

TRANSPORT CHARACTERISTIC OF SILICA MODIFIED NANOSCALE ZERO VALENT IRON IN POROUS MEDIA

STUDIUM VLIVU KŘEMÍKOVÉ STABILIZACE ELEMENTÁRNÍHO NANOŽELEZA NA JEHO MOBILITU VRSTVOU MODELOVÉ ZEMINY

Lenka Honetschlägerová¹⁾, Petra Janouškovcová¹⁾, Francois Saiget²⁾

1) Institute of Chemical Technology in Prague, Department of Environmental Chemistry, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, e-mail: lenka.hokrova@vscht.cz

2) Institut Universitaire de Technologie, 28 avenue Léon Jouhaux 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France, e-mail: francois.saiset@etu.univ-st-etienne.fr

Abstract:

The transport characteristics of silica stabilized nanoscale zero valent iron NANOFER 25S (N25S) were investigated for experimental soil. Laboratory column experiments were conducted to compare the mobility of commercial product N25S and silica stabilized suspension Si-N25S. Moreover the effect of injected concentration was tested. Three different concentrations were used 100 mg.L⁻¹, 500 mg.L⁻¹ and 1000 mg.L⁻¹. The injection of N25S caused especially the enrichment of first 10 cm of the soil and iron was not detected in the outlet of the columns. In the case of Si-N25S injected iron particles were detected in greater distance from the point of injection and also in the outlet of the columns. The percentage of iron in the eluent during the injection of Si-N25S decreased with increasing injected concentrations. The largest amount of injected iron (75%) passed through the column in the case of the lowest injecting concentration of 100 mg.L⁻¹. Both N25S and Si-N25S caused decrease in redox potential at the output of the column. Our experiments showed positive effect of silica on the mobility of N25S in porous media.

Key words:

Nanoiron, stabilization, silicate, transport, in-situ, remediation

Abstrakt:

Práce se zabývala studiem vlivu křemíkové stabilizace na mobilitu komerčního produktu NANOFER 25S (N25S) vrstvou modelové zeminy. Během kolonových experimentů byly porovnávány průnikové vlastnosti komerčního produktu N25S a stabilizovaného preparátu Si-N25S vrstvou zeminy. Zároveň byl testován vliv zasakovací koncentrace na mobilitu částic. Byly použity tři různé koncentrace 100 mg.l⁻¹, 500 mg.l⁻¹ a 1000 mg.l⁻¹. V důsledku zasáknutí N25S došlo k obohacení zejména prvních 10 cm sloupce zeminy a železo nebylo detekováno na výstupu z kolony. Zasáknutím stabilizovaného preparátu Si-N25S došlo k zachycení částic železa i ve větší vzdálenosti od bodu injektáže a současně bylo železo detekováno na výstupu z kolony. Procentuální obsah železa v eluátech se v případě Si-N25S s rostoucí zasakovací koncentrací snižoval. Největší množství injektovaného železa (75 %) prošlo kolonou v případě nejnižší zasakovací koncentrace 100 mg.l⁻¹. Jak injektáží N25S, tak zasáknutím Si-N25S došlo k poklesu redox potenciálu na výstupu z kolony. Experimenty ukázaly pozitivní vliv křemíkové úpravy na mobilitu částic vrstvou zeminy.

Klíčová slova:

Nanoželezo, stabilizace, křemičitany, transport, in-situ, remediace

Úvod

Elementární nanoželezo je v poslední době ve velké míře využíváno při odstraňování halogenovaných kontaminujících látek z horninového prostředí, zejména pak ze znečištěných podzemních vod. Tento způsob použití vychází z jeho schopnosti vyvázat z molekuly kontaminantu halogen a přeměnit tak tuto látku na produkty s nízkou nebo nulovou toxicitou. Praktické využití této schopnosti potom spočívá v aplikaci elementárního nanoželeza do horninového prostředí prostřednictvím aplikačních vrtů.

