další reduktanty. NOM může způsobit paralelní potřebu manganistanu, která bude konkurovat potřebě tvořené kontaminantem. Tato přirozená spotřeba manganistanu je velmi důležitá, protože může změnit kinetiku nebo prodloužit reakci oxidantu s cílovým kontaminantem.

Spotřeba oxidantu pro NOM může snížit účinnost degradace (rychlost a míru) pro cílový kontaminant, jestliže dávka oxidantu není dostatečná, aby splnila všechny požadavky v systému[18].

Tab. 2: Souhrn dat z lokalit sanovaných chemickou oxidací s použitím manganistanu

Vzorek	Podmínky	Spotřeba MnO_4^-	pozn.	cit
Podzemní voda (simulovaná)	MnO_4^- = 450 mg/l TOC = 50 mg/l t = 20°C čas = 1h	6,0 mg/mg TOC	zůstatkový poměr MnO_4^- /TOC byl 12:1 mg/l : mg/l	18
	MnO_4^- = 900 mg/l TOC = 550 mg/l t = 20°C čas = 1h	2,3 mg/mg TOC	MnO_4^- byl vyčerpán, zůstatkový poměr MnO_4^- /TOC byl < 1:1	18
Podzemní voda	MnO_4^- = 500 mg/l TOC = 20 mg/l t = 20°C čas = 15,7 dní	9,8 mg/mg TOC	MnO_4^- nebyl vyčerpán, koncentrace Cl^- iontů byla ~ 6 g/l	18
	MnO_4^- = 5 000 mg/l TOC = 20 mg/l t = 20°C čas = 15,7 dní	146 mg/mg TOC	MnO_4^- nebyl vyčerpán, koncentrace Cl^- iontů byla ~ 6 g/l	18
Zemina (lokalita v Ohiu)	MnO_4^- = 500 mg/l TOC = 0,9 mg/g zem. t = 20°C čas = 14 dní	3,3 mg/mg TOC		19
	MnO_4^- = 5000 mg/l TOC = 0,9 mg/g zem. t = 20°C čas = 14 dní	12,4 mg/mg TOC		20
Čedič drcený Sedimentovaný čedič	MnO_4^- = 0,01% čas = 1 den	50 mg/g čediče 200 mg/g drceného čediče		20
zemina ze zvodně	MnO_4^- = 500 mg/l TOC = neuved. t = 20°C čas = do 10 dní	≥ 0,5 mg/g zeminy	MnO_4^- vyčerpán během 10 dnů	21
zemina (sediment, jíl, písek)	MnO_4^- = 10 mg/l TOC = neuvedena t = neuvedena čas = 1den, 14 dní	sediment 4,27 mg/g (1d) 7,61 mg/g (14d) jíl 4,34 mg/g (1d) 7,16 mg/g (14d) písek 2,19 mg/g (1d) 4,49 mg/g (14d)	rychlý počáteční úbytek MnO_4^- (0-1d) následován pomalejším (1-14d) NOD mnohem větší (10x) než by spotřebovaly cílové kontaminanty	22

2.2 Obecné principy aplikace nanoželeza pro remediaci podloží

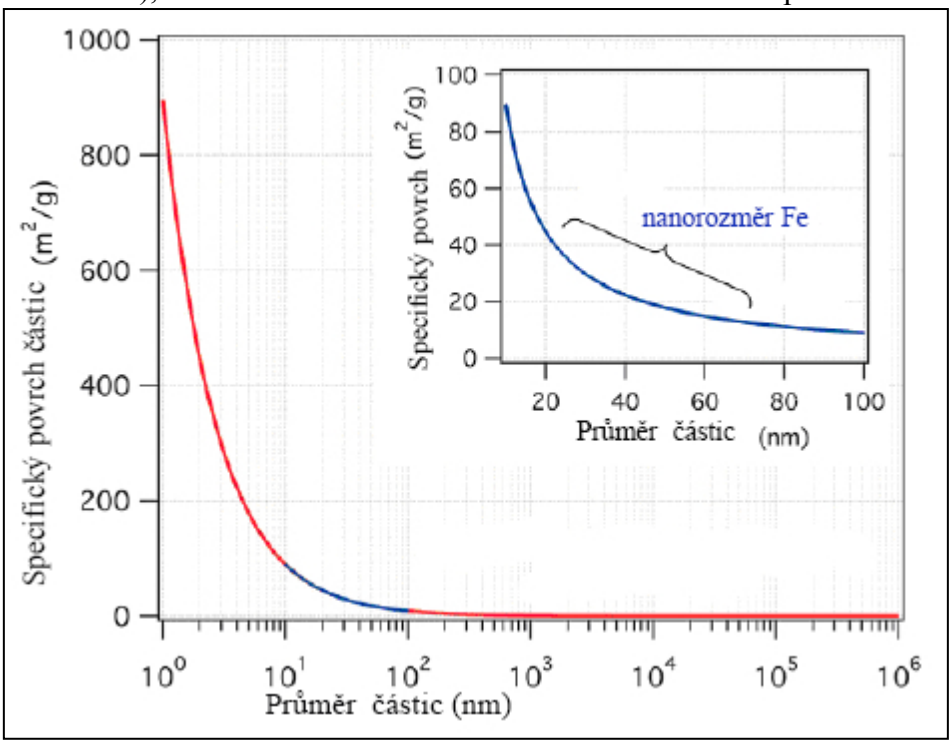
Na základě dohody spolupráce byly připraveny, provedeny a interpretovány laboratorní zkoušky zasakování suspenze Nanofer 25S do dodaného vzorku zeminy z lokality AERO Vodochody a.s.

Cílem dále specifikovaných laboratorních zkoušek bylo zjištění změn propustnosti dodaného vzorku zeminy při kontaktu se suspenzí nanoFe, dále množství železa procházející vrstvou zeminy a v neposlední řadě zhodnocení možnosti obohacení zeminy o zasakované železo.

Přesné provedení a podmínky laboratorních experimentů včetně jejich výsledků jsou specifikovány v dalším textu.

2.2.1 Obecné principy aplikace NanoFe pro remediaci podloží

Tento text podává širší přehled o stavu vývoje nanoželeza pro jeho aplikace v oblasti životního prostředí, kde může efektivně redukovat obtížně rozložitelné organické kontaminanty (v našem případě chlorované alifatické uhlovodíky TCE, DCE, PCE apod.), toxické kovy a jiné polutanty. Jsou zde zmíněny fyzikálně chemické vlastnosti nanočástic Fe (v oxidačním stavu 0), velikost částic a chování nanoželeza v životním prostředí.



Obr. 1: Velikost povrchu částice vypočtená z jejího průměru za předpokladu kulového tvaru a hustoty 6,7 g/cm³. (výpočet založen na průměrné hustotě čistých látek Fe^0 a Fe_3O_4)[23].

