

# SIMULATION OF TRANSPORT NANOIRON PARTICLE AND DESTRUCTION OF CHLORINATED HYDROCARBONS CONTAMINANTS IN POROUS MEDIA

## SIMULACE TRANSPORTU ELEMENTÁRNÍHO NANOŽELEZA A DESTRUKCE CHLOROVANÝCH KONTAMINANTŮ V PORÉZNÍM PROSTŘEDÍ

**Pavel Mašín, Petra Janouškovcová, Petr Beneš, Martin Kubal**

*Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,  
e-mail: Petr.Benes@vscht.cz*

### **Abstract:**

Today applications of commercial products nZVI in the well present a number of problems because of aggregation and sedimentation of Fe nanoparticles. These processes complicate their transport in porous medium and contribute to pores colmatage in soil. This work deals with the description of suspension transport of nZVI TODA laboratory stabilized by silica and with simulation of PCE destruction in modeled saturated soil (grain size of 0,25 to 2,5 mm). Transport experiments were performed with 6 suspensions of different Fe concentrations and volume ratios silica / TODA. Degradation experiment was based on the system with the flow of PCE aqueous solution with concentration of 104 mg/l through the soil, previously enriched nZVI. For description of transport and degradation experiments was used mathematic program MATLAB. For evaluation of the Fe nanoparticles suspension flow and its capture in the pores of the soil were in this work defined these variables: the capture coefficient  $K_D$  and the colmatage coefficient  $K_K$ . Effectiveness of PCE degradation was expressed by kinetic constant of the 1st order. The results of column experiments showed, that optimal concentration range for stabilized product TODA is between 200 to 400 mg/l. Obtained kinetic constants confirmed that stabilized TODA by silica is reducing agent with the same efficiency as commercially available product. In addition TODA also migrates better in porous media.

### **Keywords:**

decontamination technique, in-situ chemical reduction, nanoiron particles, porous media, transport, degradation PCE, reaction kinetics

### **Úvod**

Aplikace komerčně dostupných suspenzí nanočástic Fe dosud působí řadu problémů při transportu porézním médii vlivem rychlé sedimentace a kolmatace pórů zeminy. Předložená studie se věnuje simulaci a popisu transportu komerční suspenze nanočástic Fe TODA stabilizované křemíkem v nasyceném pórovitém prostředí v modelové zemině o zrnitostním intervalu (0,25 – 2,5 mm) a studiem možností destrukce chlorovaných kontaminantů při kontaktu s takto obohacenou zeminou.

### **Teorie**

#### ***Aplikace nanoželeza pro sanaci kontaminovaných zemín***

Nanočástice Fe mohou představovat slibnou a flexibilní technologii použitelnou pro in-situ sanaci obtížně rozložitelných kontaminantů podléhajících redukci, jako jsou zejména chlorované uhlovodíky (PCE, TCE, DCE), ale také PCB či toxické kovy [1,2]. Chlorované uhlovodíky, jejichž obvyklým zástupcem bývá PCE, pronikají do saturované zóny horninového prostředí, kde se rozpouštějí v podzemní vodě a současně (při vyšší koncentraci) bývají dispergovány ve formě kapiček nepolární fáze těžší než voda - DNAPL v pórech či puklinách hornin a na bázi kolektoru saturované zóny. Představují tak závažný environmentální problém.