Nanočástice železa jsou obvykle zasakovány do zeminy jako vodná suspenze, která musí přijít do těsného kontaktu s odstraňovanými kontaminanty, aby mohla nastat jejich redukce. Účinnost procesu zasakování elementárního nanoželeza do kontaminovaného horninového prostředí je ovlivněna velikostí částic v okamžiku aplikace. Proces může být účinný pouze v případě, kdy zasakované částice vykazují velikost umožňující jejich transportovatelnost do dostatečné vzdálenosti od zasakovacího objektu. Dosud provedené laboratorní experimenty ukazují, že komerčně vyráběné nanočástice elementárního nanoželeza vykazují v použité modelové zemině značně omezenou mobilitu (Schrick a kol., 2004). Tento limitovaný transport je ve většině případů způsoben aglomerací nanočástic do větších shluků (Tiraferrí a kol., 2008). Aglomeráty navíc způsobují ucpávání pórů zeminy a tím omezují transport podzemní vody horninovým prostředím.

Pro zajištění potřebné stability a optimálního transportu suspenze elementárního nanoželeza (potlačení aglomerace a sedimentace suspenze) je nezbytné upravit povrchové vlastnosti nanočástic Fe (0) vhodnými modifikátory. V literatuře lze ohledně stabilizace elementárního nanoželezo nalézt informace o úspěšné stabilizaci například prostřednictvím kyseliny polyakrylové (Kanel a Choi, 2007), triblokových kopolymerů (Saleh a kol., 2005) nebo anionaktivních tenzidů (Johnson a kol., 1999). Naše předchozí studie ukázaly, že úprava pomocí křemičitanu sodného vede k rozdužení již vzniklých aglomerátů a zabraňuje jejich opětovnému shlukování (Honetschlägerová a kol.). Cílem této práce je zhodnocení vlivu této křemíkové úpravy na mobilitu částic elementárního nanoželezo vrstvou modelové zeminy.

Metodika

Laboratorní experimenty byly zaměřeny na testování vlivu povrchové předúpravy elementárního nanoželeza na jejich mobilitu vrstvou zeminy. Tato předúprava využívá roztok křemičitanu sodného jako stabilizátor zabraňující aglomeraci nanočástic (Honetschlägerová a kol., v recenzi). Byl použit komerční produkt NANOFER 25S (NANOIRON s.r.o.), který před předúpravou vykazoval průměrnou velikost částic větší než 1 μm . Velikost částic byla stanovena metodou Dynamic Light Scattering (Zetasizer Nano ZS). Během laboratorních kolonových experimentů byl zároveň testován vliv koncentrace injektované suspenze na mobilitu částic. Byly použity tři různé koncentrace 100 mg.l^{-1} , 500 mg.l^{-1} a 1000 mg.l^{-1} . Zemina použitá pro kolonové experimenty byla odebrána v pískovně v Libčicích nad Vltavou. Souřadnice místa odběru: N 50°11,660'; E 14°21,355'. Pro každý kolonový experiment zasakování suspenze nanočástic Fe byla použita modelová písčítá zemina o zrnitostní frakci 0–2,5 mm. Pro tuto zeminu byly nejprve stanoveny základní fyzikální parametry, jako jsou její sypná hmotnost, měrná hmotnost (hustota částic), pórovitost a provedena síťová analýza. Kolonové experimenty byly realizovány v kolonách z plexiskla o délce 40 cm a vnitřním průměru 4,8 cm, které byly plně naplněny zeminou a zavodněny destilovanou vodou obohacenou o látky (0,5 mM $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merc), 0,5 mM $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merc), 0,5 mM NaHCO_3 (p.a. Merc), 0,5 mM KHCO_3 (p.a. Merc)) přirozeně se vyskytující v pozemních vodách. Ve spodní části kolony byla umístěna cca 3 cm vysoká filtrační vrstva tvořená kamenným štěrkem, která zabraňovala úniku materiálu tvořícího výplň kolony. Celý systém byl umístěn vertikálně, směr proudění byl zvolen proti gravitaci. Pro zasakování jak experimentální vody, tak suspenze elementárního nanoželeza bylo použito peristaltické čerpadlo a počáteční průtok nastaven na 5 ml.min^{-1} . Parametry jednotlivých experimentů jsou uvedeny v tab. 1. Nejdříve byly zasáknuty 2 litry experimentální vody, což odpovídalo cca 10 pórovým objemům. Poté byl zasáknut 1 litr suspenze částic elementárního nanoželeza, která byla během zasakování probublávána dusíkem, který udržoval částice ve vznosu. Následně byl injektován 1 litr experimentální vody. V průběhu zasakování suspenze a promývání kolony po zásaku byly odebírány jednotlivé pórové objemy, v nichž byl následně stanoven obsah celkového železa. V průběhu celého experimentu byl kontinuálně měřen redox potenciál vycházejícího eluátu v závislosti na čase, jehož hodnoty byly sbírány do datalogeru a převedeny do PC.