V environmentálních aplikacích se nanočástice železa ukazují být pozoruhodnými nástroji pro čištění kontaminované zeminy a podzemní vody. Nanočástice Fe mohou degradovat chlorované uhlovodíky trichlorethen TCE, tetrachlorethen PCE, tetrachlormethan a řadu dalších polutantů jako jsou NO_3^-, toxické kovy – Cr^{VI}, Ni, Hg, Pb a také As a U[24]. V přítomnosti O_2 mohou nanočástice Fe produkovat hydroxylové radikály (obdoba Fentonovy reakce), které pak dokáží degradovat mnoho organických látek jako jsou herbicidy, kyselina benzoová a další[24]. Na rozdíl od tradičního železného prášku (pilin) používaného pro redukci kontaminantů v propustných reaktivních bariérách PRB, jsou nanočástice Fe mnohem efektivnější při podstatně menší spotřebě materiálu, které mohou být ve formě suspenze transportovány přímo do kontaminačního mraku. Své uplatnění nacházejí různé druhy nanočástic pro čištění vody od anorganické či organické kontaminace. Fotocitlivé nanočástice

oxidů zinku a titanu jsou použitelné k odstranění chlorovaných uhlovodíků fotokatalytickou reakcí, trubičky nanorozměrů jsou testovány pro odstranění dioxinů, nebo lze nanočástice využívat jako nosič pro podporu mikrobiálních nárostů odstraňujících organickou kontaminaci.

2.2.2 Vlastnosti a chování nulamocných nanočástic železa

Nanočástice Fe si lze představit jako sférické útvary, s typickou vrstevnatou strukturou jádro – obal, jejichž velikost bývá menší než 100 nm. Podle modelu „jádro – obal“ (core – shell) je povrchová vrstva (obal) viz Obr. 2 složená z oxidů železa o různém oxidačním stupni většinou nerozpustná v prostředí o neutrálním pH a může tak chránit jádro před rychlou oxidací. Jádro se sestává primárně z elementárního nebo kovového železa, které představuje donor elektronů pro reakce s kontaminanty životního prostředí. Předpokládá se, že reaktivita nanočástic Fe je určena mírou oxidace Fe^0 jádra. Z hodnoty standardního redukčního potenciálu nanočástic železa $E^0(Fe^{2+}/Fe)$ = - 0,44 V vyplývá, že tyto mohou redukovat ostatní ušlechtilejší kovy jako např. Pb, Cd, Ni a Cr stejně jako mnoho derivátů organických sloučenin zejména chlorované uhlovodíky. Vyšší obsah Fe^0 je sice potřebný jako donor elektronů pro redukci kontaminantů, ale současně ovšem zvyšuje rychlost agregace nanočástic Fe[25].

Pokud jde o podrobný popis fyzikálních vlastností nanočástic železa, existuje pouze omezený počet prací, které charakterizují jejich povrch. Podrobné poznatky o povrchových vlastnostech jsou nezbytné pro pochopení jak důležitých reakčních mechanismů a kinetiky, tak i pro popis nejen reakčních meziproduktů, ale i konečných produktů. Detekce povrchové struktury geometrických útvarů produkovaných nanočástic Fe se zjišťuje transmisní elektronovou mikroskopií. Vlastní kvalitativní analýzu obsahu Fe a dalších oxidovaných speciací v tuhé nanočástici poskytuje RTG difrakce paprsky X[26]. Při tom je třeba si uvědomit, že vzhledem k tomu, že se nanočástice získávají různými postupy a mohou tudíž vykazovat rozdílné vlastnosti, není příliš praktické definovat jejich průměr nebo popisovat typickou nanočástici Fe. Ovšem z makroskopického hlediska pro vyjádření mobility nanočástic Fe v pórovitém prostředí nebo jejich stability v suspenzi je tento údaj velmi důležitý.

Fyzikálně-chemické vlastnosti nanočástic Fe jako např. jejich reaktivita, mobilita v prostředí, stabilita v suspenzi a povrchové vlastnosti jsou značně závislé na čase[25]. Z fyzikálních vlastností nelze opominout účinky přitažlivých magnetických sil (jde o feromagnetický materiál), které také přispívají k jejich vzájemné agregaci. Kromě toho podléhají změnám jak ve vodném, tak i remediačním (sanovaném) prostředí. Tyto změny jsou v praxi popisovány jako „stárnutí“.

Obr. 2: Typická struktura nanočástice kovového železa, tzv. struktura jádro – obal.[27]

Definovat reálný povrch oxidu je vzhledem, k proměnlivosti jeho chemického složení a jeho amorfní struktury velice složité. Složení vrstvy oxidu totiž závisí na způsobu přípravy nanočástic a také na vlivu prostředí. Kupříkladu vrstva oxidu nanočástic α Fe získaných vakuovým rozprášením metodou top-down sestává hlavně buď γ-Fe_2O_3 nebo z částečně oxidovaného magnetitu (Fe_3O_4). Nanočástice o menší velikosti vzniklé nukleací kovových par obsahují na povrchu převážně oxid γ-Fe_2O_3. Je to způsobeno větším poměrem povrchu k jeho objemu a rychlou oxidací. Naproti tomu částice vzniklé redukcí goethitu a hematitu vodíkem obsahují pouze obalovou vrstvu složenou z Fe_3O_4. Z literatury není známo, zda změny ve struktuře obalu a jeho složení mají jakýkoliv vliv na reaktivitu, agregaci a transport nanočástic Fe.

Z detailních výsledků fotoelektronové spektroskopie vyplývá, že obalová vrstva nanočástice je složena převážně z hydroxidů a hydroxid-oxidů železa vzniklých oxidací kovového Fe, které je silným redukčním činidlem a tudíž snadno podléhá oxidaci rozpuštěným O_2 a také vodou za vzniku iontů Fe^{2+} :

$2\,Fe + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 4\,OH^-$ [36] (4)

$2\,Fe + 4\,H^+ + O_2 \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H_2O$ [36] (5)

$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2\,OH^-$ [36] (6)

Vzniklé kationty Fe^{2+} mohou dále podlehnout oxidaci na Fe^{3+}:

$4\,Fe^{2+} + 4\,H^+ + O_2 \rightarrow 4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$ [36] (7)

Tyto reakce jsou základem konceptu modelu nanočástic struktury core – shell podle Obr. 2. kationty Fe^{3+} podléhají dalším reakcím s hydroxidovými anionty nebo s vodou za vzniku hydroxidu nebo hydroxid-oxidu železitého:

$Fe^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ [36] (8)

$Fe^{3+} + 2\,H_2O \rightarrow FeO(OH) + 3\,H^+$ [36] (9)

2.2.2.1 Nanofer

Nanofer je skupinový název jednotlivých komerčních produktů nanočástic Fe vyráběných tuzemskou společností NANO IRON s.r.o. Vlastní nanočástice se skládají ze dvou koexistujících tuhých fází – jádro tvoří modifikace α-Fe a obal pokrývá především vrstvička magnetitu Fe_3O_4, která chrání jádro před další oxidací. Produkty jsou podle účelu aplikace dodávány buď ve formě vodné suspenze (což bývá nejobvyklejší), nebo v podobě prášku. Vodná suspenze nanočástic Fe se vyznačuje značnou reaktivitou, ovšem na úkor vyšší míry agregace a rychlejší sedimentace částic. Přestože je tato suspenze stabilizována vhodným anorganickým modifikátorem (bližší specifikace podléhá patentové ochraně), provedené testy prokázaly, že po dvou měsících, jsou prakticky všechny nanočástice Fe přeměněny na Fe_3O_4. Produkované nanočástice železa se vyznačují úzkou velikostní distribucí (20-100 nm) s mediánem 50 nm, průměrnou hodnotou specifického povrchu 20 – 25 m^2/g, mimořádně vysokou reaktivitou a vynikajícími migračními vlastnostmi. Relativní obsah Fe v pevné fázi bývá 70-90 %[28].