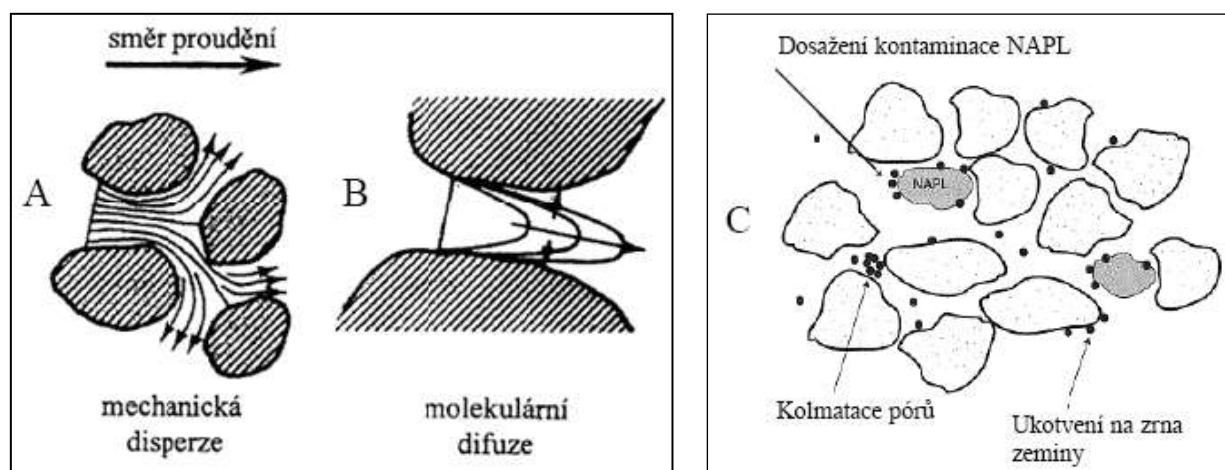
Do současné doby byla provedena řada převážně poloprovozních aplikací, které sice prokázaly vynikající redukční účinky nanočástic Fe vůči PCE, ovšem hlavní slabinou této techniky je rychlá agregace a sedimentace suspenze nanočástic Fe a tudíž její obtížný transport v horninovém prostředí [1,3]. Proto jsou navrhovány různé stabilizační prostředky, které mají potlačit uvedené jevy a usnadnit manipulovatelnost se suspenzí a její praktickou aplikaci. V této práci byl pro komerční suspenze nanočástic Fe použit křemíkový stabilizátor.

### Transport nanočástic v pórovitém půdním prostředí

Pro aplikaci suspenze nanočástic Fe je nezbytná podrobná znalost horninového prostředí sanované lokality, chemismus a směr proudění podzemní vody, zastoupení a množství jednotlivých speciací kontaminantu a jejich sorpce na zeminu. Důležitými vlastnostmi každého horninového prostředí jsou: zrnitost částic, pórovitost, propustnost a koeficient nasycené hydraulické vodivosti  $K_s$  [4]. Ten závisí nejen na propustnosti horninového prostředí, ale také na vlastnostech proudící tekutiny (hydraulická vodivost považovaná za limitní pro vtlačení suspenze nanočástic Fe má dle [5] hodnotu  $10^{-5}$  m/s). Látky rozpuštěné v podzemní vodě (např. DNAPL) se v ní šíří jak mechanismem advekce ve směru jejího pohybu, tak rovněž účinkem molekulární difuze zejména u pomalého, a mechanické disperze naopak rychlého proudění podzemní vody (u hrubých heterogenních materiálů) viz obr. 1 A, B [4].

Zkušenosti z mnoha kolonových laboratorních experimentů a poloprovozních testů ukazují, že pro úspěšnou aplikaci suspenze nanočástic Fe jsou nutné tyto podmínky [1,2,3]:

- Stabilita suspenze, kdy v průběhu jejího vtlačení do vrtu nedochází k agregaci a sedimentaci nanočástic Fe.
- Migrační schopnost suspenze v kolektoru horninového prostředí tak, aby pronikla do kontaminačního mraku (optimální velikost částic a koncentrace Fe).
- Zabránění předčasné oxidaci zasakované suspenze nanočástic Fe, tj. udržení její vysoké reakční aktivity.



**Obr. 1** A, B Předpokládaný mechanismus šíření rozpuštěných látek v kolektoru [4]  
C - Model transportu suspenze nanočástic Fe ukazující jejich filtraci, adhezi na zrna zeminy a přichycení na molekuly NAPL [6]

Nanočástice Fe podléhají při svém transportu ve zvodni v závislosti na své velikosti částic některým fyzikálním mechanismům, jako jsou Brownův a konvektivní pohyb a sedimentace [7].

