

STUDY OF THE DEGRADATION PROPERTIES OF THE MODIFIED SI-NANOIRON FOR IN-SITU REMEDIATION TECHNOLOGIES

STUDIUM DEGRADAČNÍCH VLASTNOSTÍ UPRAVENÉHO SI-NANOŽELEZA PRO IN-SITU SANAČNÍ TECHNOLOGIE

Petra Janouškovcová, Lenka Honetschlägerová, Jiří Burkhard

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemie ochrany prostředí,
Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: petra.janouskovcova@vscht.cz*

Abstract:

This report deals with the study of surface modified nanoiron particles by silica oxides. The previous study confirmed a positive effect of the silica oxides on stability of the nanoiron particles. Generally, the particles of zero-valent nanoiron are able to decompose chlorinated ethylenes effectively. For this purpose, the verification of the degradation properties of the modified nanoiron particles towards these contaminants was necessary. The degradation properties of both the original and modified nanoiron particles were compared by using batch experiments. Our experiments revealed that the surface modification limits reactivity of the nanoiron particles. Characterisation of the nanoiron particles was carried out by scanning electron microscopy. During the experiments, a content of the zero-valent iron was measured. The measurements demonstrate that the used surface modification has no significant negative effect on the content of the zero-valent iron.

Keywords:

remediation, in-situ, nanoiron, stabilization, silica, degradation, chlorinated ethylenes

Práce se zabývala studiem povrchově modifikovaných částic nanoželeza oxidem křemičitým. Předchozí studie potvrdila pozitivní vliv oxidu křemičitého na stabilitu částic nanoželeza. Obecně je známo, že částice nulamocného nanoželeza jsou schopny účinně degradovat zástupce chlorovaných ethylenů. Z tohoto důvodu bylo nutné ověřit degradační schopnosti modifikovaných částic vůči těmto kontaminantům. Pomocí vsádkových experimentů byly porovnány degradační schopnosti neupravených a modifikovaných částic nanoželeza. V rámci práce jsme zjistili, že povrchová úprava limituje reaktivitu nanočástic železa. K charakterizaci částic nanoželeza bylo použito měření SEM. Zároveň byl v průběhu experimentů měřen obsah nulamocného železa. Měření ukázalo, že povrchová úprava nemá významný negativní vliv na obsah nulamocného železa.

Degradační experimenty původní RNIP a upravené Si-RNIP suspenze nanoželeza

K studiu degradace trichlorethylenu (TCE) jako zástupce chlorovaných ethylenů byla použita suspenze železných nanočástic RNIP 10APS (TODA Cog. Corp.), částečně agregovaná, o celkové $c_{\text{Fe}} \approx 168,2$ g/l. Experimenty byly prováděny ve skleněných lahvích ($V = 310$ ml) s PTFE uzávěry.

Pro vytvoření upravené suspenze Si-RNIP byl křemíkový (Si) stabilizátor připraven smícháním vodního skla ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, 34-38 %, KMplus) a destilované vody v poměru 1/8. Kyselina sírová byla k roztoku po kapkách přidávána do vytvoření gelu o cca $\text{pH} = 10,35$. Zásobní suspenze byla smíchána s gelem v poměru 1/5. Směs byla mixována 5 min při 13 000 rpm. Pak byla naředěna destilovanou vodou na objem 1600 ml. Následovala sekvence míchání: 30 min (10 000 rpm), 20 min (360 rpm). Míchání podporovalo desintegraci částic a jejich úpravu. Pomocí pH elektrody bylo změřeno pH výsledné suspenze na hodnotu 10,16. 200 ml modifikované suspenze bylo nadávkováno do každé lahve. Byly získány SEM mikrografy (Quanta200 FEG) původní i upravené suspenze RNIP.

V případě degradačních experimentů s původní suspenzí bylo do lahve nadávkováno 5 ml zásobní suspenze RNIP. V případě experimentů se stabilizovanou suspenzí jsme dávkovali 200 ml suspenze. Lahve byly kompletně naplněny destilovanou vodou k dosažení koncentrace Fe cca 2.5 g/l a poté byl nadávkován roztok TCE v methanolu o koncentraci cca 20 mg/l tzn. 152,22 $\mu\text{mol/l}$. Lahve byly uzavřeny bez headspace a třepány na rotační třepáče. Ve vhodných časových intervalech byly vzorky degradačních suspenzí odebírány a extrahovány hexanem v obj. poměru 1:1 po dobu 20 min (Vortex).

Extrakt byly analyzovány GC (HP 5890)/ECD. Experimentální data byla vyhodnocena pomocí programu ERA3.0 za účelem získání kinetických parametrů.