2.2.3 Použitelnost nanoželeza v sanačních technologiích

2.2.3.1 Redukční účinky nanočástic Fe:

Z nabídky možných kovových nanočástic jsou k dekontaminacím v životním prostředí nejvhodnější a nejpoužívanější nanočástice elementárního železa, které fungují jako silné redukční činidlo[36]. Laboratorní studie demonstrují, že nanočástice Fe mohou redukovat široké spektrum organických látek, jak chlorované alifatické organické uhlovodíky, jejichž typickým zástupcem je trichlorethen TCE[29], tak i složitější aromatické struktury jako např. HCH (hexachlorcyklohexan), PCB (polychlorované bifenyly), azobarviva a další[29].

Níže uvedená rovnice (10) vystihuje transformaci nejobvyklejšího zástupce chlorovaných uhlovodíků PCE pomocí suspenze nanočástic Fe:

$$C_2Cl_4 + 5\,Fe + 6\,H^+ \rightarrow C_2H_6 + 5\,Fe^{2+} + 4\,Cl^- \quad [36] \qquad (10)$$

Kovové železo Fe v jádru nanočástice slouží jako donor elektronů, které okamžitě přijímá molekula TCE a redukuje se na základní uhlovodík ethan. Ten může snadno vystripovat z podzemní vody skrz póry zeminy do ovzduší, nebo podlehnout dalšímu mikrobiálnímu rozkladu v procesu přirozené atenuace. Z termodynamického hlediska bývá uvedená oxidačně redukční reakce energeticky velice příznivá.

Je na místě zdůraznit, že nanočástice Fe tvoří vodnou suspenzi a redukce polutantů tedy může probíhat jen na površích nanočástic viz Obr. 2. Celý reakční mechanismus přenosu elektronů se pravděpodobně sestává ze tří hlavních kroků[30], ovšem přímý důkaz zatím neexistuje:

- Přímý přenos elektronů z atomů Fe prostřednictvím různých defektů, jakými jsou póry, kde však povrchová vrstva oxidu působí jako fyzikální bariéra.
- Nepřímý přenos elektronů z Fe probíhající obalovou vrstvou oxidu přes jeho vodivostní a ostatní pásy.
- Přenos elektronů od kationtů Fe^{2+} viz rovnice (7) přítomných na povrchu krystalové mřížky.

Povrchová vrstva oxidů železa se může chovat jako polovodič typu *n*. Významu donorů elektronů pro redukci chlorovaných uhlovodíků je v mnoha výzkumech věnována velká pozornost. Vlastního dehalogenačního procesu se pochopitelně nejvíce zúčastňují atomy Fe

na povrchu nanočástice, určitý podíl mohou nést také kationty Fe^{2+} a v některých případech může hrát roli také příspěvek vznikajícího H_2[31].

V současné době se kromě jednodruhových nanočástic Fe vyvíjejí také tzv. bimetalické nanočástice Fe, které mají na svém povrchu nanesenou tenkou nesouvislou vrstvičku velmi ušlechtilého kovu. Existuje mnoho kombinací bimetalických nanočástic (Fe/Pd, Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni)[36]. Jejich hlavní výhodou je zejména vyšší reakční rychlost až o několik řádů vůči chlorovaným uhlovodíkům, neboť vnesený kov vykazuje značné katalytické účinky a ještě se celá nanočástice chová jako galvanický článek, který urychluje oxidaci atomů Fe a tudíž redukci kontaminantů.

2.2.3.2 Přednosti a nedostatky suspenze nanoželeza v environmentálních aplikacích

In-situ zasakování nanočástic Fe představuje jednu z nejvíce inovativních technologií pro sanaci saturované zóny půdního (horninového) prostředí a podzemní vody kontaminované zejména fází nepolárních kapalných uhlovodíků (NAPL), toxickými kovovými ionty nebo mnoha dalšími nebezpečnými sloučeninami[23]. Obvyklé konkurenční technologie pro odstraňování uvedených polutantů z půdy a vody bývají v některých případech málo účinné (např. venting) nebo vyžadují značná množství aplikovaných sanačních činidel (např. oxidace fáze uhlovodíků NAPL pomocí $KMnO_4$), či výraznější zásahy do lokality a charakteru krajiny (např. sanace ex-situ).

Hlavními výhodami je malý „nano“ rozměr suspenze Fe, její vysoká flexibilita v nasyceném půdním prostředí a velký specifický povrch (řádově desítky m^2/g), který umožňuje účinnější reakce s výše uvedenými kontaminanty. Železo je navíc přirozenou složkou životního prostředí, kde se vyskytuje ve formě nejrůznějších sloučenin (např. hematit, goethit, bornit, magnetovec, coquimbit atd.), a je také významným biogenním prvkem. Při jeho použití při in-situ sanacích tak nedochází ke vnášení cizorodé, nebo toxické látky do prostředí (na rozdíl například od aplikace $KMnO_4$ při in-situ chemické oxidaci)[32].

Na základě nedávného výzkumu trhu prováděného firmou BCC Research objem celosvětového využití finančních prostředků sloužících k využití nanotechnologií pro sanační aplikace vyjádřený v dolarech činil v roce 2003 pouze 2,8 milionů, zatímco v roce 2004 vzrostl na 4,8 milionů a v roce 2005 představoval 11,2 milionů. Není proto divu, že vzrůstající zájem o zkvalitnění životního prostředí by mohl způsobit vzrůst produkce nanomateriálů v roce 2010 až na 2,4 miliardy dolarů. Je ovšem třeba zdůraznit, že dosud je hlavním limitujícím faktorem výrobní cena nanočástic Fe[33]. Ekonomicky přijatelná bude tato technologie při nákladech 10 -25 dolarů za libru (0,454 kg) vyrobené suspenze nanočástic Fe, zatímco dnes jsou průměrné výrobní náklady přibližně dvojnásobné. Pokles ceny bude souviset s rozšířením výrobní kapacity.