Brownův pohyb vyvolává u částic o velikosti  $< 100$  nm jejich retardaci v proudu podzemní vody. Sedimentací jsou naopak z proudu podzemní vody vylučovány velké částice o průměru  $> 1000$  nm [7]. Během transportu se tak nanočástice mohou zachytit na zrnech zemin a na molekulách DNAPL, ovšem současně se shlukují do větších aglomerátů a kolmatují póry zemin, čímž zabraňují šíření suspenze nanočástic Fe v kolektoru viz obr. 1 C. Pro obvyklé podmínky proudění podzemní vody 0,1 – 10 m/den udávají Elliott a Zhang [7] optimální velikost nanočástic Fe 100 – 200 nm. Tyto částice se pohybují převážně konvekcí ve směru proudění podzemní vody. V praxi je nutné zajistit, aby nanočástice Fe pronikly do kontaminačního mraku, kde dojde k efektivnímu kontaktu s fází DNAPL.

### Model

Schopnost nanočástic Fe zadržet se ve vrstvě zeminy lze definovat pomocí tzv. koeficientu záchytu  $K_D$ , který vztahuje měrné množství Fe v sušině zeminy ke koncentraci výchozí suspenze. Tak dokáže

mezi sebou porovnávat různé systémy zemina – suspenze nanočástic Fe. Koeficient záchytu je definován vztahem:

$$K_D = \frac{\rho_{S,Fe}}{\rho_{Fe}} \quad (1)$$

kde jednotlivé symboly představují:

- $K_D$  - koeficient záchytu Fe [l/kg]  
 $\rho_{S,Fe}$  - průměrný obsah Fe v sušině celého sloupce zeminy v koloně [mg/kg] po odečtení hodnoty slepého vzorku  
 $\rho_{Fe}$  - koncentrace Fe v zasáknuté suspenzi [mg/l]

Postupné zpomalování průtoku suspenze nanočástic Fe kolonou během experimentu lze vystihnout zavedením koeficientu kolmatace  $K_K$ . Nabývá hodnot (0-1), při hodnotě 1 nedochází ke zpomalení proudění, při hodnotách blízkých se k nule k téměř úplnému zastavení proudění tekutiny.

$$K_K = \frac{Q}{Q_0} \quad (2)$$

- $K_K$  - koeficient kolmatace  
 $Q$  - ustálený průtok suspenze na konci experimentu [ml/min]  
 $Q_0$  - ustálený průtok vody kolonou na počátku experimentu [ml/min]

### **Účinnost degradace PCE nanočásticemi železa**

Elementární nanoželezo se svým nízkým redoxním potenciálem ( $E^0 = -0,440$  V) se ukázalo být silným redukčním činidlem, které je schopno redukovat halogenované etheny typu tetrachlorethylenu (PCE) za přirozené teploty v horninovém prostředí. Tato schopnost elementárního železa byla již dříve využita v permeabilních bariérách pro redukci některých typů halogenovaných organických kontaminantů.

Zvýšená účinnost degradace kontaminantů nanoželezem oproti větším formám elementárního železa je přisuzována jeho některým specifickým vlastnostem jako například velkému měrnému povrchu nanočástic, vyšší hustotě reaktivních míst na povrchu a větší skutečné reaktivitě reaktivních míst na povrchu (vyšší povrchové energii) [2].

Často v průmyslových kruzích používaná halogenovaná organická látka, tetrachlorethylen (PCE), je nanoželezem úplně redukována na ethen nebo ethan [2] podle dostupného množství elektronů dle následujících rovnic:



Degradaci PCE nanoželezem v horninovém prostředí provází složité degradační chemické mechanismy, při nichž dochází simultánně k odštěpení dvou sousedních atomů chloru a vzniku násobné vazby (majoritní  $\beta$ -eliminace), k výměně atomu chloru za vodík (minoritní hydrogenolýza), redukci počtu vazeb (minoritní hydrogenace). Zároveň se degradace PCE v horninovém prostředí projevuje mírným zvýšením hodnot pH, který je způsoben spotřebou ( $H^+$ ), a snížením hodnot ORP (způsobeno tvorbou vodíku a spotřebováním rozpuštěného kyslíku) [8,9].

