

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

32 309

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

A62D 3/00 (2006.01)
A62D 3/34 (2007.01)
A62D 3/11 (2007.01)
A62D 3/115 (2007.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-35270**
(22) Přihlášeno: **20.08.2018**
(47) Zapsáno: **13.11.2018**

- (73) Majitel:
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ
AQUATEST a.s., Praha 5, Hlubočepy, CZ
- (72) Původce:
prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc., Liberec,
Liberec VII-Horní Růžodol, CZ
Ing. Jaroslav Nosek, Ph.D., Liberec, Liberec I-Staré
Město, CZ
Ing. Irena Šupíková, Ph.D., Praha 7, Bubeneč, CZ
dipl. Ing. Kristýna Pešková, Liberec, Liberec IX-
Janův Důl, CZ
Ing. Kristýna Marková, Liberec, Liberec XV-Starý
Harcov, CZ
- (74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Zábrdovická 801/11, 615 00
Brno, Zábrdovice

- (54) Název užitého vzoru:
**Vodná suspenze pro in-situ sanaci
horninového prostředí kontaminovaného
chemickými sloučeninami**

CZ 32309 U1

Vodná suspenze pro in-situ sanaci horninového prostředí kontaminovaného chemickými sloučeninami

5 Oblast techniky

Technické řešení se týká vodné suspenze pro in-situ sanaci horninového prostředí kontaminovaného chemickými sloučeninami.

10

Dosavadní stav techniky

Přibližně od 70. let 20. století je známá vysoká reaktivita nulmocného železa a jeho schopnost rozkládat řadu škodlivých chemických sloučenin, např. i chlorovaných etylenů (chlorovaných uhlovodíků). Díky ní se nulmocné železo, zejména ve formě levného odpadu ze zpracování železných výrobků, tj. např. špon, pilin, apod. v současné době používá mj. pro vytváření permeabilních reaktivních bariér pro in-situ sanaci horninového prostředí kontaminovaného těmito chemickými sloučeninami. Jeho výhodou je, že se, na rozdíl od jiných sanačních činidel, jedná o přirozenou látku, která je v horninovém prostředí již běžně obsažená, takže jeho aplikací nedochází k sekundární kontaminaci tohoto prostředí, ani ke vzniku jiných nežádoucích rizik, např. uvolňování těžkých kovů apod. Nevýhodou použití nulmocného železa v této formě však je to, že uložení potřebného množství – obvykle stovky kg, případně i více – do horninového prostředí vyžaduje poměrně rozsáhlé zemní práce, a také to, že takto vytvořená bariéra je zcela nehybná.

25

Tuto nevýhodu je možné eliminovat použitím nulmocného železa ve formě nanočástic, které lze do horninového prostředí aplikovat jednoduše a rychle prostřednictvím i jen jednoho aplikačního vrtu, např. ve formě vodné suspenze. Jejich další výhodou je, že díky svému velmi vysokému měrnému povrchu (až desítky m²/g) dosahují až o několik řádů vyšší reaktivity než železné piliny, a současně jsou díky svým malým rozměrům schopny se pohybovat horninovým prostředím, resp. jeho póry, např. vlivem proudění vody, ve které se aplikují a/nebo podzemní vody. V důsledku toho je možné i při použití menšího množství nulmocného železa dosáhnout předem stanovených limitů sanace, resp. předem stanoveného snížení kontaminace podstatně rychleji a/nebo ve větším objemu horninového prostředí.

35

V praxi se však ukazuje, že účinnost použití nanočástic nulmocného železa zásadním způsobem závisí na charakteru nanočástic resp. jejich povrchové úpravě, způsobu jejich aplikace do horninového prostředí a na typu tohoto prostředí. V případě vodné suspenze s příliš velkou koncentrací nanočástic (cca od několika g/l) totiž dochází již během její aplikace vlivem elektrostatických a magnetických sil působících mezi jednotlivými nanočásticemi k jejich shlukování do větších agregátů, které buď rychle sedimentují na dno aplikačního vrtu a nejsou tedy efektivně využity, a/nebo ucpávají volné prostory, resp. póry horninového prostředí a brání tak pohybu menších agregátů nebo samostatných nanočástic železa. V případě aplikace do horninového prostředí s nízkou propustností, např. do prostředí s větším obsahem jílu, se navíc i samostatné nanočástice železa v tomto prostředí pohybují pouze na velmi malou vzdálenost v řádu jednotek centimetrů, takže se využije pouze zlomek jejich potenciálu.

45

K odstranění těchto problémů a na podporu pohybu nanočástic horninovým prostředím byla vyvinuta metoda popsaná např. v publikaci Klímková, Š.; Nosek, J.; Černík, M.: „Výzkum transportu povrchově aktivních směsí nanoželeza“, Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi, Žďár nad Sázavou, ČR, 8.-9.10.2008, ISBN 978-80-86832-37-1, která je založená na potlačení shlukování nanočástic nulmocného železa modifikací (pasivací) jejich povrchu prostřednictvím látky snižující jejich povrchový náboj, jako např. kyseliny polymaleinové, nebo anorganického a/nebo biodegradovatelného organického stabilizátoru. Nevýhodou tohoto postupu je nutnost aplikace této chemické látky do aplikačního vrtu, v důsledku čehož se do

55

značné míry omezuje jedna z podstatných výhod nulmocného železa, kterou je jeho ekologická nezávadnost, a současně roste finanční i časová náročnost sanace. Další nevýhodou je i to, že používané látky shlukování nanočástic železa nebrání dostatečně účinně a dlouhodobě.

- 5 Po aplikaci nanočástic nulmocného železa, a to i nanočástic s modifikovaným povrchem, dochází v horninovém prostředí poměrně rychle k oxidaci jejich povrchové vrstvy na oxidy a hydroxid-oxidy železa, díky čemuž klesá jejich reaktivita a v důsledku toho i celková účinnost sanačního zásahu. Z tohoto důvodu navrhuje např. publikace ZHANG, W. X., WANG CH. B., LIEN, H. L.: „Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles“, *Catalysis Today Volume*, 1998, vol. 40, no. 4, p. 387–395 použití bimetalových nanočástic, které kromě nulmocného železa obsahují přírůstek ušlechtilého kovu, jako například paladia, hliníku, směsi hliníku a mědi, směsi paladia a zinku, apod. Jejich nevýhodou je však velmi omezená možnost pohybu horninovým prostředím, která je způsobená jejich vysokou reaktivitou.
- 15 Kromě toho je např. z CZ 304152 dále známý způsob in-situ sanace horninového prostředí, u kterého se před a/nebo během a/nebo po aplikaci vodné suspenze nanočástic nulmocného železa do horninového prostředí prostřednictvím alespoň jedné anody a alespoň jedné katody (kterou může být např. i kovová pažnice aplikačního vrtu), začne přivádět stejnosměrný elektrický proud, přičemž se mezi alespoň jednou anodou a alespoň jednou katodou vytvoří elektrické pole s intenzitou 0,5 až 100 V/m. V důsledku toho pak v blízkosti katody dochází k redukci okolní vody a H⁺ iontů a zvýšení pH, což má za následek nárůst záporného zeta-potenciálu nanočástic nulmocného železa obsažených v této vodě, díky čemuž se tyto nanočástice odpuzují navzájem od sebe i od okolního horninového prostředí, což brání jejich shlukování do agregátů a jejich záchytu na horninové prostředí, a podporuje jejich pohyb s podzemní vodou.
- 20 Stejným elektrickým proudem přiváděné volné elektrony mají navíc potlačovat oxidaci povrchu nanočástic nulmocného železa a podporovat a prodlužovat tak jejich reaktivitu. Jak se však ukazuje v praxi, i při přivádění stejnosměrného elektrického proudu nanočástice nulmocného železa díky svým velmi malým rozměrům poměrně rychle oxidují a ztrácí svoji reaktivitu. Další nevýhodou jejich použití je také jejich vysoká cena, která podstatně ovlivňuje celkové náklady na sanaci horninového prostředí.
- 25
- 30