Zásadní nevýhodu aplikace suspenze nanočástic Fe in-situ přináší značně omezená mobilita částic Fe v saturovaném půdním prostředí. Ta je způsobena především vzájemnou agregací částic v průběhu „stárnutí“ preparátu suspenze Fe, za vzniku větších geometrických útvarů, které mohou být snadno zachyceny přirozenými koloidními částicemi zemin[24,25]. Tak dochází k jejich účinné filtraci a zakolmatování jednotlivých pórů v nasyceném půdním prostředí[25]. Získaná data z řady provedených poloprovozních testů ukazují, že nanočástice Fe obvykle migrují do průměrné vzdálenosti pouhých několika desítek centimetrů od zasakovacího vrtu.

2.2.4 Vlastnosti porózního média a jejich vliv na transport částic

Tato kapitola podává výklad o fyzikálně chemických a mechanických vlastnostech horninového prostředí a o jeho vlivu a migraci nanočástic Fe a šíření kontaminantů (zejména DNAPL). Horninové (půdní) prostředí se zde uvažuje od povrchu terénu k hranici nepropustného izolátoru.

2.2.4.1 Charakteristika, vlastnosti a složení půdních horizontů

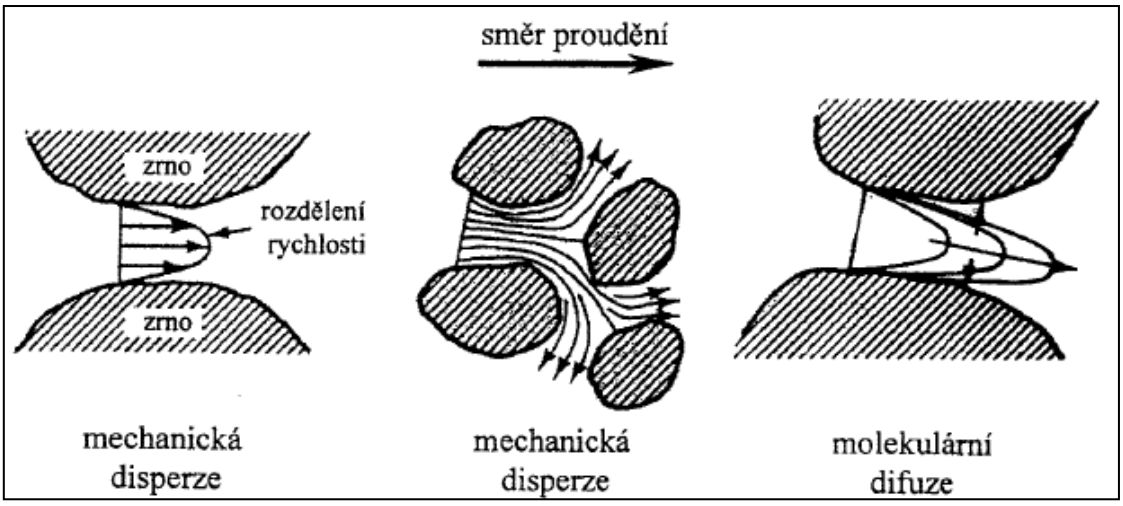
Struktura zemin, velikost částic: Zjednodušeně si lze zeminu představit jako pórovitý materiál, který je tvořen složitým systémem pevných částic, převážně minerálních zrn, prostoupených vzájemně propojenými póry[34]. Můžeme rozlišit 3 hlavní zrnitostní anorganické frakce podle klesající velikosti částic: písek > silt > jíl. Geometrie pórů je velmi obtížně popsatelná. Velikost poloměrů zrn a jejich poměrné zastoupení ve zkoumaném celku určuje zrnitostní složení popsané zrnitostní čárou[34]. Granulometrickou analýzou se stanoví procentuální zastoupení jednotlivých zrnitostních frakcí zemin, ze získaných výsledků lze určit hodnoty pórovitosti a hydraulické vodivosti zemin. Částice jílu a siltu svými rozměry patří mezi koloidy (jejich velikost bývá menší než 10 μm). Jílová frakce se vyznačuje malou velikostí částic, nízkou propustností a velkým specifickým povrchem umožňujícím iontovou výměnu a adsorpci látek.

Mezi důležité veličiny charakterizující pevnou fázi patří pórovitost p [%] (udávající podíl pórů v celkovém objemu) a propustnost k [cm^2][34] , hustota a zrnitost.. Pórovitost se mění v závislosti na typu prostředí a horninovém profilu viz, vybrané hodnoty pórovitosti některých frakcí zemin jsou uvedeny v tab.1. Propustnost vyjadřuje schopnost hornin přijímat a propouštět vodu, její hodnota obvykle klesá s rostoucí hloubkou zeminy, ale změny bývají nesouvislé a nepravidelné. Propustnost je nezávislá na vlastnostech infiltrované tekutiny, ale dobře koreluje s velikostí měrného povrchu pevné fáze[34]. Pórovitost a propustnost jsou prvotním ukazatelem zeminy pro posouzení možnosti zasakování suspenze nanočástic Fe in situ do vrtu.

Hustota je dalším parametrem vyjadřujícím mechanicko-fyzikální vlastnosti zeminy. V praxi se rozlišuje tzv. sypná hustota udávající hmotnost definovaného objemu volně ložených částic zeminy včetně vzduchových pórů a měrná hustota vyjadřující hmotnost pouze vlastních částic zeminy v dané objemové jednotce. Měrná hustota bude mít tedy vždy vyšší hodnotu než sypná. Běžné minerální zeminy mají měrnou hustotu v rozsahu 2,5 – 2,8 g/cm^3 a sypnou hustotu v intervalu 1,2 – 1,8 g/cm^3.

Tab. 3: Orientační hodnoty pórovitosti p některých materiálů zemin a jim odpovídající koeficient nasycené hydraulické vodivosti Ks.

Materiál	Pórovitost [%][34]	Ks [m/s][35]
štěrk hrubý	24 - 36	$(1\text{-}5).10^{-3}$
štěrkopísek	25 – 38	$(2\text{-}10).10^{-4}$
hrubozrnný písek	31 – 46	$(1\text{-}5).10^{-4}$
jemnozrnný písek	26 – 53	$(1\text{-}5).10^{-5}$
písek s příměsí jílu	34 - 61	$(1\text{-}2).10^{-6}$
jíl	34 - 60	$< 10^{-8}$
vápenec, dolomit	0 – 20	NA
zvětralá žula	34 - 57	NA

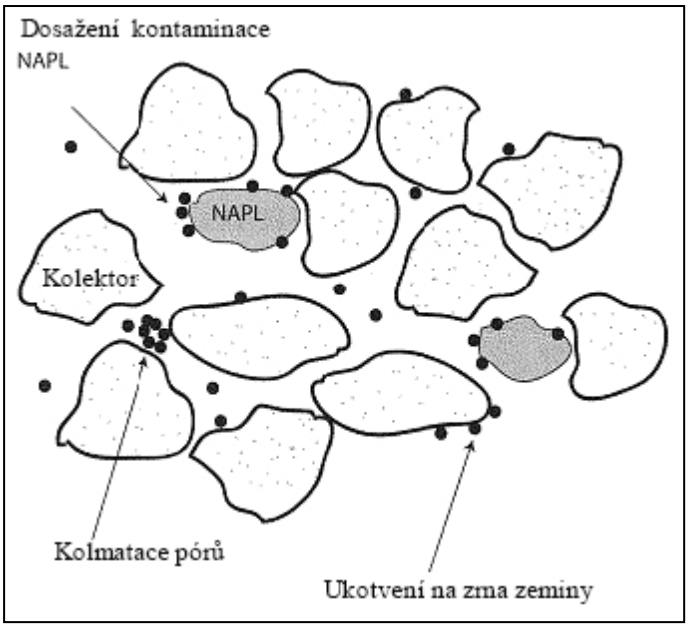


Obr. 3: Předpokládaný mechanismus procesu šíření rozp. látek v nasyceném pórovitém prostředí [34].

