

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V025 Přírodovědné inženýrství

Výzkum využití povrchově modifikovaných
nanočástic nulmocného nanoželeza
pro dekontaminaci podzemních vod

Research of application surface modified
zero-valent iron nanoparticles
for groundwater remediation

Dizertační práce

2011

Autor:

Ing. Lenka Lacinová

Školitel:

Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

ABSTRAKT

Dizertační práce pojednává o ověřovacích experimentech použití nového typu nulmocného nanoželeza pro sanace kontaminovaných podzemních vod a horninového prostředí. Byly testovány vzorky nanoželez vyráběných Centrem pro vývoj nanomateriálů UPOL a firmou NANO IRON, s.r.o. V dizertační práci je popsána nová standardní metodika provádění laboratorních testů s elementárním nanoželezem. Tato metodika byla vyvinuta v souvislosti s testy porovnávání reaktivity různých typů nanoželeza. Metodika je také využívána pro laboratorní testy, prováděné za účelem ověření možnosti a přípravy sanačních zásahů (odhad potřebné dávky činidla, doby trvání sanace apod.). Z hlediska plného sanačního použití metody jsou v dizertační práci prezentovány dvě případové studie – aplikace na lokalitách Hořice v Podkrkonoší a Písečná. Zmíněné lokality mají rozdílné hydrogeologické podmínky a rozdílnou propustnost horninového prostředí, hlavními kontaminanty jsou na obou lokalitách alifatické chlorované uhlovodíky. Případové studie obsahují vyhodnocení laboratorních testů a naměřených dat z monitoringu pilotních a provozních sanací za období cca 3 let.

KLÍČOVÁ SLOVA:

in situ chemická redukce, nulmocné nanoželezo, laboratorní testy, sanace kontaminovaných podzemních vod, chlorované uhlovodíky, Hořice v Podkrkonoší, Písečná

ABSTRACT

The aim of this thesis is application of a new type of zero-valent nanoiron for groundwater and aquifer remediation. Nanoiron samples were produced at Centre for nanomaterials of Palacky University and company NANO IRON, s.r.o. In the thesis, a new standard methodology for laboratory experiments with nanoiron is described. The methodology is used for comparison reactivity of different nanoiron types. The methodology can also be used for verifying conditions for nanoiron application and consequent remediation design (estimation of reagent dosage, remediation time, etc.). Two case studies are described more than three years of *in situ* remediation in Hořice v Podkrkonoší and Písečná sites. These sites are of different hydrogeological conditions and different rock permeability. The main contaminants are aliphatic chlorinated hydrocarbons. In the case studies the laboratory experiments and on site monitoring is interpreted.

KEY WORDS:

in situ chemical reduction, zero-valent nanoiron, laboratory experiments, groundwater remediation, chlorinated hydrocarbons, Hořice v Podkrkonoší, Písečná

PROHLÁŠENÍ

Byla jsem seznámena s tím, že na mou doktorskou dizertační práci se plně vztahuje Zákon č. 121/2000 Sb., zákon o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

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

Užiji-li dizertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom 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.

Doktorskou dizertační práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedených zdrojů a na základě konzultace se školitelem dizertační práce a ostatními odborníky v oboru.

Datum:

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat všem, bez nichž by tato práce nemohla vzniknout:

V první řadě děkuji svému školiteli Miroslavu Černíkovi za vedení a cenné připomínky během doktorského studia a psaní dizertační práce.

Děkuji Jaroslavu Hrabalovi ze společnosti MEGA a.s. za možnost účastnit se sanace na lokalitě Hořice a za poskytnutí dat z monitoringu.

Děkuji Petru Kvapilovi ze společnosti AQUATEST a.s. za možnost účastnit se sanace na lokalitě Písečná a za poskytnutí dat z monitoringu a také za cenné konzultace k metodice *in situ* aplikace nanoželeza.

Dále děkuji všem svým kolegům z UPOL a TUL za cenné připomínky a pomoc v etapě provádění laboratorních testů.

V neposlední řadě děkuji Romaně Šuráňové za jazykovou a obsahovou korekturu textu.

Děkuji svým blízkým a přátelům za podporu a toleranci v době psaní dizertace.

OBSAH

| | | |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | ÚVOD | 15 |
| TEORETICKÁ ČÁST | | 18 |
| 2 | POUŽITÍ NULMOCNÉHO NANOŽELEZA PRO IN SITU SANACE | 18 |
| 2.1 | Začlenění sanace pomocí nanoželeza formálně a historicky | 18 |
| 2.2 | Nulmocné nanoželezo – vlastnosti a princip působení | 19 |
| 2.3 | Reaktivita nanoželeza | 20 |
| 2.4 | Způsoby výroby a různé typy nanoželeza | 22 |
| 2.4.1 | Speciální typy nanoželeza | 23 |
| 2.5 | Výrobci nanoželeza pro provozní aplikace a charakteristika jejich produktů | 24 |
| 2.6 | Charakterizace nového typu nanoželeza | 25 |
| 2.7 | Zkušenosti s využitím nanoželeza <i>in situ</i> v Evropě | 29 |
| 3 | METODIKA IN SITU APLIKACE NANOŽELEZA | 32 |
| 3.1 | Průzkum lokality | 32 |
| 3.2 | Laboratorní testy | 33 |
| 3.3 | Pilotní zkoušky | 33 |
| 3.4 | Aplikace sanační | 36 |
| 3.5 | Metodika manipulace s nanočásticemi železa | 38 |
| PRAKTICKÁ ČÁST | | 42 |
| 4 | VYPRACOVÁNÍ METODIKY LABORATORNÍCH TESTŮ | 42 |
| 4.1 | Úvod | 42 |
| 4.2 | Obecné podmínky pro provádění laboratorních testů | 43 |
| 4.3 | Příprava, dávkování a ověřování stavu suspenze nanoželeza | 45 |
| 4.4 | Popis standardní metodiky vsádkových testů | 49 |
| 4.4.1 | Přípravné práce | 49 |
| 4.4.2 | Koncentrační test | 50 |
| 4.4.3 | Kinetický test | 50 |
| 4.4.4 | Metodika vyhodnocování výsledků | 51 |
| 5 | PŘÍPADOVÁ STUDIE 1 – HOŘICE V PODKRKONOŠÍ | 56 |
| 5.1 | Lokalita Hořice v Podkrkonoší | 56 |
| 5.1.1 | Geologické a hydrogeologické poměry | 57 |
| 5.1.2 | Rozsah kontaminace | 58 |
| 5.2 | Výsledky laboratorních testů | 60 |
| 5.2.1 | Cíle laboratorních prací | 60 |
| 5.2.2 | Princip mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace | 61 |
| 5.2.3 | Charakteristika vzorků vody a zeminy z lokality a přípravné práce | 62 |
| 5.2.4 | Třepací testy s vodou a zeminou | 65 |
| 5.2.5 | Testy s vodou, zeminou a kyselinou mléčnou | 66 |
| 5.2.6 | Testy s vodou, zeminou a nulmocným nanoželezem | 68 |
| 5.2.7 | Bilance | 69 |
| 5.2.8 | Porovnání výsledků metod a shrnutí | 70 |
| 5.3 | Výsledky terénní sanace | 71 |
| 5.3.1 | Pilotní aplikace | 71 |
| 5.3.2 | Provozní sanace | 72 |

| | | |
|--------|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.3 | Metodika vyhodnocení dat z monitoringu | 74 |
| 5.3.4 | Ohnisko 1 – sanace za použití nanoželeza | 75 |
| 5.3.5 | Ohnisko 2 – sanace za použití kombinace laktátu a nanoželeza..... | 79 |
| 5.3.6 | Ohnisko 3 – sanace za použití nanoželeza a přirozené atenuace | 83 |
| 5.3.7 | Charakteristické jevy při aplikaci nanoželeza..... | 85 |
| 5.3.8 | Přetok mezi zvodněmi..... | 89 |
| 5.3.9 | Změna chemismu | 90 |
| 5.3.10 | Porovnání ohniska 1 a ohniska 2 | 91 |
| 5.3.11 | Porovnání účinnosti na všech ohniscích pro jednotlivá kola zásaku | 94 |
| 5.3.12 | Shrnutí poznatků z lokality Hořice | 95 |
| 6 | PŘÍPADOVÁ STUDIE 2 – PÍSEČNÁ | 97 |
| 6.1 | Lokalita Písečná u Letohradu..... | 97 |
| 6.1.1 | Geologické a hydrogeologické poměry | 98 |
| 6.1.2 | Historie sanačních zásahů | 99 |
| 6.1.3 | Rozsah kontaminace před aplikací nanoželeza | 99 |
| 6.2 | Výsledky laboratorních testů | 100 |
| 6.2.1 | Cíle laboratorních prací..... | 100 |
| 6.2.2 | Charakteristika vzorků vody a zeminy z lokality a přípravné práce..... | 100 |
| 6.2.3 | Třepací testy s vodou a zeminou..... | 101 |
| 6.2.4 | Výsledky testů s vodou, zeminou a nulmocným nanoželezem..... | 103 |
| 6.2.5 | Výsledky porovnávacích testů s vodou a 3 typy nanoželeza | 106 |
| 6.3 | Výsledky terénní sanace | 107 |
| 6.3.1 | Pilotní aplikace..... | 107 |
| 6.3.2 | Provozní sanace | 108 |
| 6.3.3 | Metodika vyhodnocení dat z monitoringu | 111 |
| 6.3.4 | Pilotní aplikace – porovnání účinnosti dvou typů nanoželeza..... | 111 |
| 6.3.5 | Provozní aplikace – oblast fáze..... | 114 |
| 6.3.6 | Provozní aplikace – kontaminační mrak a předpolí..... | 116 |
| 6.3.7 | Vrty v protínající linii – identifikace konečných produktů rozkladu..... | 117 |
| 6.3.8 | Typické chování..... | 118 |
| 6.3.9 | Souhrn | 120 |
| 7 | ZÁVĚRY | 122 |
| 8 | LITERATURA | 125 |
| 9 | SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA | 131 |
| 10 | PŘÍLOHY | 134 |

Seznam zkratek

| | |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AOX | adsorbovatelné organicky vázané halogeny |
| BTEX | benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny |
| BZVI | bimetalické nanoželezo |
| CIA | chlorované ethany |
| CLE | chlorované etheny |
| CIU | chlorované uhlovodíky |
| C-NZVI | nanoželezo na uhlíkovém nosiči |
| DCA | dichlorethan |
| DCE | dichlorethen |
| DDT | dichlordifenyltrichlormethylmethan |
| DNAPL | organická fáze těžší než voda (Dense Non-Aqueous Phase Liquid) |
| EZVI | emulsifikované nanoželezo |
| HRC | Hydrogene Release Compound (komerční názvy pro fermentovatelný substrát vedoucí k uvolňování vodíku) |
| CHC | hexachlorcyklohexan |
| CHSK _{Cr} | chemická spotřeba kyslíku zjištěná oxidací dvojchromanem draselným |
| ICP | Inductively Coupled Plasma (indukčně vazané plazma) |
| m p.t. | metrů pod terénem |
| MŠMT | Ministersvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR |
| NEL | nepolární extrahovatelné látky |
| NZVI | Nanosized Zero Valent Iron (nulmocné nanoželezo) |
| NZVI ^{BH} | nanoželezo vyrobené pomocí borohydridu |
| OEZ | Orlické elektrotechnické závody |
| ORP | oxidačně-redukční potenciál |
| PCB | polychlorované bifenyly |
| PCE | tetrachlorethen (perchlorethen) |
| pH | vodíkový exponent – míra kyselosti vodného roztoku |
| PRB | permeabilní reaktivní bariéry |
| RNIP | Reactive Nanoscale Iron Particles, nanoželezo firmy Toda Kogyo Corp. |
| RP | rámcový projekt |
| RSD | relativní směrodatná odchylka |
| SD | směrodatná odchylka |
| SEM | řádovací (rastrový) elektronový mikroskop |
| TCE | trichlorethen |
| TUL | Technická univerzita v Liberci |
| UFZ | Helmholtz centre for environmental research – UFZ, Lipsko |
| ÚCHR | úplný chemický rozbor |
| UPOL | Univerzita Palackého v Olomouci |
| VC | vinylchlorid |
| ZVI | Zero Valent Iron (nulmocné železo) |

Seznam obrázků

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obr. 2.1: Core-shell model struktury nulmocných nanočástic (zdroj [19]). | 19 |
| Obr. 2.2: Schéma a fotografie kapek EZVI (zdroj [36]). | 23 |
| Obr. 2.3: Rtg difrakční záznam nulmocných nanočástic α -Fe. Hmotnostní obsah $\approx 90\%$, vedlejší produkt magnetit – Fe_3O_4 (m). Střední velikost částic 50 nm (zdroj [29]). | 26 |
| Obr. 2.4: Mössbauerovo spektrum nanočástic α -Fe (šedé subspektrum). Spektrum měřeno při pokojové teplotě (zdroj [29]). | 26 |
| Obr. 2.5: SEM snímky nanočástic NANO FER 25P (zdroj [29]). | 27 |
| Obr. 2.6: SEM snímky nanočástic NANO FER 25S (zdroj [29]). | 28 |
| Obr. 2.7: Úbytek podílu Fe^0 v suspenzi v čase za normální teploty a při chlazení (zdroj [29]). | 28 |
| Obr. 2.8: Souhrnné informace z provozních aplikací nanoželeza (zdroj [17]). | 29 |
| Obr. 3.1: Průmyslový dispergátor DI50, výrobce NANO IRON, s.r.o. (vlevo), práškové železo uskladněné pod inertní atmosférou (vpravo). | 39 |
| Obr. 3.2: Souprava EcoProbe pro metodu přímého vtlačení „direct-push“ (vlevo), detail zarážené sondy (vpravo). Foto z aplikace v Hořicích. | 41 |
| Obr. 4.1: Rotační třepačka, výrobce PluNoTech. | 44 |
| Obr. 4.2: Laboratorní dispergátor LD 05, výrobce NANO IRON, s.r.o. (zdroj [29]). | 46 |
| Obr. 4.3: Postup práce s analyzátozem nanoželeza, výrobce NANO IRON, s.r.o. (zdroj [29]). | 48 |
| Obr. 4.4: Graf závislosti úbytku chlorovaných ethenů na přídávku nanoželeza (lokalita Písečná, doba kontaktu 168 hodin). | 51 |
| Obr. 4.5: Kinetika odbourávání chlorovaných ethenů (lokalita Hořice, koncentrace Fe 2,0 g/l). | 52 |
| Obr. 4.6: Kinetický test – graf změn pH a ORP (lokalita Písečná, koncentrace Fe 1,5 g/l). | 54 |
| Obr. 4.7: Kinetický test – bilance (lokalita Hořice, koncentrace Fe 2,0 g/l). | 55 |
| Obr. 5.1: Letecký snímek areálu závodu KAR-BOX. | 56 |
| Obr. 5.2: Idealizovaný geologický řez (zdroj MEGA a.s.). | 57 |
| Obr. 5.3: Plošný rozsah kontaminace v kvartérní zvodni před pilotním testem. (Zdroj MEGA a.s.). | 59 |
| Obr. 5.4: Plošný rozsah kontaminace v turomské zvodni před pilotním testem. (Zdroj MEGA a.s.). | 60 |
| Obr. 5.5: Příprava vsázky – koláče z různých hloubkových úrovní vrtného jádra. | 63 |
| Obr. 5.6: Graf síťové analýzy vzorků ze tří hloubkových úrovní. | 64 |
| Obr. 5.7: Sedimentace vzorků – všechny vzorky po 90 min sedimentace (vlevo), vzorek s nanoželezem po 90 (uprostřed) a 180 hodinách (vpravo) sedimentace. | 66 |
| Obr. 5.8: Graf závislosti obsahu chlorovaných ethenů na přídávku kyseliny mléčné pro pevnou (vlevo) a kapalnou (vpravo) fázi. | 67 |
| Obr. 5.9: Graf kinetiky odbourávání chlorovaných ethenů při použití kyseliny mléčné pro pevnou (vlevo) a kapalnou (vpravo) fázi. | 67 |
| Obr. 5.10: Graf závislost obsahu chlorovaných ethenů na přídávku nanoželeza pro pevnou (vlevo) a kapalnou fázi (vpravo). | 68 |
| Obr. 5.11: Graf kinetiky odbourávání chlorovaných ethenů za použití nanoželeza pro pevnou (vlevo) a kapalnou fázi (vpravo). | 69 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Obr. 5.12: Porovnání změny složení směsi chlorovaných uhlovodíků před aplikací a po 7 a 35 dnech od aplikace vyseliny mléčné a nanoželeza. | 70 |
| Obr. 5.13: Aplikační objekty (zdroj MEGA a.s.). | 73 |
| Obr. 5.14: Ohnisko 1 – grafy změny pH (vlevo) a ORP (vpravo)..... | 76 |
| Obr. 5.15: Ohnisko 1 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v aplikačních a pozorovacích vrtech. | 77 |
| Obr. 5.16: Ohnisko 1 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v kvartérních a turonských vrtech. | 77 |
| Obr. 5.17: Ohnisko 1 – grafy změny složení směsi chlorovaných ethenů – stav před sanací (vlevo) a po 36 měsících sanace (vpravo)..... | 78 |
| Obr. 5.18: Ohnisko 2 – grafy změny pH (vlevo) a ORP (vpravo)..... | 80 |
| Obr. 5.19: Ohnisko 2 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v aplikačních a pozorovacích vrtech. | 81 |
| Obr. 5.20: Ohnisko 2 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v kvartérních a turonských vrtech. | 81 |
| Obr. 5.21: Ohnisko 2 – grafy změny složení směsi chlorovaných ethenů – stav před sanací a po 36 měsících sanace. | 82 |
| Obr. 5.22: Ohnisko 3 – grafy změny pH (vlevo) a ORP (vpravo)..... | 83 |
| Obr. 5.23: Ohnisko 3 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v kvartérních a turonských vrtech. | 84 |
| Obr. 5.24: Ohnisko 3 – grafy změny složení směsi chlorovaných ethenů – stav před sanací a po 36 měsících sanace. | 85 |
| Obr. 5.25: Aplikační vrt I-2, centrální část ohniska 1..... | 86 |
| Obr. 5.26: Kvartérní vrt IS-10, centrální část ohniska 1..... | 86 |
| Obr. 5.27: Kvartérní vrt Q-20, okraj ohniska 1..... | 87 |
| Obr. 5.28: Turonský vrt T-3, centrální část ohniska 1..... | 88 |
| Obr. 5.29: Turonský vrt T-1, okrajová část ohniska 1..... | 88 |
| Obr. 5.30: Vývoj pH (vlevo) a ORP (vpravo) v cenomanských vrtech..... | 89 |
| Obr. 5.31: Porovnání účinnosti odstranění chlorovaných ethenů v ohnisku 1 a ohnisku 2. | 92 |
| Obr. 5.32: Porovnání změn složení směsi chlorovaných ethenů v ohnisku 1 a ohnisku 2. | 93 |
| Obr. 5.33: Porovnání změn v aplikačních vrtech v ohnisku 1 (vlevo) a ohnisku 2 (vpravo)..... | 94 |
| Obr. 5.34: Porovnání změn v kvartérních vrtech v ohnisku 1 (vlevo) a ohnisku 2 (vpravo)..... | 94 |
| Obr. 6.1: Mapa lokality Písečná (zdroj [8]). | 97 |
| Obr. 6.2: Výsledky síťové analýzy. | 101 |
| Obr. 6.3: Koncentrační test – kapalná fáze. | 103 |
| Obr. 6.4: Kinetický test – změny pH a ORP..... | 104 |
| Obr. 6.5: Kinetický test, koncentrace nanoželeza 1,38 g/l – kapalná fáze. | 104 |
| Obr. 6.6: Změna složení směsi chlorovaných uhlovodíků při kinetickém testu. | 105 |
| Obr. 6.7: Kinetický test – suma chlorovaných uhlovodíků, porovnání účinnosti 3 typů nanoželeza; koncentrace nanoželeza 0,8g/l (vlevo), koncentrace 3,2 g/l (vpravo). ... | 106 |
| Obr. 6.8: Kinetický test pouze s vodou (vlevo RNIP, vpravo NANO FER 25), koncentrace nanoželeza 3,2 g/l. | 107 |
| Obr. 6.9: Mapa rozmístění vrtů při pilotním testu (zdroj AQUATEST a.s.)..... | 108 |
| Obr. 6.10: Mapa rozmístění vrtů při provozní sanaci (zdroj AQUATEST a.s.)..... | 109 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Obr. 6.11: Průměrné složení směsi chlorovaných uhlovodíků na lokalitě Písečná. | 110 |
| Obr. 6.12: Grafy změny pH a ORP (vlevo oblast RNIP, vpravo oblast NANOFER). | 112 |
| Obr. 6.13: Aplikační vrty – oblast RNIP (vlevo) a oblast NANOFER (vpravo)..... | 113 |
| Obr. 6.14: Kinetika odbourávání sumy chlorovaných uhlovodíků ve vodě, různé typy nanoželeza..... | 113 |
| Obr. 6.15: Změny pH a ORP – oblast fáze. | 114 |
| Obr. 6.16: Změny chlorovaných uhlovodíků – celá oblast DNAPL (vlevo), nejvíce kontaminovaný vrt HV-12 (vpravo). | 115 |
| Obr. 6.17: Složení směsi chlorovaných uhlovodíků v oblasti DNAPL – před první aplikací (vlevo) a na konci monitorovacího období (vpravo)..... | 115 |
| Obr. 6.18: Změny pH a ORP v oblasti kontaminačního mraku. | 116 |
| Obr. 6.19: Změny obsahu chlorovaných uhlovodíků – kontaminační mrak (vlevo), předpolí (vpravo). | 117 |
| Obr. 6.20: Koncové produkty rozkladu chlorovaných uhlovodíků – vrt AV-3..... | 117 |
| Obr. 6.21: Změna obsahu chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-1. | 118 |
| Obr. 6.22: Změna složení směsi chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-1 před (vlevo) a po sanaci (vpravo). | 119 |
| Obr. 6.23: Změna obsahu chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-5. | 119 |
| Obr. 6.24: Změna složení směsi chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-5 před (vlevo), po sanaci (vpravo)..... | 120 |

Seznam tabulek

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab. 2.1: Charakteristiky nejčastěji používaných typů nanoželeza..... | 25 |
| Tab. 2.2: Přehled pilotních aplikací v Evropě (zdroj [28])..... | 30 |
| Tab. 4.1: Přehled laboratorních testů na reálných matricích (2006–2010)..... | 43 |
| Tab. 4.2: Opakovatelnost dávkování suspenze nanoželeza..... | 47 |
| Tab. 4.3: Grafické vyhodnocení řádu reakce pro 1,2-cis-DCE, (kinetický test, lokalita Hořice, koncentrace Fe 2,0 g/l)..... | 53 |
| Tab. 5.1: Sušina původních vzorků..... | 64 |
| Tab. 5.2: Test homogenity vsádky..... | 65 |
| Tab. 5.3: Fázová bilance..... | 69 |
| Tab. 5.4: Technické údaje k aplikaci nanoželeza..... | 74 |
| Tab. 5.5: ÚCHR podzemní vody na vybraných vrtech před a po sanaci..... | 91 |
| Tab. 5.6: Porovnání účinnosti odbourávání chlorovaných uhlovodíků – jednotlivá ohniska a kola zásaku..... | 95 |

Seznam příloh

Příloha 1: Technické informace k použitým typům nanoželeza

Příloha 2: Přehled vybraných aplikací nanoželeza (převzato z [17])

1 ÚVOD

Od 90. let minulého století jsou v oblasti čištění podzemní vody klasické fyzikální metody jako např. sanační čerpání, venting v kombinaci s následným *ex situ* čištěním doplňovány nebo nahrazovány chemickými (oxidačními, redukčními) a/nebo biologicky podporovanými *in situ* metodami. *In situ* metody jsou ve srovnání s klasickými metodami relativně rychlé (umožňují dosažení tzv. sanačních limitů v horizontu několika měsíců/let) a méně technologicky náročné a tím i ekonomicky výhodnější. Ačkoliv teoretické principy těchto metod jsou dostatečně známé, je i při důkladné znalosti lokality nutno provést před vlastní sanací laboratorní testy, kterými se ověřuje účinnost zvolené metody na vzorcích vody a zeminy na lokalitě odebraných. Dalším nezbytným krokem je provedení pilotních testů, které umožní ověření vlivu hydrogeologických poměrů na lokalitě a testování vhodné technologie pro aplikaci činidel.

V posledních letech je zejména v USA jednou z nejčastěji používaných *in situ* reduktivních metod použití elementárního nanoželeza pro *in situ* chemickou redukcí. Částice elementárního nanoželeza jsou díky velkému měrnému povrchu vysoce reaktivní vůči rozsáhlé skupině organických i anorganických kontaminantů. Další jejich výhodou je snadná aplikace do horninového prostředí a jejich mobilita v podzemní vodě. Je možné je použít jak pro čištění kontaminačního mraku, tak i v centru kontaminace. Přirozené prostředí mění méně razantně než oxidační metody (z redukčních na více redukční), tvorba toxických meziproductů je minimální. Negativní účinky na životní prostředí nebyly v současné době prokázány.

První terénní aplikace byly provedeny v USA po roce 2000, v Evropě proběhla první aplikace již v roce 2004 a to v České republice na lokalitě Spolchemie Ústí nad Labem. Od té doby v ČR probíhá intenzivní výzkum jak v oblasti přípravy nových druhů nanoželeza, tak jsou testovány další možné aplikace nanoželeza pro účely sanace na širokém spektru kontaminujících látek (chlorované etheny a ethany, chlormethany, chlorbenzeny, PCB, aromatické nitrosloučeniny, AOX, těžké kovy, důlní vody). Kromě laboratorního výzkumu bylo doposud v ČR provedeno více než 10 pilotních aplikací. Nové technologie výroby elementárního nanoželeza spolu s možnostmi další povrchové modifikace nanočástic umožňují přípravu činidla takřikajíc na míru pro konkrétní

potřeby sanace. Rozvoj výroby nulmocného nanoželeza v ČR v posledních letech zvýšil dostupnost tohoto činidla a podstatně snížil jeho cenu.

Cílem této dizertační práce je vyhodnocení výsledků prvních sanací, které s využitím nového typu nulmocného nanoželeza proběhly v ČR v letech 2007–2011 na lokalitách Hořice v Podkrkonoší a Písečná. V práci je prezentována standardní metodika provádění laboratorních testů s nulmocným nanoželezem, která byla vyvinuta pro účely porovnávání reaktivity různých typů nanoželeza a dále také pro účely provádění laboratorních testů, které slouží jako podklady pro návrhy sanačních zásahů.

V úvodu dizertační práce je provedeno začlenění *in situ* použití nulmocného nanoželeza do systému sanačních metod. V práci jsou shrnuty informace o výrobě, vlastnostech a reaktivitě nanoželeza, zvláštní pozornost je věnována novému typu nanoželeza a jeho specifickým vlastnostem. Dále je zde podán přehled zkušeností s *in situ* aplikací nulmocného nanoželeza zejména v rámci Evropy a České republiky. Poslední kapitola teoretické části pojednává o hlavních metodických zásadách pro provádění *in situ* pilotních a provozních sanací. V praktické části je nejprve popsána standardní metodika provádění a vyhodnocování laboratorních testů s nulmocným nanoželezem. V hlavní části jsou prezentovány dvě případové studie aplikace elementárního nanoželeza, ve kterých je provedeno vyhodnocení laboratorních testů a vyhodnocení výsledků monitoringu pilotní a provozní sanace za období cca 3 let. V poslední kapitole jsou shrnuty poznatky z celého procesu provozních sanací s využitím nového typu elementárního nanoželeza a jsou zde formulovány i konečné závěry.

Dizertační práce byla zpracována za podpory projektů KAN108040651 „*Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanaci kontaminovaných podzemních vod*“ a MŠMT 1M0554 „*Výzkumné centrum pokročilé sanační technologie a procesy – ARTEC*“. Při řešení zadaného tématu spolupracovala autorka s pracovníky vědeckých institucí a sanačních firem, v etapě vývoje a testování nového typu nanoželeza s pracovníky Centra pro vývoj nanomateriálů Univerzity Palackého v Olomouci, v etapě realizace sanačních prací a vyhodnocování výsledků monitoringu s pracovníky sanačních firem MEGA a.s. (lokalita Hořice v Podkrkonoší) a AQUATEST a.s. (lokalita Písečná).

Výsledky práce byly průběžně prezentovány na odborných konferencích v ČR i v zahraničí. Výsledky laboratorního výzkumu a standardizovaná metodika provádění laboratorních testů byly publikovány v knize „Chemicky podporované *in situ* sanační technologie“, Vydavatelství VŠCHT Praha 2010 [2]. Seznam publikací za dobu doktorského studia je uveden v závěru dizertační práce.

TEORETICKÁ ČÁST

2 POUŽITÍ NULMOCNÉHO NANOŽELEZA PRO IN SITU SANACE

2.1 Začlenění sanace pomocí nanoželeza formálně a historicky

Pro čištění podzemní vody a horninového prostředí byly do 90. let minulého století nejrozšířenější metody spočívající v odstranění kontaminovaného média (sanační čerpání, venting) a jeho následném čištění, tedy metody *ex situ* [46]. Nevýhodou těchto metod je velká časová a technologická náročnost a nedostatečná účinnost. V USA proto v posledním desetiletí poklesl podíl *ex situ* metod na celkovém objemu sanačních prací na pouhých 20 % [17].

V posledních letech jsou tyto již klasické metody doplňovány nebo nahrazovány fyzikálními, chemickými a biologickými *in situ* metodami [17, 43, 46]. *In situ* metody čistí nejen jedno médium, ale komplexně celé horninové prostředí včetně látek sorbovaných.

Chemické *in situ* metody spočívají v zasakování chemické látky do horninového prostředí s cílem přeměnit kontaminující látky na látky netoxické nebo méně toxické. Nejčastěji používaným principem jsou oxidačně-redukční reakce, tedy reakce založené na změně oxidačního stavu kontaminantu.

Nevýhodou oxidačních metod je, že činidlo kromě oxidace kontaminantu také zásadně mění charakter horninového prostředí, které je přirozeně anoxické nebo mírně redukční. S tím je spojena velká spotřeba oxidačního činidla (jen cca 2 % jsou spotřebována na oxidaci kontaminantu) a dále může dojít při snížení hodnoty pH k rozpouštění kationtů těžkých kovů a jejich mobilizaci [14]. Pro oxidační metody se jako činidlo používá nejčastěji manganistan draselný nebo peroxid vodíku (Fentonovo činidlo).

Redukční metody nevyžadují razantní změnu fyzikálně-chemických vlastností horninového prostředí a umožňují proto aplikaci menšího množství činidla. Pro redukční metody se jako činidlo používá např. dithioničitan sodný, pyrosiřičitan sodný a v posledním desetiletí zejména elementární nanoželezo.

Historicky první *in situ* metoda, využívající redukčních vlastností nulmocného železa (ZVI), byla konstrukce podzemních reaktivních bariér (PRB). Nulmocné železo

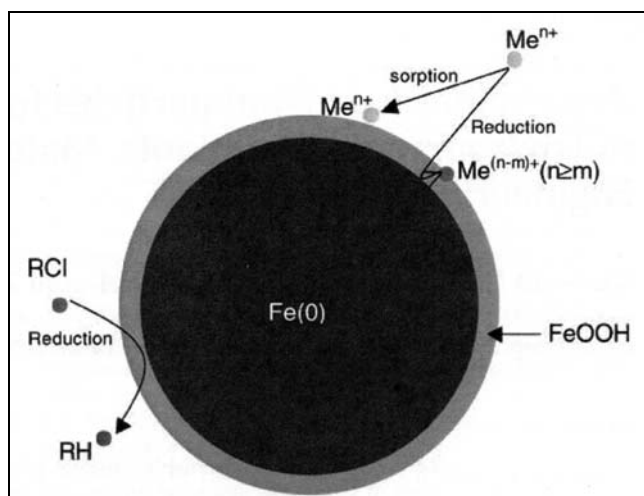
tvoří náplň bariér ve formě špon, strusky. Nепropustná část bariéry svádí podzemní vodu do propustné části se železem, kde dochází k redukci kontaminantů. Tato metoda vyžaduje sice jen nízké počáteční investice, ale náplň PRB je nutné časem měnit nebo regenerovat kvůli rychlé pasivaci povrchu železa. Metoda je stále využívána na mnoha lokalitách [44, 45].

V roce 1996 byla na Lehigh University v USA vyvinuta metoda přípravy nanočástic nulmocného nanoželeza mokrou cestou [51, 56] a od druhé poloviny 90. let minulého století probíhá intenzivní výzkum vlastností tohoto nového materiálu. V současné době je laboratorně prokázána účinnost elementárního nanoželeza na více než 70 typů organických a anorganických látek [54]. Po roce 2000 bylo provedeno již několik pilotních i sanačních aplikací nulmocného nanoželeza, zejména v USA (viz kapitola 2.7).

2.2 Nulmocné nanoželezo – vlastnosti a princip působení

Obecné vlastnosti

Nanoželezo jsou částice 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 [2].



Obr. 2.1: Core-shell model struktury nulmocných nanočástic (zdroj [19]).

Částice mají tzv. core-shell strukturu, tj. skládají se z jádra tvořeného elementárním železem a z obalu tvořeného oxidy železa (hematit, magnetit). Na velikost, tvar a složení částic má vliv zejména způsob jejich přípravy [18].

Kromě větší reaktivity, dané velkým měrným povrchem nanočástic, je jejich druhou předností mobilita v horninovém prostředí. Teoreticky jako koloidní částice s hmotností větší než voda mají optimální velikost pro konvekční proudění [27]. Ve skutečnosti dochází k tomu, že díky přitažlivým silám mezi částicemi dochází k jejich sorpci na povrchy a jejich agregaci. Podle EPA [46] je dosah pohybu částic několik cm až prvních jednotek m. Mobilita nanočástic v horninovém prostředí závisí na mnoha faktorech: jejich velikosti, pH a iontové síle podzemní vody, složení hornin a rychlosti proudění podzemní vody [19, 55].

Míra agregace částic roste s jejich koncentrací [34] a závisí na jejich původní velikosti [46]. Míru agregace je možné ovlivnit vhodnou povrchovou úpravou [41] (viz kapitola 2.4).

2.3 Reaktivita nanoželeza

Nanočástice železa vstupují do chemických reakcí jako donor elektronů (redukční činidlo) a zároveň jako katalyzátor [2]. Vysoká reaktivita je způsobena velkým měrným povrchem nanočástic, protože pro reakce má význam pouze přítomnost aktivní složky na povrchu. Povrch nanočástic je řádově vyšší než např. u špon.

Pokud k oxidaci nulmocného železa ve vodném prostředí dochází za přítomnosti rozpuštěného kyslíku, probíhá velmi rychlá tzv. aerobní koroze podle rovnice:



Spotřeba kyslíku způsobí pokles ORP do anoxické oblasti, dochází ke zvýšení hodnoty pH a srážení hydro-oxidů železitých nebo hydroxidu železitého.

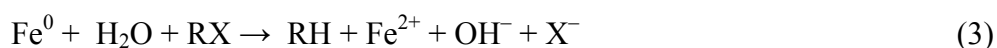
Bez přítomnosti kyslíku reaguje železo s vodou tzv. koroze s vodíkovou depolarizací podle rovnice:



Při této reakci opět dochází ke vzniku iontů OH^- , vznikající vodík může v horninovém prostředí podporovat růst anaerobních mikroorganismů, které se podílejí např. na dehalogenaci chlorovaných ethenů [2].

Ve vodném prostředí redukuje nulmocné nanoželezo i další přirozené složky, jako jsou uhličitany, dusičnany, fosforečnany a sírany [54].

Chlorované uhlovodíky (etheny) jsou v České republice nejčastěji se vyskytujícími kontaminanty. Chlorované uhlovodíky jsou hydrofobní a persistentní, migrují s podzemní vodou a velmi pomalu se ve vodě rozpouštějí, při větší koncentraci mohou tvořit nevodnou fázi těžší než voda (DNAPL). Mnohé z nich se řadí mezi látky toxické a karcinogenní. Reakci nulmocného nanoželeza s chlorovanými uhlovodíky lze popsat schématickou rovnicí:



kde X je atom halogenu a R je uhlovodíkový zbytek.

Přesný mechanismus reakcí není znám, v literatuře [17, 22] jsou uváděny dva možné reakční mechanismy:

a) reduktivní β -eliminace spočívá v odstranění dvou atomů halogenu vázaných na dvou sousedních atomech uhlíku a vytvoření násobné vazby mezi těmito uhlíkovými atomy převažuje [17]

b) sekvenční hydrogenolýza, při které dochází k nahrazení atomu halogenu ve vazbě C-X atomem vodíku:



Zhang již v roce 2003 [54] přehledně popisuje běžné kontaminanty, které lze pomocí nanoželeza v laboratorních podmínkách transformovat a uvádí tyto skupiny látek: chlorované methany, chlorované etheny, chlorbenzeny, pesticidy (lindan, DDT), trihalomethany, ostatní polychlorované uhlovodíky.

V současné době lze nalézt publikace s výsledky mnoha laboratorních studií, které se zabývají zejména kinetikou reakcí nulmocného nanoželeza s kontaminanty případně popisují vliv konkrétních reakčních podmínek [10, 15, 23, 39]. Nejvíce informací lze nalézt o reakci nanoželeza s chlorovanými uhlovodíky: chloretheny [1, 10, 11, 15, 21, 22, 32, 37, 40], chlorethany [5, 39], chlorovanými methany [20], chlorbenzeny [52], pesticidy [54] a PCB [13, 51]. Vlivem elementárního nanoželeza na redukci aniontů a těžkých kovů se zabývaly např. práce [3, 16, 35].

2.4 Způsoby výroby a různé typy nanoželeza

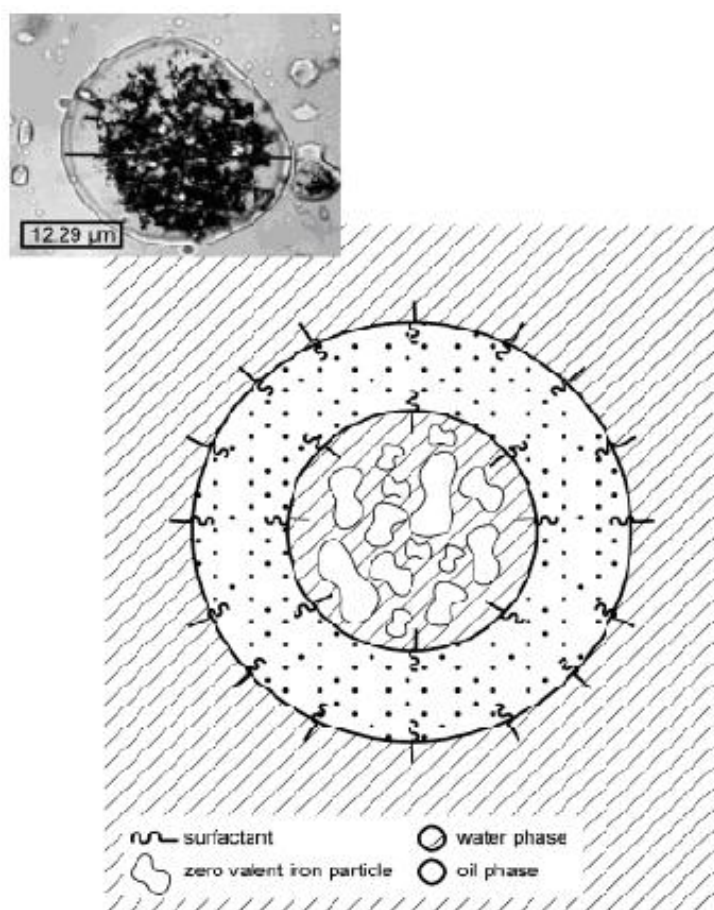
Pro přípravu nanoželeza lze použít metodu chemickou nebo fyzikální [18]. Častěji využívaná chemická metoda spočívá v redukcí oxidů železa a umožní pomocí řízených podmínek při redukcí vyrobit nanočástice požadovaných vlastností (např. redukce v plynné fázi, redukce v kapalně fázi, elektrochemická metoda, odstranění ligandů z organokovových sloučenin atd.). Fyzikální metoda spočívá v mechanickém zmenšování větších částic (např. vysokoenergetické mletí kulovým mlýnem).

Jako prášek jsou částice nulmocného železa velmi nestabilní, na vzduchu okamžitě hoří, proto je možné uchovávat je pouze v inertní atmosféře. Častěji se proto s nulmocným nanoželezem setkáme ve formě vodné suspenze.

Agregaci nanočástic, jejich mobilitu a stárnutí lze částečně ovlivnit dodatečnou povrchovou úpravou nanočástic při nebo po jejich výrobě. Pro dodatečnou úpravu nanočástic lze použít několik metod povrchové stabilizace. Pro železo používané v sanacích se nejčastěji používá stérická stabilizace (vytvoření ochranné vrstvy kolem nanočástic přidavkem např. polymerů, blokových kopolymerů) a elektrostérická stabilizace (použití iontových detergentů nebo organokovových sloučenin). Výhodou pro aplikaci *in situ* je, pokud se použitý stabilizátor snadno biologicky rozkládá a může tak podpořit synergické biologické procesy.

2.4.1 Speciální typy nanoželeza

Emulsifikované nanoželezo – EZVI



Obr. 2.2: Schéma a fotografie kapek EZVI (zdroj [36]).

Tento typ nanoželeza se používá pro rozklad chlorovaných organických látek zejména pro likvidaci DNAPL. Jádro z Fe částic ve vodném prostředí je uzavřeno v hydrofobní olejové membráně, DNAPL difunduje skrze membránu a uvnitř probíhá dechlorace. Výhodou je, že olej se pohybuje stejně jako kontaminace a olejová membrána slouží také jako ochrana proti oxidaci nanoželeza. Tento typ nanoželeza je chráněn patentem NASA a používá jej 7 sanačních společností v USA, kde podíl sanací s využitím EZVI tvoří 11 % z celkového počtu, v Evropě není známa žádná aplikace EZVI [28].

Bimetalické nanoželezo – BNZVI

Nanoželezo může být obohaceno přítomností katalytických kovů Pd, Pt, Cu, Ni, které zvyšují ještě reaktivitu částic [17, 46]. Nevýhodou tohoto typu nanoželeza je jeho rychlá degradace a toxicita používaných katalytických kovů. V USA tvoří aplikace BNZVI 40 % aplikací, v Evropě není známa žádná aplikace [28].

Nanoželezo na uhlíkovém nosiči – C-NZVI

Spojení nanoželeza s koloidními částicemi aktivního uhlíku bylo vyvinuto v UFZ. Nanoželezo na uhlíkovém nosiči (C-NZVI) tvoří sorpčně-reakční systém. Velikost částic je menší než póry v zemině a při zasakování je dosaženo lepší distribuce v podzemí než pro samotné nanoželezo. Tento systém je vhodný zejména pro odstraňování chlorovaných uhlovodíků. Zatím neproběhla žádná pilotní aplikace [28].

2.5 Výrobci nanoželeza pro provozní aplikace a charakteristika jejich produktů

V menší míře jsou využívány produkty na bázi nanoželeza, které některé sanační firmy vyrábějí pro vlastní potřebu například produkt **NanoFeTM** firmy PARS ENVIRONMENTAL INC [33]. Také nanoželezo vyráběné mokrou cestou podle prof. Zhanga [54] a označované NZVI^{BH}, které je včetně svých modifikací v USA nejvíce používaným nanoželezem, není možné zakoupit samostatně, ale pouze jako součást sanační technologie využívané např. firmou Golder Associates. Obdobná

situace je i s využitím nanoželeza EZVI. V tab. 2.1 je uveden přehled některých vlastností tří nejčastěji používaných typů nanoželeza.

Tab. 2.1: Charakteristiky nejčastěji používaných typů nanoželeza.

| Název/ dodavatel | Princip výroby | Velikost (nm) | Měrný povrch (m ² /g) | Podíl Fe ⁰ / složení slupky | Dodání, povrchová úprava |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NZVI ^{BH} nemá komerčního dodavatele | v kapalně fázi redukcí Fe ³⁺ nebo Fe ²⁺ solí nadbytkem Na ₂ BH ₄ [54] | 50–100 | cca 34 | až 90 % Fe ⁰ | přídavek stabilizačního činnidla při výrobě, přídavek 0,1 % Pd pro zvýšení reakivity |
| RNIP Toda Kogyo Corp. Japonsko | v plynné fázi redukcí oxidů železa (goethit, hematit) v atmosféře H ₂ při 350–600 °C, ochlazením ve vodě vznik oxidické slupky | 50–300 | 7–55 | > 65 % Fe ⁰ / nesouvislá vrstva magnetitu | 20% suspenze ve vodném roztoku, jako surfaktant kyselina polymaleinová nebo polyakrylová |
| NANOFER NANO IRON, s.r.o. | v plynné fázi redukcí oxidu železitého nebo ferrihydritu v atmosféře H ₂ | 20–100 | | tloušťka a složení slupky dle podmínek v peci | v suchém stavu v inertní atmosféře, 20% suspenze ve vodném roztoku |

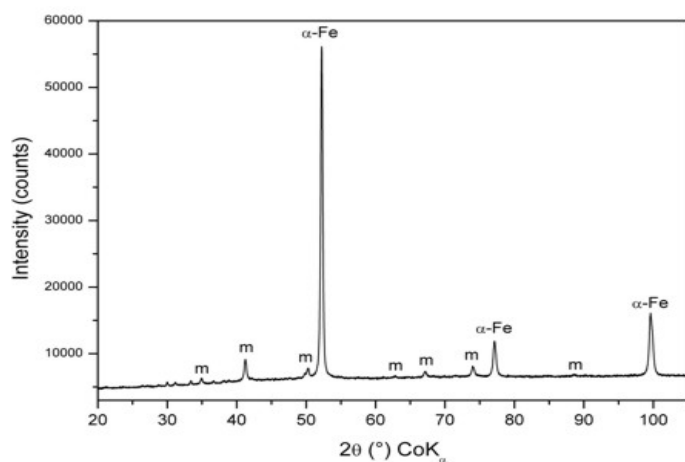
Běžně komerčně dostupný byl donedávna pouze produkt RNIP firmy Toda Kogyo Corp. z Japonska. Od roku 2008 je dalším producentem nanoželeza v množství a kvalitě vhodné pro sanace česká firma NANO IRON, s.r.o. [29].

2.6 Charakterizace nového typu nanoželeza

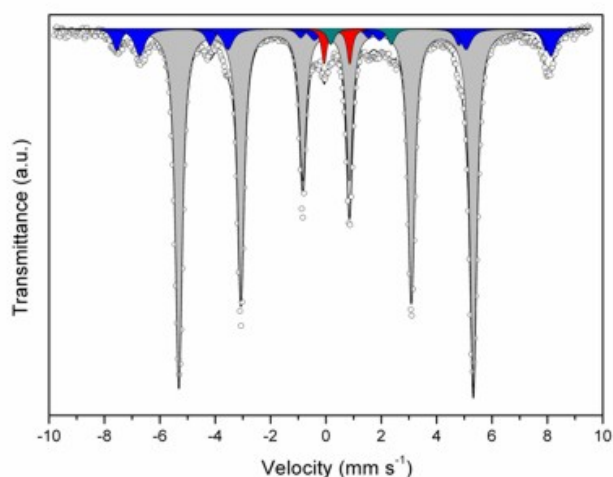
Nový typ nulmocného nanoželeza byl v rámci projektu KAN108040651 „Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanaci kontaminovaných podzemních vod“ vyvinut v Centru pro vývoj nanomateriálů UPOL [6]. V současné době je nositelem této technologie výroby a dodavatelem nulmocného nanoželeza pro laboratorní a sanační účely firma NANO IRON, s.r.o. Nanočástice jsou

dodávány buď ve formě prášku – NANO FER 25P nebo ve formě suspenzí NANO FER 25 nebo NANO FER 25S.