Po ukončení každého experimentu byl z kolony vyjmut sloupec zeminy tak, aby se získal jeho vertikální profil. Ten byl rozdělen na 14 vzorků. Získané vzorky byly sušeny v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin do konstantní hmotnosti, poté podrobeny mineralizaci s koncentrovanou HCl a následně v nich bylo pomocí AAS (Sensaa 123) stanoveno celkové železo.

Tab. 1: Parametry experimentu injektáže

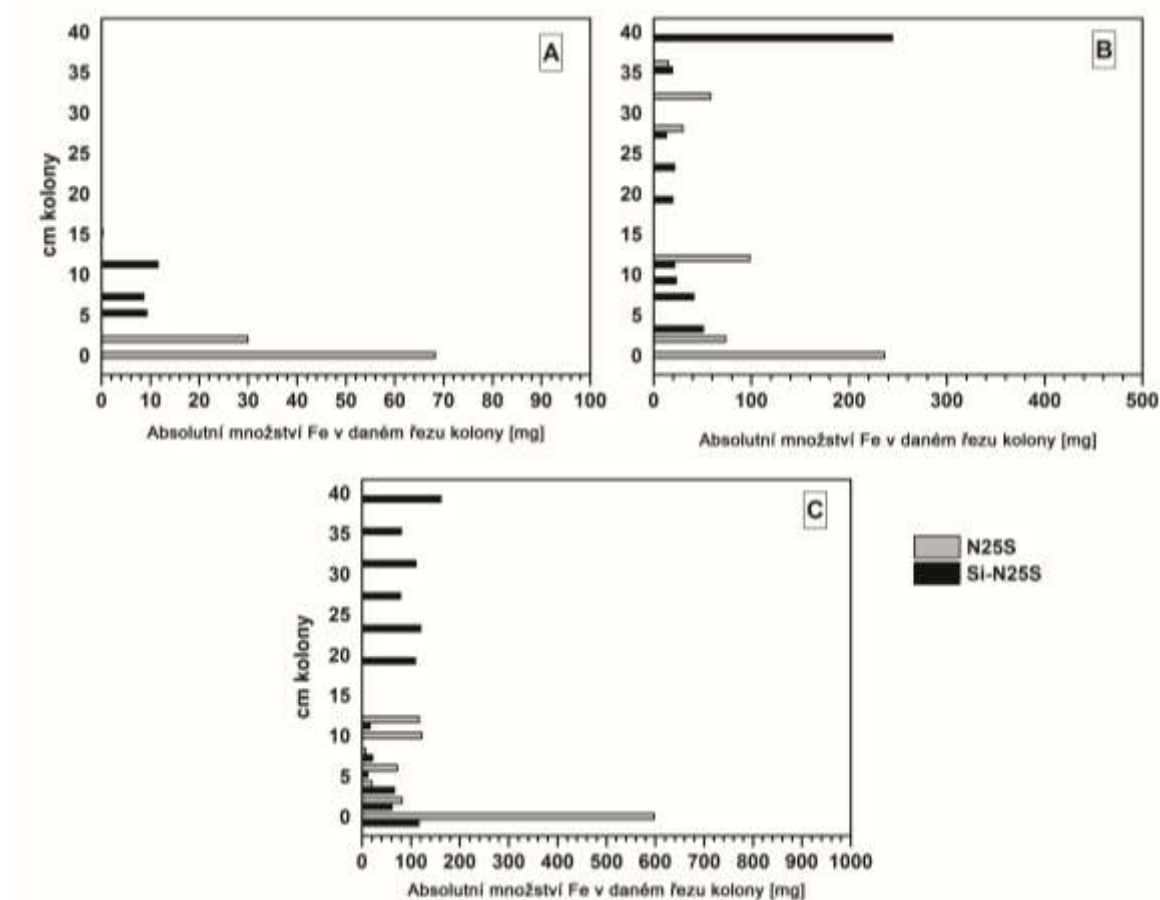
	Filtrační rychlost [m.s ⁻¹]	Účinná pórovitost	1 pórový objem [ml]	Průtok kolonou start [ml.min ⁻¹]	Koncentrace nanoFe na vstupu [mg.l ⁻¹]
Si-N25S*					
Kolona A	2,1.10 ⁻⁴	0,22	160	5	100
Kolona B	1,9.10 ⁻⁴	0,24	170	5	500
Kolona C	1,9.10 ⁻⁴	0,24	170	5	1000
N25S**					
Kolona A	1,9.10 ⁻⁴	0,24	170	5	100
Kolona B	2,1.10 ⁻⁴	0,22	162	5	500
Kolona C	2,0.10 ⁻⁴	0,23	165	5	1000