2.2.4.2 Migrace nanočástic železa v pórovitém prostředí

Jak již bylo zmíněno v kapitole **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, představují anočástice Fe svými vlastnostmi (malé rozměry, velký specifický povrch a vysoká redukční schopnost) slibnou a flexibilní technologii pro sanace kontaminantů, které podléhají redukci pomocí Fe^0 v podzemních vodách horninového prostředí[36]. Hlavním těžištěm aplikace nanočástic Fe v sanačních technologiích se předpokládá jejich in-situ vtláčení do vrtu a následný transport půdním prostředím do vlastního kontaminačního mraku[23,36].

Mobilita nanočástic Fe představuje jeden ze stěžejních kroků vedoucích k úspěšné dekontaminaci dané lokality[36]. Ta závisí jak na vlastnostech zasakované suspenze (velikost nanočástic Fe, pH a agregátní stabilita suspenze), tak na složení zeminy, její pórovitosti a propustnosti a také na vlastnostech podzemní vody (rychlosti proudění, celkové mineralizaci apod.). Při transportu nanočástic Fe nasyceným pórovitým prostředím obsahujícím nespojitou vrstvu DNAPL, dochází k různým jevům: částice mohou vzájemně agregovat, mohou se zachytit na půdních zrnech nebo na molekulách DNAPL viz Obr. 4, což vede k ucpávání pórů mezi částicemi zeminy a omezení mobility suspenze Fe. V praxi je ovšem žádoucí, aby se nanočástice Fe účinně zachytily na povrchu fáze DNAPL[37]. Částice zeminy se chovají jako účinné filtry, které významně omezují mobilitu injektované suspenze nanočástic Fe. Těchto filtračních vlastností se s úspěchem využívá při úpravě surové vody, kde vrstva písku o tloušťce 1 m efektivně odstraňuje přirozeně působící koloidy.



Obr. 4: Model transportu suspenze nanočástic Fe ukazující jejich filtraci, adhezi na zrna zeminy a přichycení na molekuly DNAPL[37].

Na filtraci koloidních roztoků zasakovaných do pórovitého prostředí se podílejí následující tři hlavní mechanismy:

- Brownův pohyb či molekulární difůze, které způsobují nepravidelný pohyb koloidních částic vyvolaný tepelnými efekty
- konvekční pohyb částic v proudu podzemní vody
- gravitační pohyb způsobující vertikální klesání částic

Brownův pohyb se uplatní především pro velmi malé částice < 100 nm a gravitační sedimentace naopak působí převážně na částice > 1000 nm. Mezi uvedenými velikostními hranicemi existuje oblast, kde se koloidní částice budou pohybovat převážně ve směru proudu podzemní vody a příspěvek Brownova pohybu a gravitační sedimentace bude možné zanedbat. Tento optimální interval ovšem nelze považovat za konstantní, protože závisí na typu a velikostní distribuci částic horninového prostředí, na vlastnostech suspendovaných částic, rychlosti proudění podzemní vody, teplotě apod.

2.2.4.3 Kolonové experimenty

Celá řada vědeckých týmů se zabývá studiem kolonových systémů. Experimentální uspořádání většinou dodržuje níže uvedené ověřené principy. Základní aparaturu představuje válcová vertikální kolona, jejíž dno je opatřeno vhodnou filtrační přepážkou, v případě skleněné kolony to bývá frita nebo skleněná tkanina s asi 1 cm silnou vrstvou skleněných kuliček o průměru cca 5 mm. Rozměry i materiál kolon se liší podle způsobu aplikace suspenze nanočástic Fe, nejčastější bývá gravitační zasakování popsané v pracích[38], které se provádí ve skleněných kolonách o průměru 1 – 5 cm. Výška kolony závisí zejména na požadovaném hydraulickém gradientu (výšce hladiny vody nad rozhranním tuhé fáze) a tloušťce vrstvy pórovitého materiálu. Landa a Sequensová[38] prováděli všechny experimenty za konstantního piezometrického napětí tak, že byla udržována konstantní výška hladiny (40 cm) nad povrchem náplně vzorku v koloně a tím byl vytvořen co nejstabilnější hydraulický režim v systému. Po založení vrstvy vzorku v koloně je vhodné nechat nejprve kolonou cirkulovat vodu pro zajištění ustáleného režimu proudění (konstantního průtoku)[38]. Průtok vody kolonou zpočátku klesá v důsledku nového přeuspořádání zrn částic zeminy[38].

Průtoková rychlost vody závisí jak na druhu zeminy a zastoupení jejích jednotlivých zrnitostních frakcí jako jsou písek, jíl, silt a organická matrice, tak i na dalších hlavně mechanických vlastnostech jako jsou pórovitost, propustnost a také stáří náplně zeminy.

2.2.5 Příklady některých aplikací nanoželeza v sanačních technologiích

Do současné doby byla provedena řada převážně pilotních aplikací suspenze nanoželeza in-situ, při nichž bylo dosaženo rychlého odstranění kontaminantů, které tvořily převážně chlorované uhlovodíky, zejména TCE.

Ukázkovým příkladem může být sanace lokality v Research Triangle Park, North Carolina[36,39], která byla kontaminována převážně těkavými chlorovanými uhlovodíky VOCs, jejichž celková koncentrace v podzemní vodě vyjádřená ekvivalentem TCE byla přibližně 14 000 μg/l. Po instalaci vrtů byl před vlastním provedením pilotního testu proveden podrobný monitoring, který přinesl reprezentativní data o geochemii podzemní vody a o obsahu a distribuci jednotlivých kontaminantů. Hydraulická vodivost daného prostředí měla hodnotu 10^{-3} cm/s ovšem klesala s hloubkou.

