

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

AUTOREFERÁT K DIZERTAČNÍ PRÁCI

Výzkum využití povrchově modifikovaných
nanočástic nulmocného nanoželeza
pro dekontaminaci podzemních vod

Ing. Lenka Lacinová

Dizertační práce:

Výzkum využití povrchově modifikovaných nanočástic nulmocného nanoželeza pro dekontaminaci podzemních vod

Autor: Ing. Lenka Lacinová (lenka.lacinova@tul.cz)
Školitel: Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc. (miroslav.cernik@tul.cz)

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

Adresa:

Technická univerzita v Liberci
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Studentská 2
461 17 Liberec

© Lenka Lacinová, 2011

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

OBSAH

1	ÚVOD.....	6
	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2	POUŽITÍ NULMOCNÉHO NANOŽELEZA PRO IN SITU SANACE.....	8
2.1	Nulmocné nanoželezo – vlastnosti a princip působení.....	8
2.2	Reaktivita nanoželeza.....	9
2.3	Charakterizace nového typu nanoželeza.....	10
2.4	Zkušenosti s využitím nanoželeza <i>in situ</i> v Evropě.....	11
	PRAKTICKÁ ČÁST.....	12
3	VYPRACOVÁNÍ METODIKY LABORATORNÍCH TESTŮ.....	12
4	PŘÍPADOVÁ STUDIE 1 – HOŘICE V PODKRKONOŠÍ.....	13
4.1	Lokalita Hořice v Podkrkonoší.....	13
4.1.1	Hydrogeologické poměry.....	13
4.1.2	Rozsah kontaminace.....	13
4.2	Pilotní aplikace.....	14
4.3	Provozní sanace.....	14
4.4	Shrnutí poznatků z lokality Hořice.....	14
5	PŘÍPADOVÁ STUDIE 2 – PÍSEČNÁ.....	18
5.1	Lokalita Písečná u Letohradu.....	18
5.1.1	Hydrogeologické poměry.....	18
5.1.2	Rozsah kontaminace před aplikací nanoželeza.....	18
5.2	Pilotní aplikace.....	19
5.3	Provozní sanace.....	19
5.4	Shrnutí poznatků z lokality Písečná.....	20
6	ZÁVĚRY.....	23
7	LITERATURA.....	26
8	SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA.....	30

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.

V posledních letech je zejména v USA jednou z nejčastěji používaných *in situ* reduktivních metod použitím 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 meziproduktů 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.

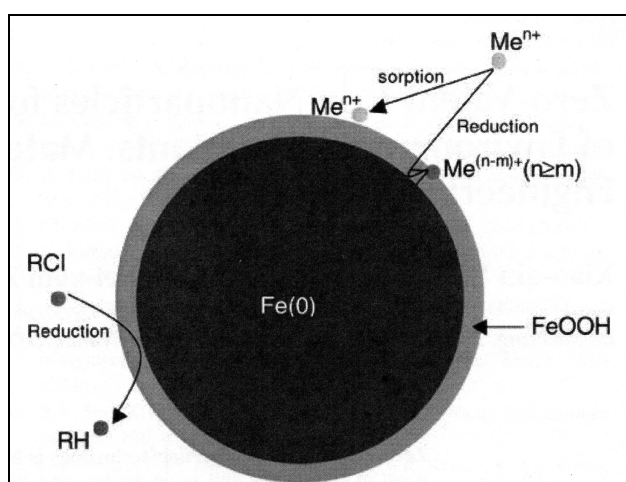
TEORETICKÁ ČÁST

2 POUŽITÍ NULMOCNÉHO NANOŽELEZA PRO IN SITU SANACE

2.1 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].

2.2 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. korozí 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].

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: chlorethy [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].