* Si-N25S – komerční produkt NANOFER 25S stabilizovaný křemičitanem sodným

**N25S – komerční produkt NANOFER 25S

Výsledky a diskuse

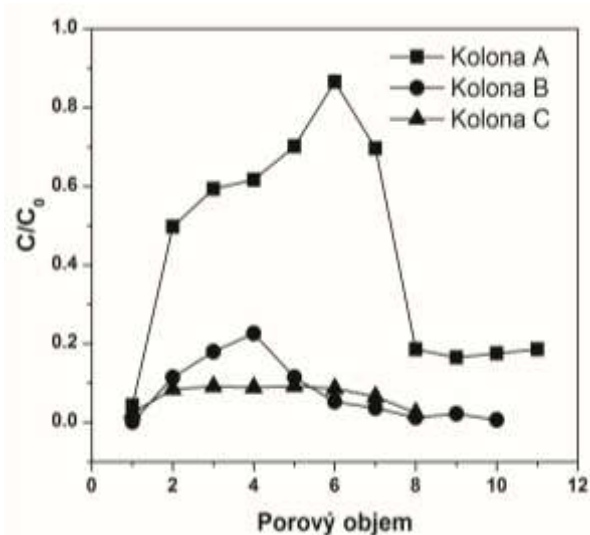
V rámci kolonových experimentů byly porovnávány průnikové vlastnosti komerčního produktu N25S a stabilizovaného preparátu Si-N25S vrstvou zeminy. Na obr. 1 jsou zobrazeny grafy znázorňující množství celkového železa (Fe) detekované v jednotlivých řezech kolony během injektáže Si-N25S a N25S pro jednotlivé zasakované koncentrace. Bod 0 cm kolony označuje místo injektáže.



Obr. 1: Rozložení absolutního množství Fe v jednotlivých řezech kolony (A) zasakovací koncentrace 100 mg.l⁻¹; (B) zasakovací koncentrace 500 mg.l⁻¹; (C) zasakovací koncentrace 1000 mg.l⁻¹

Zatímco při injektáži Si-N25S došlo k migraci Fe dále od bodu injektáže, v průběhu zasakování neupraveného preparátu N25S došlo k největšímu zachytu Fe v prvních 10 cm kolony (obr. 1). Avšak při zasakování N25S o zasakovací koncentraci 500 mg.l⁻¹ bylo Fe detekováno i ve vzdálenosti 35 cm od místa injektáže (obr. 1B). S rostoucí zasakovací koncentrací docházelo k většímu obohacení sloupce zeminy (obr. 1). V důsledku zasáknutí upraveného preparátu Si-N25S o zasakovací koncentraci 1000 mg.l⁻¹ došlo k relativně rovnoměrnému obohacení celého sloupce zeminy (obr. 1C).