K potlačení těchto nevýhod navrhuje CZ 306837 způsob in-situ sanace horninového prostředí, při kterém se do tohoto horninového prostředí aplikuje vodná suspenze obsahující nanočástice a mikročástice nulmocného železa v poměru 1:9 až 1:1, případně i v kombinaci s přívodem elektrického proudu. Přítomnost relativně velkého podílu mikročástic přitom překvapivě nijak zásadně nesnižuje reaktivitu této směsi a účinnost sanace, přitom však vede k podstatnému snížení nákladů na sanaci – cca o 50 až 80 %. Další výhodou je, že kombinace nanočástic a mikročástic nulmocného železa zajišťuje vyrovnanější a dlouhodobější průběh sanace, neboť nanočástice díky své vysoké reaktivitě zajistí její rychlý náběh a mikročástice pak díky své větší odolnosti vůči oxidaci prodlouží dobu, po kterou dochází k rozkládání kontaminantů. Nevýhodou tohoto postupu je, že již při přípravě a aplikaci vodné suspenze dochází vlivem elektrostatických a magnetických sil k aglomeraci nanočástic nulmocného železa a jejich sorpci na povrch mikročástic nulmocného železa a v důsledku toho k vytváření relativně velkých agregátů, které rychle sedimentují na dno aplikačního vrtu a jen neochotně pronikají do horninového prostředí, přičemž ucpávají volné prostory, resp. póry a brání pohybu menších agregátů nebo samostatných mikročástic nebo nanočástic.

35

40

45

Cílem technického řešení je navrhnout vodnou suspenzi pro in-situ sanaci horninového prostředí kontaminovaného chemickými sloučeninami, která by do maximální možné míry využívala výhod kombinace nanočástic a mikročástic nulmocného železa, a přitom bránila jejich shlukování, a tím odstranila nevýhody stávajícího stavu techniky.

50

Podstata technického řešení

5 Cíle technického řešení se dosáhne vodnou suspenzí pro in-situ sanaci horninového prostředí kontaminovaného chemickými sloučeninami, která obsahuje 10 až 30 % hmotn. směsi nanočástic a mikročástic železa v hmotnostním poměru 1:1 až 1:9, a jejíž podstata spočívá v tom, že dále obsahuje 1 až 10 % hmotn. detergentu tvořeného směsí, která obsahuje 55 až 65 % hmotn. sodných solí mastných kyselin, 30 až 35 % hmotn. vody, 3 až 10 % hmotn. hydrogenuhličitanu sodného, 0,1 až 1 % hmotn. glycerolu, 0,1 až 1 % hmotn. chloridu sodného, 0,1 až 1 % hmotn. titanové běloby a do 0,1 % hmotn. tetrasodium EDTA. Tento detergent svou přítomností brání agregaci nanočástic nulmocného železa a jejich sorpci na mikročástice, zlepšuje smáčivost povrchu mikročástic a nanočástic nulmocného železa a redukuje biologické znečištění horninového prostředí.

15

Objasnění výkresů

Na přiloženém výkrese jsou na obr. 1 znázorněny průrazové křivky pro různé typy sanačních materiálů na bázi nulmocného železa naměřené při kolonových experimentech, na obr. 2 křivky představující distribuci těchto sanačních materiálů v koloně při těchto kolonových experimentech, na obr. 3 průrazové křivky pro směs nanočástic a mikročástic nulmocného železa s přídavkem 5 % hmotn. a 10 % hmotn. detergentu naměřené při kolonových experimentech, na obr. 4 křivky představující distribuci směsi nanočástic a mikročástic nulmocného železa s přídavkem 5 % hmotn. a 10 % hmotn. detergentu v koloně při těchto kolonových experimentech, na obr. 5 průrazové křivky pro směs nanočástic a mikročástic nulmocného železa s přídavkem 2 % hmotn. a 10 % hmotn. detergentu s jiným složením než na obr. 3, naměřené při kolonových experimentech, na obr. 6 křivky představující distribuci směsi nanočástic a mikročástic nulmocného železa s přídavkem 2 % hmotn. a 10 % hmotn. detergentu s jiným složením než na obr. 4 v koloně při těchto kolonových experimentech, na obr. 7 průrazové křivky pro směs nanočástic a mikročástic nulmocného železa s přídavkem 2 % hmotn. a 10 % hmotn. detergentu s jiným složením než na obr. 3 a obr. 5, naměřené při kolonových experimentech, a na obr. 8 křivky představující distribuci směsi nanočástic a mikročástic nulmocného železa s přídavkem 2 % hmotn. a 10 % hmotn. detergentu s jiným složením než na obr. 4 a 6 v koloně při těchto kolonových experimentech.

35

Příklady uskutečnění technického řešení

40 Vodná suspenze pro in-situ sanaci horninového prostředí kontaminovaného chemickými sloučeninami podle technického řešení obsahuje 10 až 30 % hmotn. směsi nanočástic a mikročástic nulmocného železa ve vzájemném hmotnostním poměru 1:1 až 1:9, s výhodou 4:6 dle CZ 306837 a dále 1 až 10 % hmotn. alespoň jednoho detergentu, který je alespoň částečně uložený na povrchu mikročástic a nanočástic nulmocného železa. Tento detergent (případně detergenty) přitom v této suspenzi a při její aplikaci hraje hned tři zásadní role: 1) modifikuje povrch nanočástic a mikročástic nulmocného železa, čímž brání sorpci nanočástic nulmocného železa a jejich sorpci na mikročástice nulmocného železa, díky čemuž nanočástice i mikročástice lépe migrují horninovým prostředím, 2) zlepšuje smáčivost povrchu mikročástic a nanočástic nulmocného železa a tím usnadňuje jejich kontakt s kontaminanty a současně 3) redukuje biologické znečištění horninového prostředí, čímž umožňuje aby bylo toto prostředí po vyčerpání aktivity mikročástic a nanočástic nulmocného železa znovuosídleno primárně dehalorespirujícími organismy, které při svém metabolismu využívají chlorované uhlovodíky, které sekvenčně transformují až na netoxické látky, a pokračují tak v sanaci.