Během vlastního pilotního testu byla nepřetržitě po dva dny čerpadlem vtláčena suspenze nanočástic Fe do injektážního vrtu průměrnou rychlostí 2,27 l/min. Celkově bylo zasáknuto 6056 l suspenze o průměrné koncentraci 1,9 g/l, která byla připravena přímo na lokalitě v míchaném tanku, aby se zabránilo sedimentaci. Autor článku[36] Zhang bohužel neuvádí původ použitého preparátu suspenze nanočástic Fe, jen přibližnou velikost nanočástic 10 – 100 nm. V průběhu testu byly kontinuálně měřeny následující parametry: ORP, obsah rozpuštěného O_2 (DO), pH, konduktivita a teplota. Rovněž byla elektronicky snímána průtoková rychlost zasakované suspenze a pohyb hladiny podzemní vody ve vrtu. Za několik dní po aplikaci nanočástic Fe byl zaznamenán až 90%ní úbytek koncentrace TCE v podzemní vodě v injektážním a v monitorovacích vrtech. Výsledky také ukazují významný vliv suspenze nanoželeza v okruhu až 6 – 10 m od injektážního vrtu. Během 6 týdnů byly koncentrace PCE, TCE a DCE sníženy na hodnoty blízké standardu kvality podzemní vody (nebo nižší).

2.3 Obecné principy aplikace kyseliny mléčné pro remediaci podloží

Aplikace kyseliny mléčné, nebo laktátu in situ, je sanační metoda využívající principu takzvané biologické reduktivní dehalogenace, kdy jsou podpořeny mikrobiologické procesy v podloží, které ve svém závěru vedou k odstranění, nebo snížení, přítomné kontaminace.

2.3.1 Biologická reduktivní dehalogenace

Biologická reduktivní dechlorace (BRD) je sanační metoda založená na anaerobní biodegradaci chlorovaných organických látek. Používá se pro sanaci chlorovaných alifatických uhlovodíků – chlorethanů, chlormethanů a zejména chlorovaných ethylenů. Chlorované uhlovodíky jsou vysoce oxidované látky, které je řada anaerobních mikroorganismů schopna využívat jako akceptor elektronu při metabolických procesech a postupně je transformovat až na netoxické látky[40].

Základním principem BRD je aplikací organického substrátu do kontaminované zvodně 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 a tím k vytvoření optimálních anaerobních podmínek pro průběh reduktivní anaerobní mikrobiální dechlorace[40]. Pro aplikaci substrátu se využívá buď tlaková či gravitační infiltrace do sítě vystrojených vrtů nebo konstrukce biobariér.

Látky používané pro podporu dehalogenace jsou buď vedlejší produkty potravinářského průmyslu, a nebo „čistě“ chemické látky, výrobky chemického průmyslu. Do první kategorie patří rychle biologicky rozložitelné látky, jako je syrovátka, melasa, silážní

šťáva a kvasničný extrakt Tab. 4 a nebo látky s pomalejším rozkladem, jako je sušená syrovátka, chitin a organické mulče. Druhá kategorie zahrnuje například laktát, propionát, vodík, ethanol, methanol a emulgované jedlé oleje[41]. Substráty se tedy dělí dle několika kritérií. Prvním je způsob výroby či získání substrátu. Dalším kritériem je typ substrátu, tj. zda se jedná o snadno rozpustné látky, které jsou v kolektoru rychle odbourávány či o pomalu rozpustné, dlouhodobě působící substráty. Typ zvoleného substrátu určuje techniku aplikace, při výběru substrátu je také vhodné zohlednit, do jaké míry je daný substrát ověřen. Doba transformace chlorovaných uhlovodíků závisí na propustnosti kolektoru, rychlosti rozvoje dechlorující mikroflóry a intenzitě kontaminace (zejména na objemu ClU, které jsou vázány na zeminu, popř. přítomny v kolektoru ve formě DNAPL). Doba, za kterou proběhne kompletní dechlorace se pohybuje od 16 do 48 měsíců[41]. Hlavními kritérii při projektování sanace jsou hydrogeologické, geochemické a biologické podmínky na lokalitě. To znamená jaká je rychlost proudění podzemní vody, mocnost kolektoru, vzdálenost k recipientu, oxické podmínky, vstupní zátěž organickými látkami, mikrobiální oživení a probíhající procesy. Dále je důležité zvážit způsob aplikace substrátu, jaká je dostupnost a obslužnost lokality a ekonomické možnosti investora[41].

Tab. 4. Přehled rychle rozpustných substrátů a způsobů jejich aplikace

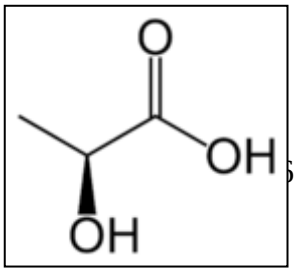
Substrát	Frekvence aplikací	Počet sanovaných lokalit	Doba setrvání ve zvodni	Způsob aplikace - injektáž do sítě vrtů
Laktáty, butyrát	Kontinuální 1x za 2 měsíce	laktát >20 butyrát <10	7-60 dnů	3-30 % vodný roztok
Ethanol, methanol	Kontinuální 1x za týden	<10	1-7 dnů	3-30 % vodný roztok
Melasa	Denní až kvartální	>100	7-90 dnů	1-10% vodný roztok
Syrovátka	Měsíční až roční	<10 (experimentální)	1-12 měsíců	Přímo / 5-50% vodný roztok
Vodík	Kontinuální	<5 (experimentální)	1-7 dnů	Air sparging – přímo / směs s dusíkem

2.3.2 Výhody a nevýhody metody

Biologická reduktivní dechlorace může být za určitých podmínek ekonomicky výhodnější a technologicky méně náročná než jiné sanační metody (např. sanační čerpání). V současnosti se jedná o již prověřenou sanační technologii, aplikovanou ve světě na více než 500 lokalitách, která má při dodržení technologických postupů dobrou sanační účinnost[40]. Nevýhodou této sanační technologie je, že je relativně náročnější na dobu sanace, minimální doba je dva roky. Také z hlediska monitoringu se jedná o náročnější technologii, protože je třeba sledovat širší řadu parametrů. Při výběru heterotrofního substrátu pro úpravu redoxních podmínek v podzemní vodě je třeba pečlivě zvažovat jejich vlastnosti a nejenom cenu, aby jejich aplikace nepřinesla více problémů, než jich dokáže vyřešit. Například syrovátka může mít vysoký obsah fosfátů, vápníku, síranů a dalších organických solí, což může způsobit dodatečné zatížení podzemní vody[42]. Látky používané ke stimulaci BRD jsou z pohledu vodního zákona tzv. závadné a pro jejich aplikaci do kolektoru je nutno získat výjimku příslušného vodohospodářského úřadu.

2.3.3 Kyselina mléčná

Kyselina mléčná je kysele chutnající, lehce rozpustná, bezbarvé krystaly tvořící látka s chemickým vzorcem CH_3–CHOH–COOH. Tato kyselina vzniká mléčným kvašením cukrů, např. v mléce, sýrech, kyselém zelí. Používá se proto v pekařství, pivovarnictví (E270), koželužství, k přípravě limonád a při barvení a zušlechťování textilií. Většinou je opticky neaktivní. Používá se také kvůli svým



antiseptickým vlastnostem v mastech, ústních vodách a jako prostředek k ošetřování vlasů. Její L-enantiomer je koncovým produktem mléčného kvašení cukrů, a proto je přítomen v kyselém mléku a zelí. Sůl kyseliny mléčné (a i její anion a estery) se nazývá laktát CH_3-CHOH-COO-. Polymer kyseliny mléčné (PLGA) má využití jako médium pro růst kmenových buněk[43].