Nanočástice nulmocného železa produkované společností NANO IRON, s.r.o. vykazují střední velikost částic 50 nm, průměrnou plochu povrchu 20–25 m²/g, úzkou velikostní distribuci 20–100 nm a vysoký obsah železa v rozmezí 80–90 % hmotnostních.

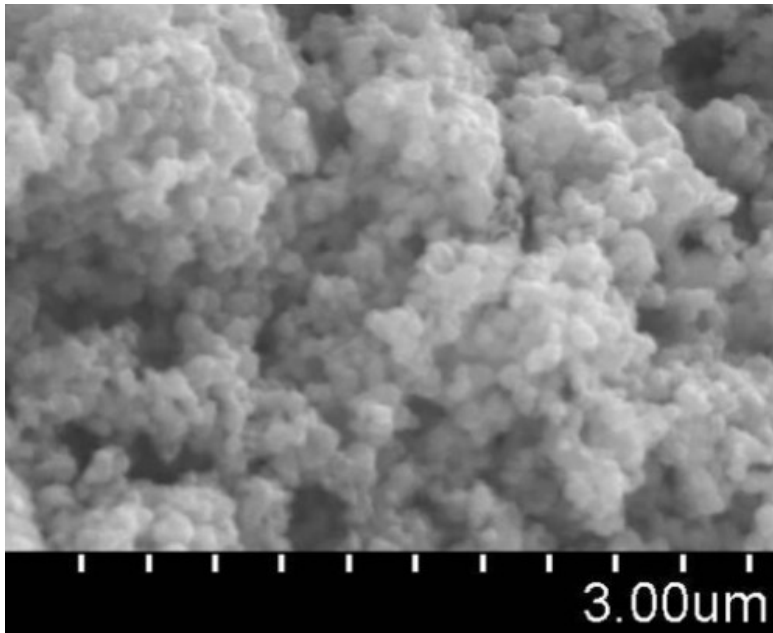


Obr. 2.3: Rtg difrakční záznam nulmocných nanočástic α -Fe. Hmotnostní obsah $\approx 90\%$, vedlejší produkt magnetit – Fe_3O_4 (m). Střední velikost částic 50 nm (zdroj [29]).



Obr. 2.4: Mössbauerovo spektrum nanočástic α -Fe (šedé subspektrum). Spektrum měřeno při pokojové teplotě (zdroj [29]).

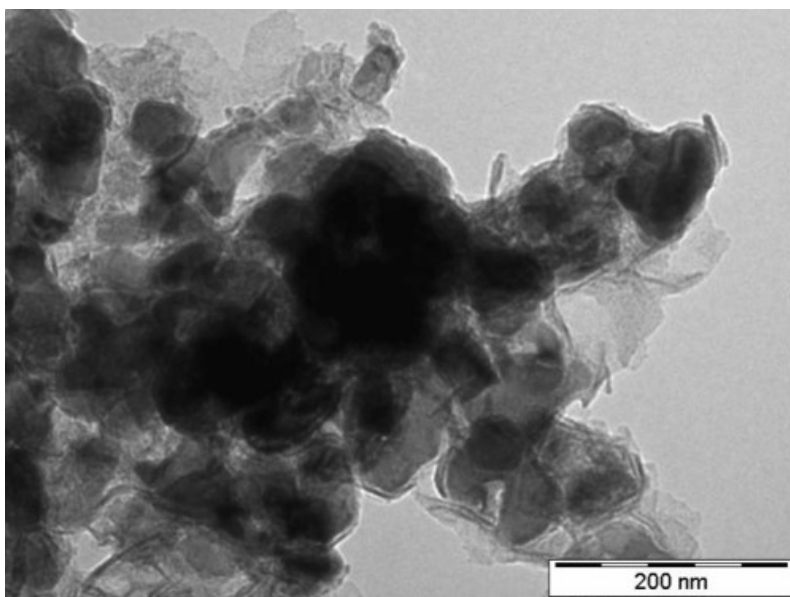
NANOFER 25P je nanoprášek obsahující nanočástice Fe^0 bez povrchové modifikace, uchovávaný v inertní dusíkové atmosféře. Produkt se vyznačuje extrémně vysokou reaktivitou a je použitelný pro jakoukoliv sekundární stabilizaci v závislosti na aplikaci nanočástic.



Obr. 2.5: SEM snímky nanočástic NANOFER 25P (zdroj [29]).

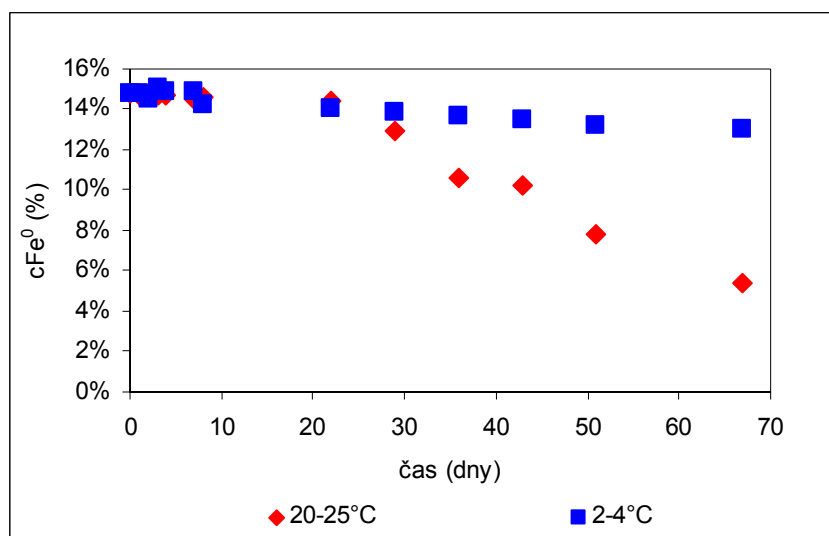
NANOFER 25 je extrémně reaktivní vodná suspenze nanočástic Fe^0 stabilizovaných výhradně anorganickým modifikátorem. Produkt se vyznačuje extrémně vysokou reaktivitou, vyšší mírou aglomerace a rychlejší sedimentací. Z tohoto důvodu je třeba materiál zpracovat co nejdříve.

NANOFER 25S je vodná disperze nanočástic Fe^0 se speciální patentovanou povrchovou modifikací, která je založena na kombinaci biodegradovatelného organického a anorganického stabilizátoru. Díky úzké velikostní distribuci částic a sofistikovanému stabilizačnímu procesu se produkt vyznačuje nejen vysokou reaktivitou při styku s organickými i anorganickými polutanty, ale také velmi nízkou mírou aglomerace a tudíž i vynikajícími migračními a sedimentačními vlastnostmi. Je určen především pro aplikace v reduktivních technologiích čištění kontaminovaných podzemních vod.



Obr. 2.6: SEM snímky nanočástic NANO FER 25S (zdroj [29]).

Degradace reaktivních částic Fe^0 na oxidy železa závisí na skladovacích podmínkách. Během 33 dnů došlo u železa NANO FER 25 k poklesu obsahu Fe^0 o 20,5 % při skladování za normální teploty, k poklesu o 7,6 % při skladování při teplotě 2–4 °C, u železa NANO FER 25S k poklesu obsahu Fe^0 o 17 % při skladování za normální teploty, k poklesu o 4,4 % při skladování při teplotě 2–4 °C [29].



Obr. 2.7: Úbytek podílu Fe^0 v suspenzi v čase za normální teploty a při chlazení (zdroj [29]).

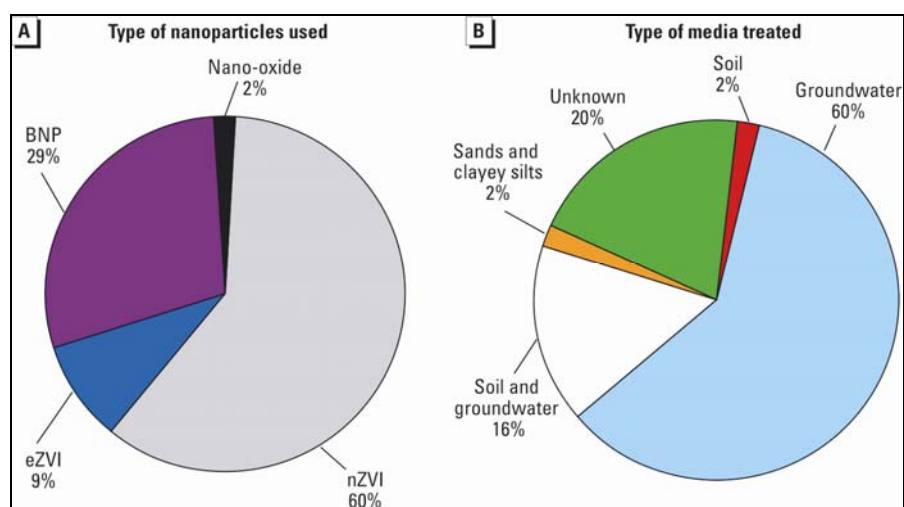
Výsledky dlouhodobého testování (67 dní) degradace NANOFER 25S jsou patrné z grafu na obr. 2.7. Z výsledku měření vyplývá, že koncentrace Fe^0 v suspenzi se snížila u chlazeného vzorku o pouhých 12 %, zatímco u nechlazeného vzorku o 63 %. Výrobce garantuje nejvyšší kvalitu produktů NANOFER po dobu 2 měsíců [29]. Suspenze lze používat i v delším časovém horizontu, vzhledem ke snížení reaktivní kapacity produktu je však třeba použít vyšší dávkování.

Vodné suspenze je možné skladovat v původním obalu, kde jsou chráněny redukční atmosférou, při teplotě těsně nad 0 °C. Výhodou tohoto produktu je možnost přípravy čerstvé suspenze z práškového nanoželeza přímo na místě aplikace pomocí průmyslového dispergátoru DI-11 [29].

2.7 Zkušenosti s využitím nanoželeza *in situ* v Evropě

Vzhledem k rozsáhlým zkušenostem s použitím nanoželeza při sanacích zejména v USA je možné z dostupných literárních zdrojů a na internetu získat řadu informací o pilotních i full-scale aplikacích nanoželeza [4, 7, 9, 24, 33, 42, 46–50].

Podle informací U.S.EPA, U.S.NAVY a společnosti Golder Associates [28] jsou nejčastějšími cílovými kontaminanty chlorované uhlovodíky včetně DNAPL a Cr^{6+} .



Obr. 2.8: Souhrnné informace z provozních aplikací nanoželeza (zdroj [17]).

Karn et al. ve své studii [17] podávají přehled údajů, týkajících se celkem 44 lokalit, kde bylo aplikováno nanoželezo v různých geologických podmínkách a na různé cílové kontaminanty (viz příloha 2). V publikovaném přehledu je zahrnuta také první aplikace nanoželeza v ČR, která byla provedena ve spolupráci firmy AQUATEST a.s. a Golder Associates v roce 2004 na lokalitě Spolchemie Ústí nad Labem. Souhrny údajů o typu použitého nanoželeza a typu čištěného média jsou uvedeny v grafu na obr. 2.8.

Tab. 2.2: Přehled pilotních aplikací v Evropě (zdroj [28]).

| Lokalita | Rok | Látka | Množství (kg) | Typ částic | Technika injetáže | Prostředí | Zdroj info |
|------------------|------------|-------------------------------------------|---------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|------------|
| Spolchemie, ČR | 2004, 2009 | CIE | 20 | NZVI ^{BH} | aplikační vrtvy | porézní zvodeň | a,b |
| Kuřivody, ČR | 2005, 2006 | CIE | 50 | NZVI ^{BH} , RNIP | aplikační vrtvy | porézní zvodeň | a, b |
| Piešťany, SR | 2005 | CIE | 20 | NZVI ^{BH} | aplikační vrtvy | velmi propustná | a |
| Permon, ČR | 2006 | Cr ⁶⁺ | 7 | RNIP | aplikační vrtvy | puklinová propustnost | a |
| Rožmitál, ČR | 2007-2009 | PCB | 150 | RNIP, NANOFER | aplikační vrtvy | puklinová propustnost | a |
| Hluk, ČR | 2007, 2008 | CIE | 150 | RNIP, NANOFER | aplikační vrtvy | PRB filtr | a |
| Uherský Brod, ČR | 2008 | CIE | 50 | NANOFER | aplikační vrtvy | porézní zvodeň | a |
| Úžín, ČR | 2009 | CIE | 150 | NANOFER | aplikační vrtvy | málo propustná zvodeň | a |
| brownfield, SR | ? | TCE, DCE | ? | ? | ? | Nezpevněné sedimenty | e |
| Biella, I | 2005 | TCE, DCE | 10 | nanoželezo | gravitační aplikace | porézní zvodeň | b |
| Thungria, SRN | 2007 | CAH, Ni, Cr, NO ₃ ⁻ | 120 | nanoželezo | aplikační vrtvy | porézní zvodeň | b |
| Hannover, SRN | 2005 | CHC, HC, BTEX | 1 | ? | | sklad chemikálií | c |
| Schönebeck, SRN | 2006 | VC | 70 | RNIP | „direct-push“ | porézní zvodeň | d |
| Asperg, SRN | 2006 | CIE | 44 | RNIP | „sleeve pipe“ | puklinová propustnost | d |
| Gaggenau, SRN | 2006 | PCE | 47 | RNIP | „sleeve pipe“ | porézní zvodeň | d |

a) AQUATEST a.s., b) Golder Associates, SRN, d) Alenco GmbH, SRN, c) Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe, SRN, e) http://www.nanotechproject.org/inventories/remediation_map

V Evropě působí v současné době několik sanačních firem, využívajících nulmocné nanoželezo pro sanace. Patří k nim: kanadská firma s celosvětovou působností Golder Associates (celkem na cca 20 lokalitách), německá firma Alenco Environmental Consult GmbH (3 pilotní a 1 full-scale aplikace v SRN) a česká firma AQUATEST a.s. (10 pilotních a 2 probíhající full-scale aplikace).

Sanační aplikace v Evropě

Lokalita Bornheim, SRN

Zdrojem znečištění byla bývalá průmyslová prádelna a čistírna, převládající kontaminaci tvořil PCE v množství několik tun [28]. Velikost kontaminované oblasti odpovídala několik km² a kontaminace zasahovala až do hloubky 20 m. Podloží na lokalitě tvoří štěrkopísky. Po dobu 14 let byla podzemní voda čištěna systémem „pump and treat“ a nenasurovaná zóna byla čištěna extrakcí půdního vzduchu. Za tuto dobu bylo odstraněno cca 5 tun PCE, zbývající množství v podzemí bylo odhadováno na 1–2 tuny. Sanaci pomocí nulmocného nanoželeza prováděla od roku 2007 firma ALENCO GmbH. Celkem byla aplikována 1 tuna nanoželeza typu RNIP (Toda Kogyo Corp.) v kombinaci s 2 tunami mikroželeza. Zásak byl proveden metodou „sleeve-pipe“ celkem do 10 vrtů do hloubky 16–22 m. Po 2 letech sanace byla zaznamenána 90% redukce koncentrace PCE, nebyl pozorován žádný rebound efekt, koncentrace PCE na lokalitě stále klesá. Odhad ceny sanace je 290 000 €.

Další provozní aplikace nanoželeza proběhly v České republice na lokalitách Písečná (2008–dosud) a Hořice v Podkrkonoší (2007–2010). Detailní popis a vyhodnocení těchto aplikací tvoří náplň této dizertační práce.

3 METODIKA IN SITU APLIKACE NANOŽELEZA

V této kapitole je uveden stručný popis jednotlivých kroků *in situ* sanace, kapitola byla zpracována na základě informací z literatury [2, 27, 43]. Poslední podkapitola se týká specifických činností při *in situ* aplikaci nulmocného nanoželeza.

Z hlediska metodologie je možné provádění *in situ* sanace rozdělit do několika etap na:

- Průzkum lokality
- Laboratorní testy
- Pilotní aplikace
- Provozní aplikace
- Monitoring

3.1 Průzkum lokality

Průzkum lokality zahrnuje jednak získání informací o historii využití lokality a jednak praktické průzkumné práce.

Informace o historii lokality mohou pomoci s vytipováním místa a zdroje znečištění, odhadem doby působení znečištění a možných cest jeho šíření. Pro návrh sanačního systému (vrtů) je důležitá rovněž znalost vedení inženýrských sítí. Důležitou informací je také historie sanačních zásahů na lokalitě a aktuální stav stávajících sanačních a monitorovacích objektů. Využití těchto objektů může snížit náklady na sanaci, přináší však s sebou i některá rizika (nevhodné propojení kontaminovaných zvodní s nekontaminovanými, vznik preferenčních cest proudění podzemní vody apod.).

Na základě analýzy geologických a hydrogeologických údajů o lokalitě, popisu provedených geologických vrtů a provedených karotážních měření získáme důležité informace, které umožní zvolit správný způsob injektáže činidla. Mezi nejdůležitější parametry patří pórovitost prostředí, rychlost proudění podzemní vody, možné preferenční cesty proudění podzemní vody a hltlost horninového prostředí.

Znalost plošné, prostorové a koncentrační distribuce kontaminace je základním podkladem pro volbu optimálního způsobu aplikace podpůrné látky do horninového prostředí a návrh rozmístění a konstrukce aplikačních objektů. Bilanční odhad množství kontaminace je spolu s vyhodnocením geochemických vlastností kolektoru podkladem pro předběžné vyhodnocení použitelnosti sanační metody a pro předběžný odhad množství činidla pro sanaci.

Kromě informací o kontaminaci jsou důležité informace i o fyzikálně-chemických vlastnostech podzemní vody, zejména je sledován obsah látek, jejichž přítomnost může vést ke konkurenčním reakcím s injektovaným činidlem (zejména koncentrace rozpuštěného kyslíku, dusičnanů, síranů) a tím k jeho zvýšené spotřebě.

3.2 Laboratorní testy

Prvotním cílem laboratorních zkoušek je ověření účinnosti činidla na daný typ kontaminace pro konkrétní podzemní vodu případně pro systém voda-zemina. Dalším krokem je nalezení vhodné dávky činidla, zjištění kinetiky procesu odbourávání kontaminace a další jevy jako například konkurenční reakce mezi činidlem a přirozenými složkami podzemní vody nebo vznik nežádoucích meziproductů.

Laboratorní testy se nejčastěji realizují jako vsádkové třepací, mohou být doplněny testy kolonovými.

Laboratorní testy přinášejí oproti testům v reálném prostředí některá podstatná zjednodušení: idealizovaný poměr voda : zemina, intenzivní kontakt mezi fázemi a činidlem při třepání a většinou jsou prováděny při laboratorní teplotě. Tyto faktory způsobují, že reakce probíhají s větší intenzitou (rychlostí, účinností) a tuto skutečnost je nutné mít na zřeteli při návrhu pilotních testů.

3.3 Pilotní zkoušky

Terénní pilotní zkoušky jsou navrženy obvykle na základě výsledků provedených laboratorních zkoušek případně s určitým rizikem pouze na základě informací

o chemickém složení podzemní vody a kontaminace a na základě analogických zkušeností s jinými lokalitami obdobného charakteru.

Hlavním cílem terénních pilotních zkoušek je nalezení optimálních podmínek pro provedení provozní aplikace na zájmové lokalitě, a to zejména ověření způsobu a technologických parametrů aplikace činidla a kapacity navrhovaných zařízení. Při testu samotném se sleduje kinetika úbytku kontaminace, změna koncentrací dalších vybraných organických a anorganických látek, dosah účinku aplikačních objektů a ovlivnění vlastností horninového prostředí, jako je propustnost, chemismus případně mikrobiální aktivita.

V rámci realizace terénních pilotních zkoušek resp. před jejich započítím je možné provést karotážní a hydrokarotážní měření, měření hladiny podzemní vody a vyhodnocení proudění podzemní vody, stopovací zkoušky a podobně.

Při provádění pilotní zkoušky je vhodné se technicky co nejvíce přiblížit reálným podmínkám provozního provedení sanace. Provedení pilotní aplikace zahrnuje následující etapy:

Vybudování systému aplikačních a monitorovacích vrtů

Pro realizaci pilotní zkoušky je třeba vybrat takové místo, které nejlépe reprezentuje zájmovou oblast co se týká stratifikace kontaminace, proudění podzemní vody a umožňuje dlouhodobý monitoring. Z hlediska počtu vrtů je systém terénní pilotní zkoušky navržen na základě finančních a technických možností, s počtem monitorovacích objektů roste vypovídací schopnost dosaženého výsledku. Navrhovaná vzdálenost mezi aplikačními a monitorovacími objekty vyplývá z rychlosti proudění podzemní vody, množství injektované látky, rychlosti migrace injektované látky horninou, očekávaného poloměru dosahu aplikačního vrtu. Vzdálenost mezi aplikačními a monitorovacími objekty se obvykle pohybuje v rozmezí 1–5 m. V případě, že na lokalitě nelze vybudovat dostatečně hustou síť pilotních vrtů, je proveditelná jednodušší varianta pilotní zkoušky na jednom vrtu – tzv. „push-pull“ test [2].

Provedení stopovací zkoušky

Cílem stopovací zkoušky je ověření rychlosti proudění podzemní vody a přítomnosti preferenčních cest. Pro realizaci stopovací zkoušky se doporučuje použít kombinaci dvou odlišných stopovačů – jeden výrazně barevný pro vizuální kontrolu a druhý jednoduše a levně měřitelný (např. vodivostí) pro získání přesných a dobře vyhodnotitelných výsledků (např. NaBr a Na-fluorescein). Doba monitorování bývá obvykle týdny až měsíce [2].

Monitoring

Základem úspěšného provedení pilotních testů je vhodně navržený monitoring (jak z hlediska měřených parametrů, tak z hlediska správného dimenzování časových kroků), četnost monitoringu a jeho rozsah je obvykle vyšší než při vlastní sanaci. Při monitoringu je nejvhodnější kombinovat bodové odběry s kontinuálním měřením fyzikálně-chemických parametrů ve vrtech. Rozestupy mezi jednotlivými koly monitoringu by zejména v počátečních fázích pilotní zkoušky měly být kratší s tím, že tento interval je postupně prodlužován [2].

Základními monitorovanými parametry jsou koncentrace kontaminantů včetně produktů jejich rozkladu, fyzikálně-chemické parametry jako pH, ORP, vodivost, teplota, koncentrace rozpuštěného kyslíku, úroveň hladiny podzemní vody.

Vyhodnocení

V optimálním případě se průběh pilotních testů sleduje až do okamžiku prokazatelného navrácení podmínek v kolektoru do původního stavu. Tímto způsobem je možné odhadnout jednak dobu působení zasáknutého množství čidla, jednak oblast ovlivněnou infiltrací čidla. Bilančními výpočty je pak odhadnuto jednotkové množství čidla, kterého bude třeba na dekontaminaci jednotkového množství kontaminovaného kolektoru či jednotkového množství kontaminované podzemní vody. Zároveň je možné odhadnout dobu působení čidla v kolektoru a maximální dosahované snížení koncentrací v jednom kroku aplikace. Tyto informace je pak možné

použit pro odhad počtu kol dávkování činidla potřebných pro dosažení cílových parametrů sanace [2].

3.4 Aplikace sanační

Po úspěšném provedení pilotní aplikace je možné přistoupit k plně sanační aplikaci (tzv. „full-scale“ aplikace). Cílem sanační aplikace je dosažení cílových parametrů sanace v daném časovém horizontu. Pro návrh sanačního systému jsou rozhodující cílové parametry sanace, typ a rozsah kontaminace a výsledky pilotní aplikace.

Typ a rozsah kontaminace

Podle typu a rozsahu kontaminace lze provozní sanaci rozdělit na sanaci ohniska, sanaci kontaminačního mraku a dočištění lokálních ohnisek kontaminace, která mají svá specifika.

Ohnisko je oblast s velmi vysokými koncentracemi kontaminantů, které mohou přesahovat produkt rozpustnosti a vytvářet samostatnou nevodnou fázi (DNAPL). Tato fáze je pak dlouhodobým zdrojem kontaminace. Charakteristické je použití sanační technologie na relativně malé ploše, vyšší hustota injektážích bodů a větší množství zasakovaného činidla.

V **kontaminačním mraku** se kontaminace vyskytuje v nižších koncentracích v rozpuštěné a adsorbované formě a je většinou prostorově i koncentračně stratifikována. Pro tento typ sanace je typické použití metody na velkých plochách a na velkých objemech kontaminovaného horninového materiálu. Hustota sítě aplikačních bodů musí být v tomto případě přizpůsobena směrem a rychlostem proudění podzemní vody a migračním a reaktivním vlastnostem použitého činidla. Předpokládán je opakovaný zásak činidla s dlouhodobým monitoringem [2].

Pro **zbytková ohniska** s nadlimitní koncentrací se předpokládá cílená jednorázová aplikace činidla do jednotlivých kontaminovaných ohnisek.

Monitoring sanace

Vzhledem k *in situ* charakteru popisované sanační metody je monitoring základním prostředkem k získání podkladů pro návrh, optimalizaci a vyhodnocení sanace. Monitoring lze tedy rozdělit podle průběhu sanace do tří etap na úvodní monitoring, provozní a průběžný monitoring a postsanační monitoring [2].

Cílem **úvodního monitoringu** je charakterizace stavu zájmové lokality před započatím sanace. Tento monitoring je většinou plošného charakteru a bývají při něm sledovány pouze obsahy kontaminantů.

Provozní a průběžný monitoring je prováděn během vlastní aplikace činidla do horninového prostředí. Provozní monitoring sleduje především parametry dokumentující účinný průběh sanačních procesů. Průběžný monitoring pak sleduje cíl sanace tj. dosažení cílových parametrů sanace, parametry dokumentující postup činidel horninovým prostředím a jejich účinek. Průběžný monitoring je prováděn s četností odpovídající rychlostem očekávaných změn v horninovém prostředí, obecně se provádí častěji v počátečních stádiích sanace (řádově v krocích odpovídajících dnům až týdnům). Tyto intervaly se postupně prodlužují až na období několika měsíců mezi jednotlivými koly monitoringu [2].

Po dosažení cílových parametrů sanace je třeba prokázat jejich udržitelnost. Prokázání udržitelnosti cílových parametrů sanace je cílem **postsanačního monitoringu**. Ten se provádí dlouhodobým sledováním pouze vybraných parametrů (kontaminanty, pH, ORP) na menším počtu monitorovacích objektů s ohledem na požadavky státní správy.

Monitorované parametry

Během monitoringu je vhodné sledovat tyto parametry: obsah kontaminujících látek případně produktů jejich přeměny, fyzikálně-chemické parametry (teplota, vodivost, pH, ORP, koncentrace rozpuštěného kyslíku), celkový chemismus podzemní vody (anionty: sírany, sulfidy, dusičnany, dusitany, chloridy, hydrogenuhličitan; kationty: vápník, hořčík, železo, mangan) a případně také mikrobiální aktivitu.

Četnost monitoringu je bezprostředně po aplikaci vyšší (cca 1x měsíčně), postupně se interval prodlužuje a obvykle bývá cca 1x za 3 měsíce. Celková doba trvání monitoringu se řídí podle potřeby sanace.

3.5 Metodika manipulace s nanočásticemi železa

In situ aplikace nanoželeza nevyžaduje dlouhodobý provoz technologických zařízení. Pro účely aplikace nanoželeza bylo vyvinuto speciální zařízení, které sestává z míchané nádrže zásobního koncentrovaného roztoku nanočástic, dávkovacího čerpadla, směšovacího zařízení, filtrů předúpravy technologické vody a řídicí jednotky. Toto zařízení nemá zvýšené nároky na prostor ani dodávky energií, jedinou podmínkou je zajištění dostatečného množství technologické vody pro ředění suspenze nanoželeza.

Stáří použité suspenze nanoželeza

Stáří použité suspenze nanoželeza je vzhledem k jeho vysoké reaktivitě klíčovým parametrem při použití nanoželeza pro sanační účely. Suspenze nanoželeza má v závislosti na typu a povrchové úpravě výrobcem zaručenu určitou dobu stability. Množství vytvářející provozní zásobu materiálu musí odpovídat době trvanlivosti produktu, obvykle se jedná o lhůty dnů pro neupravený materiál a týdnů pro materiál povrchově stabilizovaný.

V současné době je možné využít možnosti přípravy čerstvé suspenze nanoželeza přímo na lokalitě bezprostředně před její aplikací. Nanočástice jsou dodávány ve formě prášku pod ochrannou atmosférou inertního plynu a nepodléhají degradaci minimálně do doby jeho prvního kontaktu s kyslíkem. Dispergace je prováděna v mobilním dispergačním zařízení, během dispergace může být provedena i povrchová stabilizace nanoželeza. Zařízení sestává ze zásobní nádrže, dispergátoru a plynového hospodářství. Vlastní dispergace jedné dávky (max. 50 kg suspenze) trvá cca 2 hodiny.



Obr. 3.1: Průmyslový dispergátor DI50, výrobce NANO IRON, s.r.o. (vlevo), práškové železo uskladněné pod inertní atmosférou (vpravo)

Manipulace se suspenzí nanoželeza

Vzhledem k vysoké reaktivitě nanoželeza je při manipulaci se suspenzí nutné minimalizovat její kontakt s atmosférickým kyslíkem, tj. skladovat a manipulovat se suspenzí pod ochrannou atmosférou inertního plynu (N_2 , Ar).

Nanočástice elementárního železa mají při kontaktu mezi sebou tendenci se sdružovat do větších agregátů. Míru agregace je proto nutné minimalizovat mícháním pracovní suspenze před i během samotného dávkování do horninového prostředí. Tím je minimalizována sedimentace nanočástic a zabezpečena konstantní koncentrace dávkovaného materiálu.

Pro aplikaci nanočástic dochází k dalšímu naředění suspenze (10–200krát) tak, aby bylo dosaženo požadované pracovní koncentrace nanočástic. Technologickou vodu je třeba upravit tak, aby neobsahovala látky, schopné konkurovat reakci nanoželeza s kontaminací, tj. zejména by měl být odstraněn rozpuštěný kyslík případně upraveno pH. Pro tyto účely se využívá filtrů s mechanickou, sorpční, případně reaktivní náplní.

Provozní parametry

Pro aplikaci suspenze nanoželeza je třeba předem definovat základní provozní parametry, jimiž jsou: koncentrace činidla, celková dávka činidla, režim infiltrace činidla.

Účinná koncentrace nanoželeza, zjištěná na základě laboratorních testů (v g/g horninového materiálu nebo v g/l podzemní vody), slouží spolu s bilančními předpoklady (objem horninového materiálu a množství kontaminované vody, které přijdou do kontaktu s nanoželezem) jako podklad ke stanovení celkové dávky aplikovaného činidla.

Aplikovaná koncentrace činidla je důležitým provozním parametrem. Dávkovanou koncentrací je možné ovlivnit dosah aplikačních vrtů i rozsah ovlivněné oblasti. Obecně platí, že čím rychlejší bude proudění podzemní vody, tím větší bude očekávaný dosah aplikačních objektů a tím dále doputují infiltrované nanočástice. Z tohoto pohledu se jeví jako nejvýhodnější provádět aplikaci nanočástic v dostatečně naředěné podobě a využít tak uměle vytvořeného hydraulického spádu pro zintenzivnění míry migrace nanočástic a zvětšení poloměru dosahu aplikačních vrtů. Obvykle je prováděn zásak v rozmezí koncentrací 1–10 g /l.

Technologie zásaku nanoželeza

Aplikaci nanoželeza je možné provádět gravitačním zásakem do zbudovaných vrtů nebo tlakovým zásakem přímo do horninového prostředí. Výhodou tlakového zásakování oproti gravitačnímu je zvýšená efektivita penetrace porézního materiálu suspenzí nanočástic. Vzhledem k vysokým tlakovým gradientům během zásaku lze předpokládat i vyšší rychlost proudění vody, a tím lze očekávat větší poloměr dosahu infiltračních objektů. Zvýšením injektovaného tlaku lze rovněž zrychlit průběh zásaku, a tím i zkrátit nezbytnou dobu provozu technologie na lokalitě [2]. Nevýhodou je snížená kontrola nad migrací nanočástic horninovým prostředím. Při zvýšení tlaku dochází ke zvýšení hladiny podzemní vody, může tak dojít k zachycení nanočástic v nadhladinových partiích kolektoru nebo k často pozorované desorpci kontaminace z nenasycené zóny.

Pokud se aplikace provádí gravitačně, lze hydraulický spád zvýšit souběžným čerpáním na okolních vrtech. Tímto způsobem je možné výrazně zvýšit hydraulický spád a zároveň lze zvýšit kontrolu nad směry migrace nanočástic do okolí aplikačních vrtů. Nevýhodou je nutnost čistit odčerpávanou kontaminovanou podzemní vodu [2].

Metoda „**direct-push**“ je technologie přímého vtlačení činidla, při níž se používá hydraulicky zarážené penetrační sondy s injektážím hrotem. Po zatlučení vrtného soutyčí do požadované hloubky je napojeno tlakové čerpadlo, které zatlačí určenou část suspenze do různých hloubkových úrovní. Postup zatlačení může být jak shora dolů, tak i odspoda nahoru.



Obr. 3.2: Souprava EcoProbe pro metodu přímého vtlačení „direct-push“ (vlevo), detail zarážené sondy (vpravo). Foto z aplikace v Hořicích.

PRAKTICKÁ ČÁST

4 VYPRACOVÁNÍ METODIKY LABORATORNÍCH TESTŮ

4.1 Úvod

Standardizace procesu laboratorních testů umožní lepší vzájemné porovnání laboratorních výsledků pro vzorky z různých lokalit, pro různé typy kontaminace a v neposlední řadě pro různé typy modifikací nanoželeza. Po dostatečném naplnění a vyhodnocení databáze laboratorních a souvisejících pilotních aplikací potom bude možné formulovat metodiku použití laboratorních výsledků pro plánování pilotní/provozní sanace. Tento proces doposud probíhá na základě empirických znalostí sanačních procesů.

Nutnost vývoje standardizované metody pro provádění laboratorních testů vznikla v souvislosti s výzkumnou činností na projektu „*Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanaci kontaminovaných podzemních vod*“ (KAN108040651). Jedním z úkolů pracoviště TUL bylo testování různých prototypů vyráběného nanoželeza, které byly vyvíjeny na pracovišti Centrum pro výzkum nanomateriálů UPOL. Mimo jiné byla testována reaktivita prototypů nanoželeza na různých typech kontaminace (viz tab. 4.1) a byla porovnáována s reaktivitou komerčního produktu RNIP firmy Toda Kogyo Corp. a nanoželeza vyráběného podle Zhanga [54].

Dalším podnětem pro vývoj metodiky byla úzká spolupráce pracoviště se sanačními firmami, která přinesla požadavek na provádění ověřovacích testů různých oxidačně-redukčních činidel na vzorcích zeminy a vody z konkrétních lokalit pro účely návrhu pilotních a sanačních zásahů pro *in situ* čištění podzemních vod případně i pro čištění vod odpadních.

Laboratorní testy slouží zejména ke zjištění účinné koncentrace nanoželeza případně jiného činidla, tj. takového množství látky, které odbourá kontaminaci s požadovanou účinností. Dalším důležitým výsledkem laboratorních experimentů je zjištění kinetiky odbourávání kontaminace, což umožňuje odhadnout časovou náročnost plánované sanace.

Kromě žádoucí reakce mezi nanoželezem a kontaminací dochází ke konkurenčním chemickým reakcím s matricí – vodou, rozpuštěným kyslíkem,

dusičnany a sírany, dále se nanoželezo může spotřebovat na vyrovnání nízké hodnoty pH. Laboratorní testy umožní odhadnout vliv těchto konkurenčních reakcí na celkovou spotřebu činidla.

Tab. 4.1: Přehled laboratorních testů na reálných maticích (2006–2010).

| Lokalita | Kontaminace | S vodou | S vodou a zeminou | Koncentrace | Kinetika | pH, ORP |
|------------------------------|-----------------|---------|-------------------|-------------|----------|---------|
| Uherský Brod | CIU | | x | x | x | x |
| Kuřívody | CIU | x | x | x | x | x |
| SRN | CIU | x | | | x | x |
| Anglie | CIU | x | x | x | x | x |
| Rožmitál | PCB | x | | x | x | x |
| Ostrava | nitrosloučeniny | x | | x | x | |
| Farmak | CIU, BTEX | x | | x | | |
| Písečná | CIE, CIA | x | x | x | x | x |
| Francie | CIU, HCH | x | x | x | x | x |
| Hořice | CIU | x | x | x | x | |
| Slovinsko | CIU | x | x | x | x | x |
| Spolchemie | CIU, freony | x | x | x | x | x |
| Francie | CIU | | x | x | x | x |
| Portugalsko | těžké kovy | x | x | x | x | x |
| 15 lokalit*, odpadní vody | AOX | x | | x | x | |

* řešeno v rámci projektu 7. RP AQUAFIT4USE

Laboratorní testy přinášejí oproti reálné aplikaci některá zjednodušení, která nutně vyplývají ze standardizování postupu. Při interpretaci výsledků je nutné mít tuto skutečnost na zřeteli a před návrhem plnohodnotného sanačního zásahu je třeba výsledky laboratorních zkoušek ověřit v poloprovozním měřítku nebo pilotní aplikací na lokalitě.

4.2 Obecné podmínky pro provádění laboratorních testů

Vzhledem k tomu, že většina organických kontaminantů jsou zdraví škodlivé látky, některé z nich toxické a karcinogenní, je obecně nutné dbát na zvýšenou bezpečnost při manipulaci se vzorky. Samozřejmostí by měla být práce v chemické

digestoři a používání ochranných pomůcek (rukavic, ochranného štítu případně respirátoru). Při skladování nanoželeza nebo v průběhu testů s ním může docházet k vývinu značného množství vodíku a může dojít k tlakování reakčních nádob. Proto je třeba dbát na opatrnost při manipulaci s nádobami zejména při jejich otvírání.

Laboratorní testy se vzorky s organickým znečištěním je vhodné provádět ve skleněných reakčních nádobách s účinným těsněním např. z teflonu. Alternativně lze pro vzorky s méně těkavou kontaminací použít skleněné láhve se zábrusem. Velikost nádoby, resp. dávkování kapalného a pevného podílu volíme tak, abychom minimalizovali volný objem v nádobě. Obvykle používáme nádoby o objemu 250 nebo 500 ml pro testy pouze s kontaminovanou vodou a nádoby o objemu 500 nebo 1 000 ml pro testy s vodou a zeminou.

Vsádkové testy jsou koncipovány jako testy třepací, to znamená, že reakční nádoby jsou po celou dobu testu umístěny na třepačce. Pro třepání reakčních nádob (zejména u testů s vodou a zeminou) preferujeme rotační třepačku (tj. třepání otáčením hlava-pata), která zaručí maximální kontakt kontaminovaných složek a nanoželeza (viz obr. 4.1). Horizontální třepačku je možné alternativně použít pouze pro testy s vodou. Laboratorní testy přinášejí oproti reálné aplikaci některá zjednodušení, která nutně vyplývají ze standardizování postupu při provádění testů. Testy probíhají v uzavřeném systému za nepřístupu vzduchu, poměr kapalná a pevná fáze je pevně dán (2 : 1), testy probíhají při laboratorní teplotě a za intenzivního míchání.



Obr. 4.1: Rotační třepačka, výrobce PluNoTech.

4.3 Příprava, dávkování a ověřování stavu suspenze nanoželeza

Nanoželezo je nejčastěji dodáváno ve formě 20% vodné suspenze (Toda Kogyo Corp. i NANO IRON, s.r.o.) pod inertní atmosférou (argon, dusík). Vzhledem k vysoké reaktivitě je vhodné vždy spotřebovat celý objem suspenze nebo po odebrání alikvotního podílu suspenze znovu obnovit inertní atmosféru v nádobě. Výrobci deklarují životnost suspenze podle typu nanoželeza cca 1–2 měsíce, je doporučeno skladovat ho po co nejkratší dobu při snížené teplotě 0–5 °C.

Firma NANO IRON, s.r.o. dodává laboratorní dispergátor a nanoželezo v podobě prášku v nádobě pod dusíkovou atmosférou, což umožňuje přípravu menšího množství čerstvé suspenze bezprostředně před testy. U takto připravené suspenze opět musíme ověřit jak celkovou koncentraci železa v suspenzi, tak i podíl nulmocného železa.

Před každým použitím suspenze je nutné provést homogenizaci případně naředění (pokud bude dávkováno menší množství nanoželeza v řádu µg) a dále je třeba zjistit celkovou koncentraci železa v suspenzi včetně stanovení podílu nulmocného železa. Dávkování suspenze pro testy se provádí pipetováním, pro pipetovaný objem 1, 5 a 10 ml bylo provedeno stanovení opakovatelnosti pipetování (viz tab. 4.2).

Homogenizace suspenze

Pod ochrannou atmosférou z inertního plynu (argon, dusík) je suspenze homogenizována např. pomocí tyčového mixéru nebo laboratorního dispergátoru po dobu minimálně 10 minut.

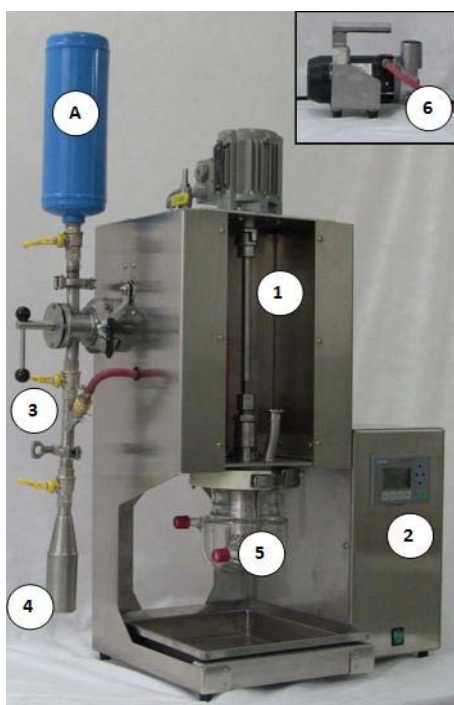
Ředění suspenze

Pro laboratorní batch testy je někdy pro lepší přesnost a opakovatelnost dávkování vhodné připravit méně „koncentrovanou“ pracovní suspenzi nanoželeza. Naředění se provede odpipetováním patřičného množství podle koncentrace výchozí suspenze do destilované vody (případně do destilované vody s přídavkem 1% roztoku KCl pro zvýšení iontové síly), provede se homogenizace a stanovení koncentrace celkového a nulmocného Fe.

Příprava suspenze pomocí laboratorního dispergátoru

Laboratorní dispergátor LD 05, NANO IRON, s.r.o. (viz. obr. 4.2) byl navržen pro výrobu vodných suspenzí nanočástic nulmocného železa přímo ze suchého prášku (NANOFER 25N). Toto zařízení umožňuje výrobu 500 g suspenze během dvaceti minut, je tedy vhodné především do laboratoří, které se zabývají výzkumem nanočástic nulmocného železa. Ochranná inertní atmosféra zabraňuje degradaci produktu vzdušným kyslíkem. Dispergátor lze použít:

- Pro přípravu standardní disperze nanoželeza ve vodě NANOFER 25S, případně disperzi s použitím příměsí dalších látek např. surfaktantů nebo katalytických kovů
- Pro homogenizaci již vyrobené/dodané suspenze
- Jako reakční nádoby pro aplikace suchého prášku nanočástic nulmocného železa (NANOFER 25N) přímo do znečištěné vody



- tělo LD 05, kompletně vyrobené z nerez oceli (1)
- řídicí jednotka zabezpečující automatickou regulaci otáček a řízení ochranné atmosféry (2)
- dávkovací zařízení pro přesun práškového materiálu z transportní nádoby (A) do zásobníku (3)
- zásobník z nerez oceli o objemu 0,2 l pro aplikaci suchého prášku do reakční nádoby (4)
- reakční nádoba vyrobená z borosilikátového skla opatřená pláštěm pro teplotní regulaci probíhajícího procesu (ohřev/chlazení); teplotní regulaci není součástí zařízení (5)
- vývěva připojená k řídicí jednotce (6)

Obr. 4.2: Laboratorní dispergátor LD 05, výrobce NANO IRON, s.r.o. (zdroj [29]).

Dávkování suspenze

Dávkování suspenze nanoželeza je prováděno pipetováním automatickými pipetami. Opakovatelnost dávkování pro běžně užívané objemy 1, 5 a 10 ml je uvedena v následující tab. 4.2.

Tab. 4.2: Opakovatelnost dávkování suspenze nanoželeza.

| Objem | 1 ml | 5 ml | 10 ml |
|-----------------|-------------|-------------|--------------|
| Hmotnost | mg | mg | mg |
| 1 | 211 | 1 240 | 2 350 |
| 2 | 208 | 1 100 | 2 390 |
| 3 | 235 | 1 090 | 2 310 |
| 4 | 215 | 1 150 | 2 180 |
| 5 | 241 | 1 140 | 2 210 |
| 6 | 200 | 1 090 | 2 210 |
| 7 | 209 | 1 070 | 2 140 |
| 8 | 224 | 1 040 | 2 210 |
| 9 | 227 | 1 100 | 2 310 |
| 10 | 212 | 1 080 | 2 200 |
| průměr | 218,2 | 1 110 | 2 251 |
| SD | 12,4 | 52,7 | 78,2 |
| RSD (%) | 5,7 | 4,8 | 3,5 |

Stanovení celkové koncentrace železa

Přesnou koncentraci celkového železa v takto připravené pracovní suspenzi určíme tak, že zvolené množství homogenizované suspenze (např. 5 ml) rozpustíme v malém množství koncentrované HCl a doplníme destilovanou vodou na přesný objem (např. 1 litr). V takto připraveném roztoku stanovíme koncentraci celkového železa dostupnou analytickou metodou (např. metodou ICP, fotometricky).

Stanovení podílu nulmocného nanoželeza

Metoda je založena na měření objemu vodíku vznikajícího při reakci nulmocného železa s kyselinou sírovou nebo hydrogensíranem draselným. Objem

vzniklého vodíku je přímo úměrný množství nulmocného železa, oxidy železa mají pouze vliv na rychlost reakce, nikoliv však na množství vyvinutého vodíku. Reakce nulmocného železa s kyselinou probíhá dle následující rovnice:



a podle stechiometrie odpovídá 55,85 g Fe vzniku 22,41 dm³ H₂.

Firma NANO IRON, s.r.o. dodává komerční „nZVI TESTER“, pracující na výše uvedeném principu.



Obr. 4.3: Postup práce s analyzátozem nanoželeza, výrobce NANO IRON, s.r.o. (zdroj [29]).

Měření se provádí následujícím způsobem:

1. Sestavení aparatury
2. Odběr vzorku suspenze (po homogenizaci) injekční stříkačkou a jeho aplikace do připravené reakční nádoby obsahující hydrogensíran draselný nebo H₂SO₄
3. Hmotnost aplikované suspenze = rozdíl hmotnosti plné injekční stříkačky (před aplikací) a hmotnosti prázdné injekční stříkačky (po aplikaci)
4. Odečet objemu vyvinutého vodíku v ml
5. Výpočet hmotnosti nanoželeza a výpočet % Fe⁰ vůči obsahu celkového Fe

4.4 Popis standardní metodiky vsádkových testů

4.4.1 Přípravné práce

Pro provedení kompletního testování je třeba minimálně 10 kg zeminy a minimálně 30 l vody ze zájmové lokality. Vzorky je nutné odebrat do dobře těsnících nádob a uchovávat v chladu a temnu. Dobu uchovávání vzorků je vhodné minimalizovat. Před započítím vsádkových testů je třeba realizovat některé přípravné práce, jedná se zejména o provedení homogenizace pevného vzorku a provedení vstupních analýz materiálu.