55 Mikročástice nulmocného železa mají s výhodou velikost 50 až 250 nanometrů; mikročástice nulmocného železa pak 10 až 350 mikrometrů.

Jako detergent se s výhodou použije libovolný detergent (případně směs detergentů), který je inertní vůči nanočásticím a mikročásticím nulmocného železa, nepředstavuje nadměrnou biologickou zátěž pro horninové prostředí, je rozpustný ve vodě a s výhodou i biodegradovatelný. Jako velmi vhodný se během kolonových testů osvědčil detergent tvořený směsí, která obsahuje 55 až 65 % hmotn. sodných solí mastných kyselin, 30 až 35 % hmotn. vody, 3 až 10 % hmotn. hydrogenuhličitanu sodného, 0,1 až 1 % hmotn. glycerolu, 0,1 až 1 % hmotn. chloridu sodného, 0,1 až 1 % hmotn. titanové běloby a do 0,1 % hmotn. tetrasodium EDTA, a případně i další (pro funkci detergentu nepodstatné) složky.

Vodná suspenze podle technického řešení se přitom vytvoří smícháním jednotlivých složek před aplikací nebo v jejím průběhu a aplikuje se alespoň jedním aplikačním vrtem (gravitačně nebo výhodněji tlakově) do horninového prostředí kontaminovaného chemickými sloučeninami. V důsledku elevace hladiny, resp. přetlaku v místě aplikace, a případně i proudění podzemní vody, proniká prostřednictvím přirozených volných prostorů, resp. pórů v horninovém prostředí do jeho vnitřní struktury a nanočástice a mikročástice nulmocného železa působí v horninovém prostředí jako redukční činidlo - reagují se škodlivými chemickými sloučeninami, vč. chlorovaných etylenů (uhlovodíků), se kterými se dostávají do kontaktu, a které známým způsobem rozkládají na méně škodlivé a/nebo neškodlivé látky. Část detergentu, které není uložena na povrchu nanočástic a mikročástic nulmocného železa přitom ošetřuje horninové prostředí tak, že hubí alespoň část v něm obsažených mikroorganismů (čímž umožňuje jeho následné znovuosídlení primárně dehalorespirujícími mikroorganismy) a současně rozpouští kontaminanty sorbované na horninové prostředí do podzemní vody, kde mohou být efektivně rozkládány sanačními procesy.

Pro zlepšení průniku nanočástic a mikročástic nulmocného železa do horninového prostředí je možné do horninového prostředí před a/nebo během a/nebo po aplikaci vodné suspenze (nebo jejích složek) přivádět stejnosměrný elektrický proud. V důsledku toho dochází v okolí katody, která je s výhodou umístěna v aplikačním vrtu, případně jí je přímo kovová pažnice aplikačního vrtu, k redukci okolní vody, tj. vody obsažené v aplikované vodné suspenzi a podzemní vody za vniku H^+ iontů, což má za následek zvýšení pH, které dále vede ke zvýšení záporného zeta-potenciálu nanočástic a mikročástic nulmocného železa nacházejících se v této vodě. Díky tomu se jednotlivé nanočástice a mikročástice nulmocného železa začnou více odpuzovat, a to nejen mezi sebou, což brání jejich shlukování, a způsobuje rozpad případně vytvořených agregátů, ale i od horninového prostředí, které má přirozený záporný elektrický náboj, což brání jejich sorpci na něj. V důsledku toho se tyto nanočástice a mikročástice, jejichž pohyb je primárně způsoben prouděním podzemní vody a podporován vznikajícím elektroosmotickým tokem, podstatně lépe a ochotněji pohybují horninovým prostředím směrem od katody, resp. od místa aplikace. Nanočástice i mikročástice nulmocného železa tak pronikají do podstatně většího objemu horninového prostředí, a to i v případě horninového prostředí s malou prostupností a/nebo při aplikaci vodné suspenze s vyšší koncentrací nanočástic a mikročástic. Výsledkem tak je lepší prostorové rozmístění těchto nanočástic a mikročástic v horninovém prostředí, díky kterému lze pro sanaci horninového prostředí použít menší množství nanočástic a mikročástic nulmocného železa, resp. hrubší síť aplikačních vrtů. Vlivem záchytu elektronů dodávaných stejnosměrným elektrickým proudem do horninového prostředí dochází k potlačení oxidace povrchu nanočástic a mikročástic nulmocného železa a k redukci oxidačních produktů vznikajících na jejich povrchu, a v důsledku toho k zachování jejich vysoké reaktivity po dlouhou dobu. Díky tomu se dále výrazně snižuje množství nanočástic a mikročástic nulmocného železa potřebné pro dosažení požadovaného sanačního účinku a/nebo zkracuje čas nutný pro dosažení předem stanovených limitů sanace a/nebo se těchto limitů dosahuje ve větším objemu horninového prostředí. Další výhodou přivádění stejnosměrného elektrického proudu do horninového prostředí je i to, že tento proud může způsobovat nebo alespoň napomáhat rozkladu některých kontaminantů, vč. chlorovaných etylenů (uhlovodíků), aniž by přitom kontaminoval horninové prostředí, nebo zvyšoval rizika jeho kontaminace např. uvolňováním těžkých kovů, apod. Ve výhodné variantě se pak regulací přiváděného proudu a/nebo napětí mezi alespoň jednou anodou a alespoň jednou

katodou udržuje pH podzemní vody obsažené v daném horninovém prostředí a oxidačně-redukční potenciál tohoto horninového prostředí v předem stanoveném intervalu pro co nejefektivnější využití nulmocného železa – viz např. CZ 306838.

- 5 Při dlouhodobém provádění tohoto způsobu je výhodné, pokud se alespoň jedna anoda a alespoň jedna katoda alespoň jedenkrát přepólují, čímž se prodlouží jejich životnost, neboť se omezí odběr materiálu z katody.

- 10 V případě potřeby je možné nastavením parametru přiváděného stejnosměrného elektrického proudu uvést elektrostatické síly působící na nanočástice a mikročástice nulmocného železa do rovnováhy se silami, kterými na ně působí proudící podzemní voda, a tím tyto nanočástice a mikročástice stabilizovat na předem zvoleném místě horninového prostředí.