2.3.4 Zahraniční zkušenosti

Biologickou reduktivní dechloraci lze aplikovat i na jiné druhy kontaminantů než na chlorované uhlovodíky. Například v rámci bioremediačního projektu v Emerville v Kalifornii byla využita syrovátka k čištění podzemní vody znečištěné šestimocným chromem. Cílem bylo snížit koncentrace Cr(VI) na limity pro pitnou vodu. Tento přístup měl podpořit mikroorganismy k přeměně Cr(VI) na Cr(II). Zatímco Cr(VI) je rozpustný ve vodě a mobilní, Cr(III) je špatně rozpustný a za normálního pH se vysráží. Syrovátka sloužila jako levný zdroj živin (obzvláště uhlíku) pro mikroorganismy. Uhlík podpořil větší populace organismů, což vedlo k rychlejší a větší redukci Cr(VI). Na lokalitě byla provedena instalace injektážního vrtu a aplikace syrovátky. Během pilotního testu se ukázalo, že koncentrace Cr(VI) poklesly (v monitorovacích vrtech) o 99% za 2 měsíce[44].

2.3.5 Zkušenosti z ČR

Provozní testování metody podporované reduktivní dehalogenace bylo v ČR poprvé zahájeno okolo roku 2000. Technologie byla použita například na těchto lokalitách: Monroe Hodkovice, ABB Jablonec, Technolen Lomnice, Autodíly Jablonec a Polygraph Blatná. Na dvou z uvedených lokalit byla již sanace a postsanační monitoring úspěšně ukončeny.

3. Praktické výsledky provedených laboratorních prací na zeminách odebraných na lokalitě AERO Vodochody a.s.

a) Metoda ISCO, aplikace manganistanu draselného.

Analýza dodané matrice ZW1 prokázala **neměřitelný obsah přirozeného organického uhlíku (pod 0,2%)**, což je **pozitivní zjištění z hlediska necílové spotřeby oxidantu**, která je většinou způsobována právě přítomným organickým uhlíkem. Zjištěný podlimitní obsah přirozeného organického uhlíku tedy předznamenává možnost účinné a efektivní aplikace manganistanu draselného.

Vsádkové testování manganistanu draselného prokázalo nízkou necílovou spotřebu oxidantu (pod 5 g/l) a **studovaná matrice ZW1 je tedy VELMI VHODNÁ pro aplikaci In situ chemické oxidace manganistanem draselným.** Pro **aplikaci** lze doporučit koncentrace **20 g/l až 25 g/l.**

b) Vhodnost aplikace suspenze nulamocného nanoželeza

Kolonové testy aplikovatelnosti suspenze **Nanofer 25S** prokázaly, že **testovaný materiál ZW1 je VHODNÝ** pro **aplikaci** této aktivní suspenze Nanofer 25S o koncentracích **0,5 g/l až 1 g/l.** Získané výsledky naznačily i možné komplikace při zásaku a to především **riziko zvýšené tlakové ztráty** u vrtu reprezentovaného matricí ZW1.

c) Metoda BRD, aplikace kyseliny mléčné

Kolonové testy aplikovatelnosti roztoku **kyseliny mléčné** prokázaly, že **materiál ZW1** z hlediska testovaných hydrogeologických parametrů **VHODNÝ** především díky dobré možnosti jeho obohacení organickým uhlíkem o více než 6 g/kg. Pro aplikaci tohoto remediačního činidla lze **doporučit koncentrace 5 g/l až 15 g/l** s následnou biologickou reduktivní dehalogenací.

Tab. 5. Shrnutí vhodnosti testovaných vzorků pro aplikaci vybraných remediačních činidel.

Vzorek	Vlhkost[% hm]	ISCO ($KMnO_4$)	Nanofer 25S	Kyselina mléčná
ZW1	12,2	Velmi vhodný	Vhodný tlaková ztráta	Vhodný
Doporučená koncentrace pro aplikaci		20 g/l až 25 g/l	0,5 g/l až 1,0 g/l	5 g/l až 15 g/l

Na základě shromážděných výsledků shrnutých ve výše uvedené tabulce se testovaný materiál ZW1 jeví jako **velmi vhodný pro aplikaci manganistanu draselného** jako primárního remediačního činidla. Aplikace **reduktivní technologie na bázi nanoželeza** (Nanofer 25S) se na základě provedených testů jeví jako **proveditelná**, až na jisté problémy se snížením propustnosti. Na lokalitě bude tedy **nezbytné požít** pro tuto suspenzi **tlakové zasakování** a instalovat vrty k tomu uzpůsobené – **tlakové zhlaví a výstroj odolávající tlaku alespoň 10bar.** Pro zásak bude nezbytné **použít čerpadlo odolávající účinkům zasakované suspenze** Nanofer 25S. **Aplikace roztoku kyseliny mléčné** by také měla na studovaném materiálu proběhnout **bez větších problémů.** Shrneme-li získané poznatky o testovaném vzorku, jeví se z aplikačního hlediska pro zájmovou lokalitu vhodná aplikace manganistanu draselného v ohniscích kontaminantu. Dále je proveditelná aplikace nanoželeza i kyseliny mléčné, případně i kombinovaná metoda postupné aplikace kyseliny mléčné a Nanofer 25S tak, aby byl využit synergický efekt obou činidel a zároveň bylo možné snížit spotřebu finančně nákladného Nanofer 25S.[46]

Výsledky prezentované v rámci této studie se vztahují pouze k dodanému vzorku zeminy ZW1 pocházejícímu z lokality AERO Vodochody a.s. a dodaným vzorkům remediačních činidel. Je obvyklé, že zemina na zájmové lokalitě nemusí mít stejné parametry v celém objemu sanované oblasti, proto komplexní interpretace získaných výsledků směrem k provozní aplikaci není součástí této studie a je nezbytné, aby takovýto upscaling získaných výsledků pro zájmovou lokalitu prováděl zkušený hydrogeolog znalý vlastností podloží na zájmové lokalitě.