2.3 Charakterizace nového typu nanoželeza

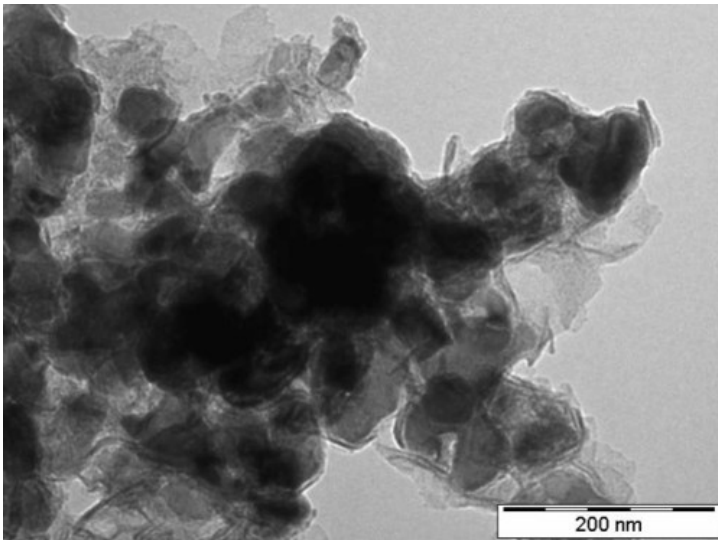
Nový typ nulmocného nanoželeza byl v rámci projektu KAN108040651 „Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanaci kontaminovaných podzemních vod“ vyvinut v Centru pro vývoj nanomateriálů UPOL [6]. V současné době je nositelem této technologie výroby a dodavatelem nulmocného nanoželeza 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.

NANO FER 25P je nanoprášek obsahující nanočástice Fe⁰ 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.

NANO FER 25 je extrémně reaktivní vodná suspenze nanočástic Fe⁰ stabilizovaných výhradně anorganickým modifikátorem. Produkt se vyznačuje extrémně vysokou reaktivitou, vyšší mírou aglomerace a rychlejší sedimentací.

NANO FER 25S je vodná disperze nanočástic Fe⁰ se speciální patentovanou povrchovou modifikací, která je založena na kombinaci biodegradovatelného organického a anorganického stabilizátoru. Produkt se vyznačuje vysokou reaktivitou při styku s organickými i anorganickými polutanty, velmi nízkou mírou aglomerace a tudíž i vynikajícími migračními a sedimentačními vlastnostmi.



Obr. 2.2: SEM snímky nanočástic NANOFEAR 25S (zdroj [29]).

Degradace reaktivních částic Fe^0 na oxidy železa závisí na skladovacích podmínkách. Vodné suspenze je možné skladovat v původním obalu, kde jsou chráněny redukční atmosférou, při teplotě těsně nad $0\text{ }^\circ\text{C}$. Výrobce garantuje nejvyšší kvalitu produktů NANOFEAR 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. Výhodou tohoto produktu je možnost přípravy čerstvé suspenze přímo na místě aplikace z práškového nanoželeza pomocí průmyslového dispergátoru.

2.4 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+} .

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).

PRAKTICKÁ ČÁST

3 VYPRACOVÁNÍ METODIKY LABORATORNÍCH TESTŮ

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 a byla porovnávána 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.

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 PŘÍPADOVÁ STUDIE 1 – HOŘICE V PODKRKONOŠÍ

4.1 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.).

4.1.1 Hydrogeologické poměry

Z hydrogeologického hlediska je na lokalitě nejvýznamnější cenomanský kolektor. Jeho propustnost je průlinovo-puklinová, koeficient transmisivity dosahuje až stovek m^2/s , zvodeň 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 zvodeň 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 turonské zvodni je zóna zvětrávání turonských sedimentů, propustnost je puklinová a koeficient transmisivity se pohybuje v řádu $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$. Dotace zvodně je způsobena především přetokem mezi turonským a cenomanským kolektorem. Poslední zvodní je kvartérní mělká zvodeň, která je vázaná na přípovrchovou zónu zvětrávání slínovců a na kvartérní sedimenty. Propustnost je pouze průlinová a velmi nízká, koeficient transmisivity je řádově $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$.