V průběhu kolonových experimentů byly na výstupu z kolon odebrány jednotlivé pórové objemy, ve kterých bylo stanoveno celkové Fe. Zatímco při zasáknutí preparátu N25S nebylo Fe na výstupu z kolony detekováno, v případě zasáknutí Si-N25S bylo možné detekovat Fe na výstupu z kolony již od začátku experimentu. Ze stanovených koncentrací Fe v jednotlivých vzorcích eluátu byly pro Si-N25S sestaveny průrazové křivky (obr. 2), tj. závislosti relativní koncentrace Fe C/C_0 na počtu pórových objemů (Phenart a kol., 2009). Z průrazové křivky pro kolonu A vyplývá, že nejvyšší koncentrace Fe na výstupu z kolony byla při poměru $C/C_0=0,9$ ($C=86,5$ mg.l⁻¹). Tato koncentrace byla detekována v sedmém odebraném pórovém objemu, což odpovídá konci injektáže a začátku promývání kolony experimentální vodou. Z obr. 2 je patrné, že se zvyšující zasakovací koncentrací docházelo k většímu obohacení kolony a snižování relativní koncentrace Fe C/C_0 na výstupu kolony. Nejvyšší koncentrace železa na výstupu z kolony B byla $C/C_0=0,2$ ($C=112,9$ mg.l⁻¹) a v případě kolony C byla $C/C_0=0,1$ ($C=91,24$ mg.l⁻¹).



Obr. 2: Průrazové křivky pro kolonu A (100 mg.l⁻¹), kolonu B (500 mg.l⁻¹) a kolonu C (1000 mg.l⁻¹).

Hmotnostní bilance byla stanovena z množství Fe v zasakované suspenzi, z množství zachyceného Fe ve vrstvě zeminy a z množství Fe v eluátech odebraných na výstupu z kolony. Výsledky pro jednotlivé kolonové experimenty jsou shrnuty v tab. 2.

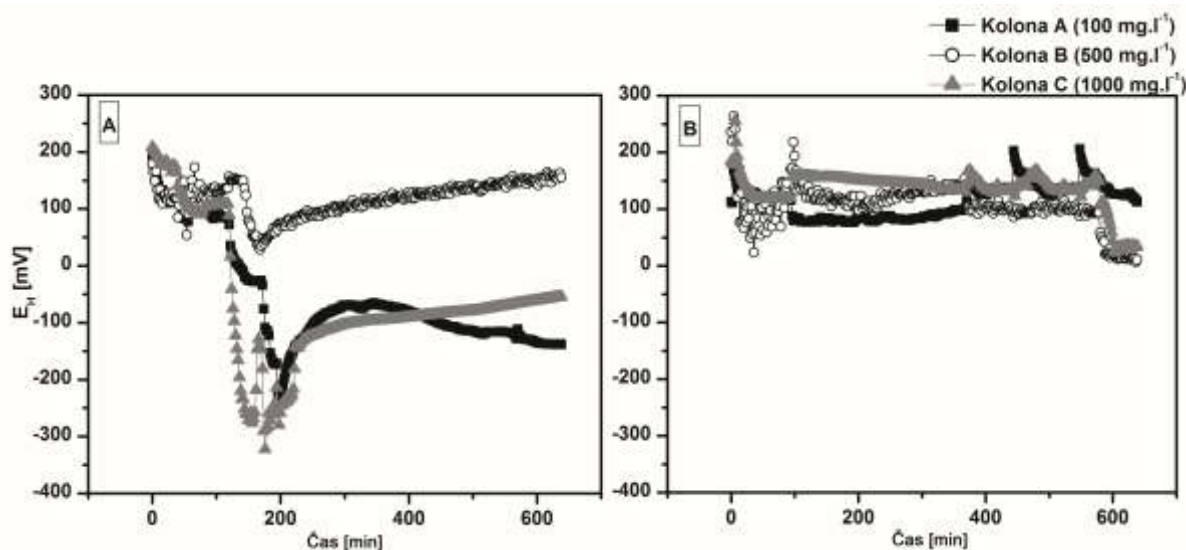
Tab. 2: Hmotnostní bilance pro jednotlivé kolonové experimenty