Příklad 1

- 15 Během laboratorních kolonových testů se sledovala migrace různých typů materiálů na bázi nanočástic a/nebo mikročástic nulmocného železa v horninovém prostředí. Jednalo se o nanočástice nulmocného železa (o velikosti kolem 50 nm), mikročástice nulmocného železa (o velikosti do 30 μm), mikročástice nulmocného železa v kombinaci s detergentem (mikročástice o velikosti do 30 μm ; podíl detergentu 2 % hmotn. vzhledem k železu), směs
20 nanočástic a mikročástic železa v hmotn. poměru 4:6 (nanočástice o velikosti kolem 50 nm, mikročástice o velikosti do 30 μm), a různé směsi nanočástic a mikročástic železa v hmotn. poměru 4:6 v kombinaci s detergentem (nanočástice o velikosti kolem 50 nm, mikročástice o velikosti do 30 μm ; podíl detergentu 2 % vzhledem k železu). Jako detergent se použila směs,
25 která obsahovala 60 % hmotn. sodných solí mastných kyselin, 33 % hmotn. vody, 5 % hmotn. hydrogenuhličitanu sodného, 0,6 % hmotn. glycerolu, 0,7 % hmotn. chloridu sodného, 0,6 % hmotn. titanové běloby a 0,1 % hmotn. tetrasodium EDTA.

- 30 Pro kolonové testy se použil 22 cm dlouhý vertikálně orientovaný skleněný válec s vnitřním průměrem 2 cm a s promýváním proti směru gravitace. Na dno tohoto válce se uložil štěrkový filtr o mocnosti cca 0,5 cm, který homogenizuje vstupní proudění a zabraňuje odmývání písku, a zbytek kolony se vyplnil křemičitým pískem (zrnitost 0,5 až 2 mm, hydraulická vodivost 1×10^{-3} m/s). Promývání kolony zajišťovala dvě peristaltická čerpadla: oběhové a dávkovací, které zajišťovalo kontinuální dávkování vodné suspenze s částicemi nulmocného železa
35 z promíchávaného zásobníku. Voda vystupující z kolony procházela měřicí celou, přičemž se po protečení 100 ml měřily fyzikálně chemické parametry této vody a koncentrace nulmocného železa. Tímto postupem se změřily průrazové křivky jednotlivých typů materiálů – viz obr. 1. Po ukončení každého experimentu se kolona zmrazila a její náplň se rozdělila na přibližně stejně velké vzorky, ve kterých se měřila celková koncentrace nulmocného železa. Tímto způsobem se
40 stanovily křivky distribuce nulmocného železa v koloně – viz obr. 2. Kromě toho se dále vypočetla celková bilance injektovaného nulmocného železa – viz tabulka 1.

Tabulka 1

	Mikročástice Fe	Mikročástice Fe + detergent (2 % hmotn.)	Nanočástice Fe	Směs nanočástic a mikročástic Fe	Směs nanočástic a mikročástic Fe + detergent (2 % hmotn.)
Celkem Fe (mg); koncentrace Fe (mg/l)	1088 mg 573 mg/l	801 mg 401 mg/l	882 mg 490 mg/l	882 mg 490 mg/l	723 mg 402 mg/l
Celkem Fe na výstupu (mg) (%)	22 mg (2 %)	44 mg (6 %)	181 mg (21 %)	29 mg (3 %)	325 mg (45 %)
Celkem Fe v koloně (mg) (%)	1066 mg (98 %)	757 mg (94 %)	701 mg (79 %)	853 mg (97 %)	398 mg (55 %)

- 5 Z průrazových křivek je patrný zcela jiný charakter migrace u směsi nanočástic a mikročástic nulmocného železa s přidavkem detergentu, než u ostatních materiálů. Díky přítomnosti detergentu na povrchu nanočástic i mikročástic nulmocného železa nedochází k sorpci nanočástic na mikročástice, ani k aglomeraci nanočástic, a ve vodné suspenzi jsou samostatně obsažené obě frakce, které horninovým prostředím migrují samostatně. Tomu odpovídá i to, že prakticky od
10 prvních odebraných vzorků (po promytí kolony cca třemi pórovými objemy) byla výstupní koncentrace nulmocného železa na úrovni cca 40 % jeho vstupní koncentrace, což odpovídá podílu nanočástic v použité směsi a je ve shodě s celkovou bilancí nulmocného železa.

15 Samotné mikročástice železa bez přidavku detergentu migrují velmi pomalu a převážná část těchto mikročástic je i na konci experimentu (po promytí kolony cca 70 pórovými objemy) v první třetině kolony - čelo mraku mikročástic je cca 11 cm od vstupu do kolony a výstupní koncentrace nulmocného železa je na úrovni cca 2 % jeho vstupní koncentrace.

20 U stejných mikročástic železa s přidavkem detergentu je možné sledovat zlepšení migrace - čelo mraku mikročástic se nachází cca 15 cm od vstupu do kolony a výstupní koncentrace nulmocného železa je na úrovni cca 5 % jeho vstupní koncentrace.

25 Samotné nanočástice nulmocného železa bez přidavku detergentu sice kvůli svému velkému měrnému povrchu velmi rychle aglomerují a vytváří aglomeráty s velikostí až cca 1 μm , ale i navzdory tomu jsou po délce kolony rozloženy v podstatě rovnoměrně a výstupní koncentrace nulmocného železa je na úrovni cca 20 % jeho vstupní koncentrace.

30 Při použití směsi nanočástic a mikročástic nulmocného železa bez přidavku detergentu se dosáhlo prakticky stejných výsledků jako u samotných mikročástic nulmocného železa, a to jak z pohledu výstupní koncentrace, tak i z pohledu distribuce nulmocného železa v koloně. To je způsobeno především tím, že se nanočástice nulmocného železa sorbují na povrch mikročástic.

Příklad 2

- 35 Pro laboratorní kolonové testy prováděné za stejných podmínek, se stejným uspořádáním kolony a s použitím stejného detergentu a jako v příkladu 1 se použila směs nanočástic a mikročástic železa v hmotn. poměru 4:6 v kombinaci s detergentem v koncentraci 5 a 10 % hmotn. vzhledem k železu.

Voda vystupující z kolony procházela měřicí celou, přičemž se po protečení 100 ml měřily fyzikálně chemické parametry této vody a koncentrace nulmocného železa. Tímto postupem se změřily průrazové křivky jednotlivých typů materiálů – viz obr. 3. Po ukončení každého experimentu se kolona zmrazila a její náplň se rozdělila na přibližně stejně velké vzorky, ve kterých se měřila celková koncentrace nulmocného železa. Tímto způsobem se stanovily křivky distribuce nulmocného železa v koloně – viz obr. 4. Kromě toho se dále vypočetla celková bilance injektovaného nulmocného železa – viz tabulka 2.