Homogenizace pevného vzorku zahrnuje odstranění částic o velikosti nad 2 cm, stanovení jejich hmotnostního podílu a dále kvartaci zbylého podílu. Z takto připraveného laboratorního vzorku se odebere část na provedení chemické analýzy, a to minimálně stanovení obsahu kontaminantů. Následuje stanovení sušiny vzorku a provedení síťové analýzy vzorku.

Vzorek vody se před odběrem na analýzy (a dále vždy před dávkováním pro pokusy) homogenizuje promícháním. Analýzy vody zahrnují především stanovení koncentrace kontaminantů, ÚCHR a stanovení fyzikálně-chemických parametrů – pH, ORP, koncentrace rozpuštěného kyslíku a vodivosti.

Pro získání výsledků s vyšší vypovídací silou by bylo vhodné provádět duplicitně veškeré odběry, a to jak pro slepý vzorek, tak pro vzorky s nanoželezem (tj. mít v každém odběrovém čase vždy 2 vzorkovnice s nanoželezem a 2 se slepým vzorkem). Z kapacitních důvodů to obvykle možné není. Je však nezbytně nutné, aby pro každý odběrový čas byla připravena jedna vzorkovnice s nanoželezem a alespoň jedna vzorkovnice se slepým vzorkem. Na počátku a konci kinetického testu doporučujeme provést slepé stanovení duplicitně.

Výsledky analýz slepého pokusu poskytují informace o dějích probíhajících bez přítomnosti nanoželeza po uzavření systému při míchání a další manipulaci se vzorky (odběry pro analýzu, měření fyzikálně-chemických parametrů). Výsledky ukazují sumární vliv jevů jako je sorpce, probíhající bioremediace či rozklad chlorovaných uhlovodíků, ale i experimentálních problémů jako je odtěkání těžavějších podílů vzorku nebo jejich vystripování vznikajícím vodíkem.

4.4.2 Koncentrační test

Koncentrační test s vodou a zeminou je základním krokem pro stanovení účinnosti použití konkrétního typu nanoželeza pro konkrétní lokalitu a typ kontaminace a umožňuje odhad množství nanoželeza, potřebného pro sanaci. Pro třepání používáme hmotnostní podíl zemina/voda 1 : 2, zeminu navažujeme ve stavu tak jak je, bez předchozího sušení. Pro ustavení rovnováhy mezi pevnou a kapalnou fází ponecháme před dávkováním nanoželeza takto připravené vzorky třepat minimálně 48 hodin. Pro testování zvolíme 3–5 různých koncentrací nanoželeza, koncentrace volíme v dostatečně širokém rozpětí od desetin po jednotky gramů nanoželeza na 1 litr vzorku. Ke vzorku kontaminované zeminy a vody se napipetuje odpovídající množství pracovní suspenze nanoželeza. Současně připravíme slepé stanovení – kontaminovanou vodu se zeminou, bez přídavku nanoželeza. Odběry vzorků pro analýzu a měření pH a ORP probíhají obvykle v 1 odběrovém čase (např. 1 týden). Po sundání vzorkovnic z třepačky a sedimentaci pevného podílu se odeberou vzorky kapalně případně i pevné fáze na analýzu koncentrace kontaminantů eventuálně další analýzy a změří se pH a ORP.

4.4.3 Kinetický test

Kinetické třepací testy s vodou a zeminou slouží pro odhad časového průběhu sanace. Na základě dat získaných při tomto testu lze mimo jiné odhadnout řád reakce a spočítat tzv. poločas rozkladu pro jednotlivé kontaminanty. Testy se obvykle provádějí pro jednu koncentraci nanoželeza, zvolenou na základě koncentračního testu. Způsob přípravy vsádky je stejný jako u koncentračního testu. Pro každý odběrový čas je připravena minimálně jedna vzorkovnice se slepým vzorkem a jedna vzorkovnice s nanoželezem. Odběry vzorků pro analýzu a měření pH a ORP probíhají minimálně ve 3, obvykle v 5 odběrových časech. Časové kroky se volí podle typu kontaminace (obvykle je to 1, 2 dny, 1, 2 a 4 týdny od nadávkování nanoželeza). Odběry vzorků a měření pH a ORP probíhají stejně jako u koncentračního testu.

V případě, že pro testování podzemní vody není dostupná zemina z příslušné lokality, nebo při testování odpadních vod, provádíme testy pouze s kontaminovanou vodou. Celý výše popsaný postup zůstává zachován.

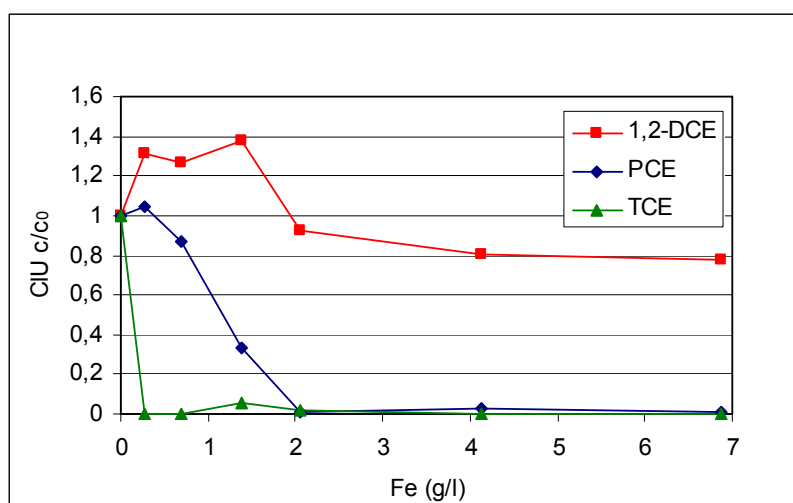
4.4.4 Metodika vyhodnocování výsledků

Vyhodnocování se provádí na základě změn v koncentracích kontaminantů v kapalně nebo v pevné fázi a ze změn pH a ORP. Výsledky jsou zpracovány do grafů závislosti koncentrace kontaminantu (uvedeno v koncentračních jednotkách nebo v %) na množství přidaného nanoželeza nebo na čase.

Naměřená data mohou být korigována „odečtením“ slepého pokusu a uvedené závislosti sestrojeny z korigovaných dat. Tento způsob se používá výjimečně a to pokud chceme vyhodnocovat pouze samotný efekt nanoželeza. Tyto údaje mohou sloužit například k výběru nejvhodnějšího typu nanoželeza, pokud testujeme několik typů nanoželeza současně.

Koncentrační test

Graf závislosti poklesu obsahu kontaminantu na množství přidaného nanoželeza má obvykle charakteristický průběh – nejprve prudký pokles a další přídavky nanoželeza již účinnost odbourávání podstatně nezvyšují. Hodnotu účinné koncentrace, se kterou následně provádíme kinetické testy, volíme v oblasti koncentrací blízko zlomu na křivce.



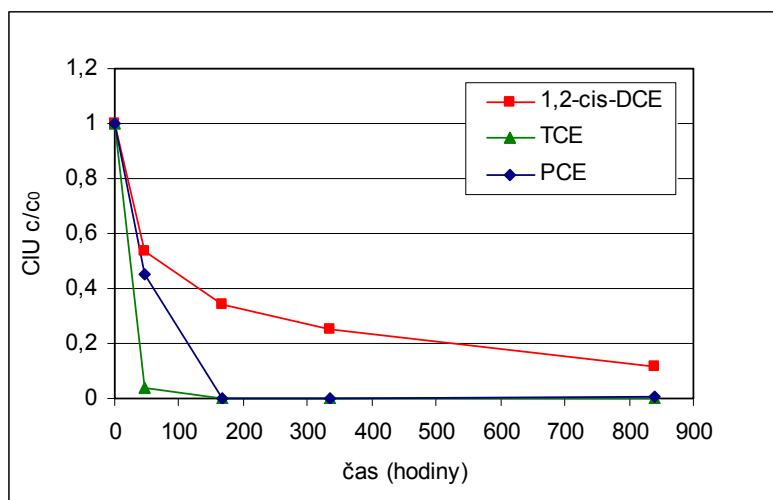
Obr. 4.4: Graf závislosti úbytku chlorovaných ethenů na přídavku nanoželeza (lokality Písečná, doba kontaktu 168 hodin).

Jako příklad je uveden koncentrační test pro lokalitu Písečná při době kontaktu 168 hodin (1 týden). Z grafu (obr. 4.4) je vidět prudký pokles koncentrací PCE a TCE v závislosti na přídatku nanoželeza. Pro 1,2-cis-DCE má křivka pozvolnější průběh a při nízkých koncentracích nanoželeza dochází dokonce k nárůstu jeho koncentrace, což je dáno sekvenčním rozkladem vyšších chlorovaných uhlovodíků na 1,2-cis-DCE. Při koncentracích nanoželeza vyšších než cca 2 g/l dochází k odbourání přibližně 20 % 1,2-cis-DCE během jednoho týdne. Pro kinetické testy, u kterých se předpokládá doba trvání asi 1 měsíc, bychom vybrali koncentraci nanoželeza kolem 2 g/l.

Kinetický test

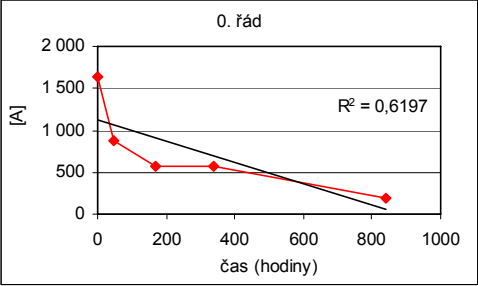
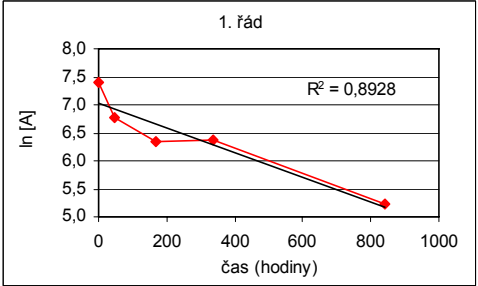
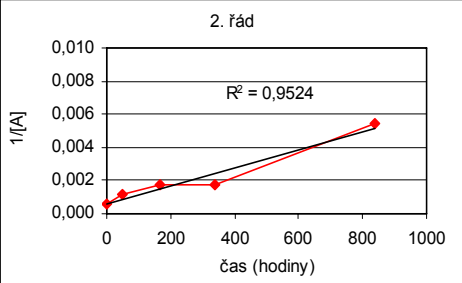
Při vyhodnocování kinetického testu pracujeme s grafy závislosti koncentrace kontaminantu na čase. U většiny dat lze vypořizovat relativně rychlý pokles koncentrace sledovaného kontaminantu, který se postupně zpomaluje.

Jako příklad je uveden kinetický test s vodou (a zemínou) z lokality Hořice v Podkrkonoší. Voda je charakterizována jako velmi tvrdá, neutrální, chemického typu Ca-HCO₃. Obsah chlorovaných ethenů ve vodě: PCE – 15 400 µg/l, TCE – 1 300 µg/l a 1,2-cis-DCE – 1 500 µg/l. V zemině je obsah chlorovaných ethenů, zejména PCE, poměrně vysoký (směsný vzorek určený pro testy měl celkový obsah chlorovaných ethenů 7 000 µg/kg).



Obr. 4.5: Kinetika odbourávání chlorovaných ethenů (lokalita Hořice, koncentrace Fe 2,0 g/l).

Tab. 4.3: Grafické vyhodnocení řádu reakce pro 1,2-cis-DCE, (kinetický test, lokalita Hořice, koncentrace Fe 2,0 g/l).

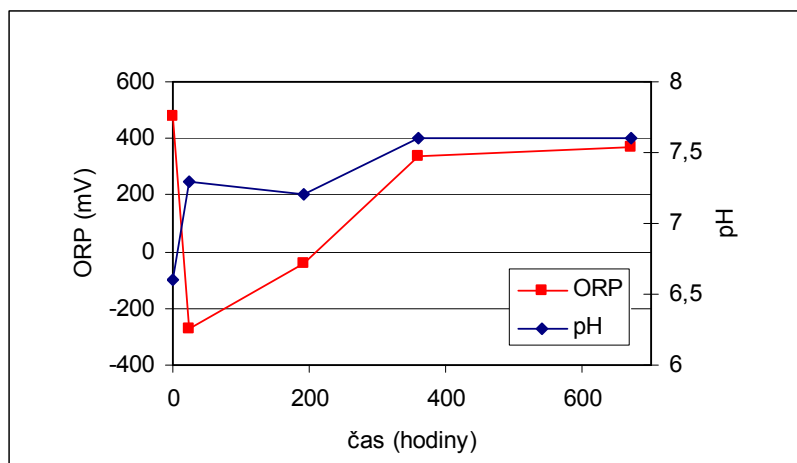
| Řád reakce | Diferenciální rovnice/ poločas rozkladu | Grafické vyjádření |
|------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 0. řád | $- d[A] /dt = k$ |  |
| | $T_{1/2} = (1/2[A]_0).(1/k)$ | |
| 1. řád | $- d[A] /dt = k[A]$ |  |
| | $T_{1/2} = \ln (2)/k$ | |
| 2. řád | $- d[A] /dt = k[A]^2$ |  |
| | $T_{1/2} = 1/k.[A]_0$ | |

Podle největší míry shody naměřené závislosti s modelem (lineární průběh závislosti) vybereme odpovídající řád reakce a následně vzorec pro výpočet poločasu rozkladu. Závislost pro 1,2-cis-DCE nejlépe odpovídá kinetice druhého řádu, poločas rozkladu je 122 hodin.

ORP, pH

Hodnota ORP vykazuje na počátku testu velmi strmý pokles až k hodnotám kolem -500 mV, což je způsobeno silným redukčním působením nanoželeza na přítomné elektronové akceptory – vodu, rozpuštěný kyslík, ale i na kontaminanty. V případě, že reakční kapacita nanoželeza je již vyčerpána (pasivací povrchu produkty

oxidace železa), dochází k návratu ORP na hodnotu před aplikací nanoželeza. Hodnota pH se většinou zvýší (podle pufrovací kapacity materiálu) o desetiny až jednotky pH. Na rozdíl od ORP však při vyčerpání reakční kapacity nanoželeza zůstává obvykle hodnota pH zvýšena dlouhodobě.



Obr. 4.6: Kinetický test – graf změn pH a ORP (lokality Písečná, koncentrace Fe 1,5 g/l).

Z grafu na obr. 4.6 je patrné, že po 672 hodinách od přidavku nanoželeza se hodnota ORP blíží stavu před aplikací, reduktivní síla je téměř vyčerpána. Hodnota pH ve stejném čase zůstává zvýšená.

Bilance kontaminace

I když většinu informací o průběhu reakce nanoželeza s kontaminací získáme vyhodnocením dat z analýzy kapalného podílu, je někdy důležité zabývat se také daty, získanými analýzou pevné fáze. Srovnáním výsledků analýz pevného podílu pro slepý vzorek před testem a v průběhu testu získáme důležité informace o podílu sorpce na zeminu. Informace o průběhu odbourávání v pevné fázi získáme vyhodnocením výsledků analýz pro vzorky s nanoželezem. S daty můžeme nakládat stejně jako s výsledky analýz pevné fáze. Je však nutné podotknout, že analýzy pevného podílu bývají zatíženy velkou chybou stanovení (chybou odběru i vlastní analýzy).

Pro zjištění celkového množství odstraněné kontaminace je nutné provést celkovou bilanci součtem podílů v kapalně a pevné fázi:

$$[A_{s,t}] \cdot m + [A_{l,t}] \cdot V = B_t \quad (6)$$

kde je:

$[A_{s,t}]$ – obsah látky v pevné fázi v čase t , v mg/kg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

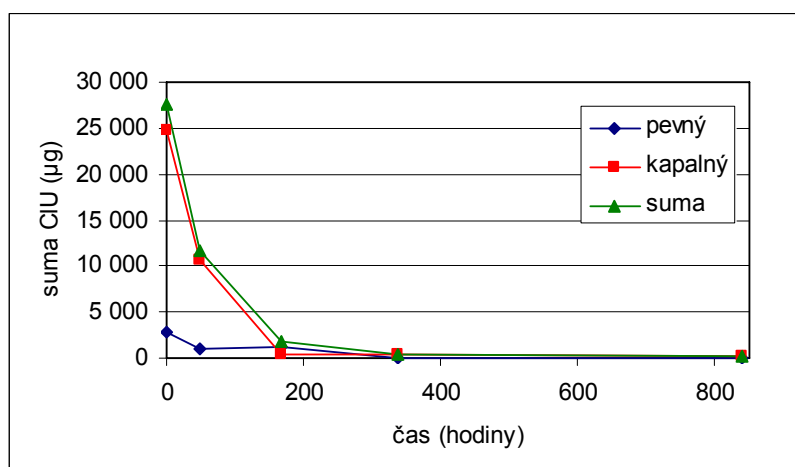
$[A_{l,t}]$ – obsah látky v kapalně fázi v čase t , v mg/l ($\mu\text{g}/\text{l}$)

m – hmotnost navážky, v kg

V – objem vody, v l

B_t – bilance čase t , v mg (μg)

Tato data můžeme také vynést do grafu závislosti na množství přidaného nanoželeza nebo závislosti na čase (příklad uveden v grafu na obr. 4.7). Z grafu je zřejmé, že k poklesu obsahu chlorovaných ethenů dochází jak v kapalně, tak i v pevně fázi. Na celkovém množství odstraněných chlorovaných ethenů má dominantní podíl kapalná fáze.



Obr. 4.7: Kinetický test – bilance (lokality Hořice, koncentrace Fe 2,0 g/l).

5 PŘÍPADOVÁ STUDIE 1 – HOŘICE V PODKRKONOŠÍ

5.1 Lokalita Hořice v Podkrkonoší

Areál firmy KAR-BOX Hořice v Podkrkonoší je historicky první lokalitou v ČR, na které proběhla plná sanace s využitím nového typu nulmocného nanoželeza (dodaného firmou NANO IRON, s.r.o.).

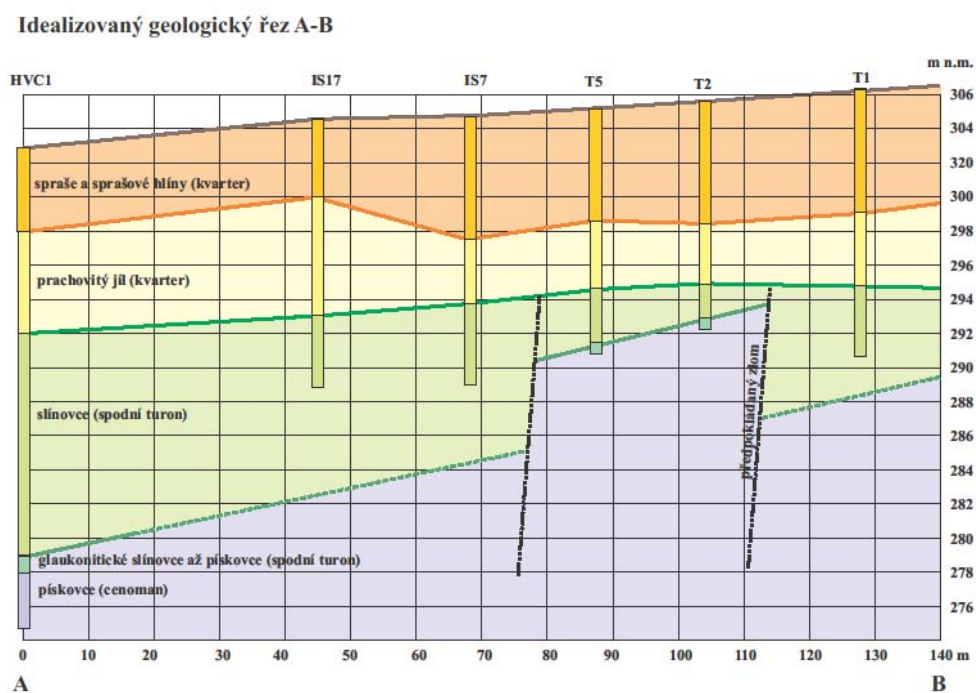


Obr. 5.1: Letecký snímek areálu závodu KAR-BOX.

Sanace na lokalitě probíhala za spolupráce firmy MEGA a.s. a TUL od roku 2008 do roku 2010. V roce 2007 byly realizovány předběžné laboratorní testy použitelnosti nanoželeza na odbourání chlorovaných uhlovodíků s vodou a zeminou z lokality. Bylo provedeno porovnání účinnosti odbourávání kontaminantů pomocí nanoželeza s alternativní redukční metodou s využitím kyseliny mléčné. Na základě pozitivních výsledků laboratorních testů se uskutečnila v březnu a dubnu 2008 pilotní aplikace s použitím obou činidel. Dále následovala celkem 3 kola plné sanace již pouze s využitím nanoželeza (říjen 2008, říjen 2009 a říjen 2010). Na lokalitě bylo vybudováno celkem 69 kvartérních, 30 turomských a 3 cenomanské vrty. V současné době probíhá postsanační monitoring.

5.1.1 Geologické a hydrogeologické poměry

Lokalita se nachází ve východních Čechách a geologicky náleží k české křídové pánvi – hořické antiklinále [31]. Jedná se o plochou vrásu s prvky flexury a zlomové tektoniky. V jádře vrásy byly denudací obnaženy podložní horniny (cenoman, perm, krystalinikum). V křídlech vrásy pak byly zachovány mladší horniny (spodní a střední turon). Křídové uloženiny jsou zastoupeny horninami cenomanu a spodního turonu. Mocnost bělohorského souvrství (turon) je směrem k jádru antiklinály redukována denudací až k jejímu úplnému vymizení. Situace je komplikována tektonikou s vertikálním posunem ker. Souhrnná mocnost kvartérního pokryvu dosahuje asi 7 m. Spraše a sprašové hlíny jsou ověřeny v mocnosti cca 6 m. Pod nimi se vyskytují polohy přeplavených písčito-prachovitých jílu pestrého složení a nejčastěji laminované textury.



Obr. 5.2: Idealizovaný geologický řez (zdroj MEGA a.s.).

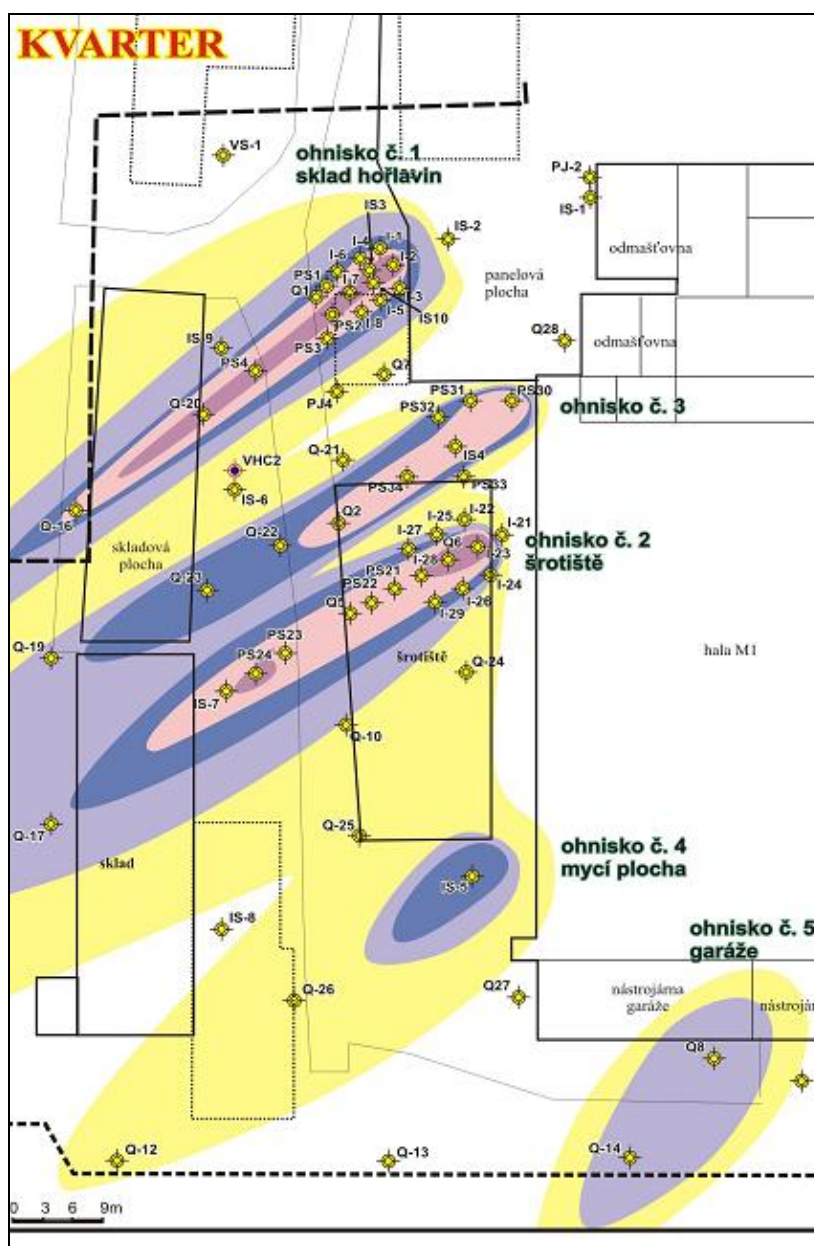
Z hydrogeologického hlediska je na lokalitě nejvýznamnější cenomanský kolektor. Jeho propustnost je průlinovo-puklinová, koeficient transmisivity dosahuje až stovek m^2/s , zvědeň je artézsky napjatá. Hlavní směr proudění podzemní vody je na JZ. Nadloží je tvořeno vrstvou omezeně propustných hornin spodního turonu (slínovce)

a kvartéru (spraše). Tato zvodně je vodárensky využívána pro zásobování pitnou vodou pro město Hořice (dva vrty ve vzdálenosti 400 a 600 m od hranice areálu se střídavým čerpáním v intervalu 14 dní). Kolektorem v turowské zvodni je zóna zvětrávání turowských sedimentů, propustnost je puklinová a koeficient transmisivity se pohybuje v řádu 10^{-5} m²/s. Dotace zvodně je způsobena především přetokem mezi turowským a cenomanským kolektorem. Poslední zvodni je kvartérní mělká zvodně, která je vázaná na přípovrchovou zónu zvětrávání slínovců a na kvartérní sedimenty. Propustnost je pouze průlinová a velmi nízká, koeficient transmisivity je řádově 10^{-6} m²/s.

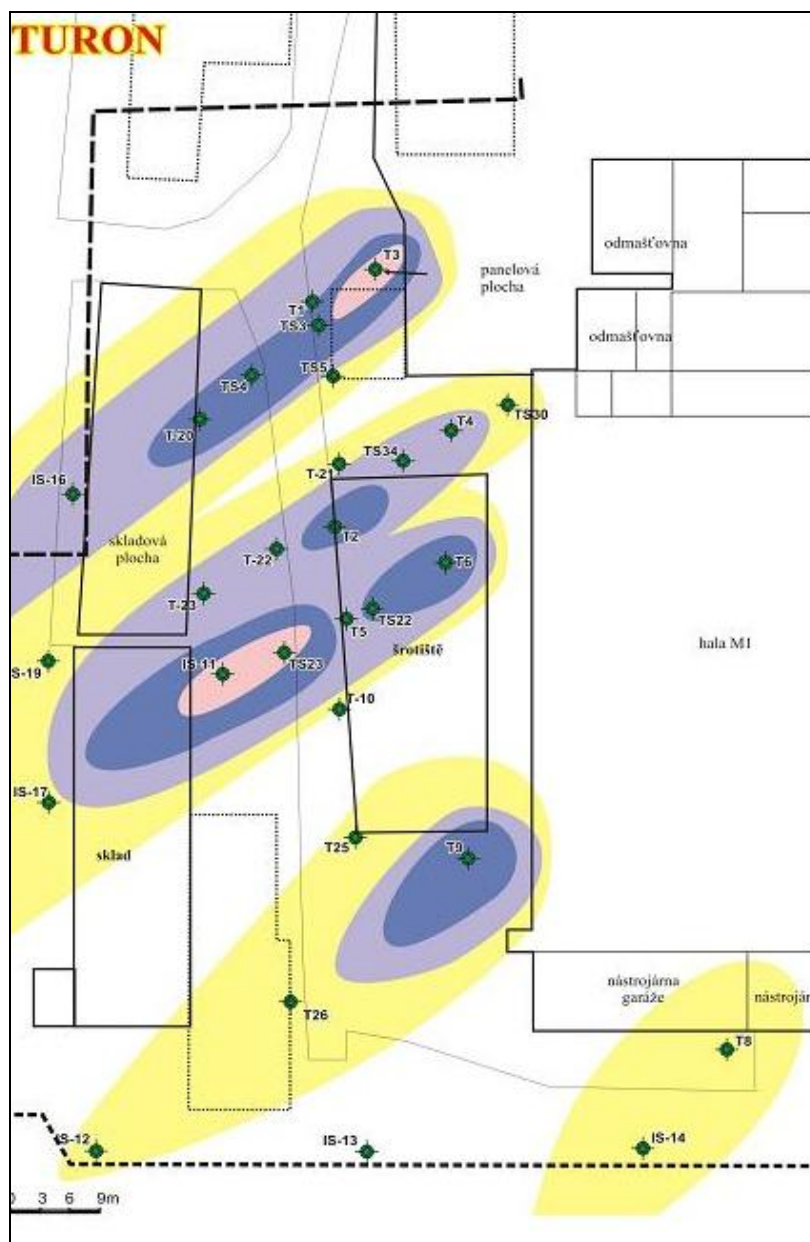
Chemismus podzemní vody je odlišný v cenomanské, turowské a kvartérní zvodni. Voda cenomanské zvodně je typu Ca–HCO₃, slabě kyselá, s celkovou mineralizací asi 250 mg/l a vysokým obsahem Fe. Podzemní voda kvartérní a turowské zvodně je typu Ca–HCO₃–SO₄, má neutrální až slabě zásadité pH a vyšší mineralizaci (600–1 200 mg/l), obsah Fe je nízký.

5.1.2 Rozsah kontaminace

Hlavními kontaminanty na lokalitě jsou alifatické chlorované uhlovodíky. Z hlediska plošného rozsahu kontaminace zde bylo definováno celkem 5 ohnisek znečištění (viz obr. 5.3). Kontaminace tvoří ohraničené zóny s velkým rozdílem příčné a podélné disperzivity. Před zahájením sanačních prací se v ohniscích kvartéru pohybovaly koncentrace chlorovaných ethenů kolem 60 mg/l (převládá PCE), maximální koncentrace v turowském horizontu byly 10 mg/l (převládá PCE). Ohniska 4 a 5 jsou malého rozsahu a nalezené koncentrace chlorovaných ethenů jsou u obou horizontů nižší, zejména v ohnisku 5. Z pohledu prostorové distribuce kontaminace dochází k jejímu zanořování ze zdrojové části svrchního kvartéru do turownu a cenomanu. V kvartéru a turownu je ředění přitékající vodou minimální, v cenomanu je naopak velmi silné a ovlivňuje přirozené snižování koncentrací chlorovaných ethenů. Tvar kontaminačních mraků je zřejmě způsoben depresním kuželem vznikajícím při čerpání vodárenských objektů.



Obr. 5.3: Plošný rozsah kontaminace v kvartérní zvodni před pilotním testem (zdroj MEGA a.s.).



Obr. 5.4: Plošný rozsah kontaminace v turonské zvodni před pilotním testem (zdroj MEGA a.s.).

5.2 Výsledky laboratorních testů

5.2.1 Cíle laboratorních prací

Laboratorní testy na vzorcích podzemní vody a zeminy kontaminovaných chlorovanými etheny z lokality Hořice byly prováděny s cílem porovnání účinnosti metody chemické redukce s použitím nulmocného nanoželeza s metodou mikrobiální

redukce podpořené aplikací laktátu. Obě tyto metody byly naplánovány pro pilotní aplikaci na lokalitě. Kromě porovnání účinnosti obou metod a nalezení optimálních podmínek pro pilotní aplikaci bylo úkolem laboratorních experimentů nalezení účinné koncentrace činidel a odhad kinetiky procesu dehalogenace.

5.2.2 Princip mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace

Základním principem sanační metody založené na mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenaci je aplikace organického substrátu do kontaminované zvodně a tím vytvoření reaktivní zóny, ve které organický substrát slouží jako zdroj uhlíku pro přítomnou mikroflóru. Rozkladem aplikovaného substrátu dojde k vyčerpání kyslíku z prostředí, rozvoji anaerobní mikroflóry a tím k vytvoření optimálních anaerobních podmínek pro průběh reduktivní dechlorace.

Hlavním mechanismem biodegradačního procesu je tzv. dehalorespirace. Chlorované uhlovodíky jsou vysoce oxidované látky, které řada anaerobních organismů využívá jako akceptor elektronu při metabolických procesech a tím je sekvenčně transformuje až na netoxické látky.

Používaných substrátů je celá řada a lze je rozdělit podle doby jejich působení v horninovém prostředí na tzv. rychlé (laktát sodný, kyselina mléčná, melasa, syrovátka apod.) a pomalé (např. emulgované jedlé oleje, HRC, modifikované formy laktátu apod.). Tato technologie je náročnější na celkovou dobu sanace.

Laboratorní testy, doporučené před vlastním návrhem pilotní aplikace, by měly ověřit kapacitu autochtonních mikroorganismů po aplikaci substrátu. Veškerá manipulace se vzorky musí probíhat za anaerobních podmínek. Testy jsou časově náročné (řádově měsíce) a výsledky mohou být vzhledem k nehomogenitě prostředí málo vypovídající.

5.2.3 Charakteristika vzorků vody a zeminy z lokality a přípravné práce

Odběr a analýzy materiálu

Pro testy bylo odebráno celkem cca 80 l podzemní vody. Vzorky vody byly odebírány do plastových barelů bez vzduchové bubliny a následně uchovávány v chladničce při teplotě do 8 °C, před testy byl odebrán vzorek k analýze kontaminantů a byl proveden úplný chemický rozbor pro charakterizaci typu vody.

Voda je na základě analýz charakterizována jako tvrdá, neutrální až slabě alkalická, chemického typu Ca-HCO₃. Z chlorovaných ethenů převažuje PCE (26 800 µg/l), obsah TCE a 1,2-cis-DCE je zhruba stejný a je řádově nižší (cca 1 500 µg/l), koncentrace ostatních ethenů jsou zanedbatelné nebo pod mezí detekce.

Odběr vzorků zeminy v podobě vrtného jádra proběhl ze tří hloubkových úrovní (6,5; 8 a 9,5 m p.t.). Jednotlivé podíly v množství asi po 20 kg byly umístěny do utěsněných plastových kbelíků, ve kterých byly transportovány do laboratoře, a dále byly uchovávány v mrazicím boxu při teplotě -20 °C. Před započítáním testů byly vzorky odebrány pro analýzu obsahu kontaminantů. Z analýzy vyplývá, že i u zemin je převažujícím kontaminantem PCE, přičemž jeho obsah s hloubkou odběru roste, od 7 500 µg/kg sušiny u vzorku z hloubky 6,5 m p.t. až po 31 500 µg/kg sušiny u vzorku z hloubky 9,5 m p.t. 1,2-cis-DCE a TCE byly detekovány pouze u vzorku z hloubky 6,5 m p.t. (750 µg/kg sušiny 1,2-cis-DCE a 440 µg/kg sušiny TCE).

Homogenizace vzorku

Vsádkové testy se obvykle realizují na směsném vzorku ze zájmové lokality, který se připravuje smísením a homogenizací dodaného materiálu např. kvartací. Vzhledem k jílovitému charakteru vzorků a vysokému obsahu kontaminantů v sušině bylo od tohoto postupu upuštěno. Pro zachování homogenity vsádky bylo při dávkování vzorků pro třepací testy postupováno tak, že hmota vrtného jádra byla nejprve příčně nařezána na „koláče“ (viz obr. 5.5). Při dávkování do reakčních nádob se odebíraly stejné váhové podíly od každého hloubkového profilu.

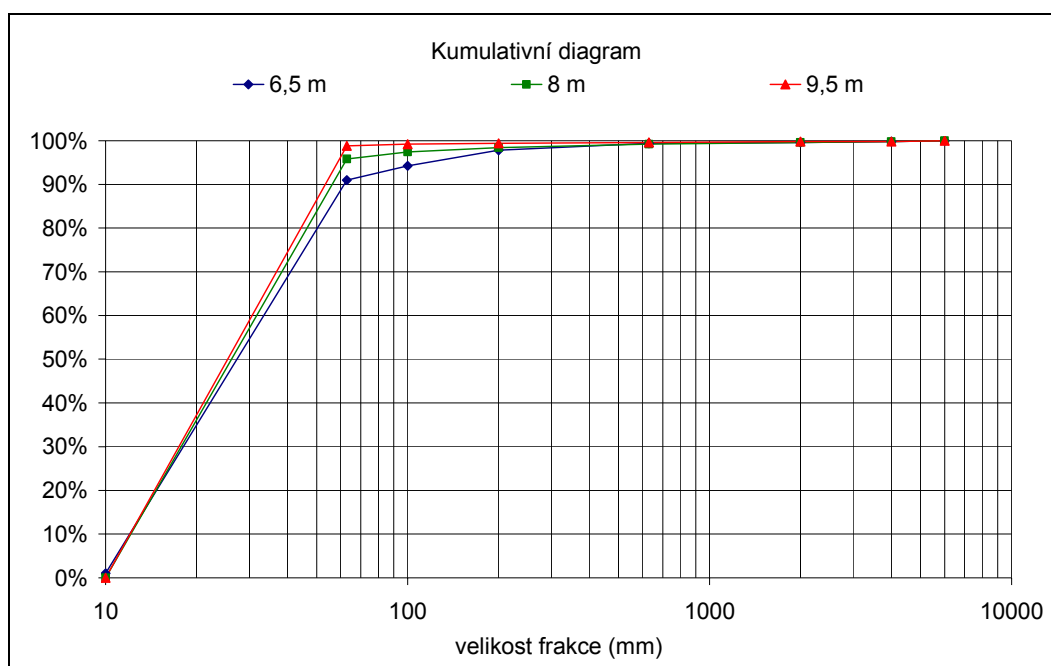


Obr. 5.5: Příprava vsázky – koláče z různých hloubkových úrovní vrtného jádra.

Sítová analýza a stanovení sušiny

Sítová analýza byla provedena zvlášť pro každou hloubkovou úroveň, před sítováním byla zemina dekontaminována pomalým vysušením při teplotě do 50 °C. Vzhledem k charakteru zeminy byla pro stanovení zrnitostního složení zvolena kombinace mokré a suché sítové analýzy s použitím sít Retsch (velikost ok 63, 100, 200, 630, 2000 a 4000 μm). Přibližně 500 g suché zeminy bylo smícháno s jedním litrem čisté vody a 24 hodin ponecháno na třepačce. Poté byla suspenze zbavena nejjemnějšího podsítného podílu vylitím na síto (63 μm) a promytím proudem vody. Nadsítný podíl byl v horkovzdušné sušárně vysušen při 105 °C a dále sítován suchou cestou přes všechna síta.

Výsledky zrnitostní analýzy vzorků ze všech hloubkových úrovní odpovídají jílovito-prachovité charakteristice hornin na lokalitě. Zřetelná je praktická absence hrubších frakcí (štěrka a písek). Jílovito-prachovitý podíl tvoří přes 90 % hmotnosti u všech vzorků, přičemž lze pozorovat nárůst tohoto podílu s hloubkou jejich odběru (91, 96 a 99 % podílu zrnitostní frakce pod 63 μm).



Obr. 5.6: Graf sítové analýzy vzorků ze tří hloubkových úrovní.

Sušina všech tří podílů zeminy byla stanovena sušením vzorku při 105 °C podle metodiky uvedené v ČSN ISO 11465 Kvalita půdy – Stanovení hmotnostního podílu sušiny a hmotnostní vlhkosti půdy – Gravimetrická metoda. Hodnoty sušiny se u jednotlivých podílů příliš nelišily.

Tab. 5.1: Sušina původních vzorků.

| Vzorek | Navážka(g) | Vývažek (g) | Sušina (%) |
|------------|------------|-------------|------------|
| 6,5 m p.t. | 222 | 170 | 76,6 |
| 8,0 m p.t. | 214 | 172 | 80,4 |
| 9,5 m p.t. | 205 | 157 | 76,6 |

Test homogenity

Vzhledem k méně obvyklému způsobu přípravy vsádky byl proveden test homogenity na celkem sedm náhodně vybraných vzorcích z celkového počtu padesáti připravených. K analýze byly standardním způsobem odebrány vzorky kapalného i pevného podílu. Tyto vzorky již nebyly dále používány pro testy. Výsledky testů

homogenity jsou uvedeny v tab. 5.2. Vzhledem k tomu, že odchylky uvedené v tabulce v sobě zahrnují i chybu analýzy stanovení, která je ± 25 resp. 30 %, lze považovat homogenitu vsádky za postačující.

Tab. 5.2: Test homogenity vsádky

| Ukazatel | Pevný podíl | | | Kapalný podíl | | |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|-----|-----------------|-----------------|-----|
| | průměr | SD | RSD | průměr | SD | RSD |
| Jednotka | $\mu\text{g/kg}$ sušiny | $\mu\text{g/kg}$ sušiny | % | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | % |
| 1,2-cis-DCE | 286 | 110 | 38 | 942 | 38 | 4 |
| TCE | 218 | 53 | 25 | 1 019 | 45 | 4 |
| PCE | 6 715 | 2 636 | 39 | 23 662 | 8 825 | 37 |

5.2.4 Třepací testy s vodou a zemínou

Třepací testy s vodou a zemínou byly prováděny podle standardní metodiky. Pro experimenty byla kontaminovaná voda a zemina nadávkována do skleněných vzorkovnic v hmotnostním poměru zemina : voda 1 : 2 (400 g zeminy a 800 g vody). Zemina byla navažována v původním stavu bez předchozího sušení. Pro ustavení rovnováhy mezi pevnou a kapalnou fází byly před dávkováním činidla takto připravené vzorky třepány na rotační třepače po dobu 48 hodin.

Batch testy

Pro zjištění účinné koncentrace byly testovány 4 různé koncentrace činidel, a to 0,73; 2,25; 3,64 a 7,30 g/l pro kyselinu mléčnou a 0,6; 2,0; 3,2 a 6,5 g/l pro nanoželezo. Ke vzorku kontaminované zeminy a vody bylo potřebné množství činidla nadávkováno pipetováním. Současně byly připraveny dva slepé vzorky bez přídavku činidla. Vzorky byly třepány na rotační třepače po dobu 1 týdne pro testy s nanoželezem a 2 týdny pro testy s kyselinou mléčnou. Po uplynutí této doby byly odebrány k analýze vzorky kapalně i pevně fáze. Kinetické třepací testy s vodou a zemínou byly prováděny pro obě redukční činidla, vždy pro jednu koncentraci činidla, a to 2,25 g/l pro kyselinu mléčnou a 2,0 g/l pro nanoželezo. Pro analýzu byly odebrány vzorky před nasazením činidel

a dále v 5 časových intervalech: 2, 7, 14, 35 a 56 dní od aplikace čínidla. Pro každý odběrový čas byly odebírány na analýzu vždy také 2 slepé vzorky, odebírány byly vzorky kapalně i pevně fáze.



Obr. 5.7: Sedimentace vzorků – všechny vzorky po 90 min sedimentace (vlevo), vzorek s nanoželezem po 90 (uprostřed) a 180 hodinách (vpravo) sedimentace.

Odběr vzorků a analýzy

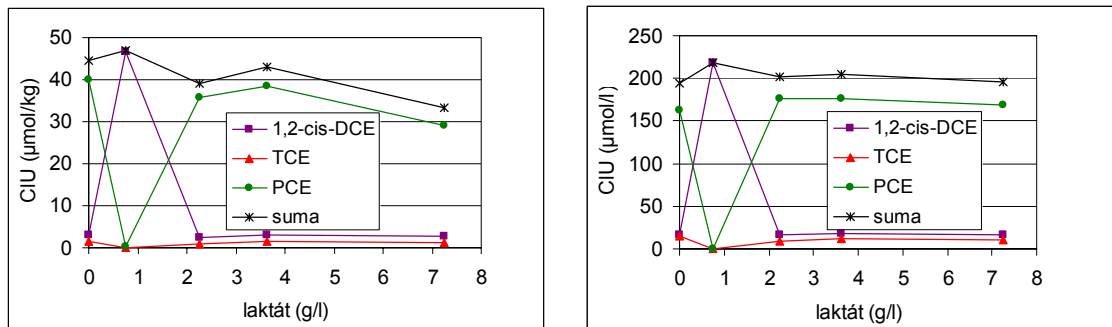
Po uběhnutí zvolené reakční doby byly vzorky sejmuty z třepačky a ponechány volně sedimentovat. Sedimentace byla velmi pomalá (viz obr. 5.7), tato skutečnost značně komplikovala odběry vzorků a omezila možnost měření ORP a pH v kapalně fázi. Měření těchto parametrů proto nebylo prováděno.

Po odsazení pevného podílu byl odebrán vzorek kapalně fáze k analýze chlorovaných ethenů přímo do měřicí vialky. Pevný podíl byl následně odstředěn (Hettich EBA 21) a předán k analýze. Stanovení chlorovaných uhlovodíků v kapalně fázi bylo prováděno podle metody ČSN EN ISO 10301 (Stanovení vysoce těkavých halogenových uhlovodíků – Metoda plynové chromatografie), stanovení chlorovaných uhlovodíků v pevně fázi podle metody EPA 8260B (Chlorované ethyleny a vinylchlorid v zeminách).

5.2.5 Testy s vodou, zeminou a kyselinou mléčnou

Koncentrace

Závislost úbytku chlorovaných ethenů na přidaném množství kyseliny mléčné je uvedena pro pevnou kapalnou fázi v grafu na obr. 5.8.

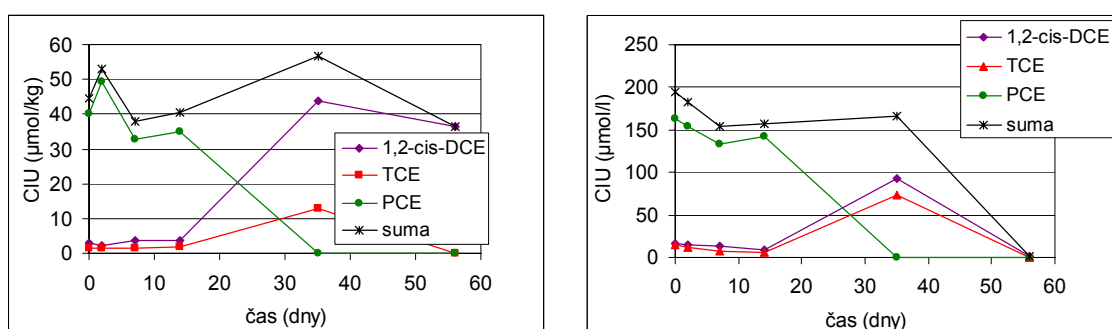


Obr. 5.8: Graf závislosti obsahu chlorovaných ethenů na přidavku kyseliny mléčné pro pevnou (vlevo) a kapalnou (vpravo) fázi.