4.1.2 Rozsah kontaminace

Hlavními kontaminanty na lokalitě jsou alifatické chlorované uhlovodíky. Z hlediska plošného rozsahu kontaminace zde bylo definováno celkem 5 ohnisek znečištění. Kontaminace tvoří ohraničené zóny s velkým rozdílem příčné a podélné disperzivity. Před zahájením sanačních prací se v ohniscích kvartéru pohybovaly koncentrace chlorovaných ethenů kolem 60mg/l (převládá PCE), maximální koncentrace v turonském horizontu byly 10mg/l (převládá PCE). Ohniska 4 a 5 jsou méně významná. Z pohledu prostorové distribuce kontaminace dochází k jejímu zanořování ze zdrojové části svrchního kvartéru do turonu a cenomanu. V kvartéru a turonu je ředění přitékající vodou minimální, v cenomanu je naopak velmi silné.

4.2 Pilotní aplikace

Pro injektáž činidel byly použity vystrojené vrty, končící v hloubce 10 m. Na ohnisku 1 bylo v březnu 2008 zasáknuto nanoželezo. Při aplikaci došlo k vývěru reagentu na povrch terénu jednak v oblasti kontaktu cementace vrtů s horninou, ale i v prostoru mezi vrty. Vzhledem k této situaci byla pilotní aplikace rozšířena o metodu „direct-push“. Na ohnisku 2 proběhl v dubnu 2008 gravitační zásak laktátu sodného do vystrojených vrtů.

Monitoring zahrnující sledování koncentrací chlorovaných ethenů a měření pH, ORP a některých dalších parametrů probíhal po dobu 6 měsíců.

4.3 Provozní sanace

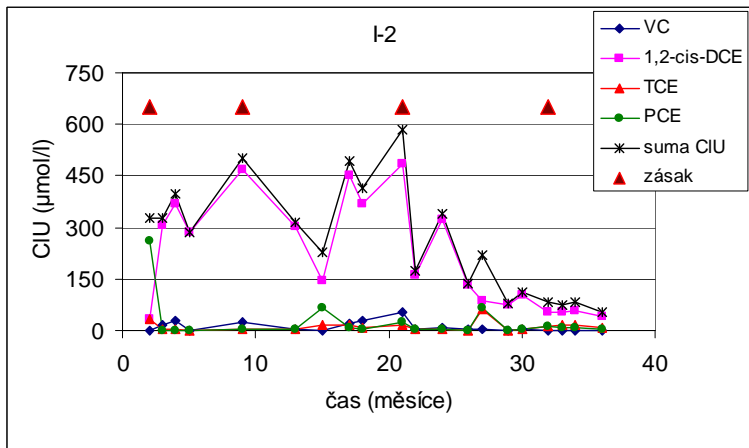
Na pilotní aplikaci bezprostředně navazovala provozní aplikace, při které bylo použito pouze nulmocné nanoželezo. Pro aplikaci nanoželeza byla použita metoda přímého vtláčení „direct-push“ systémem PowerProbe (zatlačení sond shora dolů, tlak 0,8 MPa, množství 20% suspenze 1 m³/vrt).

V prvním kole sanace bylo provedeno celkem 82 injektážních sond po okrajích ohnisek 1 a 2, dále bylo nanoželezo aplikováno i na ohnisku 3 a méně významných ohniscích 4 a 5. Druhé kolo proběhlo v říjnu 2009 do 80 sond v centrálních částech ohnisek a dále na okraji areálu. Poslední kolo sanace bylo realizováno v říjnu 2010 celkem do 32 sond v oblastech maximálních koncentrací. Aktivní sanace byla ukončena k 1.1.2010.

Provozní monitoring zahrnoval po celou dobu trvání sanace stanovení koncentrace chlorovaných ethenů, měření pH, ORP a koncentrací rozpuštěného O₂. V současné době probíhá postsanační monitoring.