Tabulka 2

	Směs nanočástic a mikročástic Fe s detergentem (5 % hmotn.)	Směs nanočástic a mikročástic Fe s detergentem (10 % hmotn.)
Celkem Fe (mg); koncentrace Fe (mg/l)	784 mg 436 mg/l	826 mg 459 mg/l
Celkem Fe na výstupu (mg) (%)	331 mg (42 %)	361 mg (44%)
Celkem Fe v koloně (mg) (%)	453 mg (58 %)	465 mg (56%)

Z průrazových křivek a křivek distribuce nulmocného železa v koloně je zřejmé, že vyšší koncentrace detergentu mají na migraci nanočástic a mikročástic nulmocného železa v podstatně stejný vliv jako menší koncentrace dle příkladu 1. Vyšší koncentrace detergentu však přináší vyšší detergentní účinky na horninové prostředí.

Hranice 10 % hmotn. detergentu vzhledem k železu se jeví jako nejvyšší výhodná hranice, neboť při laboratorních experimentech zaměřených na sledování reaktivity materiálu docházelo v případech s vyšší koncentrací detergentu k poklesu reaktivity nulmocného železa a tím snížení účinnosti reaktivní směsi.

Příklad 3

Pro laboratorní kolonové testy prováděné za stejných podmínek, se stejným uspořádáním kolony a se stejnou směsí nanočástic a mikročástic železa jako v příkladu 2 se jako detergent se použila směs, která obsahovala 56 % hmotn. sodných solí mastných kyselin, 35 % hmotn. vody, 7 % hmotn. hydrogenuhličitanu sodného, 0,5 % hmotn. glycerolu, 0,7 % hmotn. chloridu sodného, 0,7 % hmotn. titanové běloby a 0,1 % hmotn. tetrasodium EDTA. Koncentrace tohoto detergentu ve vodné suspenzi byla 2, resp. 10 % hmotn. vzhledem k železu.

Voda vystupující z kolony procházela měřicí celou, přičemž se po protečení 100 ml měřily fyzikálně chemické parametry této vody a koncentrace nulmocného železa. Tímto postupem se změřily průrazové křivky jednotlivých typů materiálů – viz obr. 5. Po ukončení každého experimentu se kolona zmrazila a její náplň se rozdělila na přibližně stejně velké vzorky, ve kterých se měřila celková koncentrace nulmocného železa. Tímto způsobem se stanovily křivky distribuce nulmocného železa v koloně – viz obr. 6. Kromě toho se dále vypočetla celková bilance injektovaného nulmocného železa – viz tabulka 3.

Tabulka 3

	Směs nanočástic a mikročástic Fe s detergentem (2 % hmotn.)	Směs nanočástic a mikročástic Fe s detergentem (10 % hmotn.)
Celkem Fe (mg); koncentrace Fe (mg/l)	695 mg 386 mg/l	729 mg 405 mg/l
Celkem Fe na výstupu (mg) (%)	271 mg (39 %)	306 mg (42 %)
Celkem Fe v koloně (mg) (%)	424 mg (61 %)	423 mg (58 %)

- 5 Z průřazových křivek a křivek distribuce nulmocného železa v koloně je zřejmé, že i přes mírnou změnu složení detergentu se dosáhlo v podstatě srovnatelných výsledků, jak z pohledu migrace, tak i z pohledu finálního rozložení nanočástic a mikročástic nulmocného železa v koloně.

Příklad 4

10

- Pro laboratorní kolonové testy prováděné za stejných podmínek, se stejným uspořádáním kolony a se stejnou směsí nanočástic a mikročástic železa jako v příkladu 2 se jako detergent se použila směs, která obsahovala 65 % hmotn. sodných solí mastných kyselin, 30 % hmotn. vody, 3 % hmotn. hydrogenuhličitanu sodného, 0,8 % hmotn. glycerolu, 0,4 % hmotn. chloridu sodného, 15 0,75 % hmotn. titanové běloby a 0,05 % hmotn. tetrasodium EDTA. Koncentrace tohoto detergentu ve vodné suspenzi byla 2, resp. 10 % hmotn. vzhledem k železu.

- Voda vystupující z kolony procházela měřicí celou, přičemž se po protečení 100 ml měřily fyzikálně chemické parametry této vody a koncentrace nulmocného železa. Tímto postupem se 20 změřily průřazové křivky jednotlivých typů materiálů – viz obr. 7. Po ukončení každého experimentu se kolona zmrazila a její náplň se rozdělila na přibližně stejně velké vzorky, ve kterých se měřila celková koncentrace nulmocného železa. Tímto způsobem se stanovily křivky distribuce nulmocného železa v koloně – viz obr. 8. Kromě toho se dále vypočetla celková bilance injektovaného nulmocného železa – viz tabulka 4.

25

Tabulka 4

	Směs nanočástic a mikročástic Fe s detergentem (2 % hmotn.)	Směs nanočástic a mikročástic Fe s detergentem (10 % hmotn.)
Celkem Fe (mg); koncentrace Fe (mg/l)	787 mg 437mg/l	749 mg 416 mg/l
Celkem Fe na výstupu (mg) (%)	299 mg (38 %)	300 mg (40 %)
Celkem Fe v koloně (mg) (%)	488 mg (62 %)	449 mg (60 %)

5 Z průřezových křivek a křivek distribuce nulmocného železa v koloně je zřejmé, že i přes mírnou změnu složení detergentu se dosáhlo v podstatě srovnatelných výsledků, jak z pohledu migrace, tak i z pohledu finálního rozložení nanočástic a mikročástic nulmocného železa v koloně.

10 Z provedených a výše popsaných experiment je zřejmé, že srovnatelných výsledků a stejných účinků detergentu se dosáhne i při použití směsi s poměrem nanočástic a mikročástic nulmocného železa v celém hmotnostním poměru 1:1 až 1:9 dle CZ 306837.