Úbytek chlorovaných ethenů pomocí tohoto elementárního kovu je často modelován pomocí kinetiky prvního řádu. Kinetická konstanta prvního řádu je používána z důvodu její nezávislosti na množství použitého redukčního činidla, které vyplývá z výrazného přebytku redukčního činidla oproti kontaminantu [10].

## **Experiment**

### **Transportní kolonový experiment**

Laboratorní experiment byl proveden ve skleněné koloně o vnitřním průměru 4,3 cm, do níž byla vpravena na filtrační přepážku (skleněná vata) vrstva písčité zeminy o tloušťce 20 cm a zrnitostí

frakci v intervalu 0,25 – 2,5 mm. Kolona byla zeminou naplněna tak, aby nedošlo k jejímu rozvrstvení a vzniku vzduchových bublin. Nejprve byla skrz zeminu cirkulována voda při prakticky konstantním hydraulickém gradientu (pokles vodního sloupce nepřesáhl 3 cm) a nastaveném průtoku 10 – 15 ml/min po dobu 24 hod. Tak došlo k přirozenějšímu uspořádání zrn zeminy a k ustálení průtoku vody kolonou. Ke zjištění odezvové křivky inertní látky byl použit roztok NaCl o koncentraci 1 g/l, který byl impulsně nadávkován do kolony (do sloupce vody 3 cm) a kontinuálně měřena konduktivita eluátu.

Pro každý experiment byly připraveny 2 l suspenze nanočástic Fe, která se nechala 2 hod. sedimentovat, a před samotnou aplikací do kolony bylo odpuštěno 0,5 l sedimentu.

Připravená suspenze byla impulsně nadávkována do kolony (do 3 cm vody) a probublávána N<sub>2</sub>, který ji pomáhal udržet ve vznosu. Na výstupu z kolony byl kontinuálně měřen průtok, ORP a jímány vzorky odcházejícího eluátu. Hydraulický gradient klesal a v okamžiku významného poklesu sloupce dávkované suspenze na cca 5 -15 cm nad rozhraním zeminy byla kolona opět zavodněna. V získaných vzorcích eluátu byl měřen obsah celkového Fe a rovněž konduktivita a pH. Celkem bylo provedeno 6 experimentů s rostoucími koncentracemi železa v zasakované suspenzi [11].

### ***Degradační kolonový experiment***

Kolonový experiment pro stanovení účinnosti degradace PCE pomocí křemíkem stabilizovaného nanoželeza TODA byl proveden na modelové zemině obsahující frakci s velikostí částic v rozsahu 0,25-2,5 mm o hmotnosti cca 500 g.

Modelová zemina byla naplněna do kolony a promývána odkysličenou vodou v kolonovém uspořádání. Promývání zeminy bylo prováděno po dobu nutnou k ustálení hydraulických poměrů ve sloupci zeminy v koloně.

Po ukončení promývání byla zasáknuta suspenze upraveného nanoželeza o objemu 1,6 l a definované koncentraci. Zasakování nanoželeza bylo ukončeno poté, co na výstupu z kolony nebyla vizuálně zaznamenána přítomnost nanoželeza ve vodě.