Z grafů vyplývá, že po 14 dnech od aplikace kyseliny mléčné je neúčinnější nejnižší přidávané množství. Lze také říci, že při nejnižší koncentraci se proces mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace „rozběhne“ nejrychleji. Tento jev byl pozorován také při předchozích terénních aplikacích této metody.

Kinetika

Výsledky časové závislosti odbourávání chlorovaných ethenů při použití kyseliny mléčné (koncentrace 2,25 g/l) jsou uvedeny pro pevnou a kapalnou fázi v grafech na obr. 5.9. Na obou grafech je zřetelný sekvenční průběh odbourávání chlorovaných ethenů – pokles koncentrace PCE je doprovázen dočasným nárůstem obsahu TCE a 1,2-cis-DCE, v tomto případě je tento nárůst téměř souběžný díky velmi malému obsahu TCE.



Obr. 5.9: Graf kinetiky odbourávání chlorovaných ethenů při použití kyseliny mléčné pro pevnou (vlevo) a kapalnou (vpravo) fázi.

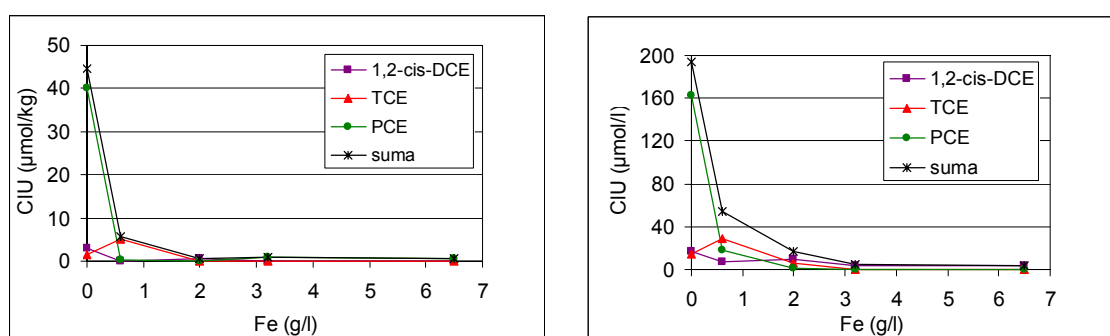
Z grafu na obr. 5.9 je zřejmé, že v pevné fázi dochází v průběhu prvních dvou týdnů k nárůstu obsahu PCE, což je zřejmě způsobeno sorbcí z kapalně fáze. Koncentrace 1,2-cis-DCE a TCE zůstává po tuto dobu nezměněna. Po 14 dnech od aplikace kyseliny se proces mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace „rozbíhá“, což je patrné z prudkého poklesu koncentrace PCE a naopak nárůstu koncentrace 1,2-cis-DCE a TCE. V období 6 týdnů od aplikace činidla je zaznamenán pokles koncentrací TCE až na nulovou hodnotu, patrný je i počínající pokles koncentrací 1,2-cis-DCE.

V kapalně fázi dochází k poklesu koncentrace PCE od počátku sledování, koncentrace 1,2-cis-DCE a TCE se po dobu 2 týdnů nemění. Po týdnu začne klesat koncentrace PCE (až na nulovou hodnotu po 35 dnech od aplikace činidla) a současně začne narůstat koncentrace TCE a 1,2-cis-DCE. V období 6 týdnů od aplikace kyseliny mléčné dochází k poklesu koncentrace TCE a 1,2-cis-DCE na nulu.

5.2.6 Testy s vodou, zemínou a nulmocným nanoželezem

Koncentrace

Závislosti úbytku koncentrace chlorovaných ethenů na přidaném množství nanoželeza jsou uvedeny pro pevnou a kapalnou fázi v grafu na obr. 5.10.

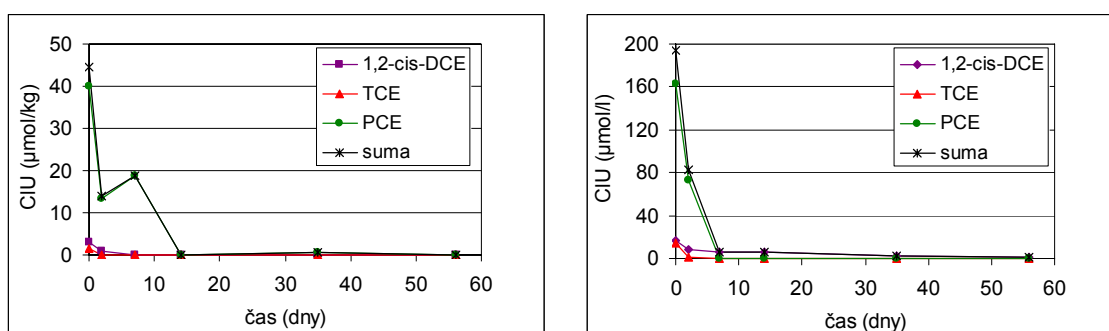


Obr. 5.10: Graf závislost obsahu chlorovaných ethenů na přídavku nanoželeza pro pevnou (vlevo) a kapalnou fázi (vpravo).

Po 1 týdnu od aplikace nanoželeza a pro koncentraci nanoželeza 2,0 g/l bylo z pevné fáze odstraněno 100 % PCE a TCE a 80 % 1,2-cis-DCE. Z kapalně fáze bylo při koncentraci nanoželeza 2,0 g/l odstraněno 100 % PCE, 65 % TCE a 40 % 1,2-cis-DCE.

Kinetika

Jak je patrné z výsledků pro pevnou a kapalnou fázi (obr. 5.11), je průběh dechlorace za použití nanoželeza velmi rychlý. Po 1 týdnu jsou chlorované etheny odbourány z kapalnou fáze ze 100 %. V pevné fázi jsou po týdnu od aplikace činidla 1,2-cis-DCE a TCE zcela odbourány, zbývá 50 % původního obsahu PCE. PCE je zcela odbourán po 14 dnech. 1,2-trans-DCE nebyl v žádném vzorku detekován.



Obr. 5.11: Graf kinetiky odbourávání chlorovaných ethenů za použití nanoželeza pro pevnou (vlevo) a kapalnou fázi (vpravo).

5.2.7 Bilance

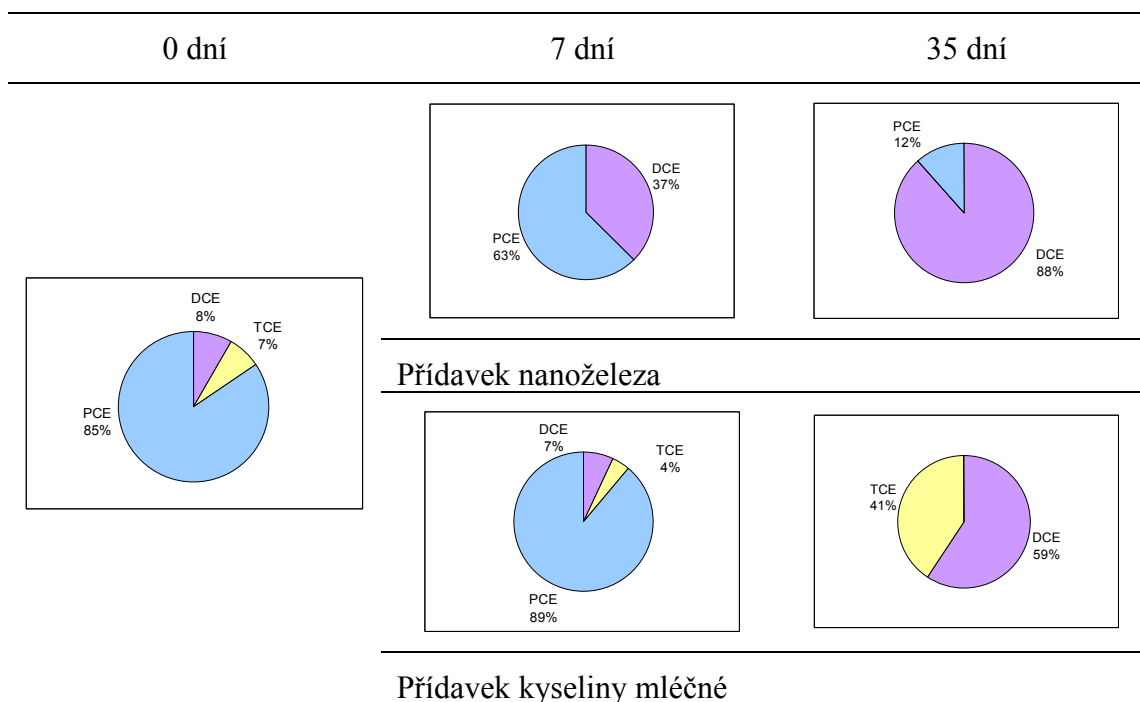
Na počátku bylo téměř 90 % z celkového množství kontaminace obsaženo v kapalnou fázi, rychlost odbourávání v kapalnou fázi bude mít tedy rozhodující vliv na odbourávání celkového obsahu kontaminace.

Po 56 dnech bylo při použití nanoželeza odbouráno 99,5 % celkového obsahu chlorovaných ethenů a v pevné fázi nebyla detekována žádná zbytková koncentrace. Při použití kyseliny mléčné bylo odbouráno 91 % celkového množství kontaminace, přičemž podstatná část zůstává v pevné fázi.

Tab. 5.3: Fázová bilance

| | Pevný podíl | | Kapalnou podíl | | Suma |
|----------------------------------|-------------|------|----------------|-------|-------|
| | µmol | % | µmol | % | |
| suma CIE | | | | | µmol |
| blank, 0 dní | 17,8 | 10,3 | 155,4 | 89,7 | 173,2 |
| nanoželezo, 2,0 g, 56 dní | 0 | 0,0 | 0,7 | 100,0 | 0,7 |
| laktát, 2,25 g, 56 dní | 14,5 | 90,6 | 1,5 | 9,4 | 16 |

V průběhu testů dochází i k charakteristické změně složení směsi chlorovaných ethenů, jak je zřejmé z koláčových grafů na obr. 5.12.



Obr. 5.12: Porovnání změny složení směsi chlorovaných uhlovodíků před aplikací a po 7 a 35 dnech od aplikace vyseliny mléčné a nanoželeza.

Po 56 dnech je při použití nanoželeza i kyseliny mléčné jediným detekovaným ethenem DCE, během doby testu se však složení směsi chlorovaných ethenů mění charakteristickým způsobem. Při použití nanoželeza dochází k přímému rozkladu chlorovaných ethenů, při odbourávání dochází pouze k nárůstu podílu DCE. U kyseliny mléčné dochází k rozkladu sekvenčnímu, ve směsi nejprve k vymizení PCE a nárůstu obsahu TCE a následně je TCE odbourán na 1,2-cis-DCE.

5.2.8 Porovnání výsledků metod a shrnutí

Testy na vzorcích vody a zeminy ze zájmové lokality prokázaly, že obě použité redukční činidla jsou v laboratorních podmínkách účinná pro odstranění chlorovaných ethenů.

Koncentrace kyseliny mléčné 2,25 g/l je dostatečně účinná pro iniciaci procesu mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace. Tento proces se rozbíhá pomalu, detailní popis vztahu mezi dávkou kyseliny mléčné a jejím účinkem by vyžadoval časově rozsáhlejší experimenty. Laboratorní experimenty neodpovídají přesně biologickým poměrům v reálném prostředí a výsledky pilotního testu se proto mohou lišit.

Z testů s nulmocným nanoželezem vyplývá, že při použití koncentrace nanoželeza 2 g/l je dechlorace účinná a velmi rychlá. Vliv přídatku nanoželeza lze pozorovat již v řádu dnů po aplikaci činidla. Na úkor zpomalení reakce by bylo možné využít i nižší koncentrace.

Při laboratorních zkouškách docházelo k promíchávání a tím intenzivnímu kontaktu použitého činidla a vsádky vzorku. Při aplikaci činidel na lokalitě, kde nelze takový kontakt dosáhnout, může dojít ke snížení účinnosti a/nebo zpomalení průběhu dechlorace oproti laboratorním výsledkům. Limitujícím faktem je i omezené proudění vody prostředím.

Vzhledem k omezené propustnosti hornin kolektoru lze při aplikaci obou redukčních činidel doporučit technologii tlakové infiltrace s využitím většího počtu zasakovacích vrtů nebo liniových zasakovacích prvků. Jako vůbec nejvhodnější se jeví přímá injektáž pomocí penetračního systému „direct-push“.

5.3 Výsledky terénní sanace

Na lokalitě Hořice v Podkrkonoší proběhla na jaře 2008 pilotní aplikace nanoželeza a laktátu (březen–duben 2008) a následně v období 2008 až 2010 celkem 3 kola provozní sanace s použitím nanoželeza (říjen 2008, říjen 2009 a říjen 2010). V současné době je již aktivní etapa sanace ukončena a probíhá postsanační monitoring.

5.3.1 Pilotní aplikace

Pro injektáž činidel byly použity vystrojené vrty, končící v hloubce 10 m (nad bází kvartéru). Na ohnisku 1 bylo nanoželezo aplikováno do vrtů I-1 až I-8 situovaných

na obvodu čtverce okolo vrtů IS-10 a T-3. Projektován byl vtláčecí tlak 0,3 MPa. Při aplikaci nanoželeza však došlo již při tlaku 0,6 hPa k vývěru reagentu na povrch terénu jednak v oblasti kontaktu cementace vrtů s horninou, ale i v prostoru mezi vrty. Tlakem ve zvodnělých spraších vznikaly preferenční zóny, kterými unikalo činidlo na povrch. Vzhledem k této situaci byla pilotní aplikace rozšířena o metodu „direct-push“. Jednalo se o přímou injekci pomocí penetrační soupravy GeoProbe (směr zarážení odspoda nahoru) do hloubek v rozsahu 5–10 m a pod tlakem až 0,8 MPa. Aplikace nanoželeza proběhla v březnu 2008.

Na ohnisku 2 proběhl gravitační zásak laktátu sodného do vrtů I-21 až I-29 situovaných na obvodu čtverce okolo vrtů Q-6 a T-6 v dubnu 2008.

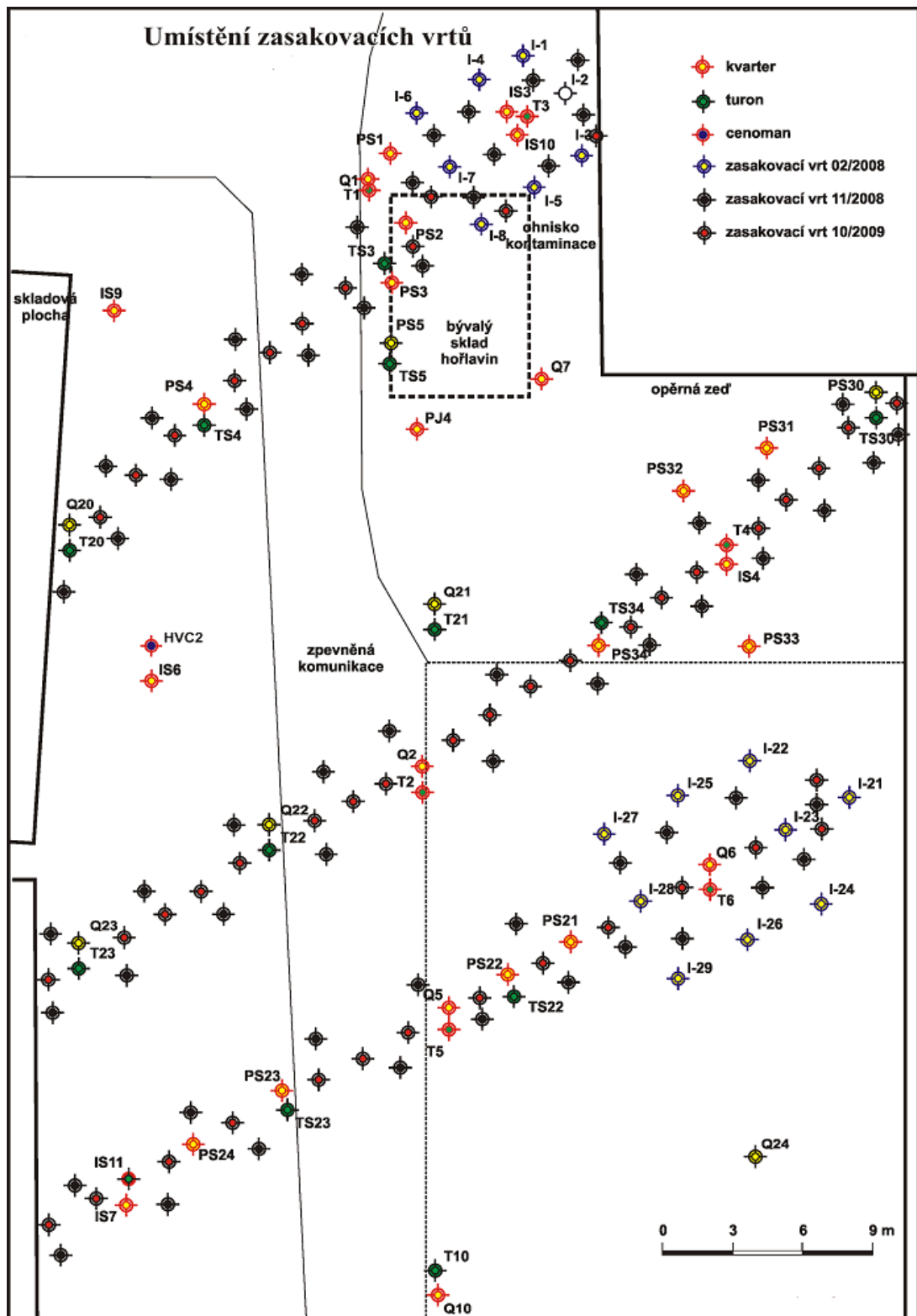
Monitoring zahrnující sledování koncentrací chlorovaných ethenů a vybraných parametrů (Na, CHSK_{Cr}) a měření pH, ORP a koncentrací rozpuštěného O_2 probíhal po dobu 6 měsíců.

5.3.2 Provozní sanace

Na pilotní aplikaci bezprostředně navazovala provozní aplikace, při které bylo použito pouze nulmocné nanoželezo. Od aplikace laktátu bylo upuštěno z důvodu pomalého průběhu odbourávání chlorovaných ethenů a hromadění 1,2-cis-DCE a vinylchloridu. Na základě zkušeností z pilotní aplikace byla pro aplikaci nanoželeza použita metoda přímého vtláčení „direct-push“ systémem PowerProbe (zatlačení sond shora dolů). Do každého vrtu byl aplikován 1 m^3 suspenze nanoželeza do čtyř hloubkových úrovní při provozním tlaku 0,8 MPa.

V prvním kole sanace bylo provedeno celkem 82 injekčních sond po okrajích ohnisek 1 a 2, dále bylo nanoželezo aplikováno i na ohnisku 3 a méně významných ohniscích 4 a 5. Další kola aplikace nanoželeza proběhla metodou „direct-push“ za stejných provozních podmínek. Třetí kolo proběhlo v říjnu 2009 do 80 sond v centrálních částech ohnisek a dále na okraji areálu. Poslední kolo bylo realizováno v říjnu 2010 celkem do 32 sond v oblastech maximálních koncentrací.

Mapka aplikačních objektů je uvedena na obr. 5.13. a souhrnné údaje o jednotlivých kolech sanace s použitím nanoželeza jsou shrnuty v tab. 5.4.



Obr. 5.13: Aplikační objekty (zdroj MEGA a.s.).

Provozní monitoring zahrnoval po celou dobu trvání sanace stanovení koncentrace chlorovaných ethenů, měření pH, ORP a koncentrací rozpuštěného O₂. Aktivní sanace byla ukončena k 1.1.2010 a v současné době probíhá postsanační monitoring.

Tab. 5.4: Technické údaje k aplikaci nanoželeza.

| Parametry | 1. kolo | 2. kolo | 3. kolo |
|-------------------------|------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| Technologie tlak | Power Probe 0,8 MPa | Power Probe 0,8 MPa | Power Probe 0,8 MPa |
| Množství/vrt | 1 m ³ /vrt | 1 m ³ /vrt | 1 m ³ /vrt |
| Počet objektů | 82 | 80 | 32 |
| Místo aplikace | okraje ohnisek | centrální část ohnisek, okraj areálu | místa s maximální kontaminací |
| Termín | říjen 2008 | říjen 2009 | říjen 2010 |

5.3.3 Metodika vyhodnocení dat z monitoringu

Při zpracování dat z monitoringu pro účely dizertační práce byl hodnocen časový vývoj koncentrací chlorovaných ethenů, pH, ORP a případně dalších parametrů za období 3 let. Pro účely vyhodnocení je jako počátek ($t = 0$ měsíců) zvolen leden 2008, kdy jsou k dispozici data analýz bezprostředně předcházející pilotní aplikaci na lokalitě. Aplikace činidel pak proběhla v čase 2, 9, 21 a 32 měsíců (vyznačeno v grafech).

Vyhodnocena jsou data ze všech monitorovaných objektů. Pro popis obecných trendů na jednotlivých ohniscích je pracováno s průměrnými hodnotami za skupinu monitorovaných objektů se stejnou charakteristikou tj. aplikační – pozorovací vrty a kvartérní – turowské vrty.

Na datech z jednotlivých objektů jsou demonstrovány typické děje probíhající při aplikaci nanoželeza.

5.3.4 Ohnisko 1 – sanace za použití nanoželeza

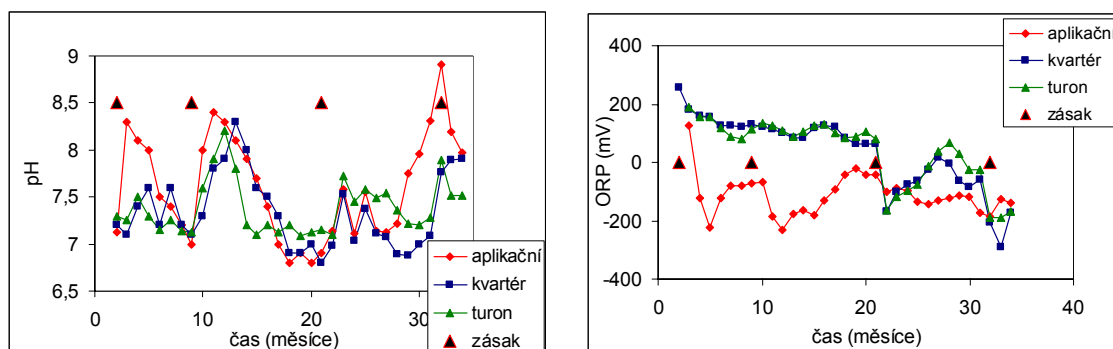
Popis ohniska

Ohnisko 1 leží na místě bývalého skladu hořlavin a je jedním ze dvou významnějších ohnisek na lokalitě (viz obr. 5.3 a 5.4) s obsahy chlorovaných uhlovodíků v řádu desítek tisíc $\mu\text{g/l}$. Převažujícím uhlovodíkem je TCE, zasažena je jak kvartérní tak turonská zvodeň. Na tomto ohnisku bylo v rámci pilotního pokusu v dubnu 2008 aplikováno nanoželezo do okolí vrtů IS-10 nejprve do vystrojených vrtů a po výronu činidla nad terén v okolí vrtů byla následně použita metoda „direct-push“. Následovaly celkem 3 kola sanační aplikace nanoželeza, kdy byl proveden zásak metodou „direct-push“ v listopadu 2008 do okrajové části ohniska, v říjnu 2009 do centrální části ohniska a v říjnu 2010 do míst s maximálními koncentracemi chlorovaných uhlovodíků.

Změny ORP a pH

Maximální změna hodnoty ORP byla pozorována u aplikačních vrtů, což bylo dáno přímým kontaktem podzemní vody s nanoželezem ve vrtech. Hodnota ORP po pilotní aplikaci poklesla v průměru na -500 mV , pak došlo k nárůstu hodnot, ale po dobu cca 6 měsíců byly měřené hodnoty ORP stále záporné (před 1. aplikací byla průměrná hodnota -100 mV). Po první provozní aplikaci nanoželeza již mimo tyto vrty byl pozorován opět pokles hodnoty ORP v průměru na -400 mV a poté pomalejší nárůst. Další aplikace nanoželeza se již neprojevily výraznější změnou ORP, ve vrtech však stále zůstávají mírně redukční nebo anoxické podmínky.

V kvartérních pozorovacích vrtech byly změny ORP po pilotní a první provozní aplikaci pouze velmi malé, větší změny ORP (pokles na cca -100 až -200 mV) byly pozorovatelné až po 2. a 3. kole provozní aplikace. Tento jev lze vysvětlit velmi malou propustností kvartérní vrstvy a tím i pomalejším prouděním nanoželeza. V turonských pozorovacích vrtech byly změny ORP výraznější a rychlejší zejména při pilotní aplikaci a prvním kole provozní sanace. Příčinou je to, že nanoželezo bylo tlakovým zásakem do sond končících na rozhraní kvartér-turon vytlačeno do turonských vrstev, které jsou propustnější a proudění podzemní vody je rychlejší.



Obr. 5.14: Ohnisko 1 – grafy změny pH (vlevo) a ORP (vpravo).

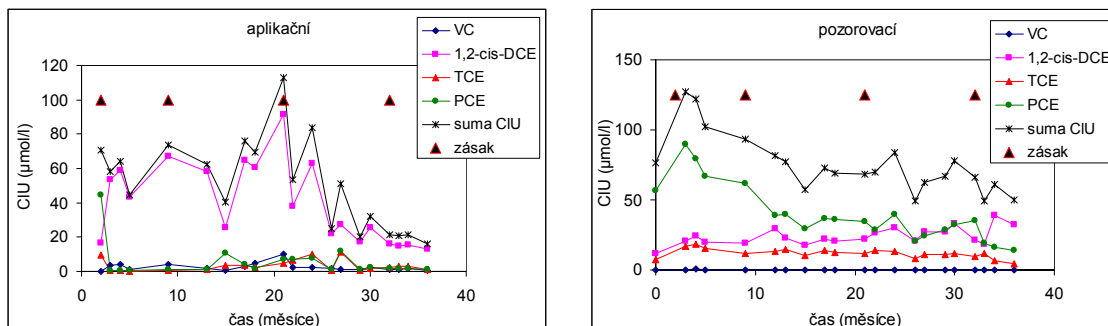
Po každém kole aplikace nanoželeza se projevilo zvýšení hodnoty pH až o 1,5 jednotky na hodnotu 8,5–9, a to jak v aplikacních vrtech, tak s velice podobným průběhem v kvartérních i turonských vrtech. Změny po 2. kole aplikace byly v souvislosti s menším zasakováním množstvím nanoželeza méně výrazné, po posledním kole zásaku byl nárůst pH maximální. Hodnoty pH se vracely pozvolna na původní úroveň v aplikacních a kvartérních vrtech, v turonských vrtech zůstala hodnota pH mírně zvýšená.

Změny v obsazích chlorovaných uhlovodíků

Na ohnisku 1 byly před sanací obsahy chlorovaných ethenů v řádu tisíců až desítek tisíců $\mu\text{g/l}$ a majoritní složkou ve směsi byl PCE (60–70 %), směs dále tvořil 1,2-cis-DCE (15–25 %) a TCE (5–15 %). Hodnoty koncentrací vinylchloridu a ostatních chlorovaných ethenů se pohybovaly kolem meze detekce.

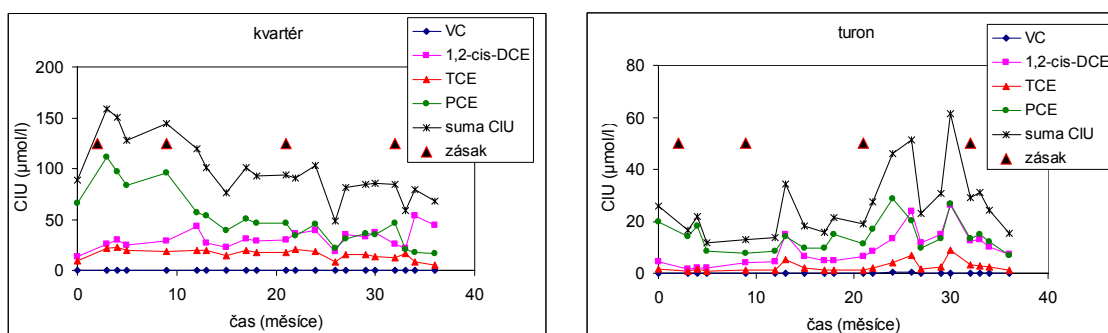
V krátké době po pilotní aplikaci došlo k poklesu obsahu PCE a TCE v důsledku jejich dehalogenace, majoritní složkou ve směsi se stal DCE a ve vzorcích byl detekován VC jako produkt rozkladu výšechlorovaných ethenů. Hodnoty koncentrací PCE a TCE zůstaly během monitorovaného období minimální, koncentrace DCE klesala. Ke krátkodobému nárůstu obsahu chlorovaných ethenů zejména PCE, TCE došlo v důsledku oplachu nesaturované zóny a desorpce chlorovaných ethenů při kolísání hladiny podzemní vody v souvislosti se zásakem činidla. Toto bylo patrné zejména po 2. kole provozní aplikace, kdy byly aplikacní sondy umístěny v centrální

oblasti ohniska. Celkový obsah chlorovaných ethenů po 36 měsících sanace poklesl až na 23 % oproti stavu před sanací.



Obr. 5.15: Ohnisko 1 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v aplikačních a pozorovacích vrtech.

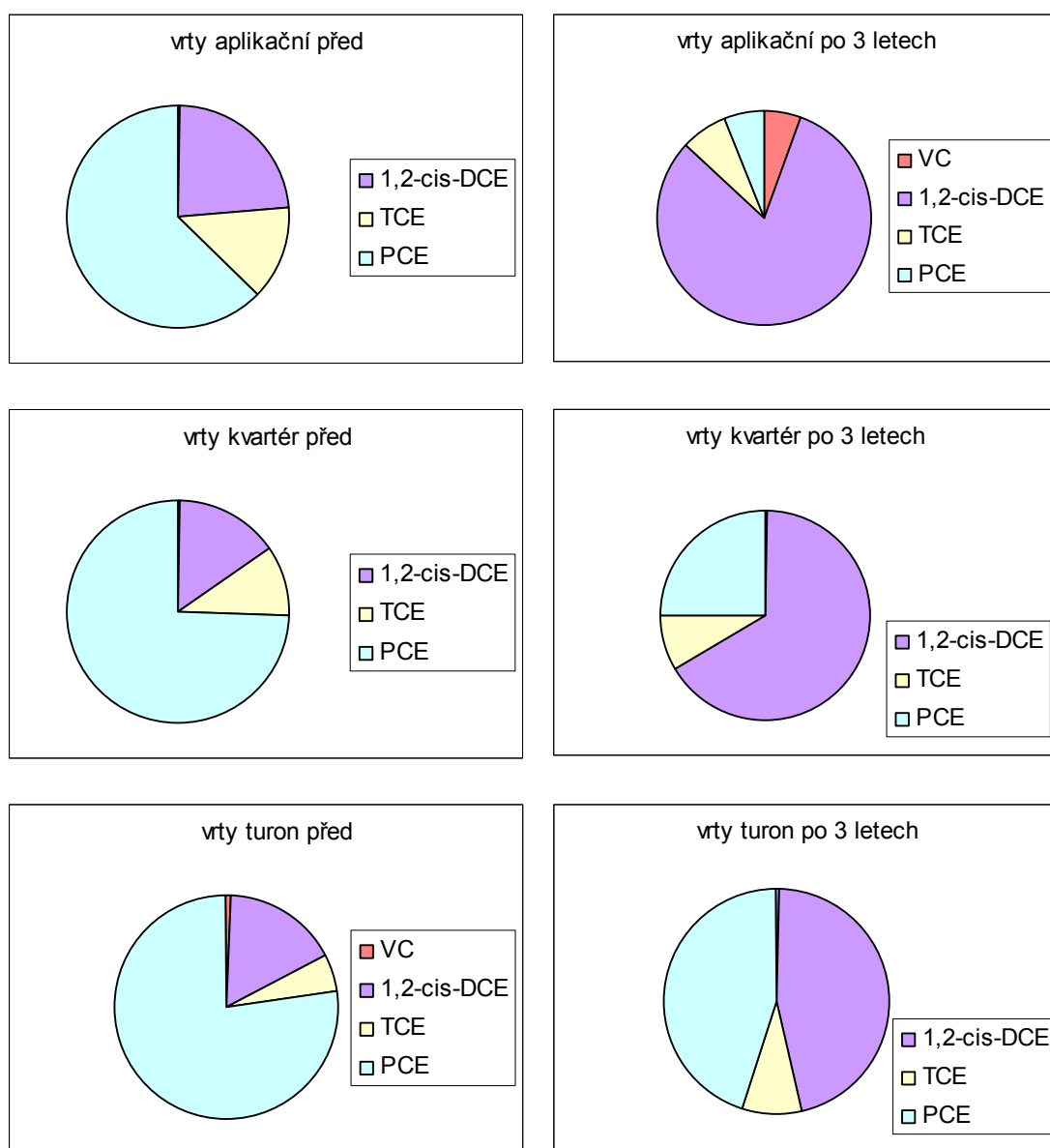
V pozorovacích vrtech byly změny obsahu chlorovaných ethenů pomalejší, průměrný pokles je na 66 % původního obsahu před sanací. Po počátečním nárůstu obsahu chlorovaných ethenů omytím nesaturované zóny došlo k trvalému poklesu obsahu chlorovaných ethenů. V průběhu monitorování sanace byly ve vzorcích trvale přítomny PCE i TCE, pokles jejich koncentrací byl provázen nárůstem koncentrace 1,2-cis-DCE, obsah VC byl minimální.



Obr. 5.16: Ohnisko 1 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v kvartérních a turonských vrtech.

V kvartérních vrtech byly změny obsahu chlorovaných ethenů pomalejší, průměrný pokles po 36 měsících byl na 76 % původního obsahu před sanací. Po každém zásaku nanoželeza docházelo k nárůstu obsahu chlorovaných ethenů omytím nesaturované zóny. Převažující složkou ve směsi byl na počátku PCE, postupně klesal obsah PCE i TCE a narůstal podíl DCE, ve vzorcích podzemní vody byl detekován VC.

V turomských vrtech docházelo po každém zásaku nanoželeza k velkému nárůstu obsahu chlorovaných ethenů (PCE, TCE i 1,2-cis-DCE). Tento nárůst byl pouze krátkodobý, což je zřejmě způsobeno kombinací poklesu hladiny podzemní vody, rychlejšího proudění v turomské zvodni a působení čerstvého nanoželeza. Ve vzorcích podzemní vody byl převažující složkou na počátku PCE, jeho obsah kolísal, postupně ve směsi narůstal podíl 1,2-cis-DCE, VC nebyl detekován. Za 36 měsíců od počátku sanace byl pozorován pokles celkového obsahu chlorovaných ethenů na 60 % původní hodnoty.



Obr. 5.17: Ohnisko 1 – grafy změny složení směsi chlorovaných ethenů – stav před sanací (vlevo) a po 36 měsících sanace (vpravo).

Z koláčových grafů na obr. 5.17 je zřejmé, že se v průběhu sanačního zásahu podstatně měnilo složení směsi chlorovaných ethenů ve prospěch nízechlorovaných ethenů. Jak je vidět na grafu pro aplikační vrty, rozpad nekončil u 1,2-cis-DCE, ale pokračoval dále na vinylchlorid. Vzhledem k tomu, že po posledním zásahu nanoželeza byly na lokalitě stále anoxické podmínky a proudění podzemní je velmi pomalé, lze předpokládat, že odbourávání chlorovaných uhlovodíků bude dále pokračovat a celková účinnost procesu se ještě zvýší.

5.3.5 Ohnisko 2 – sanace za použití kombinace laktátu a nanoželeza

Popis ohniska

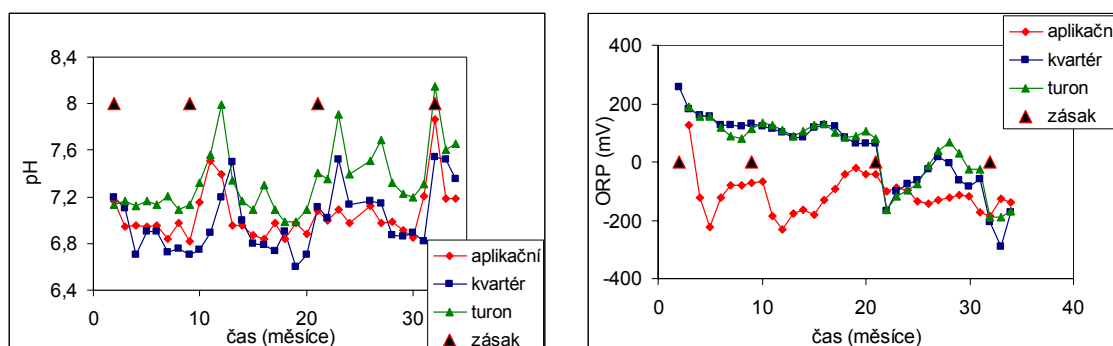
Ohnisko 2 leží na místě bývalého šrotiště a je jedním ze dvou významnějších ohnisek na lokalitě (viz obr. 5.3 a 5.4) s obsahy chlorovaných uhlovodíků v řádu desítek tisíc $\mu\text{g/l}$. Převažujícím uhlovodíkem byl před sanací TCE, zasažena je jak kvartérní, tak turonská zvodeň. Na tomto ohnisku byl v rámci pilotního pokusu v dubnu 2008 aplikován do vystrojených vrtů laktát sodný. Aplikace proběhla v okolí vrtů Q-6 a T-6. Následovaly celkem 3 kola sanační aplikace nanoželeza, při kterých byl proveden zásak metodou „direct-push“ v listopadu 2008 do okrajové části ohniska, v říjnu 2009 do centrální části ohniska a v říjnu 2010 do míst s maximálními koncentracemi chlorovaných uhlovodíků.

Změny ORP a pH

Maximální změna ORP byla pozorována u aplikačních vrtů, prvotní pokles na -200 mV byl dán přímým kontaktem podzemní vody s laktátem sodným ve vrtech, postupně se hodnota ORP vrátila na cca -100 mV . Při první provozní aplikaci nanoželeza již mimo tyto vrty byl pozorován opět pokles hodnoty ORP v průměru na -200 mV , další aplikace nanoželeza se již projevil jen menší změnou ORP (o cca 150 a 100 mV). Ve vrtech však stále zůstávaly anoxické podmínky.

V kvartérní i turonské zvodni se pozorovací vrty chovaly v tomto ohnisku podobně. Změny ORP po pilotní aplikaci byly malé o cca $100\text{--}200\text{ mV}$, což bylo způsobeno malým dosahem aplikačních vrtů a pufrací kapacitou zeminy. Při prvním

kole aplikace nanoželeza se pokles ORP opět neprojevil, což mohlo být způsobeno tím, že vzhledem ke krátkému intervalu mezi pilotní aplikací laktátu a aplikací nanoželeza došlo ke zreagování části nanoželeza s produkty rozkladu laktátu nebo s laktátem samotným. Větší změny ORP (pokles z +100 mV až na -300 mV) byly pozorovatelné až po 2. a 3. kole provozní aplikace nanoželeza. Po poslední aplikaci zůstaly v ohnisku mírně redukční podmínky.



Obr. 5.18: Ohnisko 2 – grafy změny pH (vlevo) a ORP (vpravo).

Změny pH po pilotní aplikaci laktátu sodného (pokles o 0,5 jednotky) byly zaznamenány u aplikačních a kvartĕrnĭch vrtů. Provoznĭ aplikace nanoželeza se projevil y vĕd y nĕrůstem hodnot pH aĝ o 1,5 na hodnoty kolem pH 8. Nejvĕtší změny vykazoval y vrty turonské.

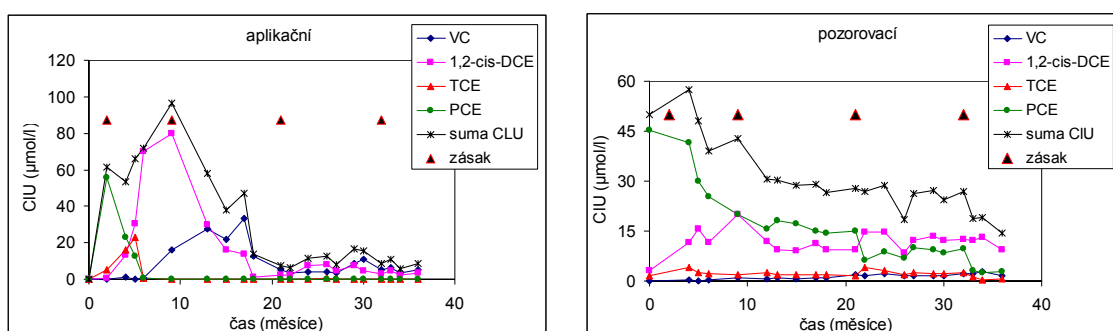
Změny v obsazĭch chlorovanĕch uhlovodĭků

Na ohnisku 2 byly pĕd sanací obsah y chlorovanĕch uhlovodĭků v řadu stovek aĝ tisíců $\mu\text{g/l}$ a majoritnĭ sloĝkou ve smĕsi je PCE (80–90 %), smĕs dĕle tvořĭ 1,2-cis-DCE (5–15 %) a TCE (5–10 %). Koncentrace VC a ostatnĭch chlorovanĕch ethenů se pohyboval y kolem meze detekce.

V aplikačních vrtech po pilotnĭ aplikaci laktátu sodného došlo k okamŝitĕmu nastartování sekvenčního rozkladu chlorovanĕch ethenů: pĕi sniŝování koncentrace PCE dochĕzĭ postupnĕ k nĕrůstu a pak poklesu koncentracĭ dceřĭnĕch produktů v řadĕ $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{DCE} \rightarrow \text{VC}$. Po cca 1,5 roce od zahĕjení sanace nebyly vĕšechlorovanĕ etheny v podzemnĭ vodĕ detekovány, a to ani v souvislosti s nĕrůstem celkovĕho obsahu chlorovanĕch ethenů po jednotlivĕch kolech aplikace nanoželeza. Rozklad DCE a VC a tĭm pokles celkovĕ sum y chlorovanĕch ethenů je podpoĕren prv nĭ

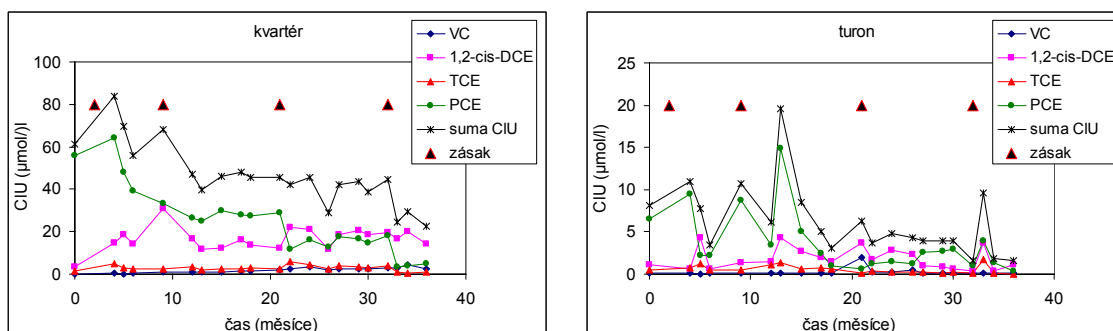
aplikací nanoželeza. Celkový obsah chlorovaných ethenů po 36 měsících poklesl až na 14 % oproti stavu před sanací.

V pozorovacích vrtech byly změny obsahu chlorovaných ethenů pomalejší, průměrný pokles byl na 29 % původního obsahu před sanací. Po počátečním mírném nárůstu obsahu chlorovaných ethenů omytím nesaturované zóny došlo k trvalému poklesu obsahu chlorovaných ethenů. Sekvenční charakter rozkladu nebyl již tak patrný, obsahy TCE a VC se téměř neměnily, klesal obsah PCE a narůstal obsah 1,2-cis-DCE.



Obr. 5.19: Ohnisko 2 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v aplikačních a pozorovacích vrtech.

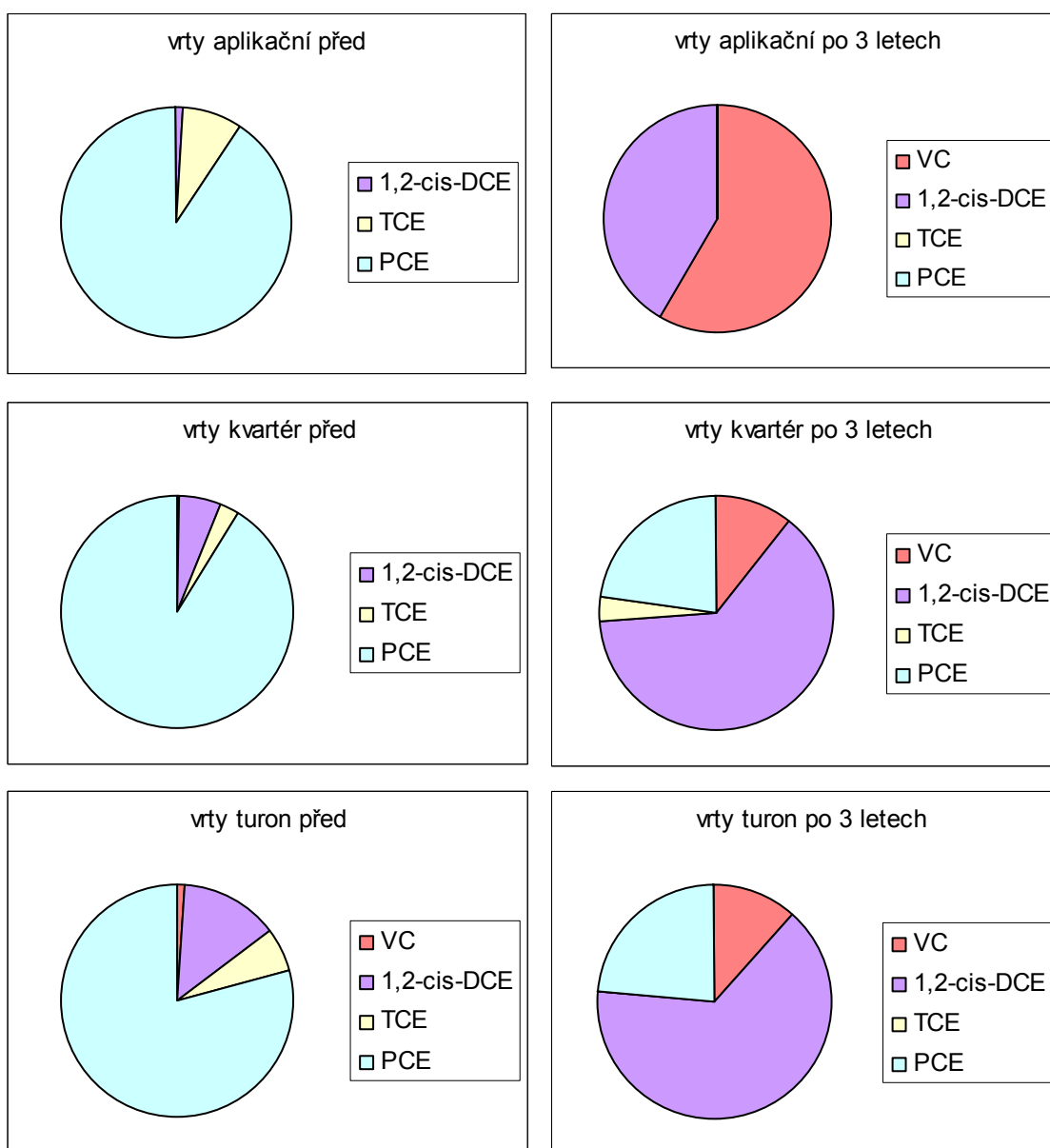
V kvartérních vrtech můžeme pozorovat stejně jako ve vrtech aplikačních sekvenční rozklad chlorovaných ethenů, změny byly však pomalejší a méně razantní. Obsahy TCE a VC byly téměř beze změn, klesal obsah PCE a narůstal obsah 1,2-cis-DCE. Celkový obsah chlorovaných ethenů po 36 měsících poklesl na 37 % oproti stavu před sanací.