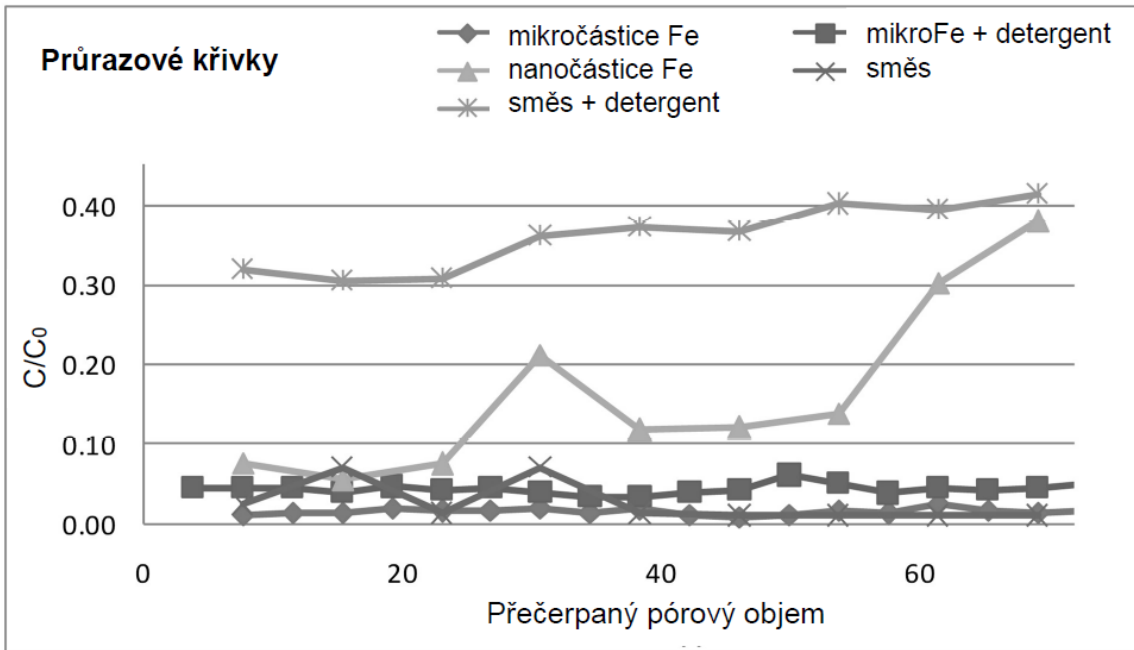
15

NÁROKY NA OCHRANU

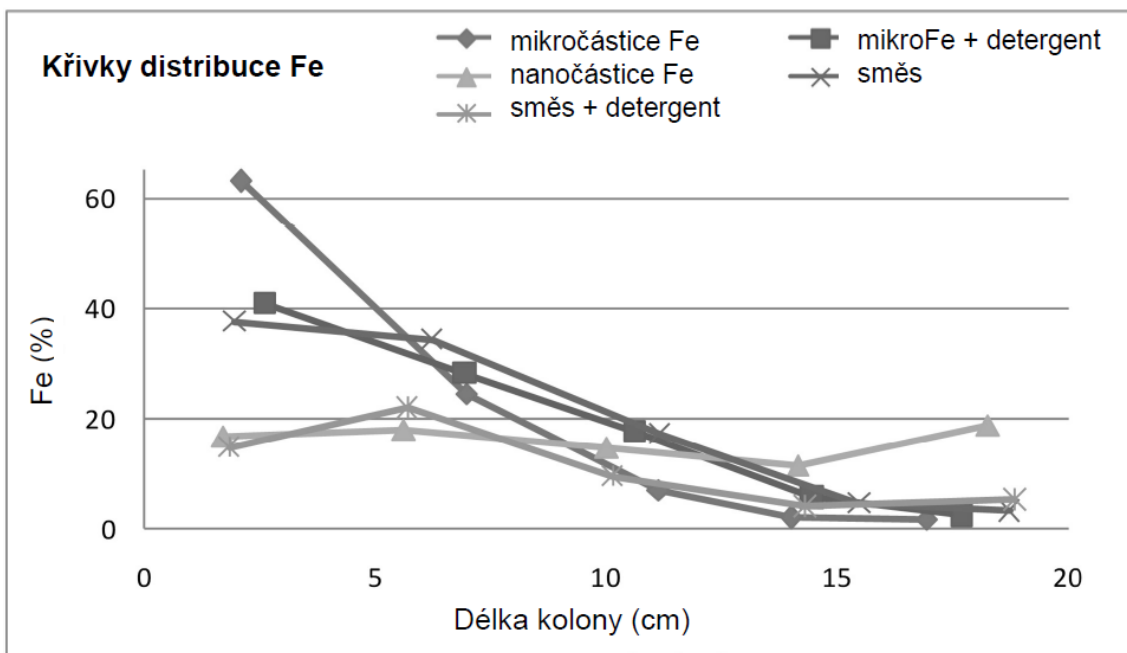
1. Vodná suspenze pro in-situ sanaci horninového prostředí kontaminovaného chemickými sloučeninami, která obsahuje 10 až 30 % hmotn. směsi nanočástic a mikročástic železa
20 v hmotnostním poměru 1:1 až 1:9, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje 1 až 10 % hmotn. detergentu tvořeného směsí, která obsahuje 55 až 65 % hmotn. sodných solí mastných kyselin, 30 až 35 % hmotn. vody, 3 až 10 % hmotn. hydrogenuhličitanu sodného, 0,1 až 1 % hmotn. glycerolu, 0,1 až 1 % hmotn. chloridu sodného, 0,1 až 1 % hmotn. titanové běloby a do 0,1 % hm. tetrasodium EDTA.