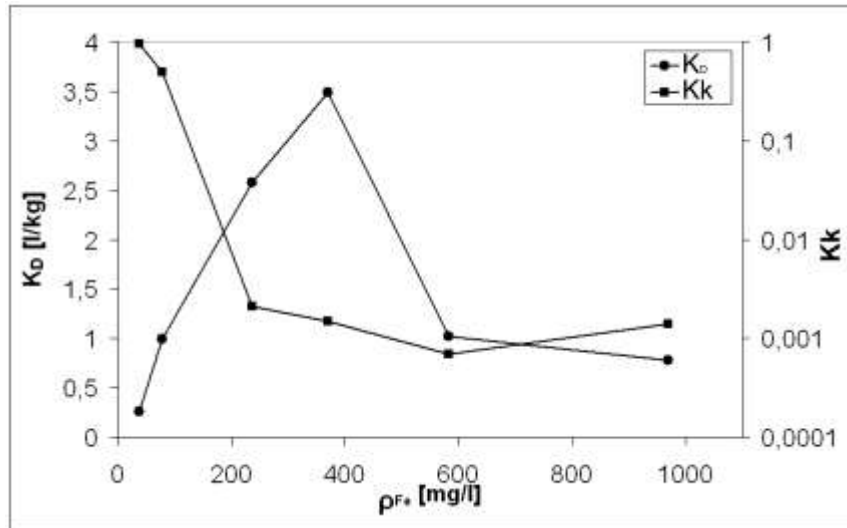
Připravená kolona byla poté protékána samospádem kontaminovanou vodou pomocí PCE průměrným průtokem 13,4 ml/h.

Během experimentu byla měřena v pravidelných intervalech koncentrace PCE v kontaminované vodě na hlavě kolony a ve vycházejícím eluátu na výstupu z kolony. Tento kolonový experiment zahrnoval také stanovení průměrného obsahu nanoželeza, které zůstalo po experimentu v zemině.

## **Výsledky a diskuse**

### ***Výsledky transportního experimentu***

Provedené experimenty ukázaly značnou obtížnost studia tak komplexního systému, jako je stabilizovaná suspenze nanočástic železa v zemině. (Aspekty koncentrace Fe, stability suspenze, poměru stabilizátoru, zrnitostní frakce zeminy apod.). Proto byly v této práci zavedeny nové koeficienty – koeficient záchytu  $K_D$  a koeficient kolmatace  $K_K$  (vztahy 1,2) umožňující lepší hodnocení chování systému. Z porovnání dat ze série provedených experimentů shrnutých na Obr. 2 je patrné, že hodnota koeficientu  $K_D$  roste s rostoucí koncentrací zasakované suspenze až k určité limitní hodnotě a poté nastává její pokles. Vlivem mechanismů kolmatace pórů a filtrace částic Fe ve vrstvě zeminy nepřináší gravitační zasakování koncentrovanějších suspenzí větší efekt (zemina se sice obohatí Fe, ale ne úměrně k výchozí koncentraci). Z tohoto hlediska lze nalézt optimální koncentraci suspenze pohybující se v našem experimentálním uspořádání okolo 400 mg/l. Zjištěná křivka koeficientu kolmatace sleduje opačný trend, neboť zředěná suspenze nanočástic Fe (při hodnotě  $K_K$  blízká se 1) protéká téměř nezměněnou rychlostí a v zemině je zadržen pouze nepatrný podíl nanočástic Fe (viz průběh  $K_D$ ). S rostoucí koncentrací suspenze nanočástic Fe dochází k intenzivnějšímu zpomalování jejího průtoku a tudíž větší zadrží nanočástic Fe v zemině.