	Množství Fe obsažené v zasáknuté suspenzi [mg]	Obsah Fe ve všech odebraných eluátech [mg]	Množství Fe ve vrstvě zeminy v koloně [mg]	Koeficient kolmatace K_K
Si-N25S				
Kolona A	100	75,6	29,6	1
Kolona B	500	65,1	463,0	0,9
Kolona C	1000	94,5	950,9	0,9
N25S				
Kolona A	100	0	98,2	0,8
Kolona B	500	0	510,4	0,7
Kolona C	1000	0	1052,7	0,6

Z tab. 2 je patrné, že téměř ve všech případech se množství Fe nadávkované do systému neshoduje s množstvím analyzovaného Fe v systému. Rozdíl (2–6 %) je však zanedbatelný a může být způsoben nehomogenním obsahem Fe v použité modelové zemině. V používané modelové zemině byla stanovena přirozená koncentrace Fe $2,8 \pm 0,2 \text{ g.kg}^{-1}$. Pro výpočet absolutního množství Fe v daném řezu kolony však byla použita průměrná hodnota tj. $2,8 \text{ g.kg}^{-1}$.

Ze získaných dat byl pro každý kolonový experiment vypočten takzvaný koeficient kolmatace K_K (tab. 2), který vyjadřuje poměr ustáleného konečného průtoku suspenze nanočástic železa k původnímu průtoku experimentální vody kolonou (Mašín, 2009). Koeficient kolmatace poskytuje informaci o míře zpomalení proudění tekutiny kolonou během experimentu. Koeficient nabývá hodnot (0–1), přičemž zatímco při hodnotě 1 nedochází ke zpomalení proudění, při hodnotách blízcích se k nule dochází k výrazné kolmataci až k úplnému zastavení proudění tekutiny. Z tab. 2 vyplývá, že použitím Si-N25S došlo k minimálnímu zpomalení proudění tekutiny kolonou. Zasáknutím neupravené suspenze N25S došlo k významnějšímu zpomalení proudění ve srovnání s Si-N25S, konečný průtok kolonou však v žádném z experimentů neklesl pod 50 % původního průtoku.

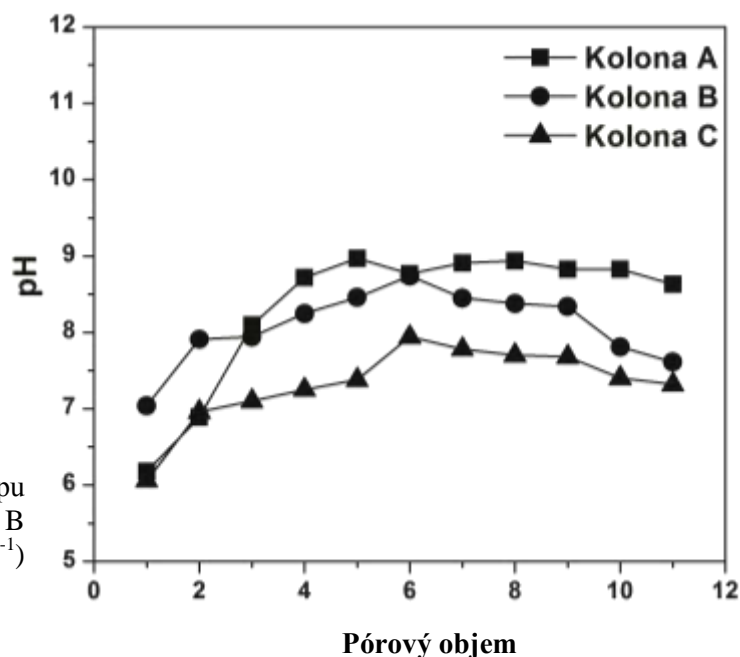
Elementární nanoželezo aplikované do horninového prostředí dočasně ovlivňuje převládající chemismus podzemních vod (Elliot a Zhang, 2001). Nejvíce ovlivněnými parametry jsou redox potenciál a pH. Na obr. 3 je znázorněn průběh redox potenciálu na výstupu z kolony.