Obr. 5.20: Ohnisko 2 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v kvartérních a turowských vrtech.

V turomských vrtech byly obsahy chlorovaných ethenů od počátku nízké. Po každém zásaku nanoželeza docházelo k velkému nárůstu koncentrací chlorovaných ethenů, tento nárůst byl pouze krátkodobý. Převažující složkou byl po celou dobu PCE, jeho podíl ve směsi postupně klesal a rostl podíl 1,2-cis-DCE. Pokles celkového obsahu chlorovaných ethenů byl po 36 měsících na 21 % původního obsahu.

Na koláčových grafech na obr. 5.21 jsou jasně zřetelné změny složení směsi chlorovaných ethenů v jednotlivých skupinách vrtů po 36 měsících trvání sanace.



Obr. 5.21: Ohnisko 2 – grafy změny složení směsi chlorovaných ethenů – stav před sanací a po 36 měsících sanace.

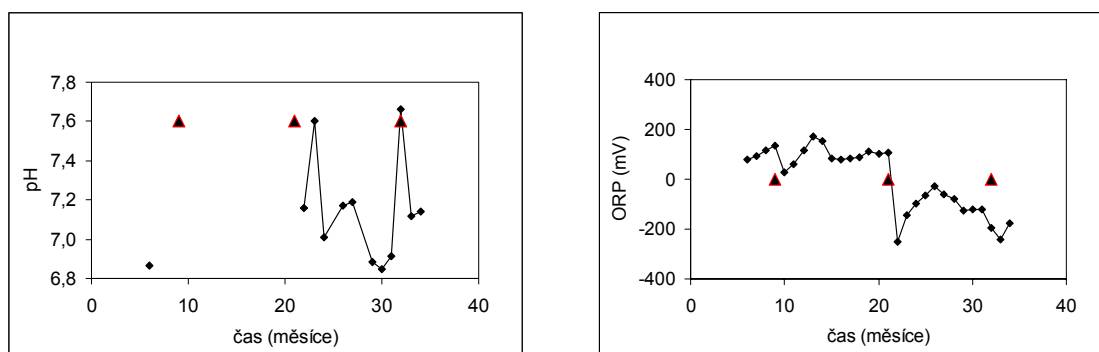
U aplikačních vrtů došlo k úplnému vymizení PCE a TCE, nárůstu podílu DCE z 6 % na 63 % a VC z 0 % na 11 %. U kvartérních vrtů byl nárůst podílu DCE z 1 % na 42 % a VC z 0 % na 58 %, u turonských nárůst podílu DCE z 13 % na 65 % a VC z 1 % na 12 %. Méně výrazné změny v turonu byly způsobeny menším ovlivněním horninového prostředí při pilotní aplikaci laktátu sodného.

5.3.6 Ohnisko 3 – sanace za použití nanoželeza a přirozené atenuace

Popis ohniska

Ohnisko 3 leží mezi ohnisky 1 a 2 a je méně významným ohniskem na lokalitě (viz obr. 5.3 a 5.4) s obsahy chlorovaných uhlovodíků v řádu stovek až tisíc $\mu\text{g/l}$. Převažujícím uhlovodíkem byl 1,2-cis-DCE, zasažena je jak kvartérní, tak turonská zvodeň. Na tomto ohnisku nebyla v rámci pilotního pokusu prováděna žádná aplikace činidel, v rámci sanace bylo i zde ve 3 kolech aplikováno nanoželezo metodou „direct-push“ (v listopadu 2008, v říjnu 2009 a říjnu 2010).

Změny ORP a pH



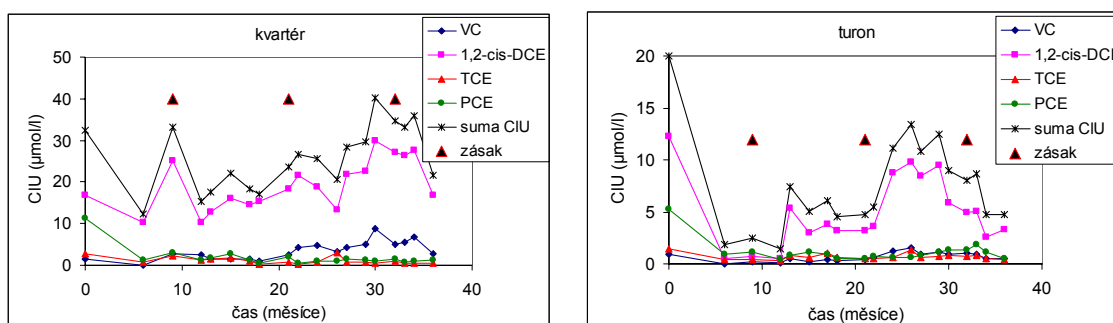
Obr. 5.22: Ohnisko 3 – grafy změny pH (vlevo) a ORP (vpravo).

Hodnoty ORP na ohnisku 3 byly první provozní aplikací ovlivněny velmi málo, hodnoty zůstaly přes mírný pokles kladné. Výraznější pokles hodnot ORP až na -250 mV byl pozorován po 2. aplikaci nanoželeza, pak došlo k nárůstu hodnot a po 3. aplikaci opět k poklesu na -250 mV. Měření pH na tomto ohnisku bylo prováděno

s malou četností, z naměřených dat je patrné, že změny pH byly krátkodobé a nevýznamné (0,6 jednotky).

Změny v obsazích chlorovaných uhlovodíků

Na ohnisku 3 byly před sanací obsahy chlorovaných ethenů v řádu stovek až prvních tisíců $\mu\text{g/l}$ a majoritní složkou ve směsi byl v důsledku předchozí přirozené atenuace DCE (50 % v kvartéru, 70 % v turonu). Obsah PCE byl 35 % v kvartéru a 5 % v turonu, obsah TCE a VC tvořil v obou zvodních cca 5–10 % směsi chlorovaných ethenů.

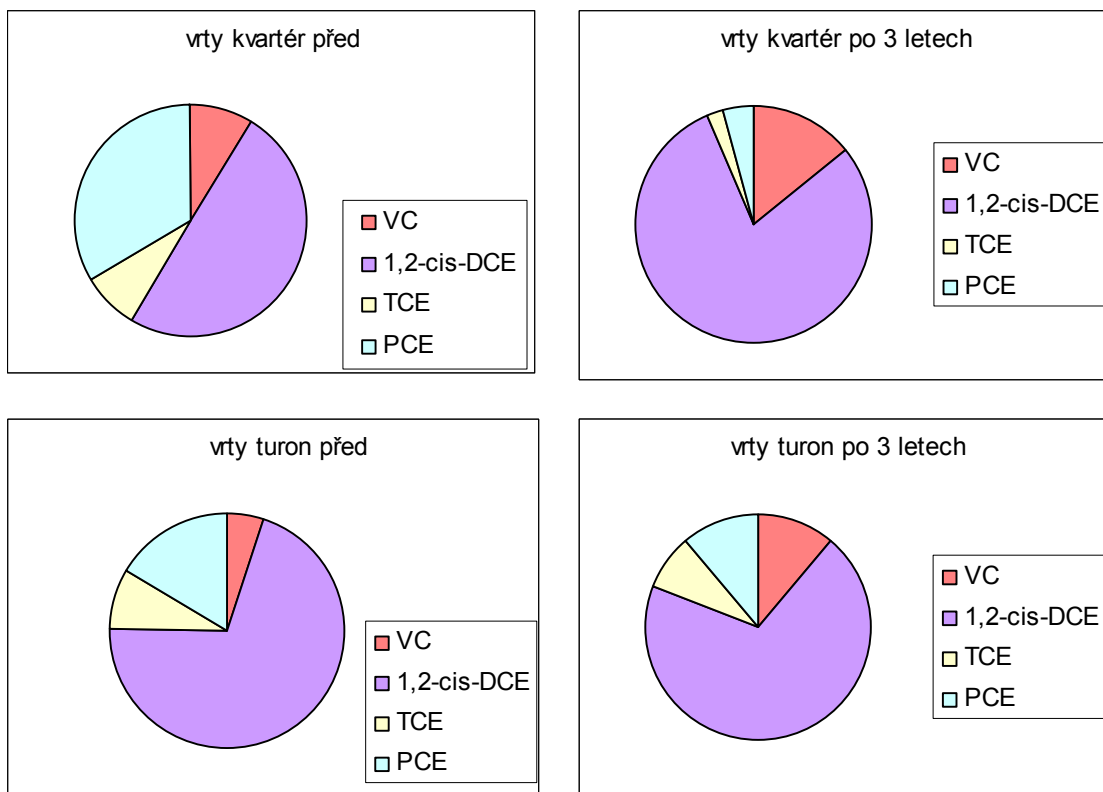


Obr. 5.23: Ohnisko 3 – změny v obsazích chlorovaných ethenů v kvartérních a turonských vrtech.

Toto ohnisko mělo před sanací zřejmě v důsledku přirozené atenuace jiné složení směsi chlorovaných ethenů a celkové obsahy byly řádově nižší než u ohnisek 1 a 2. Na tomto ohnisku nebyla prováděna pilotní aplikace a vzhledem ke směru proudění podzemní vody je možnost ovlivnění pilotní aplikací na sousedních ohniscích minimální. Každá provozní aplikace nanoželeza způsobila zvýšení celkového obsahu chlorovaných ethenů, a to zejména 1,2-cis-DCE, ale i VC u kvartérních vrtů.

Až po poslední aplikaci došlo k poklesu celkového obsahu chlorovaných ethenů na 69 % původní hodnoty u kvartérních vrtů a na 35 % u vrtů turonských.

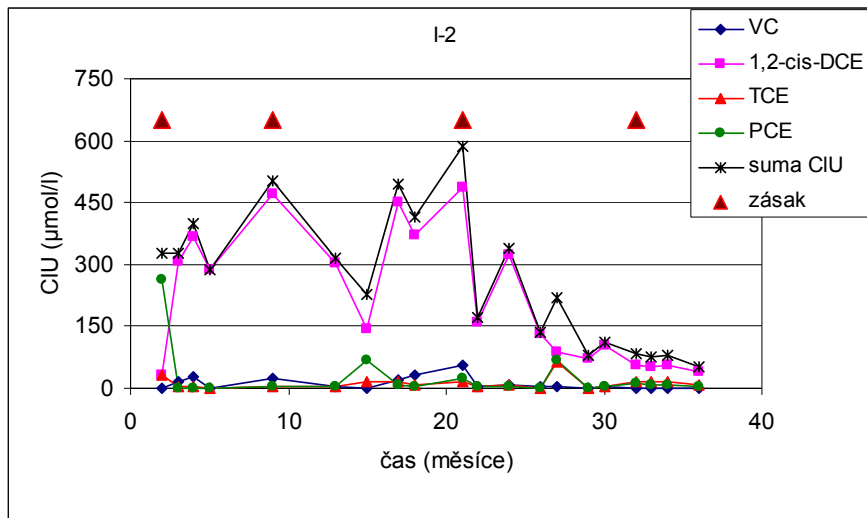
Na koláčových grafech na obr. 5.24 jsou zejména u kvartérních vrtů patrné změny ve složení směsi chlorovaných uhlovodíků.



Obr. 5.24: Ohnisko 3 – grafy změny složení směsi chlorovaných ethenů – stav před sanací a po 36 měsících sanace.

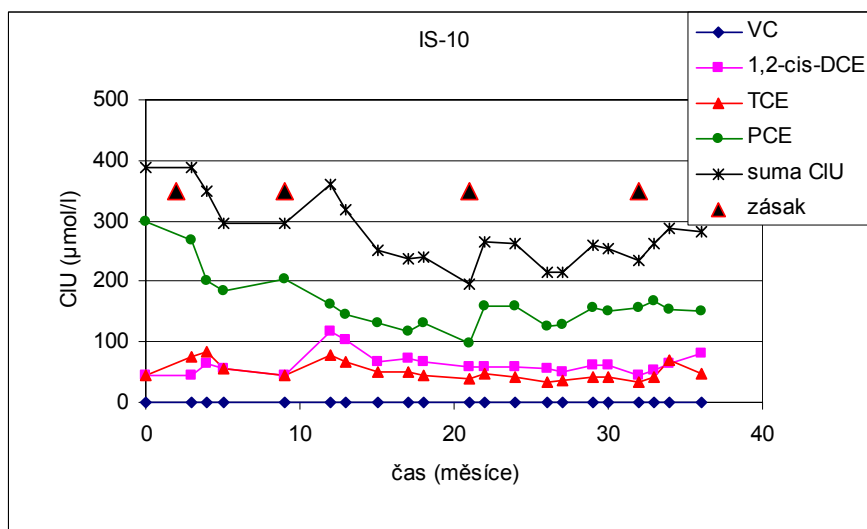
5.3.7 Charakteristické jevy při aplikaci nanoželeza

V této kapitole budou na příkladu konkrétních vrtů popsány některé jevy charakteristické pro aplikaci nanoželeza. Na rozdíl od laboratorních testů byl u výsledků z terénní aplikace pozorován sekvenční rozklad chlorovaných ethenů. V laboratoři, kde byla při testech použita spíše vyšší koncentrace nanoželeza a pro jeho působení byly optimální podmínky, byl pozorován přímý rozklad chlorovaných ethenů bez vzniku meziproduktů.



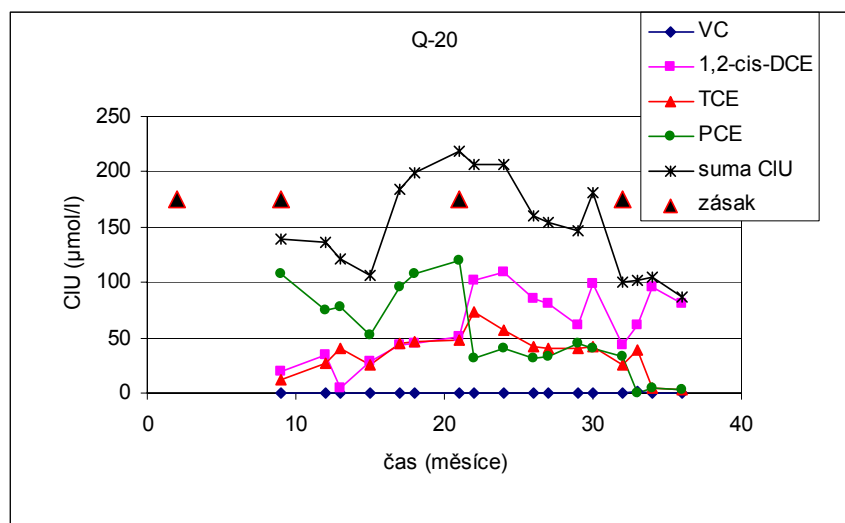
Obr. 5.25: Aplikacní vrt I-2, centrální část ohniska 1.

Aplikacní vrt I-2 (viz graf na obr. 5.25) leží v centrální části ohniska a měl vyšší počáteční obsah chlorovaných ethenů s převahou PCE. Po první aplikaci došlo k poklesu koncentrací PCE a TCE a nárůstu koncentrace 1,2-cis-DCE a VC. Po každém kole aplikace nanoželeza došlo k nárůstu obsahu chlorovaných ethenů zejména nárůstem obsahu 1,2-cis-DCE, méně pak VC, po posledním kole již došlo k poklesu koncentrace 1,2-cis-DCE. Nárůst obsahu PCE a TCE byl dán vlivem klimatických změn (tání na jaře 2009, zvýšená srážková činnost v létě 2010).



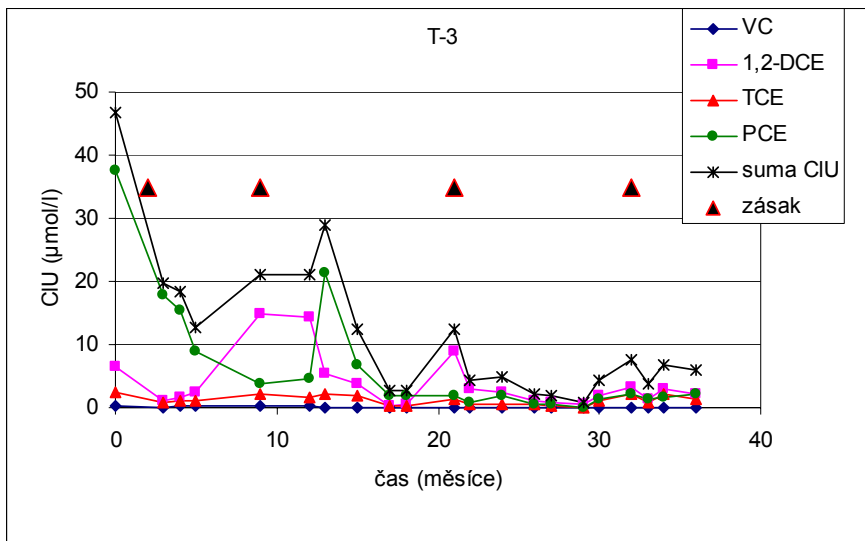
Obr. 5.26: Kvartérní vrt IS-10, centrální část ohniska 1.

Kvartérní vrt IS-10 leží v centrální části ohniska s vysokými počátečními obsahy chlorovaných ethenů. Na jednotlivá kola aplikace byla pozorována jen minimální odezva (viz obr. 5.26). Výjimkou byl nárůst obsahu PCE po 2. kole sanace, kdy aplikace probíhala přímo v centrální části tohoto ohniska. Změny byly pomalé (celkový pokles koncentrace byl patrný pouze u PCE na cca 50 % původního obsahu), koncentrace TCE a 1,2-cis-DCE se výrazně neměnily. Účinnost odbourávání chlorovaných uhlovodíků v tomto vrtu byla velmi nízká, aplikované množství nanoželeza bylo nedostatečné případně mohlo docházet k trvalé dotaci vrtu ze zdroje kontaminace.



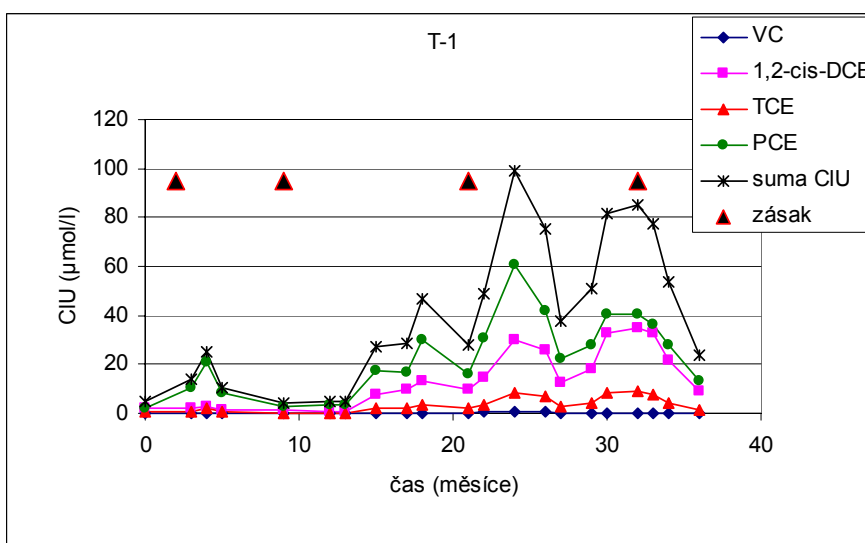
Obr. 5.27: Kvartérní vrt Q-20, okraj ohniska 1.

Na obr. 5.27 je zaznamenán průběh odbourávání chlorovaných ethenů v kvartérním vrtu v okrajové části ohniska, který vykazoval odlišný vývoj koncentrací než vrty v centru ohniska. Po prvním kole aplikace započal sekvenční rozklad chlorovaných ethenů – klesala koncentrace PCE a narůstala koncentrace TCE a DCE. Po druhém kole aplikace nanoželeza došlo ke zvýšení obsahu PCE. Sekvenční rozklad pak pokračoval prudkým poklesem obsahu PCE a poklesem obsahu TCE. Po posledním kole aplikace nanoželeza klesl obsah PCE a TCE k nule, ve vodě byl detekován již pouze DCE a celková koncentrace chlorovaných ethenů klesla na 62 % (vztaženo k hodnotě před prvním kolem aplikace).



Obr. 5.28: Turonský vrt T-3, centrální část ohniska 1.

Na obr. 5.28 je příklad žádoucího stavu ve vrtu v turonské zvodni. Už po pilotní aplikaci se rozběhl sekvenční rozklad chlorovaných ethenů. Po každém kole aplikace nanoželeza docházelo k nárůstu koncentrací chlorovaných ethenů, po první aplikaci se zvýšil obsah PCE, po druhém kole se zvýšil pouze obsah DCE a po třetím kole byly pozorované změny minimální. Za dobu sanace poklesl obsah chlorovaných ethenů cca na 13 % původní hodnoty.



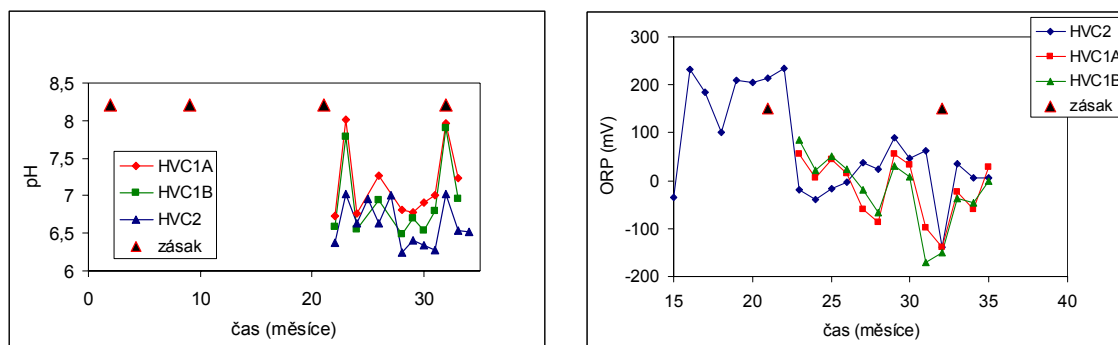
Obr. 5.29: Turonský vrt T-1, okrajová část ohniska 1.

Na obr. 5.29 je příklad nepříznivého ovlivnění turonske zvodně po jednotlivých kolech aplikace nanoželeza. Míra ovlivnění rostla s každou další aplikací, docházelo k plošnému rozšiřování kontaminace od centra ohniska. I když došlo vždy k opětovnému poklesu koncentrace chlorovaných ethenů, celkový obsah narostl až na 4-násobek původní hodnoty. Tento průběh je příkladem nežádoucího vertikálního i horizontálního šíření kontaminace vlivem zásaku nanoželeza.

5.3.8 Přetok mezi zvodněmi

Na všech ohniscích bylo v souvislosti se zásakem nanoželeza prokázáno na základě změn ORP a změn v obsazích chlorovaných ethenů pronikání podzemní vody z kvartérní do turonske zvodně, ačkoliv bylo nanoželezo při sanaci zasakováno do hloubky maximálně 10 m tj. nad bází kvartéru. Na všech ohniscích docházelo k vytlačení kontaminované podzemní vody do turonske zvodně a tím k vertikálnímu rozmývání kontaminace. Tento jev byl zaznamenán po zásaku nanoželeza metodou „direct-push“.

Vzhledem k výše zmíněným skutečnostem byl započat monitoring i na cenomanských vrtech. Na lokalitě jsou vybudovány dva cenomanské vrty HVC-1 a HVC-2. Vrt HVC-2 se nachází mezi ohnisky 1 a 2 (resp. 3). Vrt HVC-1 je vystrojen třemi pažnicemi, umožňujícími samostatné sledování svrchních 50 m cenomanské zvodně a části cenomanské zvodně, která je oddělena omezeně propustnou vrstvou prachovců a má artézsky napjatou hladinu.



Obr. 5.30: Vývoj pH (vlevo) a ORP (vpravo) v cenomanských vrtech.

Koncentrace chlorovaných uhlovodíků v cenomanských objektech byly velmi nízké. Změny v hodnotách ORP a pH však jednoznačně poukazují na ovlivnění obou cenomanských vrtů po 2. a 3. kole aplikace nanoželeza na lokalitě, a to jak blíže umístěného vrtu HVC-2, tak obou hloubkových úrovní vzdálenějšího vrtu HVC-1.

Vzhledem ke geologické stavbě podloží byl uvažován spíše opačný směr přetoku z artézské cenomanské zvodně do zvodně turonské. Příčinou opačného jevu je existence preferenčních cest přetoku podzemních vod, které mohou vznikat díky nevhodnému provozování nedalekého vodního zdroje. Vlivem periodického jímání vody dochází k pulzaci hladiny podzemní vody, vzniku depresního kužele a s tím souvisejících preferenčních cest. Tyto cesty jsou pak využity nejen při šíření kontaminace do nižších úrovní, ale i při žádoucí migraci činidel s podzemní vodou.

5.3.9 Změna chemismu

Plošný monitoring základních chemických parametrů podzemní vody (ÚCHR) nebyl před sanačním zásahem proveden, analýzy anorganických parametrů byly prováděny s malou četností. V následující tab. 5.5 jsou porovnány údaje z analýzy podzemní vody z vrtu T-3 před pilotní aplikací (voda z vrtu v centrální oblasti ohniska 1, se kterou byly prováděny laboratorní testy) s výsledky analýz podzemních vod ze všech tří ohnisek z října 2010, tj. před posledním kolem aplikace nanoželeza.

Vzhledem k tomu, že plošný monitoring anorganických parametrů nebyl prováděn, je nutné zde uvedené údaje považovat pouze za ilustrativní. Parametry jsou značně variabilní (tab. 5.5), závislé na umístění vrtu a jeho hloubce. Z analýzy vrtu T-3 lze usoudit, že obsah dusičnanů, se kterými nejčastěji nanoželezo konkurenčně reaguje, je na lokalitě velmi nízký.

Z výsledků po provedené sanaci je zřejmé, že dusičnany byly zcela a ve všech vrtech redukovány. Ostatní parametry vykazují velkou variabilitu. Zajímavým jevem je to, že ani po opakované aplikaci velkého množství nanoželeza nedošlo k nárůstu jeho obsahu (v rozpuštěné formě) v podzemní vodě. Toto pozorování potvrzuje hypotézu, že v případě málo propustného horninového prostředí dochází k minimálnímu šíření s podzemní vodou. Přednostně dochází k sorpci nanoželeza v pórech horninového

prostředí a vytvoření reaktivních zón v místě jeho aplikace (např. v rychle se uzavírajících puklinách, vzniklých v jílovitém podloží při aplikaci metodou „direct-push“).

Tab. 5.5: ÚCHR podzemní vody na vybraných vrtech před a po sanaci.

| Parametr/ jednotka | | Před sanací | Ohnisko 1 po sanaci | | | | Ohnisko 2 po sanaci | | | Ohnisko 3 po sanaci | |
|-------------------------------|------|----------------|------------------------|-------|-------|-------|------------------------|-------|-------|------------------------|--|
| | | T-3 | PS-2 | IS-10 | Q-20 | PS-24 | IS-7 | PS-4 | PS-34 | PS-30 | |
| NH ₄ ⁺ | mg/l | 0,20 | 0,05 | 0,06 | 0,51 | <0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | <0,05 | |
| Cl ⁻ | mg/l | 8,98 | 24,6 | 16 | 38 | 33,2 | 26,1 | 21,1 | 16,9 | 16,3 | |
| NO ₃ ⁻ | mg/l | 2,41 | <0,15 | <0,15 | <0,15 | <0,15 | <0,15 | <0,15 | <0,15 | <0,15 | |
| NO ₂ ⁻ | mg/l | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | |
| SO ₄ ²⁻ | mg/l | 80,1 | 69,6 | 83,1 | 133 | 165 | 73,7 | 74,7 | 27,2 | 11,2 | |
| vodivost | mS/m | 70,8 | 74,3 | 71,7 | 93,9 | 96 | 55,6 | 80 | 95,6 | 84,1 | |
| HCO ₃ ⁻ | mg/l | 411 | 406 | 376 | 466 | 434 | 275 | 466 | 720 | 598 | |
| CHSK _{Cr} | mg/l | 11 | 135 | 19 | <10 | <10 | 57 | 77 | 11 | 31 | |
| K | mg/l | 3,1 | 0,71 | 0,65 | 0,7 | 0,73 | 0,55 | <0,5 | 0,65 | 1,63 | |
| Mg | mg/l | 13,2 | 13,8 | 12 | 19,4 | 20,5 | 8,2 | 14 | 21,1 | 16,8 | |
| Mn | mg/l | 0,12 | 0,191 | 0,31 | 0,30 | 1,9 | 0,38 | 0,05 | 0,12 | 0,59 | |
| Na | mg/l | 13,1 | 28,1 | 20,5 | 11,5 | 13,8 | 43,2 | 16,4 | 15,9 | 21,5 | |
| Ca | mg/l | 135 | 107 | 96,9 | 162 | 159 | 60 | 94,9 | 156 | 132 | |
| Fe | mg/l | 6,19 | <0,01 | 0,02 | <0,01 | 0,01 | <0,01 | 0,01 | <0,01 | <0,01 | |

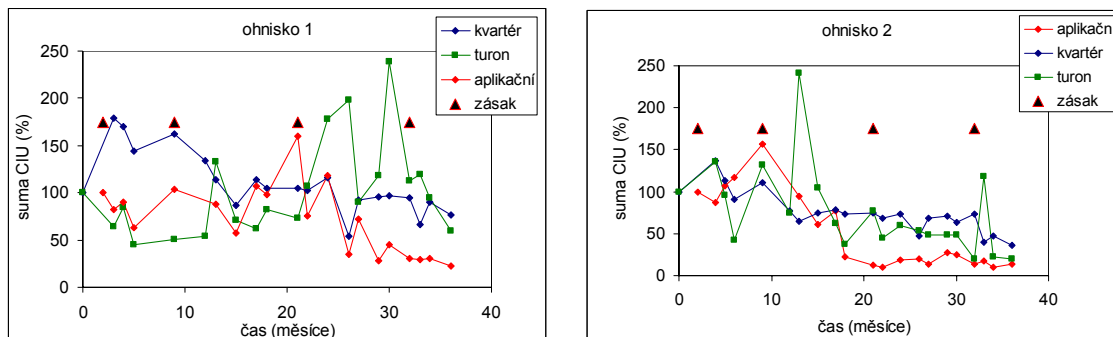
5.3.10 Porovnání ohniska 1 a ohniska 2

Na ohniscích 1 a 2 byla při pilotní aplikaci zasáknuta dvě různá činidla: na ohnisku 1 nanoželezo a na ohnisku 2 laktát sodný. Ačkoliv se dále při samotné sanaci používalo na obou ohniscích již pouze nanoželezo, měla tato počáteční aplikace rozdílných činidel kardinální vliv na průběh a celkovou účinnost odstraňování chlorovaných ethenů.

Účinnost a trendy

Celková účinnost odstranění chlorovaných ethenů na ohnisku 2 byla prokazatelně lepší než na ohnisku 1. Na ohnisku 1 bylo v aplikačních vrtech odstraněno 77 %, v kvartérních vrtech 24 % a v turonských vrtech 40 % původního obsahu chlorovaných ethenů, na ohnisku 2 bylo v aplikačních vrtech odstraněno 86 %, v kvartérních vrtech 24 % a v turonských vrtech 40 % původního obsahu chlorovaných ethenů.

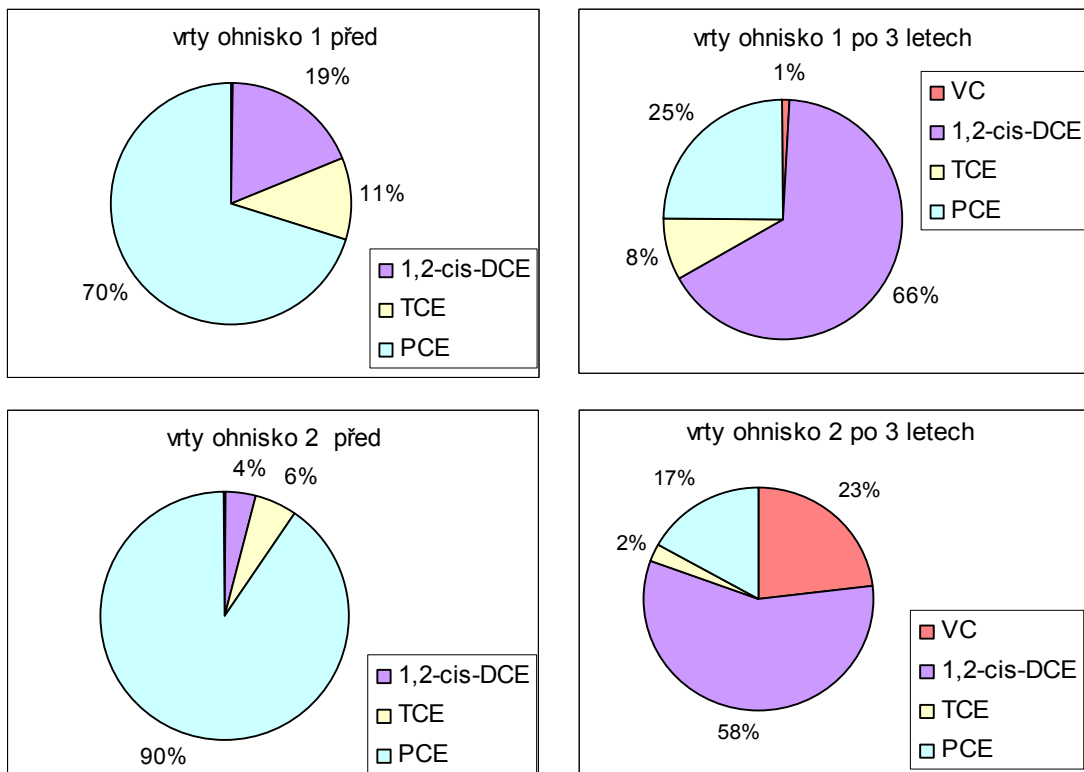
v kvartérních vrtech 64 % a v turopských vrtech 80 % původního obsahu chlorovaných ethenů.



Obr. 5.31: Porovnání účinnosti odstranění chlorovaných ethenů v ohnisku 1 a ohnisku 2.

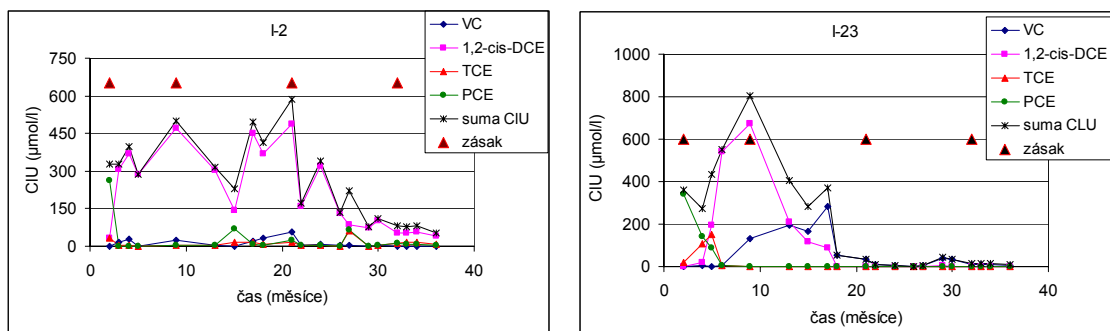
Vrty na ohnisku 1 také více reagovaly na jednotlivá kola aplikace nanoželeza, což je patrné zejména pro vrty turopské po 2 a 3 kole aplikace nanoželeza. Na ohnisku 2 již před druhým kolem aplikace nanoželeza došlo k ustálení stavu a trvalému poklesu obsahu chlorovaných uhlovodíků (s výjimkou krátkodobého nárůstu obsahu chlorovaných ethenů v turopské zvodni po posledním kole aplikace nanoželeza).

Zásadní rozdíly byly nejenom v celkové účinnosti odstranění chlorovaných ethenů, ale i ve změně složení směsi chlorovaných ethenů. Zatímco na ohnisku 1 činil podíl VC pouze 1 %, na ohnisku 2 byl podíl VC 25 %. Z toho vyplývá, že na ohnisku 2, kde byla při sanaci použita kombinace zásaků laktátu a nanoželeza, probíhalo odbourávání chlorovaných ethenů rychleji a nedocházelo k hromadění 1,2-cis-DCE. Na obou ohniscích byl před pilotní aplikací dominantním kontaminantem PCE (70 % na ohnisku 1 a dokonce 90 % na ohnisku 2). Složení směsi chlorovaných ethenů se na obou ohniscích měnilo ve prospěch narůstajícího obsahu DCE, na ohnisku 2 však dále pokračovalo intenzivněji odbourávání samotného 1,2-cis-DCE na VC: VC tvořil 25 % směsi na ohnisku 2 a pouze 1 % na ohnisku 1.



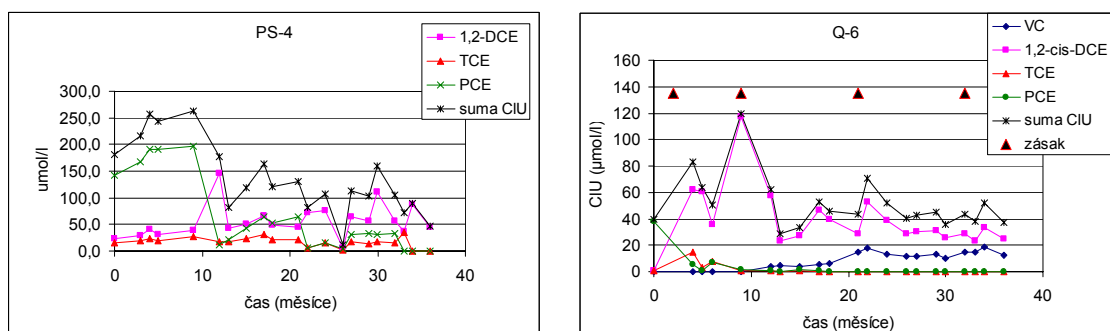
Obr. 5.32: Porovnání změn složení směsi chlorovaných ethenů v ohnisku 1 a ohnisku 2.

Na obr. 5.33 jsou porovnány průběhy odbourávání chlorovaných ethenů ve vybraných aplikačních vrtech na ohnisku 1 a 2. Na grafu pro aplikační vrt I-23 z ohniska 2 je patrný rychlý sekvenční rozklad chlorovaných ethenů: časově následující pokles obsahu PCE, nárůst a pokles obsahu TCE s maximem po 5 měsících, nárůst a pokles obsahu 1,2-cis-DCE s maximem po 9 měsících a nárůst a pokles obsahu VC s maximem po 17 měsících. Na grafu pro aplikační vrt I-2 z ohniska 1 je vidět spíše přímý rozklad chlorovaných ethenů. PCE a TCE byly odbourány téměř okamžitě, velmi pomalu probíhalo odbourávání 1,2-cis-DCE, VC byl detekován ve velmi nízkých koncentracích.



Obr. 5.33: Porovnání změn v aplikačních vrtech v ohnisku 1 (vlevo) a ohnisku 2 (vpravo).

Na obr. 5.34 jsou porovnány průběhy odbourávání chlorovaných ethenů ve vybraných kvartérních vrtech na ohnisku 1 a 2. Na grafu pro kvartérní vrt PS-4 je patrný pokles obsahu chlorovaných ethenů a následný rebound efekt po každé aplikaci nanoželeza. Na grafu pro vrt Q-6 je zřetelný sekvenční rozklad chlorovaných ethenů po pilotní aplikaci, po dalších aplikacích nebyly změny obsahů chlorovaných uhlovodíků výrazné. Na rozdíl od vrtu v ohnisku 1 narůstal ve vrtu Q-6 obsah VC.



Obr. 5.34: Porovnání změn v kvartérních vrtech v ohnisku 1 (vlevo) a ohnisku 2 (vpravo).

5.3.11 Porovnání účinnosti na všech ohniscích pro jednotlivá kola zásaku

Největší poklesy obsahu chlorovaných uhlovodíků byly zaznamenány vždy ve vrtech aplikačních, menší úbytek obsahu chlorovaných ethenů byl pozorován ve vrtech kvartérních, nejméně ovlivněny byly vrty turonské.

Tab. 5.6: Porovnání účinnosti odbourávání chlorovaných uhlovodíků – jednotlivá ohniska a kola zásaku.

| | | Pilotní aplikace | 1. kolo sanace | 2. kolo sanace | 3. kolo sanace |
|------------------|-------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | c/c ₀ (%) | c/c ₀ (%) | c/c ₀ (%) | c/c ₀ (%) |
| ohnisko 1 | aplikační | 103,6 | 159,9 | 30,4 | 22,7 |
| | kvartér | 161,9 | 105,2 | 94,9 | 76,1 |
| | turon | 80,6 | 73,7 | 112 | 59,5 |
| | suma | 105,4 | 112,9 | 79,1 | 52,8 |
| ohnisko 2 | aplikační | 157 | 12,4 | 13,7 | 13,7 |
| | kvartér | 110,6 | 74,4 | 72,8 | 36,5 |
| | turon | 129,3 | 76,8 | 19,5 | 20,7 |
| | suma | 132,3 | 54,5 | 35,3 | 23,6 |
| ohnisko 3 | kvartér | 97,6 | 82,9 | 97,4 | 69,1 |
| | turon | 13,2 | 33,0 | 47,3 | 34,6 |
| | suma | 55,4 | 58 | 48,2 | 51,9 |

Nejlepší účinnosti odbourávání chlorovaných uhlovodíků bylo dosaženo na ohnisku 2, kde byla použita kombinace zásaků laktátu a nanoželeza – po počátečním nárůstu způsobeném oplachem kontaminace po pilotním pokusu byl zřetelný trvalý pokles obsahu chlorovaných uhlovodíků až na 23,6 % původní hodnoty. Na ohnisku 1 klesaly obsahy chlorovaných uhlovodíků pomalu, větší účinnosti bylo dosaženo až po 2. a 3. aplikaci nanoželeza, až na konečných 52,3 % původního obsahu chlorovaných uhlovodíků. Na ohnisku 3 došlo k poklesu již po pilotní aplikaci nanoželeza, i když nebyla prováděna přímo na tomto ohnisku, po dalších aplikacích se již obsah chlorovaných uhlovodíků výrazně neměnil. Celkový pokles odpovídal 51,9 % původního obsahu chlorovaných uhlovodíků.

5.3.12 Shrnutí poznatků z lokality Hořice

Lokalita Hořice v Podkrkonoší je první lokalitou v ČR, kde byla provedena provozní sanace s novým typem nulmocného nanoželeza. V areálu průmyslového podniku KAR-BOX se nachází celkem 5 ohnisek znečištění chlorovanými uhlovodíky, zasažena je kvartérní i turonská zvodeň. Maximální obsahy chlorovaných ethenů se

pohybují v řádu 10 000 µg/l, převažujícím uhlovodíkem je PCE. Specifikem lokality je velmi nízká propustnost horninového prostředí s koeficientem transmisivity v řádu 10^{-6} m²/s.

V rámci sanace byly nejprve provedeny laboratorní a pilotní testy (jaro 2008) za použití laktátu sodného a nanoželeza NANOFER. V průběhu pilotního pokusu metodou tlakového zásaku nanoželeza do vystrojených vrtů došlo k vývěru činidla na povrch, a proto byla nadále využívána metoda „direct-push“. Po pilotním testu následovala celkem 3 kola sanace (říjen 2008, říjen 2009 a říjen 2010) s aplikací již pouze nanoželeza NANOFER 25S. Aplikace nanoželeza byla díky nízké propustnosti horninového prostředí prováděna metodou „direct-push“. V současné době probíhá postsanační monitoring.

Limitujícím faktorem pro účinnost sanace se ukázala být nízká propustnost prostředí a tím omezené šíření nanoželeza s podzemní vodou. Dosažená účinnost sanace byla po 3. kole průměrně kolem 48 %. V turonských vrtech byla účinnost vyšší než ve vrtech kvartérních, maximální pak byla ve vrtech původně aplikačních.

Při aplikaci nanoželeza došlo zřejmě pouze k vytvoření reaktivních zón v místech jeho aplikace (aplikační vrty nebo rychle se uzavírající pukliny v jílovitém podloží po aplikaci nanoželeza metodou „direct-push“). S použitím metody „direct-push“ souvisí také pozorovaný negativní efekt vytlačení kontaminace plošně i do hloubky (prokázané ovlivnění cenomanské zvodně).

Při sanaci ohniska 2 byly postupně použity dvě sanační metody, a to biologicky podpořená dehalogenace s použitím laktátu sodného a chemická redukce za použití nanoželeza. Toto ohnisko vykazovalo jednoznačně vyšší účinnost odbourávání chlorovaných uhlovodíků již po 1. kole sanace, po 3. kole sanace je celková průměrná účinnost 76 %. Použitá tzv. kombinovaná metoda (zásak laktátu a následný zásak nanoželeza) se jeví jako velmi perspektivní sanační metoda i v omezeně propustném horninovém prostředí.

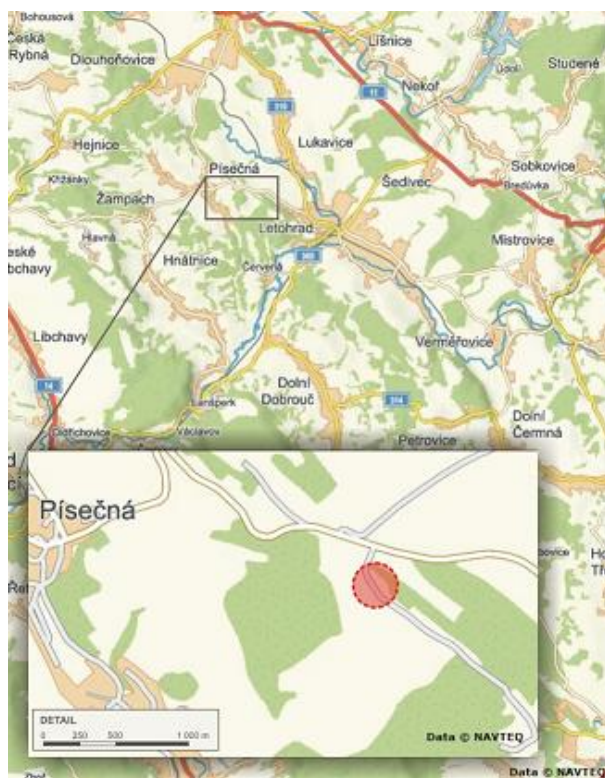
6 PŘÍPADOVÁ STUDIE 2 – PÍSEČNÁ

6.1 Lokalita Písečná u Letohradu

Skládka Písečná I sloužila od roku 1972 do roku 1980 k ukládání průmyslových odpadů z OEZ Letohrad [8], zejména kalu z galvanoven (galvanické kaly, odmašťovací lázně). Skládka se nachází na území bývalého slínovcového lomu, její podloží nebylo nikdy technicky zabezpečeno. Postupně docházelo k průniku těžkých kovů a chlorovaných uhlovodíků do podzemní vody a vzhledem k blízkosti jímacího území zdrojů pitné vody hrozila jejich kontaminace a znečištění.