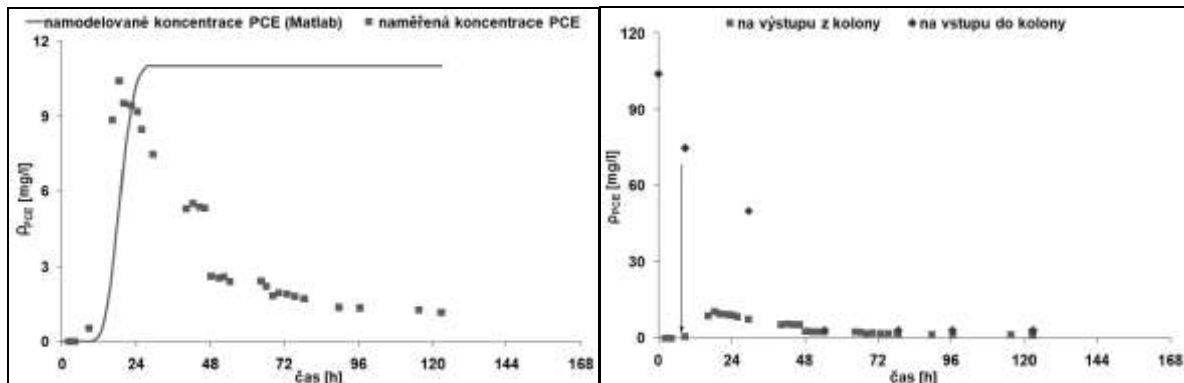


Celkový pohled na vývoj průběhu obou koeficientů ukazuje jistou optimální oblast v koncentračním intervalu Fe 200 – 400 mg/l, kde dochází k efektivnímu zadržování nanočástic Fe v zemině při ještě „rozumném“ průtoku suspenze.

**Obr. 2** Závislost hodnot koeficientů zachytu  $K_D$  a kolmatace  $K_K$  jednotlivých zasakovaných suspenzí nanočástic Fe na jejich vstupní koncentraci. Pro lepší zobrazení je závislost  $K_K$  vynese-na v logaritmickém měřítku.

#### Výsledky degradačního experimentu

Na počátku degradačního experimentu s nanoželezem TODA stabilizovaným křemíkem byla změřena počáteční koncentrace PCE v koloně nad zeminou, která činila 103,9 mg/l. Z Obr. 3 je možné vidět, že došlo k poklesu vstupní koncentrace PCE až na hodnotu menší než 3,2 mg/l během 54 hodin experimentu. Pokles koncentrace PCE nastal patrně odtěkáváním kontaminantu ze zásobní láhve, které bylo během experimentu podporováno teplotou v laboratoři. Celkově bylo zasáknuto 1850 ml kontaminované vody PCE.



**Obr. 4** Průběhy naměřených a vypočtených hodnot koncentrací PCE na výstupu z kolony (stabilizovaná TODA)

**Obr. 3** Průběhy koncentrací PCE na vstupu a výstupu z kolony (stabilizovaná TODA). Šipka ukazuje čas průrazu PCE na výstupu z kolony  $\approx 8,7$  h

Účinnost rozkladu PCE při průměrném průtoku 13,4 ml/h byla zjišťována sledováním koncentrace PCE ve vodě na výstupu z kolony. Průběh změřených koncentrací PCE v kontaminované vodě na výstupu z kolony je znázorněn na Obr. 4.

První přítomnost PCE na výstupu z kolony byla zaznamenána po 8,7 hodinách od začátku experimentu. Zaznamenaná koncentrace činila 0,54 mg/l. Během následujících deseti hodin došlo k nárůstu koncentrace PCE na maximální hodnotu 10,4 mg/l, která by odpovídala ustálenému stavu

v případě, že by koncentrace na vstupu do kolony byla konstantní a rovna počáteční koncentraci po celou dobu experimentu.

Vložením naměřených hodnot koncentrací PCE do matematického modelu byl vypočten teoretický průběh koncentrací PCE ve vodě na výstupu z kolony. Jak lze vidět na Obr. 4, teoretický průběh koncentrací modeluje část naměřeného průběhu až do „ustáleného stavu“ v koloně. Hodnota vstupní koncentrace pro model byla uvažována jako průměrná hodnota koncentrace na vstupu v prvních 30 hodinách experimentu, která činí 55 mg/l. V následující Tab. I jsou uvedeny advekčně-disperzní a sorpční charakteristiky použité v modelu. Cílem modelování tohoto průběhu bylo určení rychlostní konstanty prvního řádu „ $k_{obs}$ “, která následovně činila  $0,324 \text{ h}^{-1}$ . Absolutní obsah nanoželeza, který byl k dispozici pro degradaci množství PCE v kontaminované vodě zasakované během experimentů, byl ve sloupci zeminy 2,8 g