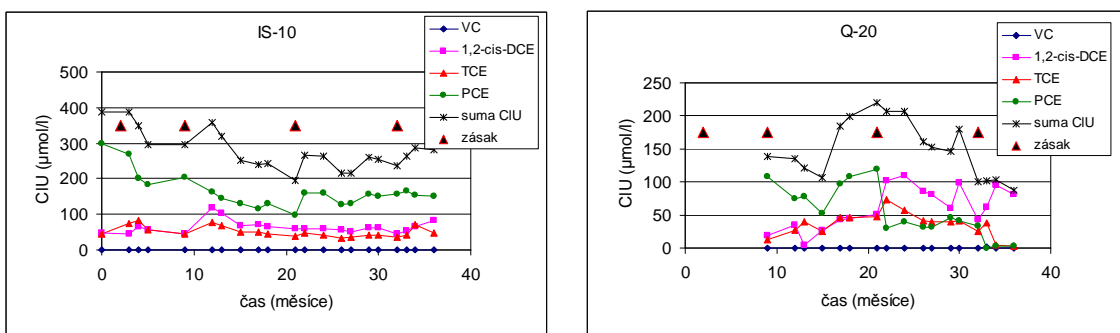
4.4 Shrnutí poznatků z lokality Hořice

Na rozdíl od laboratorních testů byl u výsledků z terénní aplikace pozorován sekvenční rozklad chlorovaných ethenů.



Obr. 4.1: Aplikační vrt I-2, centrální část ohniska 1.

Aplikační vrt I-2 leží v centrální části ohniska 1 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.

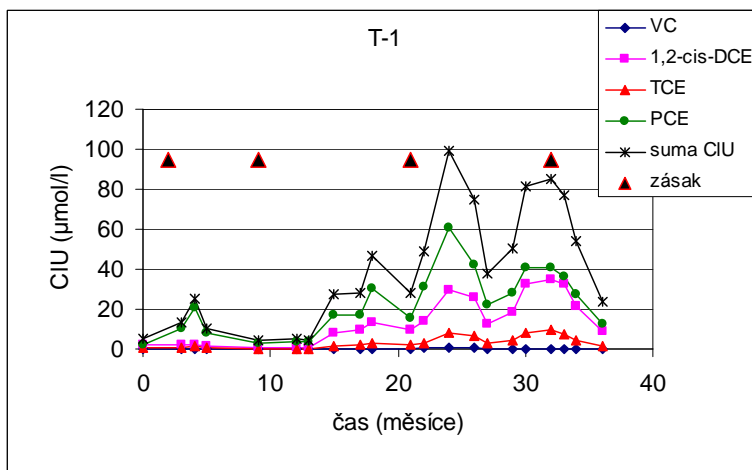


Obr. 4.2: Porovnání účinnosti odstranění chlorovaných ethenů v kvartérních vrtech v centru a na okraji ohniska.

U kvartérních vrtů bylo pozorováno odlišné chování v závislosti na umístění vrtu a počátečním obsahu chlorovaných uhlovodíků. V kvartérním vrtu IS-10, který leží v centrální části ohniska a měl vysoké počáteční obsahy chlorovaných ethenů, byla pozorována jen minimální odezva na jednotlivá kola aplikace nanoželeza. Pouze u PCE byl zaznamenán pokles na cca 50 % původního obsahu, koncentrace TCE