Stanovení obsahu nulamocného železa v suspenzi nanoželeza

Stanovení obsahu nulamocného železa Fe^0 v suspenzi nanoželeza je založeno na měření uvolněného $H_2(g)$ při reakci Fe^0 s kyselinou sírovou podle rovnice (1), kde na 1 mol Fe^0 připadá 1 mol uvolněného vodíku.



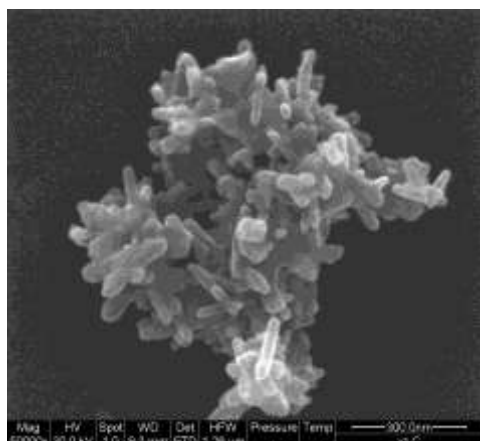
Obsah Fe^0 byl měřen pomocí aparatury znázorněné na Obr. 1. 20 ml degradační suspenze nanoželeza RNIP nebo Si-RNIP a 30 ml destilované vody bylo nadávkováno do reakční baňky, která byla těsně zapojena do aparatury. Baňka byla ponořena do ultrazvukové lázně naplněné vodou. Po přidavku H_2SO_4 (cca 50% obj.) uvolněný objem H_2 (při cca 25 °C) způsobil posun vodního sloupce v U trubici. Obsah reakční baňky byl po kyselé mineralizaci analyzován pomocí plamenové AAS na celkový obsah Fe. Z odečteného rozdílu na stupnici U trubice a celkového obsahu Fe po korekcích na vliv tlaku byl stanoven Fe^0 [1].



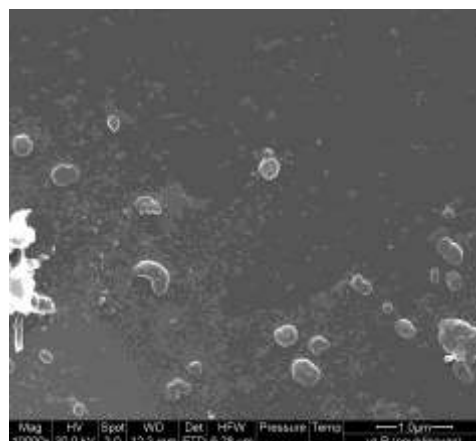
Obr. 1 Schéma aparatury ke stanovení Fe^0

Výsledky a diskuze

A)

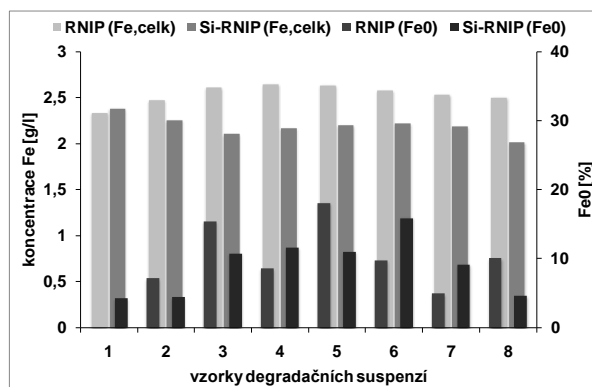
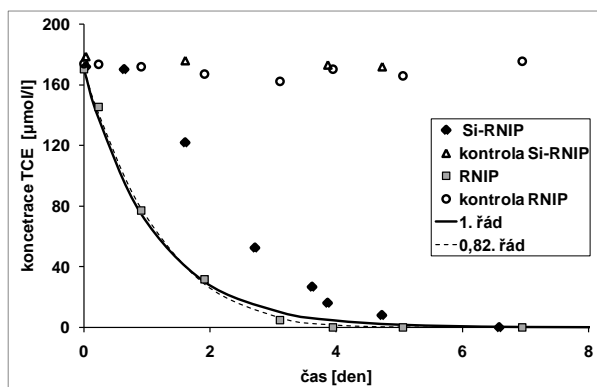


B)



Obr. 2 SEM mikrografy částic nanoželeza. A) Částice původní suspenze RNIP (měřítko 300 nm). B) Částice suspenze upravené křemíkovým stabilizátorem Si-RNIP (měřítko 1.0 μm)

Upravená i původní suspenze RNIP byla analyzována pomocí SEM. Na obr. 2 A) je znázorněn agregát nanočástic neupravené suspenze. Tvar agregátů má nepravidelný a ostrý charakter. Velikost částic neupravené suspenze dosahuje několik stovek nanometrů až jednotek mikrometrů. Tvar částic stabilizované suspenze, které jsou znázorněny na obr. 2 B), má sférický charakter. Jednotlivé částice dosahují velikosti do 500 nm. Velikost shluků těchto částic přesahuje i 1 μm. Tvorba shluků může mít příčinu kromě magnetismu mezi částicemi nanoželeza také v analýze SEM, kde působením vakua dochází k vysušení vzorku a shlukování částic.