25

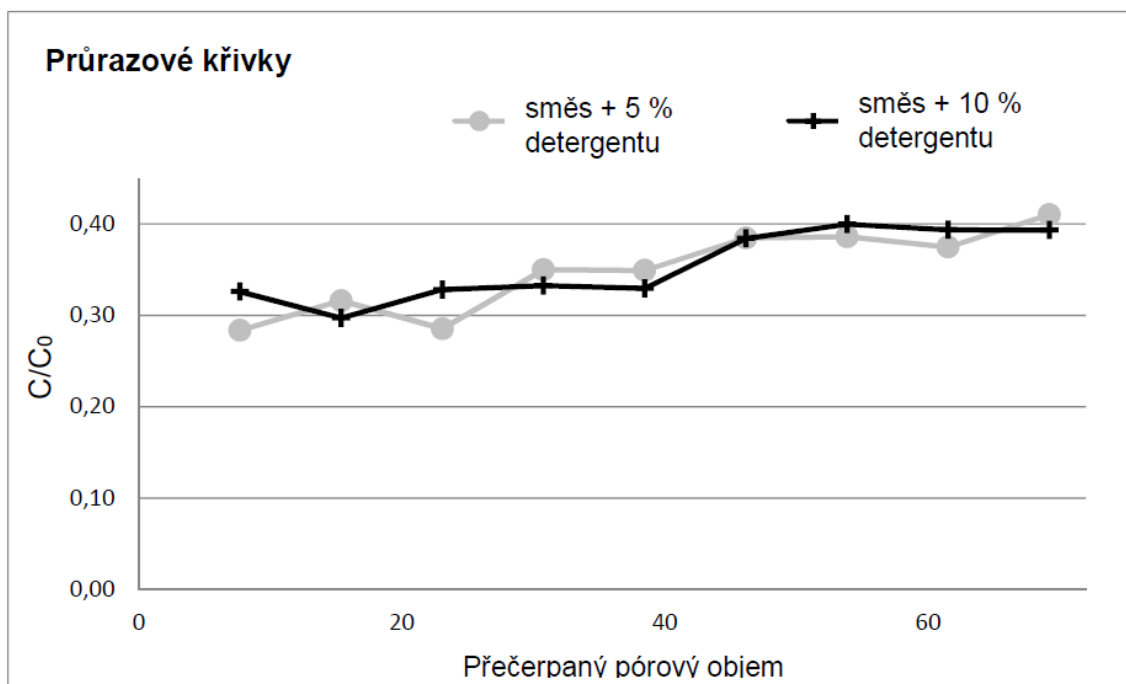
4 výkresy



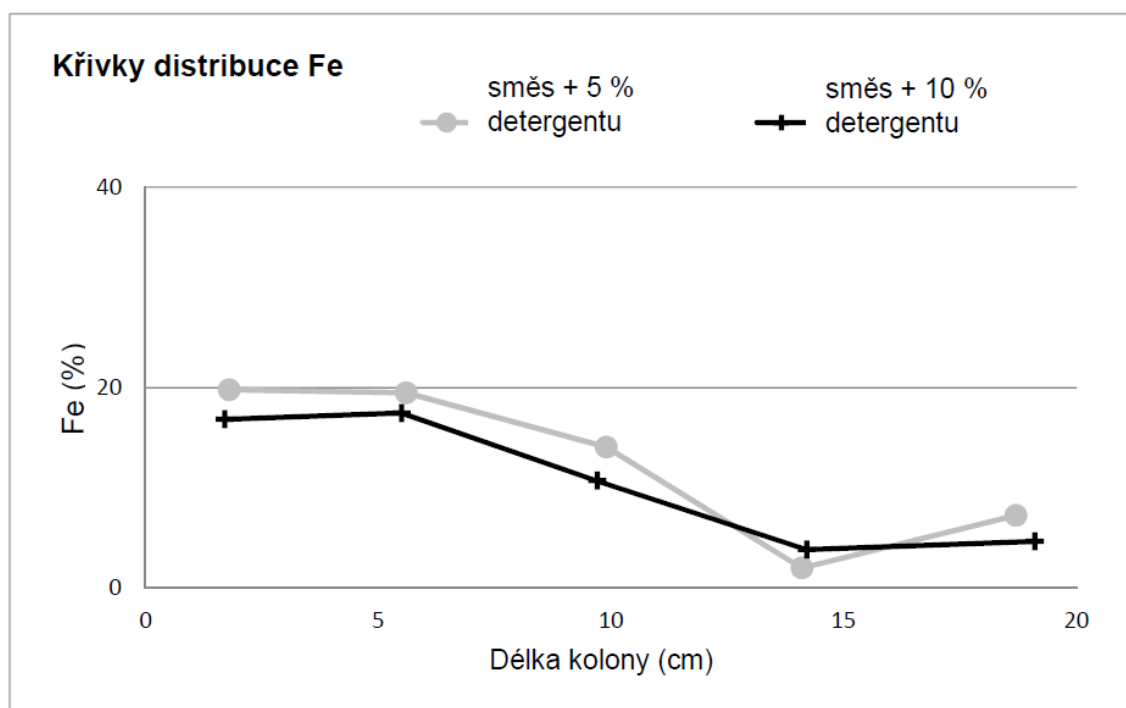
Obr. 1



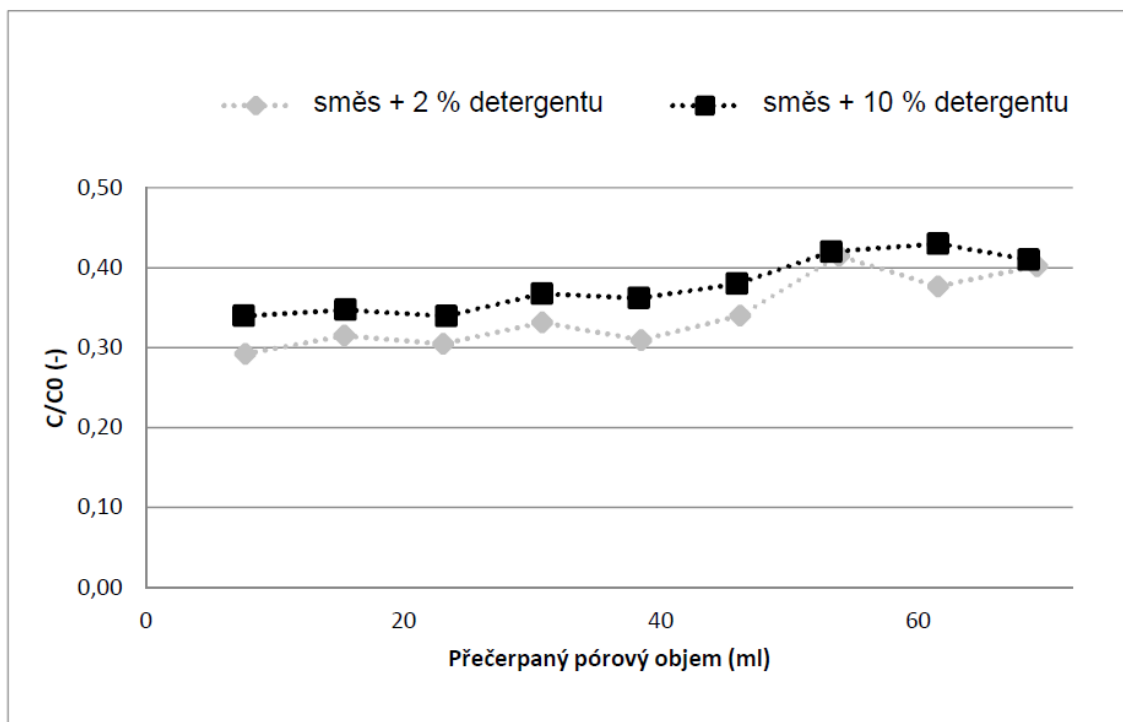
Obr. 2