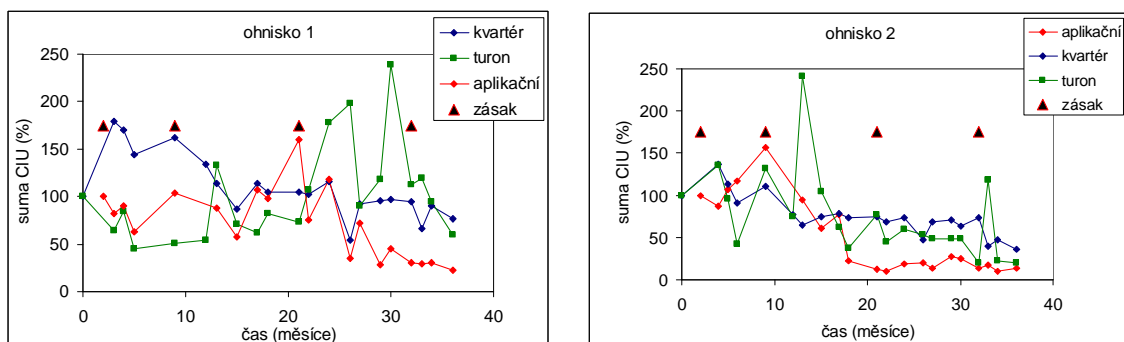
a 1,2-cis-DCE se výrazně neměnily. Celková účinnost odbourávání chlorovaných uhlovodíků v tomto vrtu byla velmi nízká. Odbourávání chlorovaných ethenů v kvartérním vrtu Q-20 z okrajové části ohniska mělo odlišný průběh. Po prvním kole aplikace započal sekvenční rozklad chlorovaných ethenů – klesala koncentrace PCE a narůstala koncentrace TCE a DCE. Po druhém kole aplikace nanoželeza došlo ke zvýšení obsahu PCE omytím nesaturované zóny. 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).

Při aplikaci nanoželeza docházelo 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 (viz obr. 4.3) včetně prokázaného ovlivnění cenomanské zvodně.



Obr. 4.3: Turonský vrt T-1, okrajová část ohniska 1.

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 byla celková průměrná účinnost 76 %. Použitá tzv. kombinovaná metoda se jeví jako velmi perspektivní sanační metoda i v omezeně propustném horninovém prostředí.



Obr. 4.4: Porovnání účinnosti odstranění chlorovaných ethenů v ohnisku 1 a ohnisku 2.

Limitujícím faktorem pro účinnost sanace na lokalitě Hořice 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.

Tab. 4.1: 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

5 PŘÍPADOVÁ STUDIE 2 – PÍSEČNÁ

5.1 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. Skládka se nachází na území bývalého slínovcového lomu, její podloží nebylo nikdy technicky zabezpečeno. I přes provedené sanační zásahy (odtěžení kontaminované zeminy) přetrvával na lokalitě nepříznivý stav kvality podzemní vody a nebezpečí potenciálního ohrožení blízkého zdroje pitné vody. Na lokalitě je používána metoda čerpání podzemní vody a venting.

5.1.1 Hydrogeologické poměry

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 .

5.1.2 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 $\mu g/l$ 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.

5.2 Pilotní aplikace

Cílem pilotní aplikace bylo ověření funkčnosti *in situ* reduktivní dehalogenace s využitím dvou typů nanoželeza (RNIP a NANOFER 25S) 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 pilotních polích. Zásak proběhl v druhé polovině října 2008 a byl proveden pomocí nízkotlaké infiltrace do vystrojených vrtů. Sanační systém (čerpání vrtů) byl při aplikaci nanoželeza a po dobu dalších 2 měsíců vypnut.

5.3 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.

Úvodní monitoring byl proveden v listopadu 2009. Průměrné obsahy PCE a TCE se pohybují v řádu 100–10 000 µg/l, obsah 1,2-DCA v řádu 1 000–10 000 µg/l a obsah 1,2-cis-DCE v řádu 100–1 000 µ/l.

V průběhu úvodního monitoringu byla prokázána přítomnost fáze DNAPL v oblasti kolem vrtu HV-12. Koncentrace chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě v tomto vrtu 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 a tento vrt byl proto zapojen do sanačního čerpání.