**Tab. I** Použitá vstupní data modelu (stabilizovaná TODA)

Veličina	Hodnota	Veličina	Hodnota
Délka kolony [cm]	20	Čas [h]	30
Pórovitost [%]	40	Průtok vody [ml/min]	13
Hustota částic [ $\text{kg/m}^3$ ]	1420	$D_x$ **	0,00005
$K_{sw}$ [l/kg] *	0,671	$\rho_{PCE}$ [mg/l]	55

\* Rozdělovací koeficient zemina/voda

\*\* Disperzní koeficient ve vodě

### Závěry

Byl proveden experimentální popis procesu zasakování suspenze nanočástic do kolony. Experimenty byly provedeny se šesti stabilizovanými suspenzemi nanočástic, které se lišily koncentrací Fe a obj. poměrem křemík / TODA. K popisu byl využit matematický program MATLAB. Za účelem porovnání a popisu jednotlivých zasakovacích experimentů byly v této práci zavedeny veličiny koeficient záchytu  $K_D$  a koeficient kolmatace  $K_K$ .

Z výsledků provedených kolonových experimentů byly určeny optimální parametry suspenze pro aplikaci v modelové zemině – jde o křemíkem stabilizovaný komerční produkt TODA o koncentraci **Fe 200 - 400 mg/l**.

Dále byla studována destrukce kontaminantu (PCE) zeminou obohacenou o částice nanoželeza. Jako charakteristika vyjadřující účinnost degradace PCE nanoželezem byla stanovena kinetická konstanta 1. řádu. Pomocí provedených experimentů byl potvrzen vysoký potenciál nanoželeza TODA degradovat PCE v kolonovém průtočném uspořádání. Nanoželezo TODA stabilizované křemíkem vykazovalo v kolonovém uspořádání hodnotu kinetické konstanty srovnatelnou s hodnotami naměřenými u původního komerčního materiálu [12]. Získaná hodnota kinetické konstanty tedy potvrzuje, že křemíkem stabilizované nanoželezo TODA je prakticky stejně účinné redukční činidlo jako původní komerční materiál a navíc je takto upravená suspenze lépe transportovatelná porézním médiem než původní nestabilizovaný produkt. Takto modifikovaný materiál je možné využít pro dekontaminaci chlorovaných ethylenů na sanované lokalitě.

### Použitá literatura

- [1] LI, X. Q., ELLIOTT, D. W., ZHANG W.X., Zero-valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* (2006), 31, 111-122
- [2] ZAHNG, W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5, 323-332
- [3] SCHRICK, B., ET AL. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. 2004, 16, 2187-2193

- [4] CÍSLEROVÁ, M.; VOGEL, T. Transportní procesy. 1st ed. Praha: ČVUT, 1998. ISBN 80-01-01866-0
- [5] NOSEK, J.; ČERNÍK, M.; KVAPIL, P.: Migrace železných nanočástic - kolonové experimenty. Sanační technologie XI. Třebíč, 2008, p. 131-133
- [6] SALEH, N., et al. Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media. Environmental engineering science, 2007, 24, 45-57
- [7] ELLIOTT, D.W.; ZHANG, W.X.; Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. Environmental science & technology, 2001, 35, 4922-4926
- [8] HENN K. W., K.W.; WADDILL, D.W., Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation-A case study. Remediation Journal, 2006, 16 (2), 57-77
- [9] NURMI, J.T., ET AL. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. Environ. Sci. Technol., 2005, 39 (5), 1221-1230
- [10] TIMHOTY, T.J.; SCHERER, M.M.; TRATNYEK, P.G., Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal. Environ. Sci. Technol., 1996, 30 (8), 2634-2640
- [11] MAŠÍN, P., Simulace transportu elementárního nanoželeza v porézním prostředí, Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2009
- [12] JANOUŠKOVCOVÁ, P., Studium účinnosti elementárního nanoželeza při sanaci chlorovaných kontaminantů, Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2009