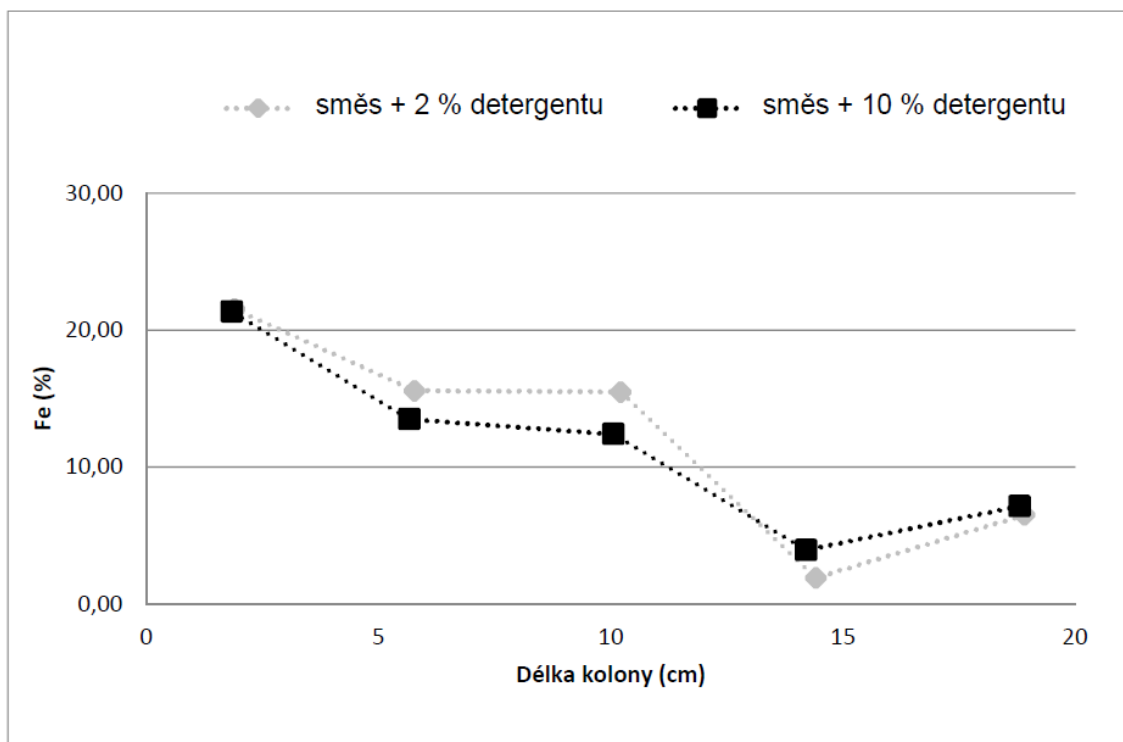
Obr. 3



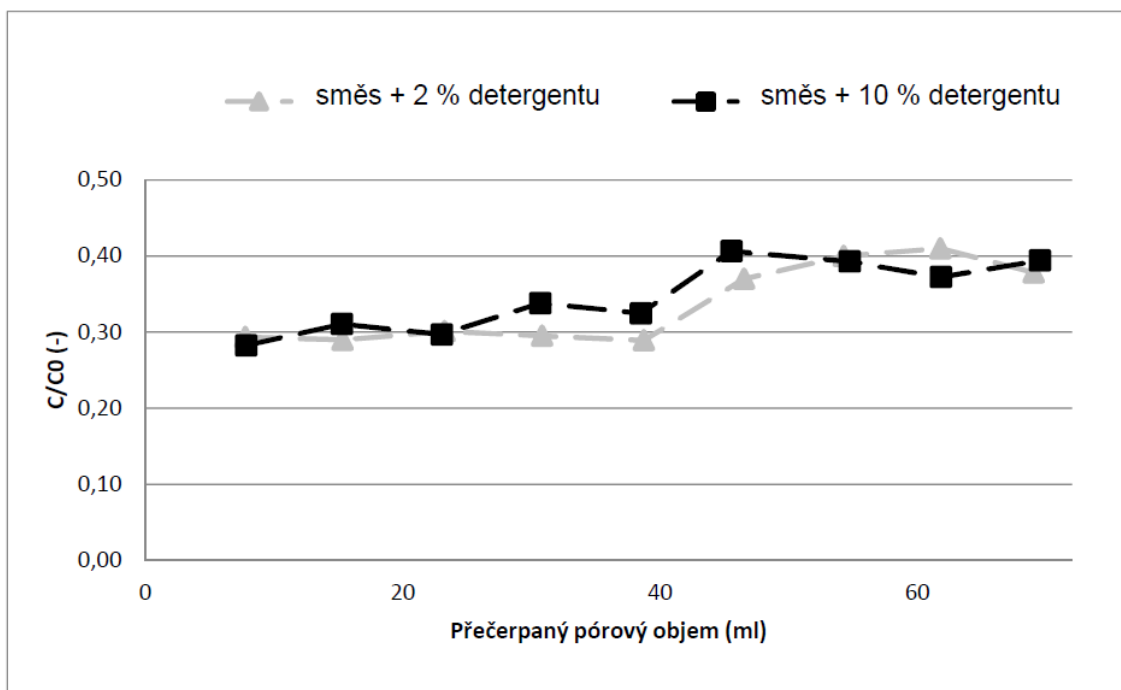
Obr. 4



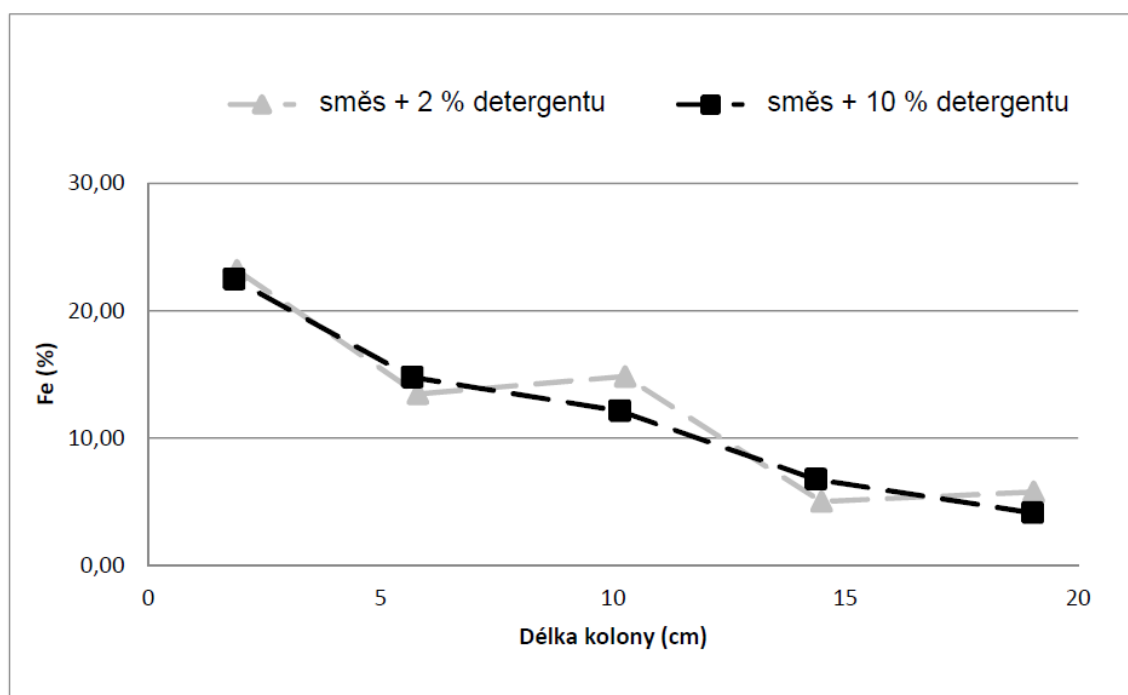
Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8