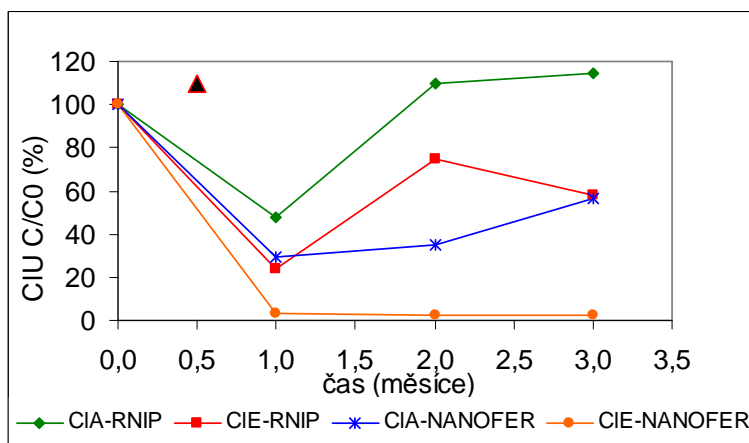
První aplikace nanoželeza proběhla na začátku prosince 2009. Pro aplikaci byly použity dva typy nanoželeza NANOFER. Nejprve bylo do celkem 25 vrtů aplikováno povrchově modifikované a mobilnější nanoželezo NANOFER 25S (celkem 120 m³ 20% suspenze) a následně do 7 vrtů aplikačních a 3 vrtů čerpacích neupravené, více reaktivní, méně mobilní nanoželezo NANOFER 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 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.

5.4 Shrnutí poznatků z lokality Písečná

Při pilotním testu bylo provedeno porovnání účinnosti nanoželeza RNIP a NANO FER 25S na oddělených pilotních polích.

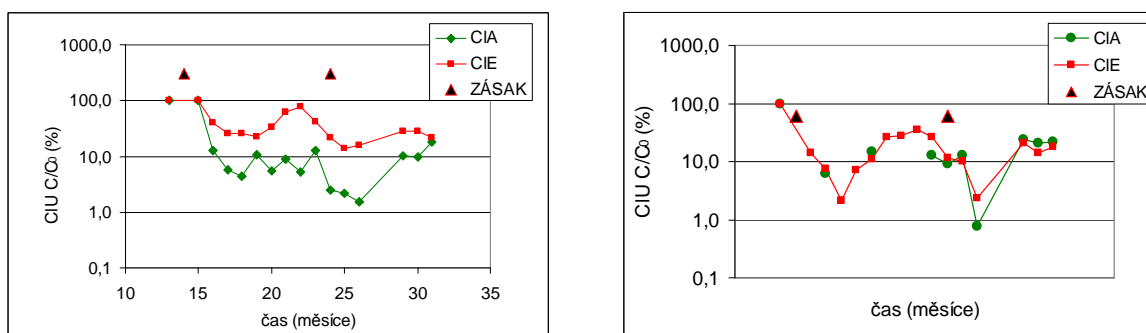


Obr. 5.1: Kinetika odbourávání sumy chlorovaných uhlovodíků ve vodě, různé typy nanoželeza.

Po vyhodnocení monitoringu 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 NANO FER 25S srovnatelné, pro odbourávání chlorovaných ethanů bylo lepší účinnosti dosaženo pro NANO FER 25S.

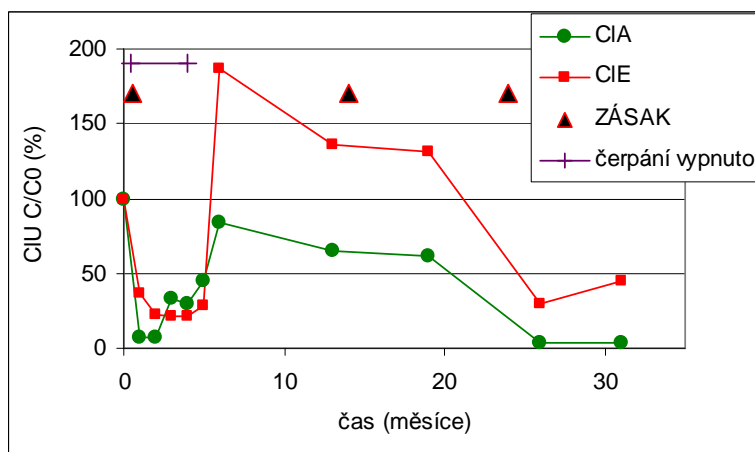
Po pilotním testu následovala 2 kola sanační aplikace nanoželeza do vystrojených vrtů, použito bylo postupné zasakování nanoželez NANO FER 25 a NANO FER 25S. Rozdílná reaktivita a mobilita obou typů nanoželeza NANO FER umožnila jejich cílenou aplikaci s ohledem na koncentraci kontaminantů v sanovaných 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 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.