Průzkumné práce byly zahájeny na přelomu 80.–90. let a byla zpracována analýza rizika. V roce 1997 byl na lokalitě proveden sanační zásah odtěžením cca 4 000 m³ odpadů ze skládky (odpady byly následně solidifikovány). Dále byla položena těsnicí folie a provedena biologická rekultivace skládky (výsadba dřevin).

Přetrvávající nepříznivý stav kvality podzemní vody a potenciální ohrožení blízkého zdroje pitné vody vedly v roce 2004 k zahájení sanačních prací. Na lokalitě byla použita metoda čerpání podzemní vody a venting.



Obr. 6.1: Mapa lokality Písečná (zdroj [8]).

6.1.1 Geologické a hydrogeologické poměry

Skládka se nachází na území se složitou **geologickou stavbou**. Leží na rozhraní dvou geologických jednotek. V J a JZ části se vyskytují horniny Poorlické brázdy, tvořené monotónním komplexem pískovců, slepenců a jílovců (permského stáří) s vysokým podílem jílovité složky. S a SV tvoří horniny České křídové pánve tzv. Kyšperské synklinály s charakteristickým sledem křídových sedimentů (stáří cenoman až svrchní turon). Tyto horniny jsou reprezentovány pískovci, prachovci a slínovci o celkové mocnosti až 150 m. Podloží tvoří biotitické pararuly proterozoického stáří. V této struktuře jsou přítomny dva tektonické zlomy – kyšperský zlom SZ–JV (výška skoku je 150 m) a nekořský zlom SV–JZ (30–50 m).

Skládka je lokalizována na JZ okraji kyšperské synklinály v poruchovém pásmu kyšperského zlomu. Jímací objekty pro město Letohrad se nacházejí v oblasti průniku zlomových systémů.

Znečištění je zachyceno zejména na metamorfovaných horninách proterozoika.

Z hlediska **hydrogeologického** patří oblast ke dvěma rajónům. V rajónu Poorlický perm je oběh podzemní vody vázaný na vrstvu pískovců a slepenců a na místa tektonických poruch. Propustnost je průlino-puklinová, podzemní voda má volnou hladinu, koeficient transmisivity je od 10^{-3} až po 10^{-4} m^2/s .

V rajónu Kyšperská synklinála je hlavní zvodnění vázáno na tzv. puklinový kolektor B, který je tvořen spodnoturonskými sedimenty s příznivými hydraulickými parametry s charakteristickou puklinovou případně průlino-puklinovou propustností. Koeficient transmisivity se pohybuje v řádu 10^{-3} m^2/s . Hladina podzemní vody je hluboko zakleslá a napjatá. Kolektor je odvodňován do Tiché Orlice. Artézský strop spodnoturonské zvodně tvoří slinitoprachovité sedimenty středního turonu. Nadložní kolektor v prachovcích má převážně volnou hladinu podzemní vody a je rovněž drénován Tichou Orlicí. Oběh podzemní vody ve střednoturonské zvodni je vázán na puklinové systémy. Koeficient transmisivity střednoturonské zvodně v oblasti Letohradu se pohybuje v širokém rozmezí 10^{-3} až 10^{-7} m^2/s .

Podzemní voda je na lokalitě vázána zejména na puklinové systémy v místech tektonických poruch. Vodárenské jímací objekty se nacházejí v prostoru průniku obou zlomových systémů, proto hrozí potenciální nebezpečí kontaminace těchto zdrojů.

Z hlediska geochemie je podzemní voda typu vápenato/sodno-hydrogenuhličitanová v oblasti Kyšperské synklinály, v permských horninách pak vápenato-hydrogenuhličitanová, celková mineralizace je kolem 0,3 g/l.

6.1.2 Historie sanačních zásahů

V roce 1997 byla skládka sanována odtěžením cca 4 000 m³ odpadů, tím byl zlikvidován zdroj šíření těžkých kovů. Dále byla na těleso skládky položena těsnicí folie a byla provedena biologická rekultivace.

V současné době probíhá na lokalitě sanační čerpání podzemní vody a čištění na sanační stanici. Vzhledem ke kombinovanému znečištění se nejprve provádí separace NEL a železa pomocí koagulace, pak následuje striping podzemní vody pro odstranění chlorovaných uhlovodíků. Intenzifikace pomocí zpětného zásaku vyčištěné vody (od roku 2006) se kvůli menší propustnosti prostředí a preferenčním cestám proudění podzemní vody ukázala jako neefektivní a v současné době se již neprovádí. Nesaturovaná zóna je čištěna pomocí ventingu se záchytem na aktivním uhlí.

6.1.3 Rozsah kontaminace před aplikací nanoželeza

Na základě aktualizované analýzy rizika z roku 2007 byly před sanací dominantními kontaminanty chlorované uhlovodíky s obsahem v řádu tisíců až desetitisíců µg/l v ohniscích, převažuje TCE a 1,2-DCA, potom následovaly PCE a 1,2-cis-DCE. Řádově nižší bylo znečištění NEL a po odtěžení kalů nevýznamné znečištění těžkými kovy.

K migraci znečištění podzemní vodou dochází ve směru do Poorlické brázdy a ve směru Kyšperské synklinály, a to jak ve směru osy struktur, tak podél zlomů směrem k vodárensky využívaným objektům. (Ve vodárenském objektu Štola byly zaznamenány obsahy chlorovaných uhlovodíků v řádu jednotek až desítek µg/l).

Nesaturovaná zóna je v bezprostředním okolí skládky v pásmu kolísání hladiny podzemní vody. Sanační limit byl stanoven v ohnisku na 10 000 µg/l sumy chlorovaných uhlovodíků.

6.2 Výsledky laboratorních testů

6.2.1 Cíle laboratorních prací

Cílem laboratorních prací bylo provedení koncentračního a kinetického vsádkového testu se vzorkem kontaminované zeminy a vody z lokality pro zjištění základních parametrů pro návrh pilotní aplikace. Testy byly provedeny v roce 2008 s nanoželezem RNIP.

Před pilotní aplikací bylo dále provedeno porovnání účinnosti odbourávání chlorovaných uhlovodíků při použití různých typů nanoželeza (RNIP, NANO FER 25 a NANO FER 25S) pomocí vsádkových kinetických testů pouze s kontaminovanou vodou z lokality.

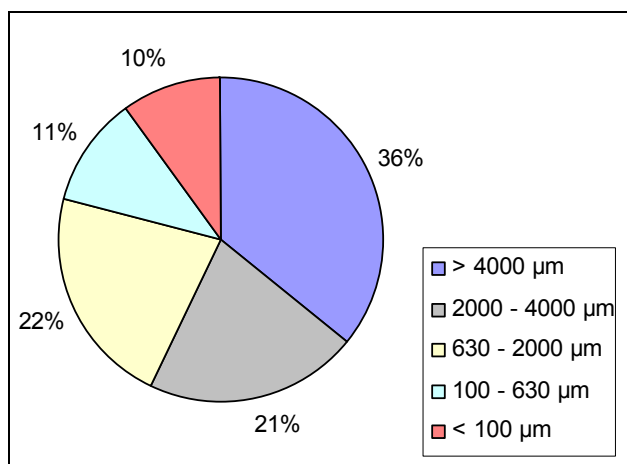
6.2.2 Charakteristika vzorků vody a zeminy z lokality a přípravné práce

Odběr a analýzy materiálu

Pro testy bylo odebráno asi 15 kg zeminy z lokality, před použitím byl vzorek homogenizován důkladným promísením celého odebraného množství. Voda z lokality byla odebrána v množství asi 20 l. Vzorky byly uchovávány v chladničce při teplotě do 8 °C.

Sítová analýza a stanovení sušiny

Z homogenizovaného a předem vysušeného vzorku zeminy byla provedena sítová analýza. Výsledky zrnitostní analýzy vzorků jsou uvedeny na obr. 6.2. V dodaném vzorku převažovaly hrubší frakce písčité a štěrkové: zrnitostní podíl nad 2 mm tvořil více než 55 % celkové hmotnosti vzorku.



Obr. 6.2: Výsledky síťové analýzy.

Sušina byla stanovena vysušením homogenizovaného vzorku při 105 °C podle ČSN ISO 11465 Kvalita půdy – Stanovení hmotnostního podílu sušiny a hmotnostní vlhkosti půdy – Gravimetrická metoda. Sušina tvořila 89 % hmotnosti vzorku.

Vstupní analýzy

Ve vzorcích vody byly stanoveny koncentrace chlorovaných uhlovodíků a dále proveden ÚCHR. Voda byla charakterizována jako velmi tvrdá, slabě alkalická, chemického typu Ca–Mg–Cl–SO₄–HCO₃. Z chlorovaných ethenů převažoval PCE (6 700 µg/l), dále 1,2-DCA (8 600 µg/l), obsah TCE byl 2 700 µg/l a obsah 1,2-cis-DCE 2 000 µg/l. Koncentrace ostatních ethenů byly zanedbatelné nebo pod mezí detekce.

Ve vzorku zeminy byl stanoven pouze obsah chlorovaných uhlovodíků v sušině. Z analýzy zeminy vyplývá, že obsah všech sledovaných ethenů byl pod mezí detekce, tj. pod 50 µg/kg sušiny.

6.2.3 Třepací testy s vodou a zeminou

Batch testy

Pro experimenty byla kontaminovaná voda a zemina nadávkována do skleněných vzorkovnic v hmotnostním poměru zemina : voda 1 : 2 (400 g zeminy

a 800 g vody). Zemina byla navažována v původním stavu bez předchozího sušení. Pro ustavení rovnováhy mezi pevnou a kapalnou fází byly před dávkováním činidla takto připravené vzorky třepány na rotační třepačce po dobu 72 hodin.

Pro zjištění účinné koncentrace bylo testováno celkem 6 různých koncentrací nanoželeza: 0,28; 0,69; 1,38; 2,06; 4,13 a 6,88 g/l. Ke vzorku zeminy a vody bylo potřebné množství suspenze nanoželeza nadávkováno pipetováním. Současně bylo připraveno jedno slepé stanovení bez přídavku nanoželeza. Vzorky byly třepány na rotační třepačce po dobu 8 dní. Po uplynutí této doby byly odebrány k analýze vzorky kapalně i pevné fáze a při odběru bylo měřeno pH a ORP v kapalném podílu.

Kinetické třepací testy s vodou a zeminou byly prováděny pro jednu koncentraci nanoželeza (1,38 g/l). Způsob nasazení testů, včetně přípravy slepého pokusu a způsobu dávkování činidel, byl stejný jako u předchozího testu. Byl připraven dostatečný počet vzorkovnic tak, aby bylo v každém časovém kroku možné odebrat vzorky ze slepého pokusu a vzorkovnice s činidlem. Pro analýzu byly odebírány vzorky kapalně i pevné fáze v celkem 6 časových intervalech: 1, 3, 8, 15, 21 a 28 dní od aplikace nanoželeza. Pro analýzu byly odebírány vzorky kapalně i pevné fáze a při odběru bylo měřeno pH a ORP v kapalném podílu.

Odběr vzorků a analýzy

Po uběhnutí zvolené reakční doby byly vzorky sundány z třepačky a ponechány volně sedimentovat. Po odsazení pevného podílu byl odebrán vzorek kapaliny přímo do měřicí vialky. Pevný podíl byl následně odstředěn (Hettich EBA 21). Stanovení chlorovaných uhlovodíků v kapalně fázi bylo prováděno na přístroji Varian GC/MS metodou ČSN EN ISO 10301 – Stanovení vysoce těkavých halogenových uhlovodíků – Metoda plynové chromatografie.

Stanovení chlorovaných ethenů v pevné fázi bylo provedeno podle metodiky EPA 8260B – Chlorované ethyleny a vinylchlorid v zeminách. V kapalném podílu bylo při odběrech současně měřeno pH a ORP (Multimetr WTW 350i, příslušné WTW elektrody).

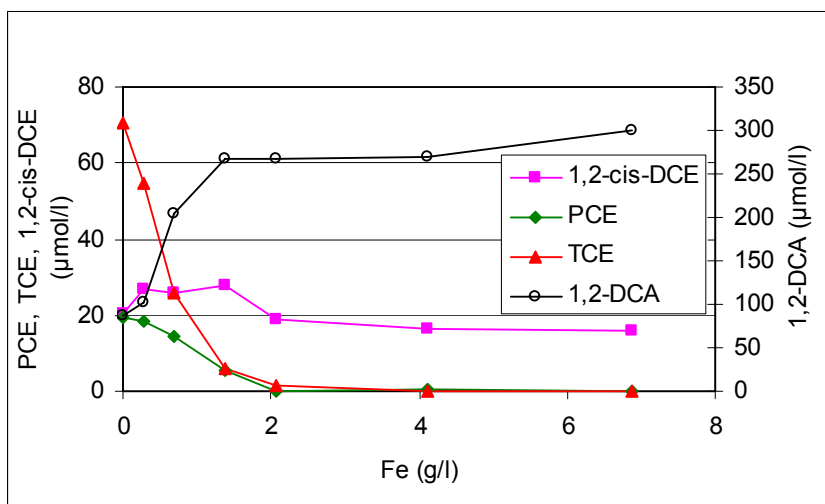
Metodika vyhodnocení testů

Výsledky testů s nulmocným nanoželezem byly hodnoceny na základě změn koncentrací chlorovaných uhlovodíků v kapalném i pevném podílu, a to jednak v závislosti na množství přidaného nulmocného nanoželeza, jednak v závislosti na čase. Zhodnocení míry přirozené volatilizace těkavého podílu vzorků bylo provedeno na základě analýz slepých pokusů. Vzhledem k velké nejistotě měření pro pevné vzorky ($\pm 40\%$) byly tyto výsledky považovány pouze za orientační. Při vyhodnocení kinetických testů bylo přihlíženo i ke změnám v hodnotách pH a ORP.

6.2.4 Výsledky testů s vodou, zeminou a nulmocným nanoželezem

Koncentrační test

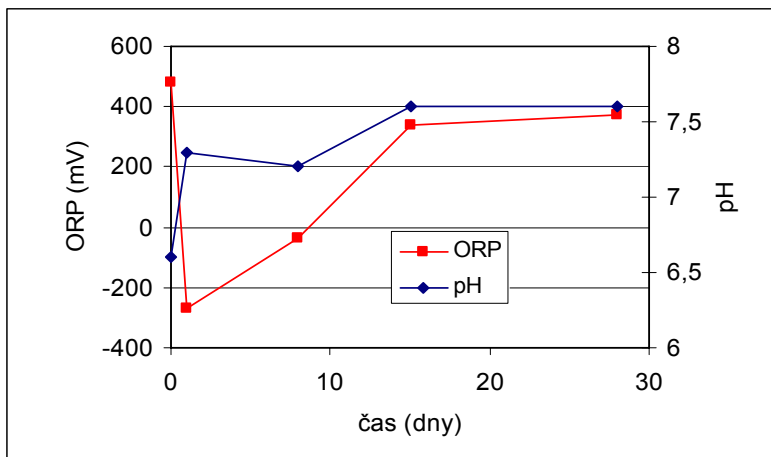
Závislosti úbytku koncentrace chlorovaných uhlovodíků na přidaném množství nanoželeza jsou pro kapalnou fázi uvedeny v grafu na obr. 6.3. Po 8 dnech od aplikace nanoželeza a při koncentraci nanoželeza 2,0 g/l bylo odstraněno 100 % PCE a TCE a 10 % 1,2-cis-DCE z původního obsahu těchto látek. U 1,2-DCA byl pozorován nárůst obsahu až na 300 % původní hodnoty. Vzhledem k minimálnímu obsahu 1,2-DCA v původní zemině lze tento nárůst přičítat přeměně vyšších chlorovaných uhlovodíků nejen na DCE, ale přednostně právě na DCA.



Obr. 6.3: Koncentrační test – kapalná fáze.

Kinetický test

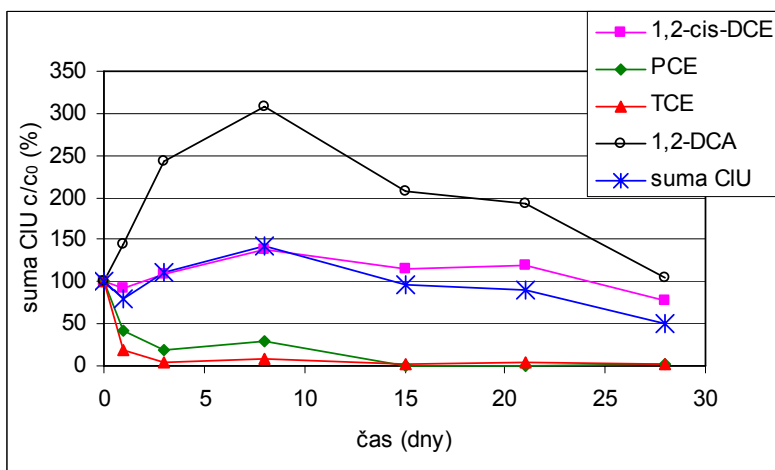
Změna fyzikálně-chemických parametrů



Obr. 6.4: Kinetický test – změny pH a ORP.

Hodnota pH se zvýšila nejprve prudce a pak stoupala po celou dobu pokusu celkem až o 1 jednotku oproti původní hodnotě (obr. 6.4). Hodnota ORP prudce klesla na počátku pokusu až o 700 mV, již po 14 dnech od aplikace nanoželeza se pohybovala v kladných hodnotách, na konci testu zůstala cca 200 mV pod původní hodnotou. Z průběhu změn pH a ORP lze očekávat změny v obsazích chlorovaných uhlovodíků zejména v prvních 14 dnech po aplikaci nanoželeza.

Změna obsahu chlorovaných uhlovodíků



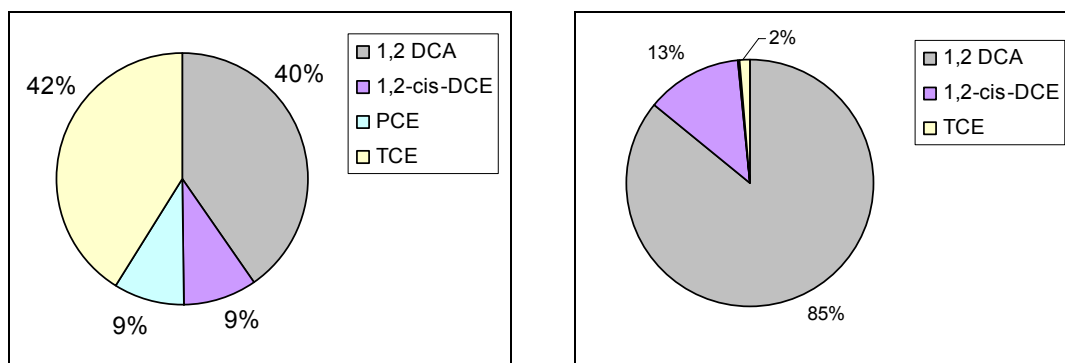
Obr. 6.5: Kinetický test, koncentrace nanoželeza 1,38 g/l – kapalná fáze.

Jak je patrné z grafu na obr. 6.5, byl průběh dechlorace pro přidavek nanoželeza 1,38 g/l rychlý. Po prvních 15 dnech byly zcela odbourány TCE a PCE. Dočasně narůstaly obsahy 1,2-cis-DCE a zejména 1,2-DCA oproti původnímu stavu.

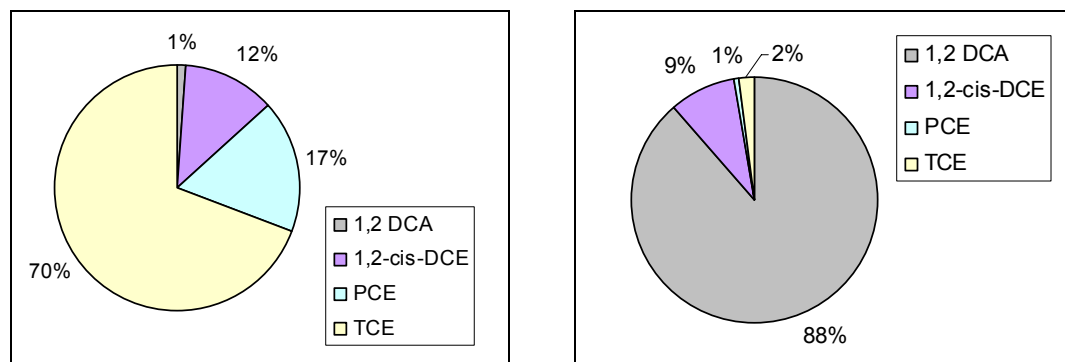
Po 4 týdnech celkový obsah sumy chlorovaných uhlovodíků poklesl na 50 %, zcela odbourán byl PCE a TCE a obsahy 1,2-cis-DCE a 1,2-DCA po počátečním nárůstu postupně klesaly. Nárůst obsahu 1,2-DCA nelze vysvětlit desorpcí z pevné fáze: počáteční obsahy všech chlorovaných uhlovodíků byly pod mezí detekce a kinetika odbourávání v pevné fázi měla obdobný průběh jako v kapalně fázi včetně nárůstu obsahu 1,2-DCA.

Při analýze vzorků pevné fáze bylo zjištěno, že po přípravě vsázky a ustavení rovnováhy došlo k sorpci části kontaminace na zeminu. Absorbované obsahy se pohybovaly v řádu 100 µg/kg sušiny pro PCE, TCE a v řádu 1 000 µg/kg pro 1,2-DCA (hodnoceno podle výsledků ve slepém pokusu). Podíl sorpce tvořil cca 40 % celkového obsahu chlorovaných uhlovodíků, absolutní množství sorbovaných chlorovaných uhlovodíků se po dobu kinetického testu neměnilo.

Kapalná fáze na počátku (vlevo) a po 21 dnech (vpravo)



Pevná fáze na počátku (vlevo) a po 21 dnech (vpravo)

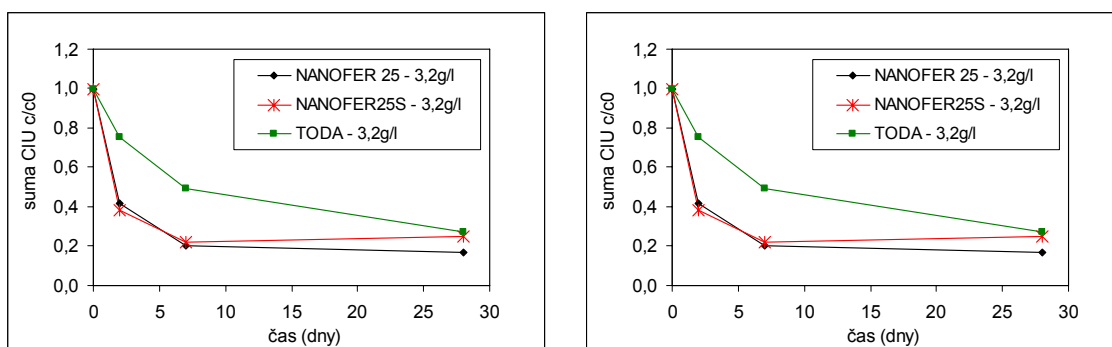


Obr. 6.6: Změna složení směsi chlorovaných uhlovodíků při kinetickém testu.

Měnilo se složení směsi chlorovaných uhlovodíků v kapalně i pevné fázi (viz graf na obr. 6.6), což ukazuje na dechloraci v obou fázích.

6.2.5 Výsledky porovnávacích testů s vodou a 3 typy nanoželeza

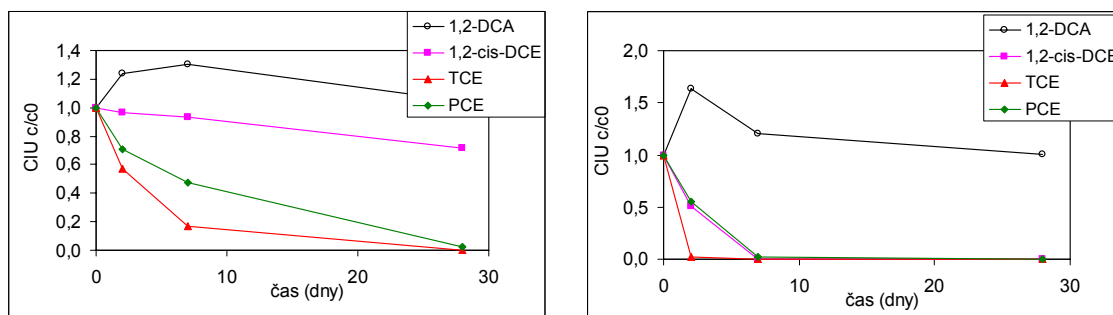
V první etapě laboratorních testů nebyl k dispozici standardní komerční produkt NANOFER 25 a NANOFER 25S, proto byl před pilotní aplikací na lokalitě proveden srovnávací test dostupných typů nanoželeza. Test byl záměrně proveden bez zeminy pouze s kontaminovanou vodou z lokality pro eliminaci sorpčních jevů.



Obr. 6.7: Kinetický test – suma chlorovaných uhlovodíků, porovnání účinnosti 3 typů nanoželeza; koncentrace nanoželeza 0,8g/l (vlevo), koncentrace 3,2 g/l (vpravo).

Na grafech na obr. 6.7 je porovnání účinnosti 3 druhů nanoželeza na odstranění celkového množství chlorovaných uhlovodíků pro dvě koncentrace nanoželeza 0,8 a 3,2 g/l. Pro obě koncentrace nanoželeza je možné konstatovat, že pro nanoželezo RNIP byl pokles obsahu chlorovaných uhlovodíků pomalejší. Celková účinnost po 28 dnech byla pro všechna nanoželeza velmi podobná.

Na grafech na obr. 6.8 je porovnání průběhu odbourávání jednotlivých chlorovaných uhlovodíků pro nanoželezo RNIP a NANOFER 25S v koncentraci 3,2 g/l. Zatímco pro nanoželezo NANOFER 25 došlo v prvních 10 dnech k poklesu obsahu PCE, TCE i 1,2-cis-DCE až na nulu a současně došlo k prudkému nárůstu obsahu 1,2-DCA, u vzorku s nanoželezem RNIP byly změny obsahů chlorovaných uhlovodíků pozvolné.



Obr. 6.8: Kinetický test pouze s vodou (vlevo RNIP, vpravo NANOFER 25), koncentrace nanoželeza 3,2 g/l.

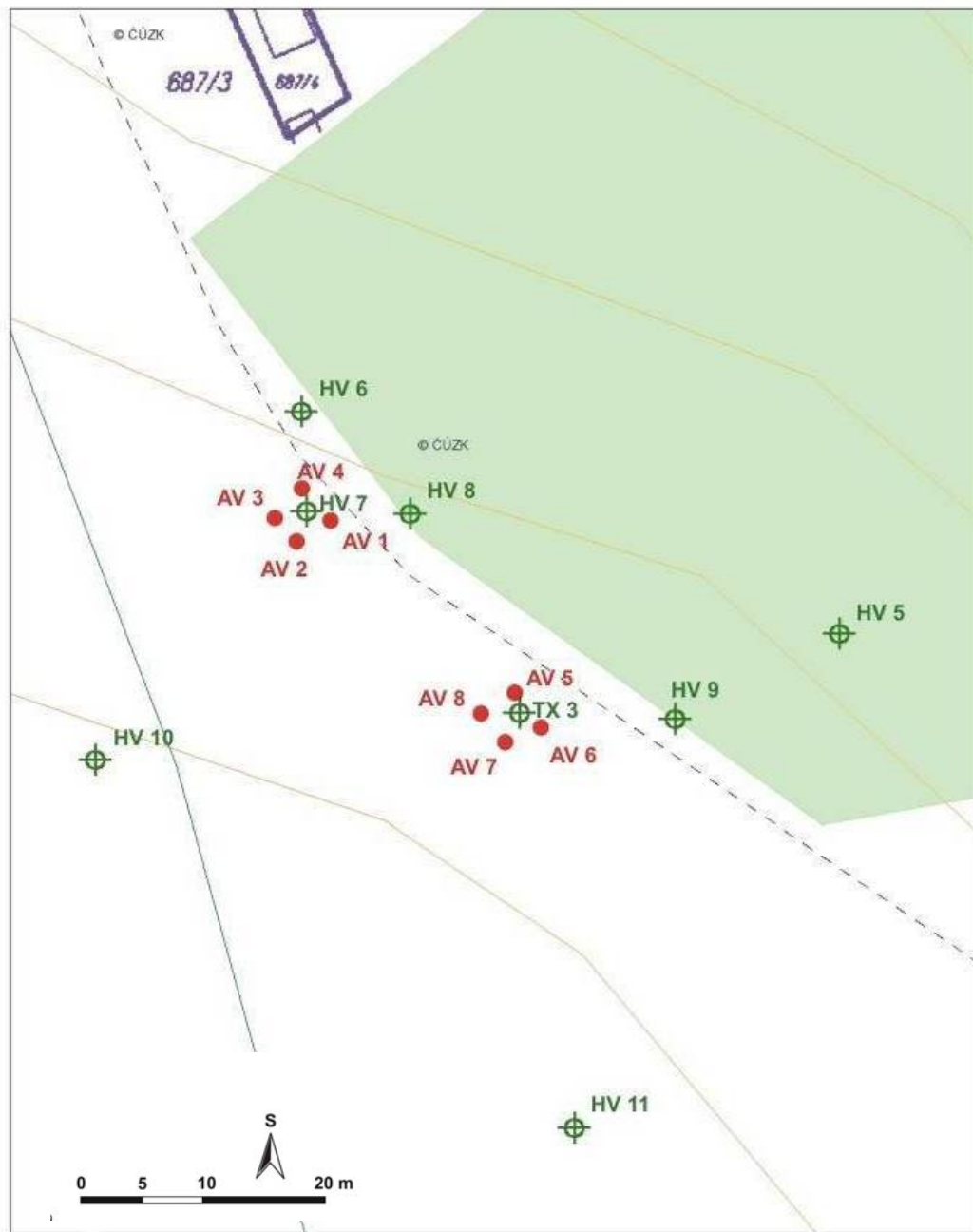
6.3 Výsledky terénní sanace

6.3.1 Pilotní aplikace

Cílem pilotní aplikace bylo ověření funkčnosti *in situ* reduktivní dehalogenace a využitím nanoželeza s ohledem na lokální hydrogeologické podmínky na lokalitě a technickou proveditelnost. Během přípravné etapy bylo celkem vyhloubeno 8 nových aplikačních vrtů, byly provedeny karotážní měření a stopovací zkouška. Pro pilotní aplikaci byl zvolen systém 1 čerpaný vrt ve středu pilotního pole a 4 aplikační vrty v okolí, pilotní test byl realizován na dvou 2 pilotních polích (viz obr. 6.9).

Zásak proběhl v druhé polovině října 2008 a byl proveden pomocí nízkotlaké infiltrace do vystrojených vrtů. Do aplikačních vrtů AV-1, AV-2, AV-3 a AV-4 kolem čerpaného vrtu HV-7 bylo zasáknuto 150 kg 20% suspenze RNIP, do aplikačních vrtů AV-5, AV-6, AV-7 a AV-8 kolem čerpaného vrtu TX-3 bylo zasáknuto 150 kg 20% suspenze NANOFER 25S. Sanační systém (čerpaní vrtů) byl při aplikaci nanoželeza a po dobu dalších 2 měsíců vypnut.

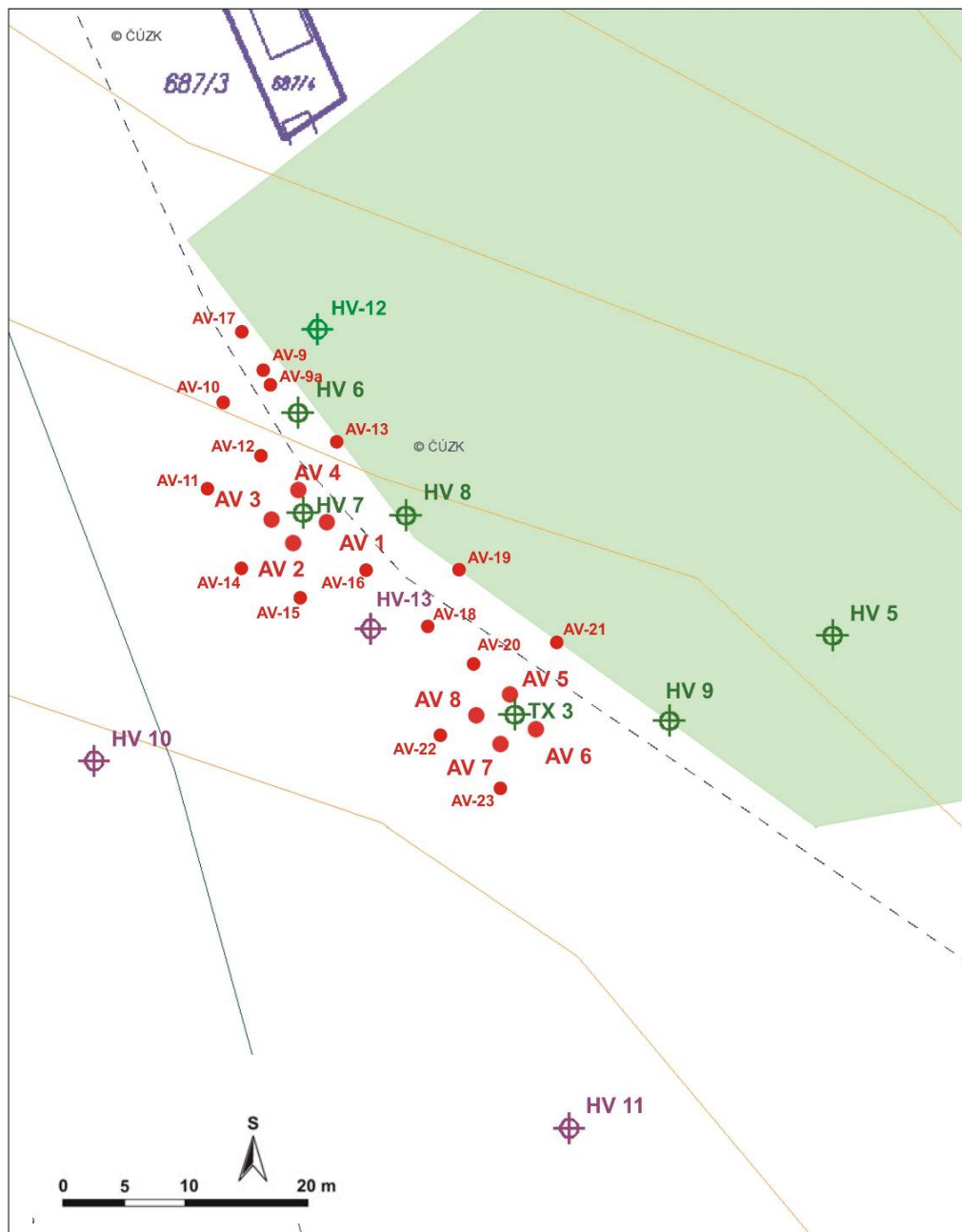
Monitoring probíhal v intervalu 1x měsíčně v období od 11/2008 do 4/2009, byla sledována koncentrace chlorovaných uhlovodíků, koncentrace vybraných anorganických látek a prováděna terénní měření teploty, pH, ORP, konduktivity a koncentrací rozpuštěného kyslíku zejména v aplikačních a čerpaných vrtech. Pilotní aplikace byla vyhodnocena jako úspěšná a bylo přistoupeno k provozní sanaci.



Obr. 6.9: Mapa rozmístění vrtů při pilotním testu (zdroj AQUATEST a.s.)

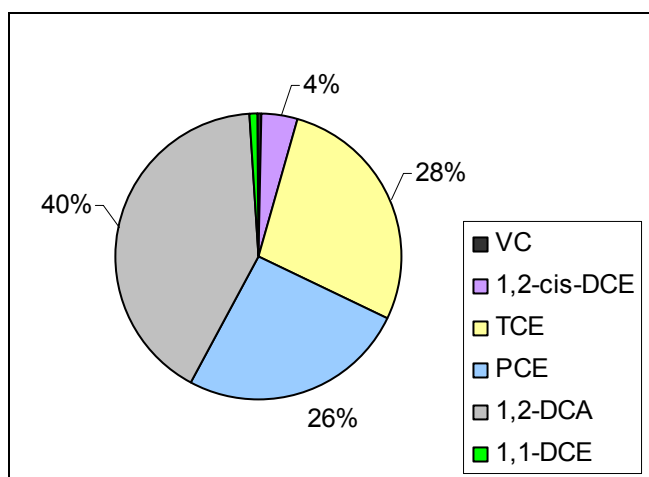
6.3.2 Provozní sanace

V přípravné fázi byla dokončena síť aplikačních vrtů, která pokryla plošný rozsah kontaminace a její předpokládané zdroje. Celkem bylo odvrtno 16 aplikačních vrtů a 2 nové monitorovací vrty (viz mapka na obr. 6.10).



Obr. 6.10: Mapa rozmístění vrtů při provozní sanaci (zdroj AQUATEST a.s.).

Úvodní monitoring byl proveden v listopadu 2009, průměrné složení kontaminace je graficky znázorněno na obr. 6.11. Obsahy PCE a TCE se pohybují v řádu 100–10 000 $\mu\text{g/l}$, obsah 1,2-DCA v řádu 1 000–10 000 $\mu\text{g/l}$ a obsah 1,2-cis-DCE v řádu 100–1 000 μl . Celkem bylo sledováno 25 vrtů, ve čtrnácti z nich převažuje 1,2-DCA, v osmi TCE a ve třech PCE.



Obr. 6.11: Průměrné složení směsi chlorovaných uhlovodíků na lokalitě Písečná.

V průběhu úvodního monitoringu byla získána závažná informace o výskytu DNAPL v oblasti kolem vrtu HV-12 a jako hlavní oblast kontaminace zjištěno okolí vrtů HV-12, AV-7, AV-9 a HV-6. Do sanačního čerpání byl zapojen vrt HV-12, ve kterém byla detekována fáze a koncentrace chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě byla 8,0 g/l PCE, 893 mg/l TCE, 53 mg/l 1,2-DCA, 20 mg/l 1,1-DCA, 10 mg/l 1,1-DCE.

První aplikace nanoželeza proběhla na začátku prosince 2009. Pro aplikaci byly použity dva typy nanoželeza. Nejprve bylo do celkem 25 vrtů aplikováno povrchově modifikované a mobilnější nanoželezo NANO FER 25S (celkem 120 m³ 20% suspenze) a následně do 7 vrtů aplikačních (AV-13, AV-7, AV-23, AV-14 a AV-12) a 3 vrtů čerpacích (HV-6, HV-7, HV-12) neupravené, více reaktivní, méně mobilní nanoželezo NANO FER 25 (celkem 71 m³ 20% suspenze). Po zásaku následovala 2 kola monitoringu v únoru a květnu 2010.

Druhá etapa zásaku nanoželeza proběhla v druhé polovině září 2010. Do všech vrtů byly aplikovány dva typy nanoželeza NANO FER 25 a NANO FER 25S. Celkově bylo zasáknuto 1 800 kg 20% suspenze nanoželeza, suspenze byla připravena na místě pomocí průmyslového dispergátoru DI50, výrobce NANO IRON, s.r.o. Celkové

množství suspenze bylo rozděleno tak, že do ohniska a oblasti DNAPL byly aplikovány cca $\frac{3}{4}$ a do oblasti předpolí $\frac{1}{4}$ z celkového množství suspenze.

Po druhém kole zásaku proběhla ve všech vrtech dosud 2 kola monitoringu, ve vybraných vrtech AV-3, AV-4, AV-8, AV-14, AV-20 a AV-23 probíhal častější monitoring (celkem 5 monitorovacích kol). V těchto vrtech byl monitoring rozšířen také na sledování koncových produktů rozkladu chlorovaných uhlovodíků, tj. ethanu, ethenu a methanu. Výše uvedené vrty byly vybrány sanující firmou na základě jejich pozice vzhledem ke směru proudění podzemní vody.

6.3.3 Metodika vyhodnocení dat z monitoringu

Při zpracování dat z monitoringu pro účely dizertační práce byl hodnocen časový vývoj koncentrací chlorovaných ethenů, chlorovaných ethanů, pH a ORP za období cca 3 let. Pro účely vyhodnocení byl jako počátek ($t=0$ měsíců) zvolen říjen 2008, kdy jsou k dispozici data analýz bezprostředně předcházející pilotní aplikaci na lokalitě. Aplikace činidel pak proběhla v čase 1, 14 a 24 měsíců (vyznačeno v grafech).

Vyhodnocena jsou data ze všech monitorovaných objektů. Pro popis obecných trendů na jednotlivých ohniscích je pracováno s průměrnými hodnotami za skupinu monitorovaných objektů se stejnou charakteristikou. Na datech z jednotlivých objektů jsou demonstrovány typické děje probíhající při aplikaci nanoželeza.

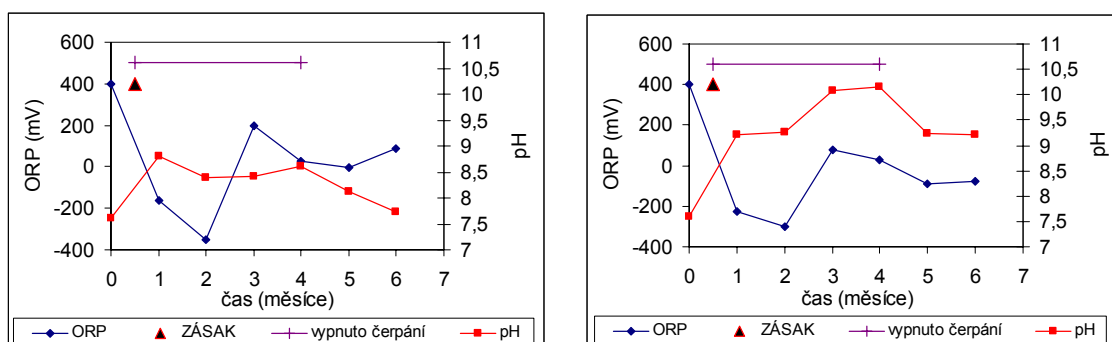
6.3.4 Pilotní aplikace – porovnání účinnosti dvou typů nanoželeza

Na základě karotážního měření a stopovací zkoušky bylo zjištěno, že hydraulická situace je velmi silně ovlivněna tektonikou lokality a sanačním čerpáním, vydatnost proudění v sanačních (čerpaných) vrtech je řádově vyšší než u vrtů aplikačních.

Na základě úvodního monitoringu bylo zjištěno, že koncentrace chlorovaných uhlovodíků byla vyšší v oblasti vrtu HV-7 (suma CIU = 50 000 $\mu\text{g/l}$) než v oblasti vrtu TX-3 (suma CIU = 15 000 $\mu\text{g/l}$), lišilo se také počáteční složení směsi chlorovaných uhlovodíků: v oblasti RNIP byl dominantní 1,2-DCA (45 %) a TCE (36 %), v oblasti NANOFER převládal pouze 1,2-DCA (81 %).

Změny ORP a pH

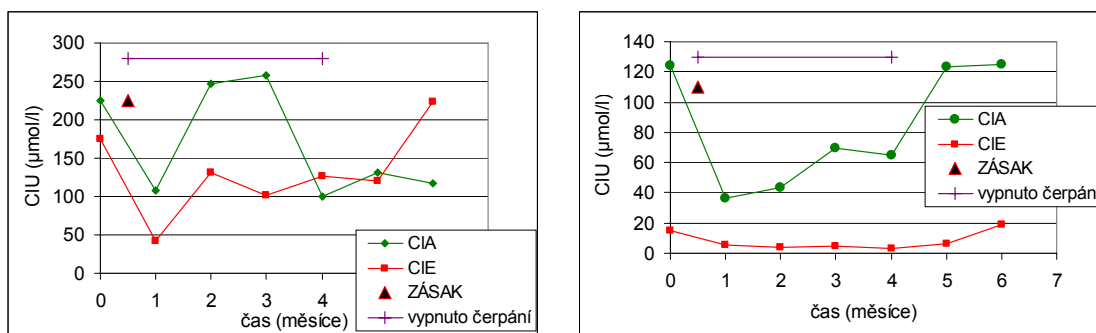
Počáteční pokles ORP byl o cca 700 mV v obou oblastech, po 3 měsících od aplikace došlo k nárůstu do kladných hodnot, další mírný pokles nastal v souvislosti se zapnutím sanačního čerpání a tím rozpohybováním suspenze nanoželeza v podzemní vodě (viz graf na obr. 6.12). V oblasti NANOFER jsou průměrné hodnoty ORP cca o 100–200 mV nižší než v oblasti RNIP. V oblasti RNIP narostlo pH pouze o 1,5 jednotky a po zapnutí čerpání se vrátilo na původní hodnotu. V oblasti NANOFER došlo k nárůstu hodnoty pH o 2,5 jednotky, po zapnutí čerpání hodnota pH mírně poklesla, po 6 měsících však stále byla o 1,5 jednotky vyšší než před aplikací nanoželeza. Na základě porovnání je možné konstatovat, že změněné fyzikálně-chemické podmínky zůstávají po delší časový úsek zejména v oblasti NANOFER, a to i po zapnutí sanačního systému 4 měsíce po aplikaci nanoželeza.



Obr. 6.12: Grafy změny pH a ORP (vlevo oblast RNIP, vpravo oblast NANOFER).

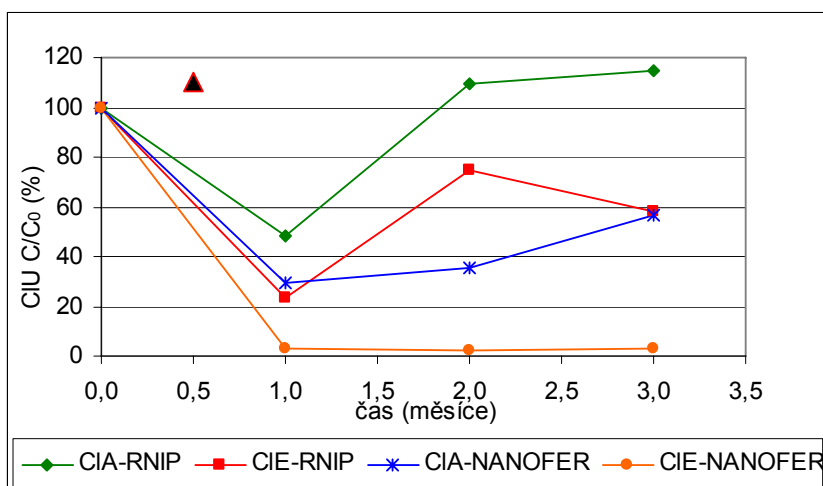
Změny obsahu chlorovaných uhlovodíků

V grafech na obr. 6.13 je patrné porovnání odbourávání sumy chlorovaných ethenů a chlorovaných ethanů po celou dobu pilotního pokusu. Prvotní pokles byl způsoben naředěním podzemní vody. Po zapnutí sanačního čerpání došlo jednak k „rozmytí“ zasáknutého nanoželeza a jednak zřejmě i k dalšímu přítoku znečištěné podzemní vody, což se projevilo v oblasti NANOFER nárůstem obsahu chlorovaných ethanů (1,2-DCA) a v oblasti RNIP nárůstem obsahu chlorovaných ethenů (zejména TCE). Ty byly v daných oblastech dominantní před zahájením pilotního pokusu.