4. Přílohy a literatura

1 Yujun Yin, Herbert E. Allen: In situ chemical tratment
2 R.L. Siegrist, M.A. Urynowicz: Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate, Battelle Presss, Ohio, 2001
3 M.A. Urynowitz, R.L. Siegrist: Chemical degradation of TCE DNAPL by permanganate, In: Wickramanayake, G.B., A.R. Gvaskar, and ASC. Chen (ed.), Chemical Oxidation nad Reactive Barriers, Battelle Press, Columbus OH, 2000
4Y. E. Yan, F.W. Schwartz: Oxidation of chlorinated solvents by permanganate, Proc. Intern. Conf. on Remediation of Chlorinated and Recalciotrant Compounds, Ohio: Battelle Press, 1996
5 Y. E. Yan, F.W. Schwartz: Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate, Journal of Contaminated Hydrology, 37, 1999
6 . R. Watts, R.A. Rausch, S.W. Leung, M.D. Undell: Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's reagent, Haz. Waste and Haz. Mater.7,1990
7 W.D. Bellamy, P.A. Hickman, N. Ziemba: Treatment of VOC-contaminated ground water by hydrogen peroxide and ozone oxidation, Res. Journal WPCE, 63, 1991
8 C.H Nelson, R.A. Brown: Adapting ozonation for soil and ground water cleanup, Chemical Engineering, McGraw-Hill, Inc. 1994
9 Marvin et al: In situ chemical oxidation of pentachlorophenol and polycyclic aromatic hydrocarbons: from laboratory tests to field demonstration, Proc. 1st International Conf. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 1998, Monerey, CA Battele,
10 D.D Gates, R.L. Siegrist, S.R. Cline: Chemical oxidation of contaminants in clay or sandy soil, Proceedings of ASCEN National Conference on Environmental Engineering Am. Soc. of Civil Eng., Pittsburgh, PA,1995
11 D.D Gates-Anderson, R.L. Siegrist, S.R. Cline: Comparison of permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for organically contaminated soils, J. Environmental Engineering, 127(4), 2001
12 R.L. Siegrist et al: In situ oxidation by fracture emplaced reactive solids, J. Environmental Engineering, Vol. 125, No5, 1999
13 K.S. Lowe, F.G. Gardner, R.L. Siegrist, T.C. Houk: Field pilot tests of in situ chemical oxidation through recirculation using vertical wells at the Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, EPA/625/R-99/012, U.S. EPA ORD, Washington, D.C, 2000
14 S.W. Leung, R.J. Watts, G.C. Miller: Degradation of perchloroethylene by Fenton's reagent: speciation and pathway. J. Environ. Qual. 21, 1992
15 M. Schnarr at all: Laboratory and controlled field experimentation using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media, Journal of Contaminant Hydrology, 29,1998
16 A.R. Bowers, P. Gaddipati, W.W. Eckenfelder, R.M. Monsen: Treatment of toxic or refractory wastewater with hydrogen peroxide, Wat. Sci., Tech., 21,1991
17USEPA: In situ remediation technology: in situ chemical oxidation, EPA 542-R-98-00/8, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C, 1998
18 Siegriest,R.L., Urynowicz, M.A., West, O.R., Crimi, M.L., Lowe, K.S., (2001) Principles and Practises of In situ chemical oxidation using permanaganate,Battelle Press, Columbus, Ohio
19 Struse, A.M., (1999) Mass transport of potassium permanganate in low permeability media and matrix interactions, M.Sc. Thesis, Division of Environmental Science and Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO,
20 Cline, S.R., Giaquinto., J.M., McCracken., K.K., Denton, D.L., Starr. R.C., (1999), Laboratory evaulation of in situ chemical oxidation for groundwater remediation, Test area north, operable unit 1-07B, Idaho National and engineering and environmental laboratory. Oak Ridge national laboratory report, ORNL/TM-13711/V1, Oak Ridge TN.
21 Li, X.D., Schwartz, F.W., (2000) Efficiency problems related to permanganate oxidation schemes. In Proceeding from the Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 22-25
22 Chambers, J., Leavitt, A., Walti, C., Schreier, C.G., Melby, J., Goldstein, L., (2000) destruction of chlorinated solvents with KMnO4 oxidizes chromium. In Proceeding from the Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA,
23 TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. L., Nanotechnologies for environmental cleanup, Nanotoday (2006), V1, 2, 44-48
24 KANNEL, S.R., et al. Two dimensional transport characteristic of surface stabilized zero-valent ironanoparticles in porous media. Environmental science and technology, 2008, 42, 896-900.

25 PHENRAT, T., et al. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. Environmental science technology, 2007, 41, 284-290
26 NURMI, T.J., et al. Characterization and properties of metaloid iron nanoparticles: Nanocrystalline NaY zeolites. Environmental science and technology, 2005, 39 (5), 1221-1230
27 [online]. [cit. 2009-04-16]. Available from: <http://gnet. myweb.hinet.net/images/core-shell%20structure>
28 [online]. [cit. 2009-04-08]. Available from: <www.nanoiron.cz>
29 WANG, C.; ZHANG, W. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. Environmental science & technology, 1997, 31, 2154-2156.
30 BALKO, B.A.; TRATNYEK, P.G. Photoeffects on the reduction of carbon tetrachloride by zero-valent iron. Journal of physical chemistry B, 1998, (102), 1459-1465.
31 MATHESON, L.J.; TRATNYEK, P.G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. Environmental science and technology, 1994, 28 (12), 2045-2053.
32 Siegriest, R. L., Urynowicz, M. A., West, O. R., Crimi, M. L., Lowe, K. S., Principles and Practises of In situ chemical oxidation using permanganate, Battelle Press, Columbus, Ohio, 2001 ISBN 1-57477-102-7
33 BBC Research, Nanotechnology in environmental applications (RNAN039A)
34 CÍSLEROVÁ, M.; VOGEL, T. Transportní procesy. 1st ed. Praha: ČVUT, 1998. ISBN 80-01-01866-0.
35 VALENTOVÁ, J. Hydraulika podzemních vod. skripta ČVUT, 2007. 174 p. ISBN 978-80-01-03625-9.
36 ZAHNG, W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5, 323-332.Prázdná
37 SALEH, N., et al. Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media. Environmental engineering science, 2007, 24, 45-57
38 SEQUENSOVÁ, M.; LANDA, I. : Význam průniku nanoželeza při sanaci starých ekologických zátěží. Sanační technologie XI. Třebíč, 2008. , p. 62-66.
39 GLAZIER, R., et al. Nanotechnology takes root. Civil engineering, 2003, 73 (5), 64-69.
40 Macháčková, J. (2005): Biologická reduktivní dehalogenace chloroethenů in situ. Dostupné z:http://centrumsanace.cs.cas.cz/index.php?content=publication/s1_machackova.pdf&lang=cs%20-
41 Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst. Ministerstvo životního prostředí, 2007. Dostupné z: http://www.env.cz/AIS/webpub.nsf/$pid/MZPJGFKKCVTC/$FILE/MP_reduktivni_technologie_def.pdf
42 Matějů, V. (2008): Využití přirozené atenuace při sanacích starých ekologických zátěží. [cit. 2008-02-14].Dostupné z: http://www.waste.cz/waste.php?clanek=02-05/sanaceatenuace.htm
43 [online] Available from: http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_mléčná
44 Rynk, R. (2004): Bioremediation with cheese whey, v BioCycle, vol. 45, no. 2, s. 26-28.