Obr. 5.2: Změny obsahu chlorovaných uhlovodíků – kontaminační mrak (vlevo), předpolí (vpravo).

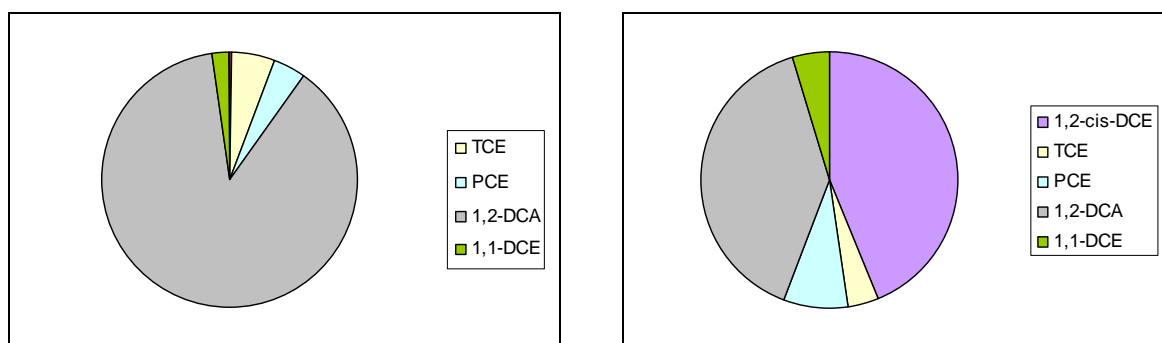
Negativní vliv rebound efektu se projevil zejména u vrtů na okraji kontaminačního mraku, ve kterých převažuje kontaminace chlorovanými ethany.



Obr. 5.3: Změna obsahu chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-5.

Typický průběh odbourávání chlorovaných ethanů a chlorovaných ethenů v takovémto vrtu je patrný na obr. 5.3. Počáteční prudký pokles obsahu byl způsoben jednak naředěním a jednak působením nanoželeza. Následný nárůst obsahu chlorovaných uhlovodíků byl dán zřejmě zapnutím sanačního systému a vlivem přítoku „čerstvé“ kontaminované vody. To se projevilo 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 .

V grafu na obr. 5.4 jsou zobrazeny změny složení směsi chlorovaných uhlovodíků před pilotní aplikací a po 2. kole zásaku nanoželeza. Z grafu je zřejmé, že se ve směsi zvyšoval podíl 1,2-cis-DCE, způsobený nátokem „čerstvé“ kontaminované vody a rozkladem PCE a TCE po nové aplikaci nanoželeza.



Obr. 5.4: Změna složení směsi chlorovaných uhlovodíků ve vrtu AV-5 před (vlevo), po sanaci (vpravo).

Z vyhodnocení monitoringu je zřejmé, že pokud nebude na lokalitě odstraněn zdroj znečištění, tj. fáze DNAPL, bude k výše popsanému jevu docházet. Zásaky nanoželeza nebudou dostatečně efektivní a tím porostou náklady na sanaci.

6 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 poločasem 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 sanaci 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 injektáže „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 chlorovaných uhlovodíků 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.

7 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/techdrct/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 Applicationsof Nanoscale Iron-Based Maerials: 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., *Kompendium 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., Burris D.R., Campbell TJ., 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. .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*, Catylysis Today, 40, 387-395.
56. Zhang W., Elliot D.W., 2006, *Applications of Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation*, Remediation, 16(2): 23.

8 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. M. Černík 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, ISBN 978-80-86832-26-5.
5. LACINOVÁ L., KLÍMKOVÁ Š., ŠVÁB M., 2008, *Možnosti použití nulmocného nanoželeza pro redukci aromatických nitrosloučenin*, 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.