Obr. 3: Časový vývoj redox potenciálu (E_H) na výstupu z kolony na čase (A) stabilizovaný preparát Si-N25S; (B) neupravená suspenze N25S

V důsledku aplikace Si-N25S došlo u kolony A a C k vytvoření silně redukčního prostředí (-300 mV) (obr. 3A). Následné promývání kolony způsobilo opětovný nárůst redox potenciálu, který však stále nabýval záporných hodnot, které vypovídají o vytvoření redukčního prostředí. Při použití Si-N25S o zasakovací koncentraci 500 mg.l^{-1} došlo k mírnému poklesu redox potenciálu, avšak k vytvoření redukčního prostředí nedošlo. Injektáž N25S významně neovlivnila redox potenciál na výstupu z kolon (obr. 3B).

Měření pH na výstupu z kolon ukázalo nárůst hodnot pH v důsledku zasáknutí Si-N25S (obr. 4). Zvýšení pH může být způsobeno reakcí elementárního nanoželeza s vodou a rozpuštěným O_2 , kdy se uvolňují anionty OH^- . Nárůst pH mohl být zároveň způsoben bazickým (pH = 9–10) charakterem suspenze Si-N25S. V důsledku zasáknutí neupravené suspenze N25S nedošlo k ovlivnění pH na výstupu z kolony.



Obr. 4: Vývoj pH na výstupu z kolony A (100 mg.l⁻¹), kolony B (500 mg.l⁻¹) a kolony C (1000 mg.l⁻¹) po aplikaci Si-N25S

Závěr

Laboratorní kolonové experimenty prokázaly pozitivní vliv povrchové předúpravy na mobilitu elementárního nanoželeza vrstvou zeminy. V důsledku zasáknutí upravených částic došlo k většímu obohacení zeminy železem než při zasáknutí komerčního produktu bez úpravy. Současně bylo Fe detekováno v případě upravených částic i na výstupu z kolony, k čemuž u neupravených částic nedošlo. Zatímco u upravených suspenzí byl vliv na průtok minimální, v případě neupravené suspenze došlo v důsledku zasáknutí k významnějšímu poklesu průtoku. S rostoucí koncentrací docházelo k vyššímu obohacení zeminy, zároveň však byla pozorována větší kolmatace pórů, což mělo za následek snížení průtoku kolonou.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2013).

Literatura:

Elliott D. W., Zhang W. X. 2001. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 35, pp. 4922-4926.

Honetschlägerová L., Janouškovcová P., Kubal M., Sofer Z. 2013. Using silica for stabilization of nanoscale zero valent iron, v recenzi.

Johnson J. C., Sun S., Jaffé P. R. 1999. Surfactant Enhanced Perchloroethylene Dissolution in Porous Media: The Effect on Mass Transfer Rate Coefficients. *Environ. Sci. Technol.* 33: 1286-1292

Kanel S. R., Choi H. 2007. Transport characteristics of surface-modified nanoscale zero-valent iron in porous media. *Water Sci. Technol.* 55, pp. 157-162.

Mašín P., Janouškovcová P., Beneš P., Kubal M. Simulace transportu elementárního nanoželeza a destrukce chlorovaných uhlovodíků v porézním prostředí, Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi II. Žďár nad Sázavou. 7. 10. 2009, pp. 6.

Phenrat T., Kim H. J., Fagerlund F., Illangasekare T., Tilton R. D., Lowry G. V. 2009. Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe(0) nanoparticles in sand columns. *Environ. Sci. Technol.* 43(13), pp. 5079-85.

Saleh N., Phenrat T., Sirk K., Dufour B., Ok J., Sarbu T., Matyjaszewski K., Tilton R. D., Lowry G. V. 2005. Adsorbed Triblock Copolymers Deliver Reactive Iron Nanoparticles to the Oil/Water Interface. *Nano Lett.* 5, pp. 2489-2494.

Schrick B., Hydutsky B. W., Blough J. L., Mallouk T. E. 2004. Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater. *Chem. Mater.* 16(11), pp. 2187–2193.

Tiraferrri A., Chen K. L., Sethi R., Elimelech M. 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J. Colloid. Interf. Sci.* 324 (1-2), pp. 71-79.