Obr. 6.13: Aplikační vrty – oblast RNIP (vlevo) a oblast NANOFER (vpravo).

Při porovnání účinnosti obou nanoželez s vyloučením vlivu sanačního čerpání (viz obr. 6.14) můžeme konstatovat, že při použití nanoželeza RNIP došlo k poklesu sumy chlorovaných ethenů o 40 % a k mírnému nárůstu obsahu chlorovaných ethanů o 10 %. Při použití nanoželeza NANOFER došlo k poklesu sumy chlorovaných ethenů na méně než 10 % původního obsahu a poklesu sumy chlorovaných ethanů o 40 % původního obsahu.



Obr. 6.14: Kinetika odbourávání sumy chlorovaných uhlovodíků ve vodě, různé typy nanoželeza.

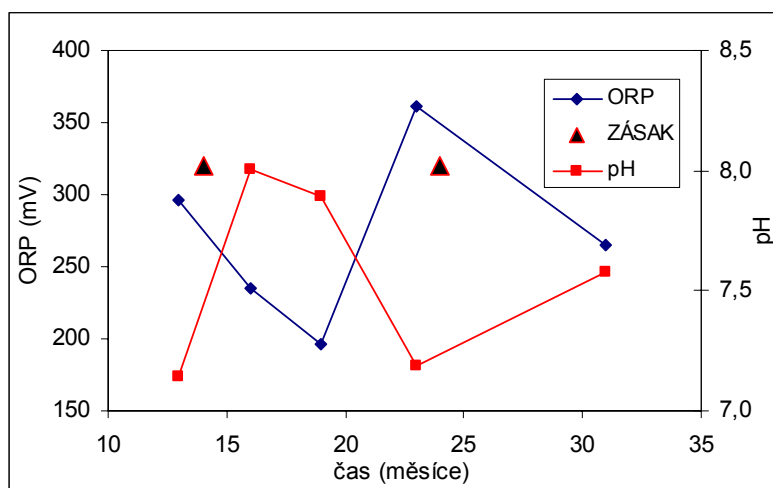
Z výše uvedeného vyplývá celkově větší účinnost nanoželeza NANOFER a zejména skutečnost, že toto nanoželezo odbourává i chlorované ethany.

6.3.5 Provozní aplikace – oblast fáze

Oblastí fáze je myšleno okolí čerpaného vrtu HV-12 tj. vrty AV-9, AV-9a, AV12 a AV-17.

Změny ORP a pH

Po první aplikaci nanoželeza byly změny ORP poměrně malé o cca 100 mV, navíc nedošlo k poklesu do záporných hodnot. Hodnota pH narostla o 1 jednotku. Po 10 měsících (před druhou aplikací) se fyzikálně-chemické parametry navrátily na původní hodnoty. Po druhé aplikaci byly změny parametrů ještě menší.



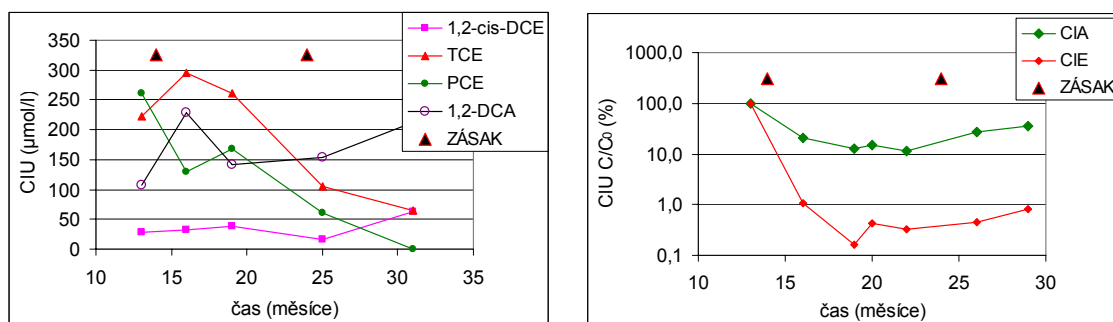
Obr. 6.15: Změny pH a ORP – oblast fáze.

Změny obsahu chlorovaných uhlovodíků

Ačkoliv změny ORP nebyly velké, došlo v oblasti s výskytem fáze k reduktivnímu rozkladu chlorovaných uhlovodíků (pokles sumy chlorovaných uhlovodíků o 45 %), a to zejména k poklesu obsahu chlorovaných ethenů. Po druhé aplikaci nanoželeza došlo k nárůstu obsahu 1,2-cis-DCE a 1,2-DCA jako produktů rozkladu PCE a TCE.

Maximální změny v obsazích chlorovaných uhlovodíků bylo dosaženo u vrtu HV-12 s DNAPL, kde došlo k poklesu obsahu chlorovaných ethenů pod 1 %

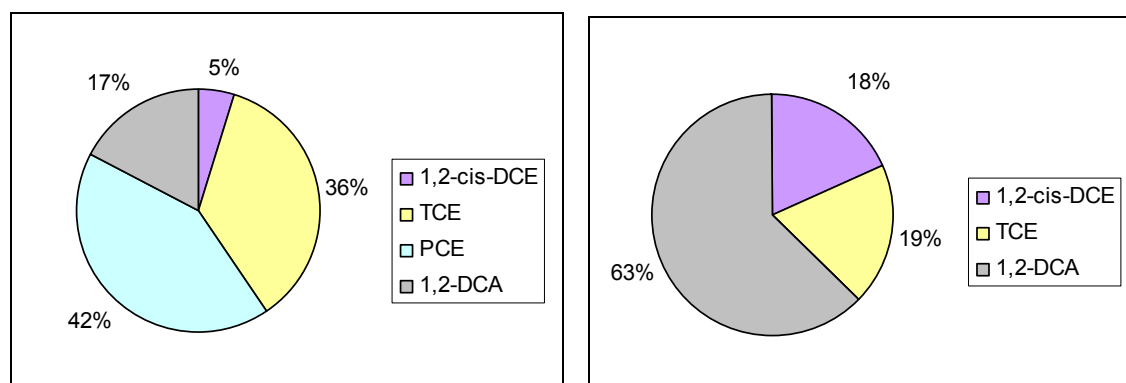
a chlorovaných ethanů na cca 40 % původního obsahu, což představuje pokles koncentrace chlorovaných uhlovodíků o cca 9 600 mg /l. Tento pokles byl dán souběhem působení nanoželeza a sanačního čerpání.



Obr. 6.16: Změny chlorovaných uhlovodíků – celá oblast DNAPL (vlevo), nejvíce kontaminovaný vrt HV-12 (vpravo).

Narůstající obsah chlorovaných uhlovodíků po druhém kole aplikace nanoželeza byl způsoben desorpcí nebo rozpouštěním DNAPL do vody vlivem rostoucího koncentračního gradientu. Vliv nanoželeza na samotnou fázi není možné na základě dostupných dat posoudit.

Na grafu na obr. 6.17 jsou patrné změny ve složení směsi chlorovaných uhlovodíků před první aplikací nanoželeza a na konci monitorovacího období.

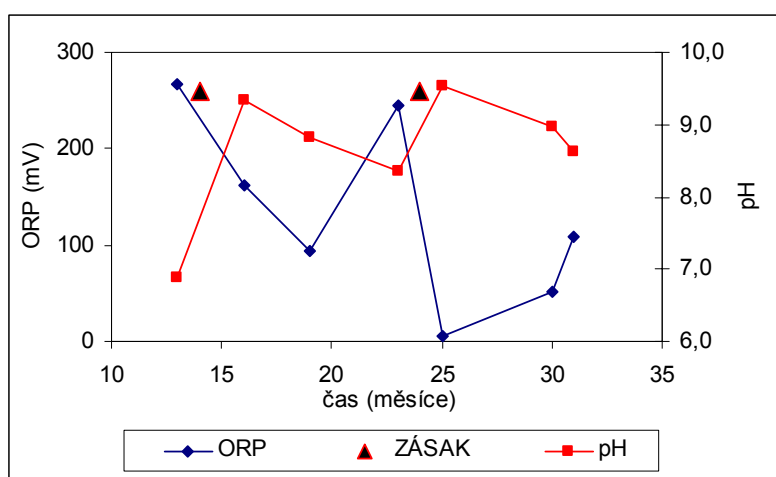


Obr. 6.17: Složení směsi chlorovaných uhlovodíků v oblasti DNAPL – před první aplikací (vlevo) a na konci monitorovacího období (vpravo).

6.3.6 Provozní aplikace – kontaminační mrak a předpolí

Změny ORP a pH

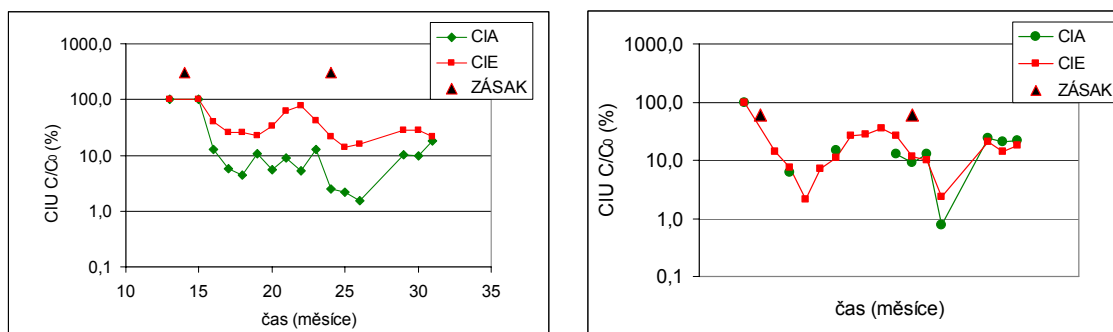
Po obou aplikacích došlo k nárůstu pH o cca 2,5 jednotky, změna hodnot ORP byla po první aplikaci o cca 180 mV, po druhé aplikaci o 280 mV, nebyly dosaženy záporné hodnoty. V předpolí byly změny výraznější, ani tam však nedošlo k výraznějšímu poklesu ORP do záporných hodnot.



Obr. 6.18: Změny pH a ORP v oblasti kontaminačního mraku.

Změny obsahu chlorovaných uhlovodíků

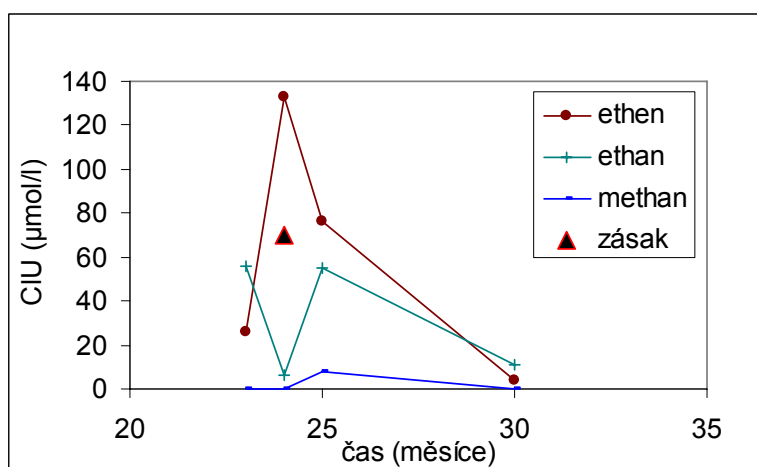
V oblasti kontaminačního mraku došlo po prvním zásaku nanoželeza k poklesu sumy chlorovaných uhlovodíků na 25 % po druhém zásaku na 13 % původního obsahu chlorovaných uhlovodíků. V průběhu 10 měsíců došlo v důsledku rebound efektu k opětovnému nárůstu obsahu chlorovaných uhlovodíků (na 60 resp. na 50 % původního obsahu). Rebound efekt se projevil i na vrtech v předpolí, po poklesu na cca 1 % původního obsahu chlorovaných uhlovodíků došlo k návratu na cca 20 % původního obsahu. Po druhé aplikaci se rebound projevil rychleji, protože došlo k „přitažení“ kontaminace případně rozpouštění DNAPL vlivem rostoucího koncentračního gradientu.



Obr. 6.19: Změny obsahu chlorovaných uhlovodíků – kontaminační mrak (vlevo), předpolí (vpravo).

6.3.7 Vrty v protínající linii – identifikace konečných produktů rozkladu

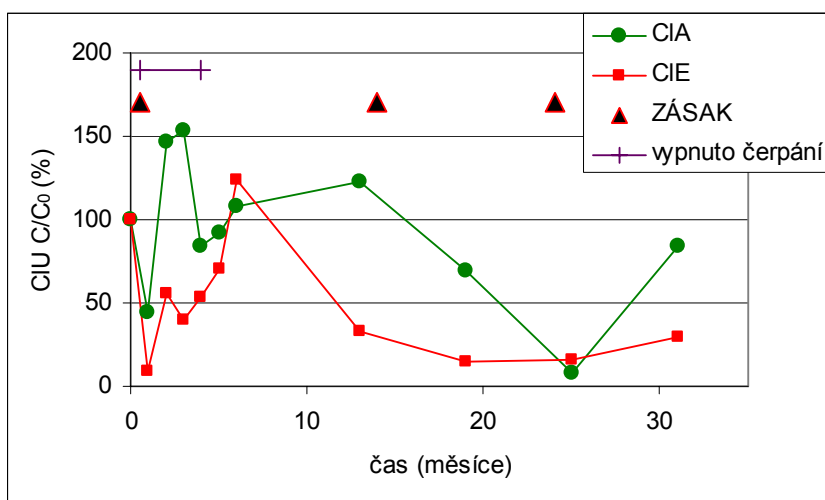
Monitoring v častějších intervalech byl prováděn v linii, protínající kontaminační mrak, a to ve vrtech AV-3, AV-4, AV-8, AV-23, AV-20, AV-14, AV-16. Zjištěné chování se nevymyká výše uvedenému. Kromě chlorovaných ethenů a ethanů byl v období kolem 2. zásaku nanoželeza prováděn monitoring koncových produktů rozkladu chlorovaných uhlovodíků a to ethanu, ethenu a methanu. Tyto produkty byly detekovány ve všech monitorovaných objektech a to v koncentracích řádově 10–1 000 $\mu\text{g/l}$. Množství získaných dat je však příliš malé a zahrnuje krátký časový úsek, proto není možné trendy nějak zobecnit. Na obr. 6.20 je ilustrován vývoj koncentrací v čase na vrtu AV-3.



Obr. 6.20: Konečné produkty rozkladu chlorovaných uhlovodíků – vrt AV-3.

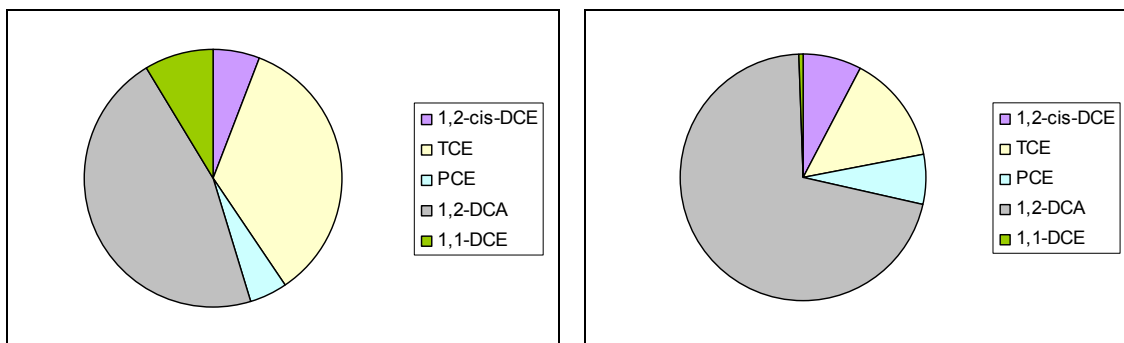
6.3.8 Typické chování

Vrty s přibližně stejným počátečním poměrem chlorovaných ethenů a ethanů se vyskytují zejména v oblasti blízko zdroje znečištění. Na obr. 6.21 je patrný typický průběh odbourávání sumy chlorovaných ethanů a chlorovaných ethenů, v grafu na obr. 6.22 jsou zobrazeny změny složení směsi chlorovaných uhlovodíků před pilotní aplikací a po 2. kole zásaku nanoželeza.



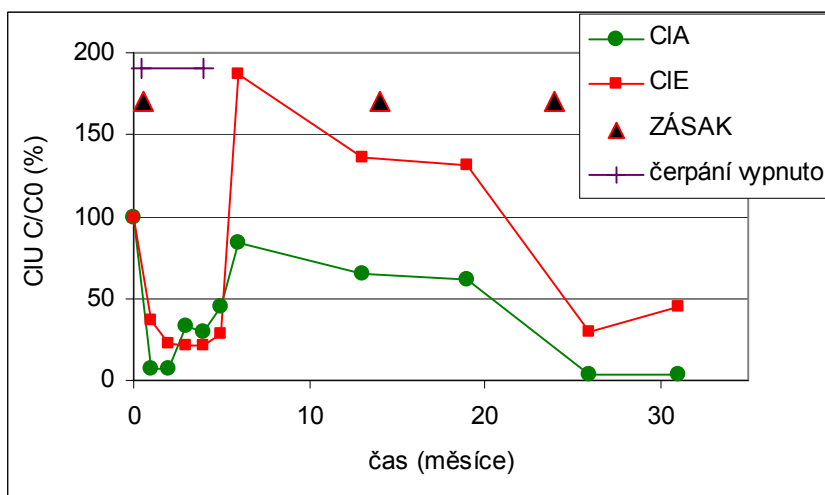
Obr. 6.21: Změna obsahu chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-1.

Počáteční prudký pokles chlorovaných uhlovodíků je dán naředěním, další nárůst koncentrací lze vysvětlit jednak omytím nesaturované zóny a zřejmě také vlivem pohybu DNAPL po zásaku většího objemu vody do podzemí. Současně probíhá rozklad chlorovaných ethenů, který je rychlejší než rozklad chlorovaných ethanů, a tím je dáno, že nárůst obsahu chlorovaných ethenů je menší a došlo k němu později. Aplikované množství nanoželeza při pilotním testu bylo malé pro dosažení trvalejšího poklesu. Na nárůstu koncentrací se zřejmě podílelo i zapnutí sanačního systému ve 4. měsíci po aplikaci nanoželeza. Výrazný pokles obsahu chlorovaných uhlovodíků byl pozorován po prvním kole provozní aplikace, a to na méně než 20 % původního obsahu. Po druhém kole zásaku došlo zřejmě k rozpočívání DNAPL a jejímu rozpouštění vlivem rostoucího koncentračního gradientu, což se projevilo nárůstem koncentrací zejména chlorovaných ethanů.



Obr. 6.22: Změna složení směsi chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-1 před (vlevo) a po sanaci (vpravo).

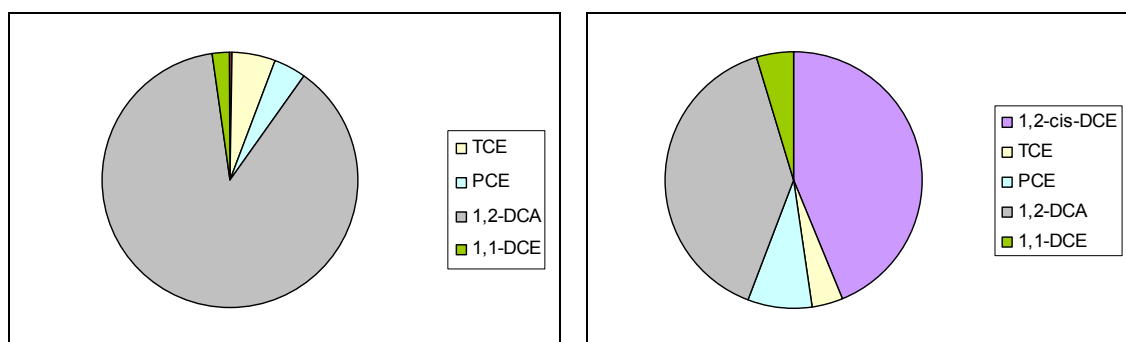
Vrty s převažujícím obsahem chlorovaných ethanů se vyskytují zejména na okraji kontaminačního mraku a v oblasti předpolí. Na obr. 6.23 je patrný typický průběh odbourávání obsahu chlorovaných ethanů a chlorovaných ethenů, v grafu na obr. 6.24 jsou zobrazeny změny složení směsi chlorovaných uhlovodíků před pilotní aplikací a po 2. kole zásaku nanoželeza.



Obr. 6.23: Změna obsahu chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-5.

Počáteční prudký pokles obsahu je způsoben jednak naředěním a jednak působením nanoželeza. Následný nárůst obsahu chlorovaných uhlovodíků je dán zřejmě zapnutím sanačního systému a vlivem přítoku „čerstvé“ kontaminované vody. To se projeví jako

opětovný nárůst podílu chlorovaných ethenů, jako je tomu ve zdroji kontaminace. Provozní aplikace nanoželeza způsobila pokles chlorovaných ethanů pod 10 % a chlorovaných ethenů pod 45 % původního obsahu .



Obr. 6.24: Změna složení směsi chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-5 před (vlevo), po sanaci (vpravo).

Na grafu na obr. 6.24 je zřejmé, že se zvyšoval podíl 1,2-cis-DCE, způsobený nátokem „čerstvé“ kontaminované vody a rozkladem PCE a TCE po nové aplikaci nanoželeza.

6.3.9 Souhrn

Další lokalitou, na které byla provedena sanace s využitím nového typu nanoželeza, je bývalá skládka průmyslových odpadů v Písečné u Letohradu. I po provedení předchozích sanačních zásahů je lokalita kontaminována chlorovanými uhlovodíky (převládá TCE a 1,2-DCA). Na lokalitě probíhá sanační čerpání. Skládka se nachází na rozhraní dvou geologických oblastí s lokálními tektonickými poruchami. Propustnost je puklinová nebo průlinová, koeficient transmisivity se pohybuje v širokém rozmezí hodnot od 10^{-3} do 10^{-7} m²/s.

Před pilotní aplikací byly realizovány laboratorní zkoušky s nanoželezem RNIP a porovnávací zkoušky nanoželez RNIP, NANOFER 25 a NANOFER 25S. Při pilotním testu bylo provedeno porovnání účinnosti nanoželeza RNIP a NANOFER 25S na oddělených pilotních polích. Následovala 2 kola sanační aplikace nanoželeza do vystrojených vrtů, použito bylo postupné zasakování nanoželez NANOFER 25

a NANOFER 25S. Rozdílná reaktivita a mobilita obou typů nanoželeza umožnila jejich cílenou aplikaci s ohledem na koncentraci kontaminantů v sanovaných objektech a jejich umístění. Při této sanaci byla poprvé použita příprava suspenze nanoželeza přímo na lokalitě s využitím práškového nanoželeza a průmyslového dispergátoru DI-11, výrobce NANO IRON, s.r.o..

Po provedení pilotního testu bylo možné vyhodnotit (i přes rozdílné hydrogeologické podmínky na pilotních polích a silné ovlivnění sanačním čerpáním), že pro odbourávání chlorovaných ethenů byly účinnosti RNIP a NANOFER 25S srovnatelné, pro odbourávání chlorovaných ethanů bylo lepší účinnosti dosaženo pro NANOFER 25S.

Při předsanačním monitoringu byl zjištěn zdroj znečištění v okolí vrtu HV-12, kde byla zjištěna fáze DNAPL a koncentrace jednotlivých rozpuštěných chlorovaných uhlovodíků dosahovala stovek mg/l až v jednotkách g/l. Tento vrt byl zapojen do sanačního čerpání.

Po jednotlivých kolech zásaku nanoželeza byl pozorován úbytek chlorovaných ethenů i chlorovaných ethanů (až cca o 80 %) a to i v oblasti fáze (až o 40 %). Následoval vždy silný rebound efekt a je zřejmé, že pokud nebude na lokalitě odstraněn zdroj znečištění, tj. fáze DNAPL, bude k tomuto jevu docházet. Zásaky nanoželeza nebudou dostatečně efektivní a tím porostou náklady na sanaci.

7 ZÁVĚRY

Cílem této dizertační práce bylo získat a interpretovat vědecké poznatky spojené se zavedením nového typu nulmocného nanoželeza. Tyto poznatky se opírají o výsledky provedených laboratorních testů a zejména o vyhodnocení výsledků plných sanačních aplikací, které proběhly v ČR v letech 2007–2011 na lokalitách Hořice v Podkrkonoší a Písečná.

Nový typ nulmocného nanoželeza byl vyvinut v rámci spolupráce pracoviště TUL a Centra pro vývoj nanomateriálů UPOL na projektu KAN108040651 „*Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanaci kontaminovaných podzemních vod*“. Od roku 2008 je nositelem nové technologie výroby a dodavatelem nulmocného nanoželeza pro laboratorní a sanační účely firma NANO IRON, s.r.o. Po ukončení prací na projektu byl nový typ nanoželeza ještě dále modifikován s cílem zlepšit jeho aplikovatelnost pro sanační účely.

Jedním z úkolů dizertační práce bylo zavedení a použití metodiky standardních laboratorních experimentů k vyhodnocení interakce různých vzorků nanoželez s kontaminanty. Stěžejní část dizertace pak byla zaměřena na ověření funkce vybraných vzorků nanoželeza při pilotních aplikacích a aktivní účast na plné sanaci dvou lokalit.

1) Standardní metodika

V laboratoři TUL byly testovány různé prototypy vyráběného nanoželeza, které byly vyvíjeny na pracovišti UPOL, na různých typech kontaminace (chlorované uhlovodíky, PCB, Cr^{6+} , U, aromatické nitrosloučeniny, AOX). Výsledky byly porovnávány s komerčním produktem RNIP firmy Toda Kogyo Corp. a nanoželezem vyráběným podle metody prof. Zhanga. V rámci práce byla vytvořena standardizovaná metodika laboratorních testů.

Celkem byly provedeny laboratorní testy na vzorcích vody a případně vody a kontaminované horniny z cca 30 lokalit. Většinou se jednalo jak o koncentrační testy, tak i o testy kinetické, při kterých byl měřen úbytek kontaminantů a hodnoty pH a ORP. Ve všech případech byly prováděny i slepé experimenty bez přídavku nanoželeza, které sloužily k posouzení vlivu jiných parametrů.

Na základě provedených experimentů je možné formulovat následující závěry:

Graf závislosti poklesu obsahu kontaminantu na množství přidaného nanoželeza má obvykle charakteristický průběh – nejprve prudký pokles a dosažení určité saturace, kdy další přídavky nanoželeza již účinnost odbourávání podstatně nezvyšují. Hodnota účinné koncentrace, se kterou se následně provádí kinetické testy, je zvolena v oblasti koncentrací blízko zlomu na křivce. Kinetické testy většinou ukazují na reakci s kinetikou 1.řádu s poločasy rozkladu v řádu několika dní či prvních desítek dní.

ORP vykazuje na počátku testu velmi strmý pokles až k hodnotám na úrovni stability vody, což je způsobeno silným redukčním působením nanoželeza na přítomné elektronové akceptory – vodu, rozpuštěný kyslík, ale i na kontaminanty. V případě, že reakční kapacita nanoželeza je již vyčerpána, dochází k návratu ORP na stav před aplikací nanoželeza nebo k hodnotám blízkým. Hodnota pH se většinou zvýší (podle pufrací kapacity materiálu) o desetiny až první jednotky pH. Na rozdíl od ORP však při vyčerpání reakční kapacity nanoželeza většinou hodnota pH zůstává trvale zvýšena.

2) Sanační aplikace nanoželeza

Vyhodnocení výsledků laboratorních testů a dat z monitoringu pilotních a provozních sanací jsou detailně popsána v případových studiích. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že nový typ nulmocného nanoželeza lze úspěšně použít pro sanace chlorovaných uhlovodíků.

V areálu průmyslového podniku v Hořicích v Podkrkonoší byly nejprve provedeny laboratorní a pilotní testy za použití laktátu sodného a nanoželeza NANOFER. V průběhu pilotního pokusu se ukázala metoda tlakového zásaku nanoželeza do vystrojených vrtů jako nevhodná (docházelo k vývěru nanoželeza mimo vrty), dále byla používána pouze metoda přímé tlakové injekce „direct-push“. Po pilotním testu následovala celkem 3 kola sanace s použitím nanoželeza NANOFER 25S.

Limitujícím faktorem pro účinnost sanace na této lokalitě byla nízká propustnost prostředí a tím omezené šíření nanoželeza s podzemní vodou. Dosažená účinnost

sanace byla po 3. kole průměrně kolem 48 %. V turonských vrtech byla účinnost vyšší než ve vrtech kvartérních, maximální pak byla ve vrtech původně aplikačních.

S použitím metody „direct-push“ souviselo vytvoření omezených reaktivních zón kolem aplikačních bodů. Negativním efektem bylo vytlačení kontaminace plošně i do hloubky spolu se suspenzí nanoželeza, což se projevilo krátkodobým zvýšením obsahu chlorovaných ethenů v cenomanské zvodni.

Při sanaci došlo na jednom z hlavních ohnisek k postupné aplikaci laktátu a následně nanoželeza. Toto ohnisko vykazovalo jednoznačně vyšší účinnost odbourávání CIU a to již po 1. kole sanace, po 3. kole sanace je celková průměrná účinnost 76 %. Tato tzv. kombinovaná metoda se jeví jako velmi perspektivní sanační metoda i v omezeně propustném horninovém prostředí.

Před pilotní aplikací na lokalitě Písečná byly provedeny laboratorní zkoušky s nanoželezem RNIP a porovnávací zkoušky nanoželez RNIP, NANOFER 25 a NANOFER 25S. Při pilotním testu bylo provedeno porovnání účinnosti nanoželeza RNIP a NANOFER 25S na oddělených pilotních polích. Následovala 2 kola sanační aplikace nanoželeza do vystrojených vrtů, použito bylo postupné zasakování nanoželez NANOFER 25 a NANOFER 25S. Kombinace nanoželez umožňuje díky rozdílné reaktivitě a mobilitě obou typů nanoželeza cílenou aplikaci s ohledem na koncentraci kontaminantu v daném místě. Při této sanaci byla poprvé použita příprava suspenze nanoželeza přímo na lokalitě s využitím práškového nanoželeza a průmyslového dispergátoru DI-11, výrobce NANO IRON, s.r.o.

Při pilotním testu bylo prokázáno, že pro odbourávání chlorovaných ethenů jsou účinnosti RNIP a NANOFER 25S srovnatelné, pro odbourávání chlorovaných ethanů je lepší účinnost dosažena pro NANOFER 25S.

Po jednotlivých kolech zásaku nanoželeza byl pozorován úbytek chlorovaných ethenů i chlorovaných ethanů (až cca o 80 %) a to i v oblasti fáze (až o 40%). Vždy následoval silný rebound efekt a je zřejmé, že pokud nebude na lokalitě odstraněn zdroj znečištění, tj. fáze DNAPL, bude k tomuto jevu docházet. Zásaky nanoželeza nebudou dostatečně efektivní a tím porostou náklady na sanaci.

8 LITERATURA

1. Arnold W., Roberts L., 2000, *Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles*, Environmental Science and Technology, 34, 1794-1805.
2. Černík M a kolektiv, 2010, *Chemicky podporované in situ sanační technologie*, Vydavatelství VŠCHT Praha, ISBN: 978-80-7080-767-5.
3. Dries J., Bastiaens L., Springael D., Agathos S.N., Diels L., 2005, *Combined Removal of Chlorinated Ethenes and Heavy Metals by Zerovalent Iron in Batch and Continuous Flow Column Systems*, Environmental Science and Technology, 39, 8460-8465.
4. Elliot D.W., Zhang W.X., 2001, *Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment*, Environmental Science and Technology, 35, 4922-4926.
5. Fennelly J.P., Roberts A.L., 1998, *Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with Zero-Valent Metals and Bimetallic Reductants*, Environmental Science and Technology, 32, 1980-1988.
6. Filip J., Zboril R., Schneeweiss O., Zeman J., Cernik M., Kvapil P., Otyepka M., 2007, *Environmental Applications of Chemically Pure natural Ferrihydrite*, Environmental Science and Technology, 41, 4367-4374.
7. Gavaskar A., Tatar L., Condit W., 2005. *Cost and Performance Report Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies for Source Remediation*, CR-05-007-ENV. Port Hueneme, CA: Naval Facilities Engineering Command.
Available at: www.clu-in.org/download/techdrcr/td_CR-05-007.pdf
8. Halamová I., Kozák J., 2007, *OEZ Letohrad – skládka Písečná I. Aktualizace AR*. Geogroup a.s. Praha.
9. Henn K.W., Waddill D.W., 2006, *Utilization of Nanoscale Zero-Valent Iron for Source Remediation – A case study*, Remediation, 16(2): 23, 57-77.
10. Chen J., Al-Abed S.R., Ryan J.A., Li Z., 2001, *Effect of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron*, Journal of Hazardous Materials B83, 243-254.

11. Cheng S., Wu S., 2000, *The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals*, Chemosphere, 41, 1263-1270.
12. Choe S., Lee S-H., Chang Y-Y., Hwang K-Y., Khim J., 2001, *Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe⁰*, Chemosphere, 42, 367-377.
13. Chuang F-W., Larson R.A., Wessman M.S., 1995, *Zero-Valent Iron-Promoted Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls*, Environmental Science and Technology, 29, 2460-2463.
14. ITRC, 2005, *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*.
15. Johnson T.L., Scherer M.M., Tratnyek P.G., 1996, *Kinetics of halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal*, Environmental Science and Technology, 30, 2634-2640.
16. Kanel S.R., Manning B., Charlet L., Choi H., 2005, *Removal of arsenic from groundwater by nanoscale zero-valent iron*, Environmental Science and Technology, 39, 1291-1298.
17. Karn B., Kuiken T., Otto M., 2009, *Nanotechnology and In Situ remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks*, Environmental Health Perspectives, 117, 1823-1831.
18. Li L., Fan M., Brown R.C., Van Leeuwen J., Wang J., Wang W., Song Y, Zhang P., 2006, *Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36(5), 405-431.
19. Li X-Q., Elliott D.W., Zhang W-X., 2006, *Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 31, 111-122.
20. Lien H., Zhang W., 1999, *Reaction of chlorinated methanes with nanoscale metal particles in aqueous solutions*, Journal of Environmental Engineering, 125 (11), 1042-1047.

21. Lien H., Zhang W-X., 2001, *Complete Dechlorination of Chlorinated Ethenes with Nanoparticles*, Colloid and Surfaces, 191, 97-105.
22. Liu Y, Lowry G.W., 2006, *Effect of Particle Age (Fe⁰ Content) and Solution pH On NZVI Reactivity: H₂ Evolution and TCE Dechlorination*, Environmental Science and Technology, 40, 6085-6090.
23. Liu Y., Majetich S.A, Tilton R.D., Sholl D.S., Lowry G.V., 2005, *TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties*, Environmental Science and Technology, 39,1338-1345.
24. Macé Ch., Desrocher S., Gheorghiu F., Kane A., Pupeza M., Cernik M., Kvapil P., Venkatakrishnan, R., Zhang, W-X., 2006, *Nanotechnology and Groundwater Remediation - A Step Forward in Technology Understanding*, Remediation, 16(2), 23-33.
25. Masciangioli T., Zhang W-X., 2003, *Environmental Technologies at the Nanoscale*, Environmental Science and Technology, 37, 102A-108A.
26. Matheson L.J., Tratnyek P.G., 1994, *Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal*, Environmental Science and Technology, 28, 2045-2053.
27. Matějů V. a kol., *Kompndium sanačních technologií*, EKOMONITOR Chrudim, 2006, ISBN: 80-86832-15-5.
28. Mueller N.C. and Nowack B., 2010, *Nano zero valent iron – THE solution for water and soils remediation?*, Report of the ObservatoraNANO.
Available at: www.observatorynano.eu
29. NANO IRON, s.r.o, <http://www.nanoiron.cz/>
30. Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Sarathy V., Baer D.R., Amonette J.E., Pecher K., Wang CH., Linehan J.C., Matson D.W., Penn R.L., Driessen M.D., 2005, *Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics*, Environmental Science and Technology, 39, 1221-1230.
31. Ondra E., 2006, *Aktualizace analýzy rizika starých ekologických zátěží v areálu nabyvatele Ing. Stanislav Klát, Kar-Box, s.r.o., Hořice.*

32. Orth W.S., Gillham R.W., 1996, *Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe(0)*, Environmental Science and Technology, 30, 66-71.
33. PARS Environmental An Innovative remediation technology for soils and groundwater.
Available at: <http://www.parsenviro.com/nanofeaw-1.html>
34. Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R. Lowry G., 2007, *Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions*, Environmental Science and Technology, 41, 284-290.
35. Ponder S.M, Darab J.G., Mallouk T.E., 2000, *Remediation of Cr(VI) and Pb (II) aqueous solution using supported, nanoscale zero valent iron*, Environmental Science and Technology, 34, 2564-2569.
36. Quinn J., Geiger C., Clausen C., Major D., 2005, *Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron*, Environmental Science and Technology, 39, 1309-1318.
37. Roberts A.L., Totten L.A, Arnold W.A., Burriss D.R., Campbell T.J., 1996, *Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals*, Environmental Science and Technology, 30, 2654-2659.
38. Tratnyek P.G., Johnson R.L., 2006, *Nanotechnologies for environmental cleanup*, Nanotoday, 1(2), 44-48.
39. Song H., Carraway E.R., 2005, *Reduction of Chlorinated Ethanes by Nanosized Zero-Valent Iron: Kinetics, Pathways, and Effect of Reaction Conditions*, . Environmental Science and Technology, 39, 6237-6245.
40. Song H., Carraway E.R., 2008, *Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron*, Applied Catalysis B: Environmental, 78, 53-60.
41. Shin M., Choi H., Kim D., Baek K., 2008, *Effect of surfactant on reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron*, Desalination, 223, 299-307.

42. Taghavy A., Costanza J., Pennell K.D., Abriola L.M., 2010, *Effectiveness of nanoscale zero-valent iron for treatment of a PCE-DNAPL source zone*, Journal of Contaminant Hydrology, 118, 128-142.
43. Topinka D., Kozubek P., Kvapil P., Macháčková J., Matějů V., Muzikář V., Němeček J., Sommerová L., 2007, *Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst*, MŽP.
44. U.S EPA, 1998, *Metal-Enhanced Dechlorination of Volatile Organic Compounds Using an In situ Reactive Iron Wall, Innovative Technology Evaluation Report*, EPA/540/R-98/501.
45. U.S EPA, 2002, *Field applications of in situ remediation technologies: Permeable reactive barriers*, Washington 2002.
46. U.S.EPA, 2005, *U.S.EPA Workshop on Nanotechnology for Site Remediation* Available at:
http://epa.gov/ncer/publications/workshop/pdf/10_20_05nanosummary.pdf
47. U.S. EPA, 2006, *Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment*.
48. U.S.EPA, 2008, *Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet*, EPA 542-F-08-009.
49. U.S.Navy Website on nZVI.
Available at:
https://portal.navfac.navy.mil/portal/page/portal/navfac/nawfac_ww_pp/navfac_nfesc_pp/environmental/erb/nzvi
50. Varadhi S.N., Gill H., Apoldo L.J., Blackman R.A., Wittman W.K., 2005, *Full-scale nanoiron injection for treatment of groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons*, Natural Gas Technologies Conference, 2005, Orlando, Florida.
51. Wang C., Zhang W-X., 1997, *Synthesizing Nanoscale Metal Particles for Rapid and Complete Dechlorination of PCE and PCBs*, Environmental Science and Technology, 31, 2154-2156.
52. Xu Y., Zhang W., 2000, *Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes*, Indu. Eng. Chem.Res., 39(7), 2238-2244.

53. Yang G.C.C., Tu H., Hung Ch., 2007, *Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment*, Separation and Purification Technology, 58, 166-172.
54. Zhang WX, 2003, *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview*, Journal of Nanoparticle Research 5(3-4), 323-332.
55. Zhang W., Wang Ch, Lien H., 1998, *Treatment of chlorinated organic contaminant with nanoscale bimetallic particles*, Catalysis Today, 40, 387-395.
56. Zhang W., Elliot D.W., 2006, *Applications of Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation*, Remediation, 16(2): 23.

9 SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA

Příspěvky v odborných časopisech

1. KLIMKOVA S., CERNIK M., LACINOVA L., FILIP J., JANCIK D., ZBORIL R., 2011, Zero-valent iron nanoparticles in treatment acid mine water from *in situ* leaching, *Chemosphere* 82, 1178-1184.
2. LACINOVA L., KVAPIL P., CERNIK M., 2011, A field comparison of two reductive dechlorination (NZVI and lactate) methods, *Environmental Technology* (in press, available on line in: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2011.592225>).

Kapitola v knize

1. Černík M. a kol., *Chemicky podporované in situ sanační technologie*, Vydavatelství VŠCHT Praha 2010, 76-94, ISBN 978-80-7080-767-5.

Příspěvky na odborných konferencích

1. LACINOVÁ L., HRABÁK P., 2006, *Nové postupy ISCO pro odstranění kontaminantů na bázi BTEX z horniového prostředí*, Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, *Vodní zdroje EKOMONITOR*, 39-44, IBSN 80-86832-21-X.
2. LACINOVÁ L., ŠURÁŇOVÁ R., PETERKA R., 2007, *Příprava a provedení pilotní aplikace nanoželeza pro sanaci PCB na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem*, Inovativní *in-situ* sanační technologie, *Vodní zdroje EKOMONITOR*, 17-21, IBSN 978-80-86832-28-9.
3. LACINOVA L., CERNIK M., KRIKLAVOVA L., RODOVA A., 2007, *Application nano-sized zero-valent iron for decontamination groundwater and soil - laboratory tests*, *Nanotech-Insight 2007*, Luxor, Egypt. (posterová sekce).
4. KVAPIL P., LACINOVÁ L., KŘIKLAVOVÁ L., KLÍMKOVÁ Š., 2007, *Diskuse vhodnosti kombinovaného použití vybraných in situ sanačních metod při řešení kontaminace podzemních vod*, *Sanační technologie X*, *Vodní zdroje EKOMONITOR*, 69-75, IBSN 978-80-86832-26-5.

5. LACINOVÁ L., KLÍMKOVÁ Š., ŠVÁB M., 2008, *Možnosti použití nulmocného nanoželeza pro redukci aromatických nitrosloúčenin*, Sanační technologie XI, Vodní zdroje EKOMONITOR, 80-84, ISBN 978-80-86832-35-7.
6. KLIMKOVA S., CERNIK M., LACINOVA L., NOSEK J., 2008, *Application of Nanoscale Zero-Valent Iron for Groundwater Remediation: Laboratory and Pilot Experiments*, NANO: Brief Reports and Reviews 3 (4), 287-289, ISSN 17932920.
7. LACINOVÁ L., KVAPIL P., ČERNÍK M., KŘIKLAVOVÁ L., 2008, *Možnosti použití kombinované metody laktát - nanoželezo pro odstranění chlorovaných ethenů z podzemní vody*, Inovativní *in-situ* sanační technologie ve výzkumu a praxi, Vodní zdroje EKOMONITOR, 23-29, ISBN 978-80-86832-37-1.
8. LACINOVA L., CERNIK M., KVAPIL P., KLIMKOVA S., 2009, *Experiences of zero-valent nanoiron application for groundwater remediation in the Czech Republic*, Nanotech Insight 2009, Barcelona, Španělsko. (posterová sekce).
9. LACINOVA L., HRABAL J., CERNIK M., 2009, *Case Study: Zero-Valent Nano-Iron For Groundwater Remediation In Horice v Podkrkonosi*, EuroNanoForum 2009, Praha, 118, ISBN 978-92-79-11109-9. (posterová sekce).
10. LACINOVÁ L., HRABAL J., ČERNÍK M., 2009, *Případová studie aplikace NZVI v Hořicích v Podkrkonoší*, NANOCON 2009, 62-63, ISBN 978-80-87294-12-3.
11. LACINOVÁ L., LEDERER T., 2009, *Dehalogenace AOX nulmocným železem v průmyslových odpadních vodách*, Inovativní *in-situ* sanační technologie ve výzkumu a praxi II, Vodní zdroje EKOMONITOR, 26-30, ISBN 978-80-86832-45-6.
12. KVAPIL P., LACINOVA L., KLIMKOVA S., NESETRIL K., CERNIK M., 2010, *Field Comparison of Selected nZVI: Case Study of Pisečna Site*, Contaminated Site Management in Europe (CSME – 2010), Gent.
13. KVAPIL P., LACINOVA L., CERNIK M., 2010, *Combined Application of Lactates and nZVI for Remediation of Chlorinated Hydrocarbons*, Contaminated Site Management in Europe (CSME – 2010), Gent. (posterová sekce).
14. LACINOVÁ L., HRABAL J., KVAPIL P., ČERNÍK M., 2010, *Zkušenosti s pilotní aplikací kombinované metody laktát - nanoželezo*, Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi III, Vodní zdroje EKOMONITOR, 16-17, ISBN 978-80-86832-53-1.

15. ČERNÍK M., NOSEK J., LACINOVÁ L., 2011, *Využití nanočástic elementárního železa pro čištění odpadních vod*, Řešení extrémních požadavků na čištění odpadních vod, Tribun EU, 48-51, ISBN 978-80-7399-286-6.

10 PŘÍLOHY

Příloha 1: Technické informace k použitým typům nanoželeza

RNIP-10E

Material Safety Data Sheet

May be used to comply with OSHA's Hazard Communication Standard, 29 CFR 1910, 1200. Standard must be consulted for specific requirements.

U.S. Department of Labor.
Occupational Safety and Health
Administration (Non-Mandatory Form)

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IDENTITY (As Used on Label and List) RNIP-10E (Surface Stabilized Iron Slurry) | Note: Blank spaces are not permitted. If any item is not applicable, or no information is available, the space must be marked to indicate that. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Section I

| | |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Manufacturer's Name TODA KOGYO CORP. | Emergency Tel. No. 0836-89-0007 JAPAN Tel No. for information 0836-89-0007 JAPAN Date prepared January 7, 2008 Address: 1-1-1, Shinoki, Sanyoonoda, Yamaguchi 756-0847 Japan |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Section II -Hazardous ingredients/Identity Information

| Hazardous Components (Specific Chemical Identity; Common Names) | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|------------|----------|-------|--------------------|------|-------------|------|------------------|
| Ingredients | CAS No. | Contents % | ACGIH | | Hazardous chemical | | Carcinogens | | |
| | | | TLV | ACGIH | OSHA | OSHA | NTP | IARC | Marine Pollutant |
| | | | mg/m3 | | | | | | |
| Elemental Iron(Fe) | 7439-89-6 | 11(5~17) | (5) | X | X | X | X | X | X |
| | | | as Fe2O3 | | | | | | |
| Triiron Tetraoxide (Fe3O4) | 1317-61-9 | 6(12~1) | (5) | X | X | X | X | X | X |
| | | | as Fe2O3 | | | | | | |
| Water-Soluble Polymer | | 3(2~4) | X | X | X | X | X | X | X |
| Water (H2O) | 7732-18-5 | 80(75~85) | X | X | X | X | X | X | X |

Note x --- Not listed, O --- listed

Section III -Physical/Chemical Characteristics

| | |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Boiling Point :Not applicable | Specific Gravity :1.20(1.15~1.25) (g/cm3) (H2O=1 20°C) |
| Vapor Pressure (mmHg) :Not applicable | Melting Point :Not applicable |
| Vapor Density (Air=1) :Not applicable | Evaporation rate :Not applicable (Butyl acetate = 1) |
| Solubility in water : less than 0.1% | pH : 12(11~12.5, 20°C) |
| Appearance and Odor : Black liquid and Non-Odor | |

R N I P - 1 0 E

Section IV -Fire and Explosion Hazard data

| | | | |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Flash Point (Method used) : Nonflammable | Flammable limits | LEL | UEL |
| | | X | X |
| Extinguishing Media | Water, carbon dioxide and Fire Extinguisher. (a powder-type extinguisher) | | |
| Special Fire Fighting Procedure | Although it is non-flammable, in case that a fire accident occurs near container(s), it(they) should be promptly moved to safe place. | | |

Section V -Reactivity Data

| | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Stability | Unstable | | Condition to avoid: Keep away from flames. Keep away from high temperatures place. Do not dry up. |
| | Stable | X | |
| Incompatibility (Materials to avoid): Fires strictly forbidden. | | | |
| Hazardous Decomposition or Byproduct : Generating a small amount of hydrogen (less than 1L/kg · hr) | | | |

Section VI -Health Hazard Data

| | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Route(s) of Entry: | Inhalation? | Skin? | Ingestion? |
| | NO | NO | NO |
| Health Hazards (Acute and chronic) | | | |
| CAUSE NO HARM | | | |
| Carcinogenicity: | NTP? | IARC Monograph? | OSHA Regulated? |
| | NO | NO | NO |
| Signs and Symptoms of Exposure: Local effects: Irritating to skin, eyes and cause inflammation. Chronic effects: Not known | | | |
| Medical Conditions Generally Aggravated by Exposure : None | | | |
| Emergency and First Aid Procedures Eyes: Flush with copious amount of water for at least 5 minutes and obtain medical attention. Skin: Wash skin with soap and water, when the slurry is stuck. | | | |

Section VII -Precautions for Safe Handling and Use

| |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Step to be taken in case material is released or spilled: Wash away spilled slurry with a large amount of water, or dispose and bury it under the ground in accordance with the appropriate law. |
| Waste Disposal Method: Dispose under the ground in accordance with appropriate law. |
| Precaution to be taken in Handling and Storing: Handling: Suitable protections such as eye goggles or glasses and gloves shall be used in handling. Storing : Containers shall be stored in as cool place as possible. |
| Other Precautions |

RNIP-10E

Section VIII -Control Measures

| | | |
|----------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|
| Respiratory Protection(Specify Type) None | | |
| Ventilation | Local Exhaust | None |
| | Mechanical (General) | None |
| Protective Gloves: Rubber gloves (Tight fit is recommended) | | Eye Protection : Safety glasses. goggles |
| Other Protective Clothing or Equipment None | | |

Section IX -Transportation Information

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>The cautions on transportation: Containers shall be carefully loaded and protected against damage or breakage. Prevent cargo from unfastening and shifting. Direct sun-light should be avoided on transportation.</p> <p>UN Number : This product does not correspond to any of dangerous toxic substances designated in the IMDG code or IATA dangerous code.</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

TECHNICKÝ LIST

NANOFER 25

Disperze nanočástic nulamocného železa

- Vydán: 12.12.2008
- Revize:

Identifikace produktu a výrobce

- Produkt: vodná disperze nanočástic železa Fe(0) stabilizovaná anorganickým modifikátorem
- Výrobce/dodavatel:
NANO IRON, s.r.o.
Štefánikova 116
66461Rajhrad
Česká Republika
tel.: +420 547 230 016
fax: +420 547 230 212
e-mail: info@nanoiron.cz

Specifikace produktu

Nanočástice nulamocného železa, dispergované ve vodě

| Chemické složení nanočástic Fe(0) | Fe(jádro) FeO(povlak) |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Hmotnostní obsah pevného podílu | 20% |
| Hmotnostní obsah Fe(0) v pevném podílu | ≈ 85% |
| Ostatní látky v pevném podílu | Fe ₃ O ₄ , FeO, C |
| Hmotnostní obsah Fe(0) v disperzi | 17% |
| Krystalická modifikace | Fe |
| Morfologie částic | sférické |
| Granulometrie částic Fe(0) | d ₅₀ < 50nm |
| Měrný povrch | >25m ² /g |
| Barva | černá |
| Měrná hmotnost disperze | 1210 kg/m ³ |
| Měrná hmotnost Fe(0) | 7870 kg/m ³ |
| Měrná hmotnost Fe ₃ O ₄ | 5700 kg/m ³ |

Aplikace produktu

- Dekontaminace podzemních vod, půdy
- Čištění povrchových vod
- Čištění vod vstupujících do technologických procesů
- Čištění odpadních vod od kontaminantů

Balení produktu

- NANO FER 25 je expedován v ocelových sudech vyložených PE vakem, balení 25 a 50kg.
- Malá balení do 1kg jsou expedovány v plastových dózách.

Doprava a skladování

- Nejsou stanoveny zvláštní nároky na dopravu.
- Nanočástice nulamocného železa jsou velmi reaktivní, postupně oxidují na Fe_3O_4 , za současného poklesu obsahu $Fe(0)$.
- Pevný podíl může po delší prodlevě po naplnění do obalů sedimentovat.
- Před aplikací je třeba disperzi v původním obalu zhomogenizovat.
- Je třeba omezit styk disperze se vzduchem, nevystavovat disperzi zvýšeným teplotám, a zpracovat ji v co nejkratším čase.
- Vyvarovat se dlouhodobého skladování.

TECHNICKÝ LIST

NANOFER 25S

Disperze nanočástic nulamocného železa

- Vydán: 12.12.2008
- Revize:

Identifikace produktu a výrobce

- Produkt: vodná disperze nanočástic železa Fe(0) stabilizovaná anorganickým modifikátorem
- Výrobce/dodavatel:
NANO IRON, s.r.o.
Štefánikova 116
66461Rajhrad
Česká Republika
tel.: +420 547 230 016
fax: +420 547 230 212
e-mail: info@nanoiron.cz

Specifikace produktu

Nanočástice nulamocného železa, dispergované ve vodě

| | |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Chemické složení nanočástic Fe(0) | Fe(jádro) FeO(povlak) |
| Hmotnostní obsah pevného podílu | 20% |
| Hmotnostní obsah Fe(0) v pevném podílu | ≈ 85% |
| Ostatní látky v pevném podílu | Fe ₃ O ₄ , FeO, C |
| Ostatní látky v kapalně fázi | Organický stabilizátor |
| Hmotnostní obsah Fe(0) v disperzi | 17% |
| Krystalická modifikace | Fe |
| Morfologie částic | sférické |
| Granulometrie částic Fe(0) | d ₅₀ < 50nm |
| Měrný povrch | >25m ² /g |
| Barva | černá |
| Měrná hmotnost disperze | 1210 kg/m ³ |
| Měrná hmotnost Fe(0) | 7870 kg/m ³ |
| Měrná hmotnost Fe₃O₄ | 5700 kg/m ³ |

Aplikace produktu

- Dekontaminace podzemních vod, půdy
- Čištění povrchových vod
- Čištění vod vstupujících do technologických procesů
- Čištění odpadních vod od kontaminantů

Balení produktu

- NANOIFER 25S je expedován v ocelových sudech vyložených PE vakem, balení 25 a 50kg.
- Malá balení do 1kg jsou expedovány v plastových dózách.

Doprava a skladování

- Nejsou stanoveny zvláštní nároky na dopravu.
- Nanočástice nulamocného železa jsou velmi reaktivní, postupně oxidují na Fe_3O_4 , za současného poklesu obsahu $Fe(0)$.
- Pevný podíl může po delší prodlevě po naplnění do obalů sedimentovat.
- Před aplikací je třeba disperzi v původním obalu zhomogenizovat.
- Je třeba omezit styk disperze se vzduchem, nevystavovat disperzi zvýšeným teplotám, a zpracovat ji v co nejkratším čase.
- Vyvarovat se dlouhodobého skladování.

Příloha 2: Přehled vybraných aplikací nanoželeza (převzato z [17])

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | EPA Region | Site Information | | | Media | | | Contaminants | | | Technology Information | | | Vendor Information | Cleanup/ remedial objectives and goals |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------|-------------------------------------|-----------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------|
| | | | Site type | Cleanup program | Scale | Geology | Media treated | Volume of media treated | Contaminants treated | Initial contaminant concentrations | Final contaminant concentrations | Type of nanoparticle | Technology design | | | |
| Naval Air Engineering Station | Lakehurst, NJ | 2 | Aircraft launching activity testing | CERCLA | Full | Coastal Plain Aquifer consisting of mostly sand and gravel | Soil and Groundwater | Not available | PCE, TCE, TCA, DCE, vinyl chloride | Average total VOC concentration decreased by 74% | BNP | 300 lb of BNP was made into 2-gal slurry, injected by direct push into 10 northern plume and five southern plume; 2,300 total lbs injected in 2005 and 500 total lbs injected in 2006 | PARS Environmental, Inc., Environmental Chemical Corporation, Inc. | Achieve decreasing trends in contaminant concentrations | | |
| Naval Air Station | Jacksonville, FL | 4 | Former UST Site | CERCLA | Full | Silty to fine sand from 0 to 24 feet bgs; dense clay from 24 to 54 feet bgs | Groundwater | Not available | TCE, TCA, DCE, vinyl chloride | Max TCE: 26,000 ug/L Max TCA: 11,000 ug/L Max DCE: 44,000 ug/L | BNP | 300 lb of BNP was made into 4.5 to 10 g/L slurry; combination of direct push and closed-loop recirculation | PARS Environmental, Inc. | Reduce total site contaminant mass by 40-50% | | |
| Patrick AFB, OT-30 | Patrick AFB, FL | 4 | Industrial Area | RCRA | Full | Groundwater encountered 4 to 5 feet bgs. Upper surficial aquifer mostly fine to medium grained sands with occasional silt/clay. Silty region around 35 to 42 ft bgs holding DNAPL migration. | Soil and Groundwater | 600,000 ft ³ , 22,222 cy | TCE and corresponding daughters | Initial TCE as high as 150,000 ug/L | Emulsified ZVI (EZVI) | High pressure pneumatic injection | Jacobs Engineering Group (Prime) | Reduction of significant source mass (interim) Florida groundwater target levels (ultimate) | | |
| Launch Complex 15 | Cape Canaveral Air Force Station, FL | 4 | Abandoned Space Launch Complex | RCRA | Full | Groundwater encountered 4 to 5 feet bgs. Upper surficial aquifer mostly fine to medium grained sands with occasional silt/clay. Silty region around 35 to 42 ft bgs holding DNAPL migration. | Soil and Groundwater | 7,500 ft ³ , 280cy | TCE and corresponding daughters | Initial TCE as high as 439,000 ug/L | Emulsified ZVI (EZVI) | Drop Tip injection | Jacobs Engineering Group (Prime) | Reduction of significant source mass (interim) Florida groundwater target levels (ultimate) | | |
| Space Launch Complex 34 | Cape Canaveral, FL | 4 | Former Rocket Launch Site | Not available | Pilot | Upper portion of surficial aquifer known as Upper Sand Unit, underlain by Middle Fine-Grained Unit which makes up a hydraulic barrier to Lower Sand Unit | Soil and Groundwater | Not available | TCE | Not available | Emulsified ZVI (EZVI) | High pressure injection pneumatic injection and pressure pulse enhanced injection techniques used. 61 gallons of ezVI injected into upper sand unit; 8 injections made at depths ranging from 16 to 24 ft bgs | Geosyntec Consultants | Estimate change in TCE and DNAPL mass in test plot, evaluate change in aquifer quality due to ezVI treatment, evaluate fate of TCE due to injection, verify ezVI operating requirements and costs | | |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

10/03/2008

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | Were cleanup goals and objectives met? (Yes/No) | Performance data available (Yes/No) | Performance Information | | | | Future Work/Current Plans | Contact Information | Information Sources |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | Maintenance (OSM) activities/monitoring system | Start date/date installed | Anticipated end date of current phase | Length of operation | | | |
| Naval Air Engineering Station | Lakehurst, NJ | Yes | Yes | Groundwater samples were taken from 13 monitoring wells. Six post injection sampling events during week 1, 2, 4, 8, 12 and 6 months after BNP injection | Phase I - Nov-05 Phase II - Jan-06 | Not available | Not available | Not available | Paul Ingisano, PRM EPA Region 2 212-637-4337 ingisano.paul@epa.gov | Remedial Action Report for Nanoscale Peroxide Treatment of Groundwater at Areas 1 and J Naval Engineering Station, Lakehurst, NJ, June 2006 (NAEAC Report) Cape Fear Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies For Nanoscale Remediation http://www.epa.gov/epa/download/remed/et-05-007-arnv.pdf Tech News and Trends - September 2005 http://tahn.org/products/newsletters/handView.cfm?issue=0905.cfm |
| Naval Air Station | Jacksonville, FL | Yes | Yes | Groundwater samples were collected 6 weeks after injection from select wells | Jan-04 | Through 2007 | 1st monitoring event was 5 weeks after initial monitoring, monitoring continued beyond the original 9 months | ORP data: Levels dropped to below -200 mV Daughter products of parent VOCs were detected, some levels of daughter product concentrations increased sharply and then decreased; high levels of anaerobic reductive products indicated reduction by microbial action or hydrogenolysis | Keith Henn Tuscon, AZ 412-821-8146 Keith.Henn@tnus.com | Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation - A case study, Keith W. Henn and Dan W. Widel, Remediation, Spring 2006; MAFAC Cost and Performance Report; Nanoscale Remediation Technologies For Source Remediation http://www.epa.gov/epa/download/remed/et-05-007-arnv.pdf from Keith Henn to Mari Otto dated 11/24/2004; Henn and Waddeil, 2005, U.S. EPA Nanotechnology Workshop |
| Patrick AFB, OT-30 | Patrick AFB, FL | TBD | Yes | Semi-annual monitoring | Nov-05 | 1-Nov-10 | On-going, minimum 5 years | ORP and DO decreasing | Mark Kershner Mark.Kershner@patrick.af.mil | OT-30 Corrective Measure Implementation (CMI) Report |
| Launch Complex 15 | Cape Canaveral, Air Force Station, FL | TBD | Yes | Semi-annual monitoring | Feb-06 | 1-Feb-11 | On-going, minimum 5 years | ORP and DO decreasing | Mark Kershner Mark.Kershner@patrick.af.mil | Space Launch Complex 15 Groundwater Remediation Report |
| Space Launch Complex 34 | Cape Canaveral, FL | Yes | Yes | Soil sampling was conducted from 100' to 150' depth down to lower sand unit) prior to injection, directly after injection and 6 weeks after injection; groundwater samples were taken by vendor from multilevel samplers within plot area | Jun-02 | Not available | 8 months | ORP and DO decreased slightly after the ezVI injection; groundwater pH remained stable | Suzanne O'Hara Geosyntec Consultants 519-822-2230 ext.234 solar@geosyntec.com Jacques Quinn MVA 321-687-8410 | Demonstration of in situ Dehalogenation of DNAPL Through Injection of Emulsified Zero-Valent Iron at Launch Complex 34 Cape Canaveral Air Force Station, 1st Battle, September 10, 2004 Nanotechnology Applications for Remediation: Cost-Effective and Rapid Technologies Removal of Contaminants From Soil, Groundwater and Aqueous Environments Greg Wilson http://es.epa.gov/nrc/publications/meetings/6-18-04/ppt/greg_wilson.ppt#Z56.1 , Nanotechnology Applications%20for%20Remediation%20Cost-Effective%20and%20Rapid%20Technologies%20Removal%20of%20Contaminants%20From%20Soil%20Groundwater%20and%20Aqueous%20Environments |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | EPA Region | Site Information | | | Media | | | Contaminants | | | Technology Information | | | Vendor Information | Cleanup/ remedial objectives and goals |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------------------------|-----------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| | | | Site type | Cleanup program | Scale | Geology | Media treated | Volume of media treated | Contaminants treated | Initial contaminant concentrations | Final contaminant concentrations | Type of nanoparticle | Technology design | | | |
| Parris Island | Port Royal, SC | 4 | Marine Corps Recruit Depot Former Dry Cleaner | CERCLA/ Private | Plot | Small, relatively flat, sandy island with minimal topographic relief. Highest elevation on site is approximately 9 feet above mean sea level (msl). Soil present is from Seabrook, Capers, and Bohicket series. 15 different soil types. | Soil and Groundwater | Not available | PCE, TCE, c-DCE, vinyl chloride | Groundwater: Max PCE: 32,000 ug/L Max TCE: 10,000 ug/L Max c-DCE: 3,400 ug/L Max vinyl chloride: 710 ug/L | Not available | EZVI | October 2006: Injected 17 barrels EZVI (55 gallons/barrel) at two injection plots. Direct push and pneumatic injection. ~600 gallons of EZVI were injected into the pneumatic test plot using pneumatic injection from 4 to 19 ft bgs; injected ~150 gal of EZVI into a direct injection plot using direct push rig from approximately 6 to 12 ft bgs | Geosyntec Consultants | - Evaluate the long-term performance of nanoscale EZVI injected into the saturated zone to determine the degree of dehalogenation of DNAPLs containing TCE. - Estimate change in PCE and DNAPL mass in test plot, evaluate change in aquifer quality due to EZVI treatment, evaluate injection technologies, verify ezvi operating requirements and costs | |
| Vandenberg Air Force Base | Santa Maria, CA | 9 | Missile Launch Pad | CERCLA | Plot | Interbedded sands, silts, and clays referred to as the Orcutt Formation; bedrock encountered below the alluvium at depths of approximately 40 to 50 feet bgs | Groundwater | Not available | TCE, DCE | TCE: 2.5 mg/L | Not available | BNP | Not available | Not available | Not available | |
| Phoenix Goodyear Airport - North (Undynamics) Phase I | Goodyear, AZ | 9 | Former Missile development R&D facility | CERCLA | Plot | Alluvial deposits of Western Salt River Valley. Deposits consist of upper gravelly sand, fine-grained silt and lower conglomerate unit. Groundwater at 85ft bgs. Target injection interval ad 110 to 120 ft bgs. | Groundwater | Not available | TCE, PCE, Perchlorate | Up to 39,000 ug/L | Not available | nZVI | Injection of 30gal. nZVI slurry in water through injection well with 10- diameter stainless steel wire wrapped 0.03-slot screen. Injection below packer placed in well casing. | Polyflon Company PolyMetalix™ | Achieve target compound concentration decreases in source area. Collect information for design of full scale. | |
| Phoenix Goodyear Airport - North (Undynamics) Phase II | Goodyear, AZ | 9 | Former Missile development R&D facility | CERCLA | Plot | Alluvial deposits of Western Salt River Valley. Deposits consist of upper alluvial unit, intermediate gravelly sand and lower conglomerate unit. Groundwater at 85 ft bgs. Target injection interval ad 110 to 120 ft bgs. | Groundwater | Not available | TCE, PCE, Perchlorate | 3,500 to 11,000 ug/L | Not available | nZVI | Gravity feed nZVI (10,400 liters / 27,900 gallons) of 2.7% nZVI suspension totaling 22 kg (49 lbs) of nZVI injected through injection well with 10 foot long 6 inch diameter stainless steel wire wrapped 0.03 slot screen. Used deoxygenated site water, sodium hexametaphosphate dispersing agent, and water treatment to address potential agglomeration issues. | Polyflon Company PolyMetalix™ | Achieve target compound concentration decreases in source area. Collect information for design of full scale. | |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | Performance Information | | | | | | Cost Information | Future Work/Current Plans | Contact Information | Information Sources |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | Were cleanup goals and objectives met? (Yes/No) | Performance data available (Yes/No) | Maintenance (O&M) activities/monitoring system | Start date/date installed | Anticipated end date of current phase | Length of operation | | | | |
| Parris Island | Port Royal, SC | Yes | Yes | June 2006: installed six fully screened and seven multi(7) level monitoring wells. Groundwater baseline sampling in June and August 2006. Post-injection groundwater monitoring in Nov/Dec 2006, Jan 2007, March 2007, July 2007, and Jan 2008 | Jun-06 Oct-06 | Sep-07 Oct-08 | Ongoing | Downgradient wells showed a decrease in POE/ICE with increase in degradation products including significant ethane. Upgradient wells and PMW-5 show continued presence of DNAPL although significant production of ethane in PMW-5 indicates that degradation is ongoing in the area. Significant increases in VFAs (primarily acetic and propionic acids) and TOC. Small decrease in pH, and increases in iron (dissolved and total) | Not available | Suzanne O'Hara Geosyntec Consultants 519-622-2230 ext.234 sohara@geosyntec.com Thomas Krug Geosyntec Consultants Mark Walling Geosyntec Consultants Nancy Ruiz 805-893-1145 nancy.ruiz@gsy.com Jackie Quinn, NASA Chumming Su, EPA 590-438-8638 su.chumming@epa.gov Bob Puls, EPA | Email from Suzanne O'Hara, 19 February 2008 Email from Chumming Su, 6 February 2008 Phone conversation with Thomas Krug on 6/27/06 / Record of Decision for Site 12/SVMIU10 - Jercito Island Disposal Area |
| | | N/A | No | Not available | Not available | N/A | N/A | Not available | Not available | Andrea Leeson Dept. of Defense 703-696-2118 Andrea.Leeson@esd.mil | Tech News and Trends - March 2004 http://www.cdu-in.org/products/newsletters/hand/view.cfm?issue=0304.cfm |
| Vandenberg Air Force Base | Santa Maria, CA | N/A | No | Not available | Not available | N/A | N/A | N/A | Not available | Not available | |
| Phoenix Goodyear Airport - North (Unidynamics) Phase I | Goodyear, AZ | No | Yes | Sampling at variable time intervals | Jan-08 | Mar-08 | 2 days, post injection monitoring for two months | Limited ORP decrease at injection well, wells & formation clogged by injection. | Not available | Glenn Bruck, EPA 419-972-5060 bruck.glen@epa.gov Robert J. Ellis, L.G. ARCADIS US 248-594-2252 rob.ellis@arcadis-us.com | Primary & final report for Phase I testing - Ellis, Robert J., Henry S. Brenton, David S. Liles, Michael A. Hansen, 2007. Nanoscale Zero Valent Iron Batch Scale Kinetic and Phase I Injection Test Report. Prepared for the U.S. EPA Superfund Site, Goodyear, Arizona. U.S. EPA Desert Remedial Action Technologies Conference Proceedings. http://www.epa.gov/osq/presentations/fral/D-RAT_Workshop_Proceedings_(Oct_2-4_07).pdf http://epameetings.com/meeting_details.cfm?meeting_id=21 |
| Phoenix Goodyear Airport - North (Unidynamics) Phase II | Goodyear, AZ | Not available | Post-injection monitoring ongoing | Ongoing periodic monitoring at three wells (3 to 10 feet from injection well) for three to six months | Jun-08 | Dec-08 | 3 days, post injection monitoring for three to six months | Initial 400 mV ORP decrease at 5-foot downgradient well. Partial Loss of formation permeability. | Not available | Robert J. Ellis, L.G. ARCADIS US 248-594-2252 rob.ellis@arcadis-us.com | Abstract: "Nanoscale Zero Valent Iron Phase II Injection Field Pilot Study, Phoenix-Goodyear Airport, Santa Maria, Goodyear, Arizona. Authors: R. Ellis, H.S. Brenton, D.S. Liles, M.A. Hansen, N. Wood. U.S. EPA International Nanotechnology Conference October 5-7, 2008 Proceedings. |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | EPA Region | Site Information | | | | Media | | | Contaminants | | | Technology Information | | | Vendor Information | Cleanup/ remedial objectives and goals |
|-------------------------|-----------------------------|------------|--------------------------------|-----------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------|
| | | | Site type | Cleanup program | Scale | Geology | Media treated | Volume of media treated | Contaminants treated | Initial contaminant concentrations | Final contaminant concentrations | Type of nanoparticle | Technology design | | | | |
| Industrial Site | Edison, NJ | 2 | Former Adhesives Manufacturer | Private | Pilot | Fractured bedrock, specifically Brunswick Shale, 4 to 6 feet of soil comprised of silt and clay over bedrock | Fractured Bedrock | Not available | TCA, TCE, DCA, DCE, chloroethane, vinyl chloride | Maximum TCA concentration: 37,000 mg/L; 10,000 µg/L TCA at injection well 1; presence of DNAPL possible | Decreased to a level below minimum detection limit; ethane concentration in well 1 steadily increased | nZVI (OhMaterials Z-boy) | 300 lbs nZVI and 1,500 gallons emulsified vegetable oil comprised mixture; injection took place at two places; injected at pressures between 25 and 50 lbs psi. | Delta Environmental Consultants, Inc. | Not available | | |
| Manufacturing Site | Passaic, NJ | 2 | Former Manufacturer | Not available | Pilot | Soils from 0 to 20 feet bgs composed of high permeability sands; silt unit exists from 20 to 25 feet bgs | Groundwater | Not available | TCE | 450 to 1,400 µg/L | 90 to 100% reduction in TCE concentrations | nZVI | 108 lbs of nZVI slurry and 1,200 lbs of emulsified oil was injected into 3 points within the silt unit; pneumatic fracturing injection was used at two injection points, hydraulic injection was used at the third point | Not available | | | |
| Pharmaceutical Facility | Research Triangle Park, NC | 4 | Former Waste Disposal Area | RCRA | Pilot | Durham Triassic Basin Sandstone interbedded with siltstone grading downward into mudstones | Groundwater in fractured bedrock | Not available | PCE, TCE, DCE, VC | 14,000 µg/L | Over a 90% reduction of pre-injection baseline concentration at injection well and observation well; DCE concentrations reduced to near or below groundwater quality standards, with no accompanying increases in chloroethane concentrations. | BNP = bi-metallic nano-scale produced in laboratory by Lehigh University | BNP slurry concentration of 1.9 g/L; total slurry volume 6,056 L; average injection rate 0.6 gallons per minute | Pilot test designed and implemented by Golder Associates Inc. (Florin Gheorghiu, Jarrett Elisea) | Source mass reduction | | |
| Nease Chemical | Salem, OH | 5 | Former Pesticides Manufacturer | CERCLA | Pilot | Glacial till overburden lying above fractured sedimentary bedrock | Groundwater in fractured bedrock | Not available | PCE, TCE, DCE, VC | 100,000 ug/L | 40-70% reductions in PCE 20-70% reductions in TCE increase in cis-DCE net decrease in VOCs low | Golder Associates nZVI; nano-scale zero-valent iron (nZVI) produced by Golder Associates Inc. under license from Lehigh University | nZVI slurry concentration of 10 to 20 g/L; Total nZVI injected 70 Kg | Pilot test designed and implemented by Golder Associates Inc. (Stephen Finn, Allen Kane, Florin Gheorghiu) | Pilot goals: achieve reduction in target compounds, collect information for design of full scale | | |
| BP -- Prudhoe Bay Unit | North Slope, Alaska | 10 | Oil Field | RCRA | Pilot | Organics over alluvial gravels | Soil | Not available | TCA, Diesel fuel | Maximum TCA: 59,444 ug/kg | Shallow Test: TCA reduction of ~60% Deep Test: TCA reduction of up to 90% | BNP | Shallow Test: (soil 0 to 4 ft. bgs), physical mixing with lake water. Deep Test: (soil 4 to 7.5 ft. bgs), physical mixing with lake water. Injection via 20 injection pits at 6.5 ft. bgs | Pars Environmental, Inc. Lehigh University | Not available | | |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

10/3/2008

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | Were cleanup goals and objectives met? (Yes/No) | Performance Information | | | | | Cost Information | Future Work/Current Plans | Contact Information | Information Sources |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | Performance data available (Yes/No) | Maintenance (OSM) activities/monitoring system | Start date/date installed | Anticipated end date of current phase | Length of operation | | | | |
| Industrial Site | Edison, NJ | Not available | No | Injection well and two downgradient monitoring wells were monitored for 13 months | Not available | Not available | 13 months | N/A | Not available | Jon Josephs, STL EPA, Region 2 212-637-4317 josephs.jon@epa.gov | Chu, Peiyina, John Maleo, Sam Fogel, John Freim, Clint Bickmore, William Newman, David Crisman. 2005. <i>Rapid In-situ Dechlorination of Solvents by Abiotic and Biotic Mechanisms</i> . |
| Manufacturing Site | Passaic, NJ | Not available | Yes | Monitoring weekly during the first month, monthly monitoring thereafter | Sep-05 | Not available | 6 months | ORP data: Pre-injection = 375 to 550 mV with a pH between 3 - 4.5 After 1 week levels dropped to less than -500 and -300 mV Anaerobic bacteria developed, anaerobic oxidation coupled to iron reduction | Not available | David Liles ARCADIS 919-544-6535 david.liles@arcadis-us.com | Zhang, W.-X., N. Durani and D. Elliott. "In-situ remediation using nanoscale zero-valent iron: Fundamentals and field applications." Battelle Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey California. May 22-25, 2006 |
| Pharmaceutical Facility | Research Triangle Park, NC | Pilot test objectives met | Yes | Three monitoring wells at distances 6.6, 13, and 19 meters downgradient of injection well | Sep-02 | Completed December 2002 | 3 months | ORP data: Initial values about +100 mV, after 3 days -400 mV; maintained at -500 to -400 mV for more than 3 months Treatment radius of influence approximately 65 feet. Limited influence of biological activity | Not available | Florin Gheorghiu, Goldier Associates, 856-789-2005 fgheorghiu@goldier.com Wei-xian Zhang Lehigh University 610-758-5318 wez3@lehigh.edu | Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. Weixian Zhang. Journal of Nanoparticle Research 5: 323-332, 2003. Applications of Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation. Weixian Zhang, and Daniel W. Elliott. REMEDIATION Spring 2008 Nanotechnology Takes Root. Robert Glazier, Ramesh Venkateshman, Florin Gheorghiu, Lindsey Wallata, Robert Nash, and Wei-xian Zhang. Civil Engineering Magazine May 2003. In-Situ Treatments using Nano-Scale Zero-Valent Iron Implemented in North America and Europe. Florin Gheorghiu, Mace Christian, Ramesh Venkateshman, Weixian Zhang. U.S. EPA Workshop on Nanotechnology for Site Remediation, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, October 20 - 21, 2005 |
| Nesse Chemical | Salem, OH | Yes | No | Not available | 2007 | Not available | Not available | N/A | Pilot cost: \$177,000 Estimated full scale cost - \$19 million | Mary Logan, EPA 312-866-6699 logan.mary@epa.gov | OEPA Fact Sheet - June 2005 |
| BP - Prudhoe Bay Unit | North Slope, Alaska | Not available | Yes | Shallow test: n/a Deep Test: 4 monitoring wells installed, monitored every 24 hours for 6 days | Shallow Test: Not available Deep Test: 30-Aug-08 | Shallow Test: Not available Deep Test: 40.5 hours | Not available | N/A | Not available | Roberta Hedeen EPA, Region 10 206-553-0201 hedeen.roberta@epa.gov | Email from Roberta Hedeen to Merit Otto <i>Bimetallic Nanoscale Particle Technology Test, Tuboscope Site Pilot Test Results, Greater Prudhoe Bay, North Slope Alaska, Draft v. 3, May 3, 1007</i> |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | EPA Region | Site Information | | | | Media | | | Contaminants | | | Technology Information | | | Vendor Information | Cleanup/ remedial objectives and goals |
|----------------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------|-----------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------|
| | | | Site type | Cleanup program | Scale | Geology | Media treated | Volume of media treated | Contaminants treated | Initial contaminant concentrations | Final contaminant concentrations | Type of nanoparticle | Technology design | | | | |
| Prichard Arsenal Superfund Site | Rochester, NY | 2 | Former Manufacturing | NYSDEC RCRA | Pilot | Glacial till overburden lying above fractured sedimentary bedrock. | Groundwater in bedrock | Not available | Methylene chloride, 1,2-dichloropropane, 1,2-dichloroethane | 500,000 ug/L | 50,000 ug/L | Goldier Associates nZVI: produced by Goldier Associates Inc. under license from Lehigh University | nZVI slurry concentration of 10 to 20 g/L; Total nZVI injected 100 Kg. Gravity feed injection. | Pilot test designed and implemented by Goldier Associates Inc. (Allen Kane, Thom George/Hu) | Pilot goals: achieve reduction in target compounds, collect information for design of full scale | | |
| Rockaway Township Superfund Site | Rockaway Township, NJ | 2 | Munitions Arsenal | CERCLA | Pilot | Organics-rich soil | Groundwater | Not available | Carbon tetrachloride, TCE | 250 ppb of CCl ₄ , 87 ppb of TCE | Carbon tetrachloride was 180 ppb four weeks after injection, but rebounded to 230 ppb four months after injection; TCE was 54 ppb four months after injection | nZVI (Ferralsol Particles) | Injection via two 4-inch temporary injection wells. Approx. 120 lbs of nZVI were injected | Shear Environmental, Inc. and PARS Environmental, Inc. | 2 ppb carbon tetrachloride, 1 ppb TCE | | |
| Valcartier Garrison | Quebec, Canada | NA | National Defense Site | NA | Pilot | Deltic and Proglacial Sands | Sands and clayey silts | ~4,500 m ³ | TCE, DCE, VC | TCE = ~300 ppb, DCE = ~50 ppb | TCE = ~5 ppb, DCE = ~50 ppb | Goldier Associates nZVI with Pd catalyst, and soy powder dispersant; nZVI produced by Goldier Associates Inc. under license from Lehigh University | 4,550 lbs nZVI/BNP injected with Soy Protein surface modification, screen wells and multiple packers for unit specific placement. Follow-up with groundwater recirculation and enhanced bioremediation. | Pilot test designed and implemented by Goldier Associates LLC. (Sylvain Hains) | Pilot goals: achieve reduction in TCE below 5 ppb, collect information for design of full scale | | |
| * Residential Site | Ringwood, NJ | 2 | Residence | Private | Full | Contamination extended to 19 ft. below surface as well as under deck and residence. Groundwater was approximately 6 feet below surface. | Groundwater | 275 cubic yards | Home heating oil, Tetrachloroethene, Bis(2-Ethylhexyl)phthalate, Ethylhexylphthalate, Benzol(a)Anthracene | Tetrachloroethene - 1.1 ug/L, Bis(2-Ethylhexyl)phthalate - 9.8 ug/L, Benzol(a)Anthracene - 0.14 ug/L | Tetrachloroethene - 1.1 ug/L, Bis(2-Ethylhexyl)phthalate - 9.8 ug/L, Benzol(a)Anthracene - 0.14 ug/L | Nanoscale calcium ions with noble metal catalyst (Nano-Ox™) | 825 lbs of Nano-Ox was mixed with water to form a slurry and direct-push injected into the impacted area | Continental Remediation LLC | Reduce contaminant concentrations to at or below NJDEP standards | | |
| * Klockner Road Site | Hamilton Township, NJ | 2 | Fill Area | Private | Full | Middle Potomac Raritan Megohly (MPRM) Aquifer, consisting of water-bearing soils that extend to the underlying schistgneiss bedrock from 130 to 160 feet bgs | Groundwater | Not available | TCE, DCE, TCA, DCA | Total VOC: 400-1600 ppb | Reduction in dissolved chlorinated contaminants at concentrations up to 80% | NanoFe Plus™ injected in slurry at concentration up to 30 g/L. Phase I injection totaled 3,000 lbs injected over a period of 20 days at the Northern end of the site. Phase II totaled 1,500 lbs that was injected throughout the northern half of treatment area over 10 days | PARS Environmental, Inc. | Reduce dissolved chlorinated contaminant "hotspots" in the Perched Water zone and allow remaining contaminant concentrations to be reduced over time by Monitored Natural Attenuation | | | |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | Were cleanup goals and objectives met? (Yes/No) | Performance data available (Yes/No) | Maintenance (OSM) activities/ monitoring system | Start date/date installed | Anticipated end date of current phase | Length of operation | Comments | Cost information | Future Work/Current Plans | Contact Information | Information Sources |
|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | | | | | | | | | |
| Industrial Plant | Rochester, NY | Yes | No | Not available | 2004 | Not available | Not available | N/A | Not available | Not available | Allen Kane, Golder Associates 610-941-8173 akane@golder.com | Email communication from Golder Associates and "Nanotechnology and Groundwater Remediation, A Step Forward in Technology Understanding," Christian Macé, Florin Gheorghiu, Steve Desrocher, Allen Kane, Michael Papeza, Miroslav Cernik, Petr Krppl, Ramesh Venkatesh, and Wei-Xian Zhang, 2006, Remediation Journal, Wiley Periodicals, Inc., Spring 2006. |
| Bridgeway Arsenal Superfund Site | Rockaway Township, NJ | No | Yes | Four monitoring wells installed and four rounds of sampling conducted | Aug-04 | Final report dated Aug-2005 | 1 year | N/A | Not available | Decided to utilize nanotechnology to remediate site. | Bill Roach, RPM EPA, Region 2 212-637-4335 b.roach@epa.gov Joe Josephs, STL EPA, Region 2 212-637-4317 josephs.jon@epa.gov | Preliminary Task Order 17, Site 2, Monocyclic ZVI Pilot Study Report, August 2005. |
| Valcartier Garrison | Quebec, Canada | Yes | Yes | Not available | July 2006 | May 2007 | 12 months | ORP levels reached ~500 mV after injection, remained lower than background for >12 months | Not available | Potential full-scale implementation in 2009 | Sylvain Hains Golder Associates 418-761-0285 SHains@golder.com | Implementation of ZVI Reactive Zone for the Treatment of TCE in a Deep Aquifer, Sylvain Hains. Power Point Presentation and Platform Paper, Battelle 2006 |
| * Residential Site | Ringwood, NJ | Yes | Yes | Injections were performed on 6/27/07. The first groundwater samples taken on 7/3/07. Only one compound was marginally over the NJDEP standards. All were below by 9/27/07. | 27-Jun-07 | 27-Sep-07 | 2 DAYS | N/A | Not available | Job completed | Joe Malinchak, Ph.D. Environmental Remediation Services, LLC 52 Lisa Drive Chatham, NJ 07928 Ph: 973 632-0045 Fax: 973 635-8323 Website: www.esilcorp.com E-mail: drjoseph1@comcast.net | E-mail from Joe Malinchak, 4 June 2008 |
| * Klockner Road Site | Hamilton Township, NJ | Yes | Yes | ORP, pH and elevations were monitored during each phase of injection; 1st post injection monitoring began a week after completion of first injection; 2nd monitoring was performed one week after phase II injection; 3rd monitoring event was performed a month after 2nd monitoring. | Not available | Not available | Phase I - 20 days Phase II - 10 days | ORP data: Pre-injection= 200 to 450 mV Post-injection= -350 to -450 mV Nanoparticle elutriate through Pached Water zone | Not available | Continue monitoring activities, including collection of groundwater quality data to demonstrate trends in remaining contamination | H.S. Gill PARS Environmental, Inc. 609-890-7277 | Full-Scale Nanoparticle Injection For Treatment of Groundwater Contaminated With Chlorinated Hydrocarbons http://www.parsenviro.com/reference/klockner-NGT-III-2005.pdf |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | EPA Region | Site Information | | | | Media | | | Contaminants | | | Technology Information | | | Vendor Information | Cleanup/ remedial objectives and goals |
|------------------------------------|-----------------------------|------------|----------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------|----------------------------------------|
| | | | Cleanup program | Scale | Geology | Media treated | Volume of media treated | Contaminants treated | Initial contaminant concentrations | Final contaminant concentrations | Type of nanoparticle | Technology design | | | | | |
| * Industrial Plant | Rochester, NY | 2 | Former Manufacturing | Full | Glacial till overburden lying above fractured sedimentary bedrock. | Groundwater in overburden and weathered top of bedrock | Not available | TCE | TCE 1,900 ug/L | 55-83% reductions in TCE from 1,900 ug/L to 330 ug/L (an 83% decline), and from 750 ug/L to 340 ug/L (a 55% decline). | Golder Associates nZVI: produced by Golder Associates Inc. under license from Lehigh University | nZVI slurry concentration of 10 to 20 g/L; Total nZVI injected 600 Kg; Pressurized injection using Geoprobe rig. | Pilot test designed and implemented by Golder Associates Inc. (Allen Kane, Florin Gheorghiu) | Not available | | | |
| OJ-2B | Alameda Point, CA | 9 | Navy Installation | Pilot | Not available | Groundwater | Not available | TCE | Approximately 1,600 ug/L | Not available (test not yet conducted) | Surface-modified nZVI | Direct injection | Toda Americas | Not available | | | |
| Ford Aerospace Site | Palo Alto CA | 9 | Aerospace Facility | Pilot | Groundwater encountered 8 to 10 feet bgs. Water table 6 feet bgs under confined conditions. Multiple water-bearing units. Sand and gravel zones separated by low-permeability clays. | Not available | PCE, TCE, Freon | PCE in source zone up to 26,000 ug/L PCE in dissolved plume along northern property line at 850ug/L from 10 - 60 ft bgs Offsite sources: impact site, with TCE > 70,000 ug/L. Freon 113 > 1,000 ug/L | 10,000-24,000 ug/L | PCB reduction observed then rebounded. Chlorinated volatiles reduced greater than 90 percent. | Starch-stabilized BNP (Fe/Pd) | Push-pull tests in field batch reactor | Geomatrix | Assess <i>in situ</i> transport and reactivity of nZVI particles | | | |
| * Industrial Plant | Sheffield, AL | 4 | Private | Pilot | Unconsolidated sediments | Groundwater | Not available | PCBs, PCE, TCE, DCE, VC | | | Polysaccharide stabilized bimetallic nanion - Golder Associates, Auburn University on site production of stabilized nZVI | Precipitated, variable concentrations | Pilot Test designed and implemented by Golder Associates Inc. (Jeff Paul and Feng He) and Auburn University (Don Zhao) | None Specified | | | |
| * Former Chemical Storage Facility | Winslow Township, NJ | 2 | Private | Pilot | Unconsolidated sediments | Groundwater | Not available | PCE, TCE, DCE | TCE 3,000 ug/L | One order of magnitude decrease in the injection well | Golder Associates nZVI: produced by Golder Associates Inc. under license from Lehigh University | nZVI slurry concentration of 5 to 10 g/L; Total nZVI injected 150 Kg; Gravily feed injection. | Pilot test designed and implemented by Golder Associates Inc. (Stephen Finn, Heather Lin, Florin Gheorghiu) | Source mass reduction | | | |
| * Manufacturing Plant | Trenton, NJ | 2 | Manufacturer | Pilot | Shallow aquifer, approximately 7 to 25 feet bgs | Soil and Groundwater | Not available | PCE, TCE, c-DCE, vinyl chloride, chloroform, carbon tetrachloride, 1,1-DCE | TCE pre-injection: 445 to 800 ug/L Max TCE: 4600 ug/L | Contaminant concentrations reduced by 1.5% to 96.5% | BNP (Fe/Pd) Particles | MW (DGC-19) served as the point of injection. Approximately 1.7 kg of nanoscale particles were fed into the test area over a 2-day period. First day- 890 L of 1.5 g/L. Second day- 450 L of 0.75 g/L | Not available | Evaluate amenability of synthesized nanoparticles to assess whether chemistry changes, and evaluate efficacy of nanoparticles for transformation of chlorinated hydrocarbons | | | |
| * Alabama Site | Northern Alabama | 4 | Abandoned Metal Processing Plant | Pilot | Not available | Soil and Groundwater | Not available | PCE, TCE, and PCBs | TCE: MW-1 (1655 ppb) MW-2 (3710 ppb) | TCE MW-1 (72 ppb) and MW-2 (less than 10 ppb) | Carboxymethyl cellulose (CMC) stabilized zero-valent iron | Test area was approximately 135 square feet. 150 gallons of 0.2 g/L Fe-Pd was synthesized on site and gravity fed into the test area over a 4 hour period | Collaboration between Golder Associates, Fisher, Acros Organics, and Strem (supplier of nanoparticles) | Confirm effectiveness of the nanoparticles, particles in soil, and ability to degrade contaminants | | | |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

U.S. EPA OSWER
Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation

| Site Name | Site location (city, state) | Were cleanup goals and objectives met? (Yes/No) | Performance Information | | | | | Comments | Cost Information | Future Work/Current Plans | Contact Information | Information Sources |
|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | Performance data available (Yes/No) | Maintenance (OSM) activities/monitoring system | Start date/date installed | Anticipated end date of current phase | Length of operation | | | | | |
| * Industrial Plant | Rochester, NY | Yes | No | Not available | 2006 | Not available | Not available | N/A | Not available | Post-remediation monitoring | Allen Kane, Golder Associates 610-941-8173 akane@golder.com | Email communication from Golder Associates |
| OJ-2B | Alameda Point, CA | N/A | No - test not yet conducted | N/A | N/A | N/A | N/A | N/A | Not available | Not available | Mark Losi Tetra Tech ECI 949-756-7516 mark.losi@ttcci.com | Mark Losi |
| Ford Aerospace Site | Palo Alto CA | N/A | No | Not available | 2006 | 31-Jan-08 | Not available | N/A | Assuming \$50 per pound, 1 g Fe/L, cost for treating 1 cy = \$21 (materials costs only) | Decided to utilize different technology to remediate site. | Matt Doff, Ford Motor Co., 312-248-7554 Lester Feldman, GeoMatrix, 510-665-4240 | Local Applications of Innovative Groundwater Cleanup Using Zero Valent Metals http://www.epa.gov/region09/science/ZVmetals-for-GW-Cleanup.pdf Interim in situ groundwater remediation, 21 August 06, appendices D and E |
| * Industrial Plant | Sheffield, AL | Not available | Yes | Chemicals taken to site, set up preparation at well head, injected in one point, monitored at 3 locations | Feb-07 | Not available | Not available | N/A | Not available | Not available | Jeff Paul, Golder Associates Inc. 770-492-8150 jpaul@golder.com | Email communication from Golder Associates |
| * Former Chemical Storage Facility | Winslow Township, NJ | Not available | Yes | Not available | Apr-05 | Completed | 3 Months | ORP data: Initial values about -100 mV, after injection maintained at -300 mV for more than 3 months The nZVI had a limited radius of influence | Not available | Not available | Heather Lin, Golder Associates 856-793-2005 hlin@golder.com | Email communication from Golder Associates |
| * Manufacturing Plant | Trenton, NJ | Yes | Yes | Not available | Phase I - May-00 Phase II - Jun-00 | Not available | Phase I - 45 days Phase II - 23 days | ORP data: Pre-injection = 150 to 250 mV with a pH between 4.5 and 5.5 The nanoparticle plume traveled at an apparent velocity of 0.8 m/d, exceeding the natural seepage velocity of 0.3 m/d ORP and pH changes following injection will aid in growth of anaerobic microorganisms | Not available | Conduct laboratory and field tests for rate and nanoparticle seepage; assess nanoparticles on other contaminants, and develop modeling tools to characterize subsurface transport of nanoparticles | H.S. Gill PARS Environmental, Inc. 609-890-7277 | Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment Environmental Science & Technology, Vol. 35, No. 24, 2001 |
| * Alabama Site | Northern Alabama | Yes | Yes | Not available | Not available | Not available | 29 days of field injection and monitoring - 1 full year including preparation | ORP data: Reduced from -40 mV to -254 mV in MW-1 | Not available | Not available | Don Zhao Auburn University 334-844-6277 dzhao@eng.auburn.edu | Project Completion Report: Pilot-Testing an Innovative Remediation Technology For In-Situ Destruction of Chlorinated Organic Contaminants in Alabama Soils and Groundwater Using a New Class of Zero Valent Iron Nanoparticles. Auburn University, June 2007. |

* Note: Sites highlighted in gray and with an "*" indicate that the data have not been independently verified.

10/3/2008