Obr. 4 Degradace TCE částicemi původní suspenze RNIP a částicemi upravené suspenze Si-RNIP. Proložení průběhu RNIP kinetickými modely

Obr. 3 Celková koncentrace Fe a obsah Fe⁰ v jednotlivých vzorcích degradační suspenzí RNIP a Si-RNIP. Odběr vzorků po cca 24 h

Na Obr. 3 jsou znázorněny průběhy degradací TCE částicemi suspenze nanoželeza RNIP (plné čtverce) a její upravené verze Si-RNIP pomocí křemíkového stabilizátoru (plné kosočtverce). Průběh degradace TCE původní suspenzí RNIP má exponenciální charakter. Vyhodnocení koncentračního průběhu RNIP (přerušovaná čára) poskytlo 0,82 řád reakce, odpovídající pozorovanou kinetickou konstantu k_{obs} a poločas rozpadu $T_{0,5}$, které jsou uvedeny v Tab. I. Tuto hodnotu lze přijmout jako řád reakce jedna. Pro porovnání byl degradační průběh RNIP přímo proložen kinetikou 1. řádu (plná čára) a vyhodnoceny příslušné kinetické parametry (viz Tab. I). Podle hodnot $T_{0,5}$, k_{obs} , podobnému průběhu obou modelů (viz Obr. 3) a použitého přebytku nanočástic železa (2,5 g/l) lze předpokládat redukcí TCE pomocí nanočástic železa podle kinetiky 1. řádu (pseudoprvního řádu)^[3]. Degradace TCE stabilizovanou suspenzí Si-RNIP má odlišný průběh. V prvních 24 hodinách nedošlo k téměř žádnému úbytku TCE. Poté koncentrace TCE pozvolně exponenciálně klesly. K vymizení TCE došlo podle Obr. 3 přibližně o 1-2 dny později než u původní suspenze. Jednou z možných příčin zpoždění a pozvolnějšího průběhu degradace může být omezení transportu^[4] TCE k povrchu samotných částic díky přítomnosti stabilizátoru. Vzhledem k složitosti degradačního průběhu Si-RNIP nebyla tato data vyhodnocena.

Tab. I: Charakteristiky suspenzí RNIP a Si-RNIP z experimentů (Obr. 4) a vyhodnocené kinetické parametry

Suspenze	pH suspenze*	pH suspenze* (odběr)	Řád reakce	k_{obs}	$T_{1/2}$ [h]	Fe _{celk} [g/l]
RNIP	11,05	10,94±0,07	0,82	0,007 (mol/L) ^{0,18} /h	19,56	2,3±0,3
			1	0,038 h ⁻¹	18,33	
Si-RNIP	10,07	10,18±0,05	-	-	-	2,2±0,1

* stanoveno jako průměrné pH suspenze RNIP v lahvičkách po dolití destilovanou vodou

Během experimentu s upravenou suspenzí Si-RNIP byla vizuálně pozorována sedimentace částic v prvních dvou vzorcích po jednodenním stání od ukončení třepání. Suspenze v ostatních lahvičkách byla z částí ve vznosu i po 14 dnech od odstavení. Je možné, že za podmínek experimentu v 1. dni docházelo stále k formování Si stabilizátoru okolo částic v suspenzi^[5] a proto nemusel mít tak výrazný stabilizační účinek. Suspenze ve vznosu může být pak výsledkem působení jak Si stabilizátoru, tak přispěním stabilizace ustaveným pH. Původní suspenze RNIP sedimentovala ve všech případech.

Na Obr. 4 jsou znázorněny pro suspenze RNIP i Si-RNIP průběhy obsahu celkového železa (Fe_{celk}) a obsahu Fe⁰ z celkového železa, který zůstal k dispozici v době odběru suspenze. V případě původní suspenze RNIP, tato suspenze neodpovídá suspenzi použité pro experiment na Obr. 3. Obecně, odchylky obsahu Fe_{celk} v lahvičkách od napočítané koncentrace 2,5 g/l jsou způsobeny heterogenitou agregovaného obsahu zásobní suspenze RNIP. Nižší obsah Fe_{celk} v lahvičkách se suspenzí Si-RNIP je zapříčiněna ztrátami při její přípravě. Průměrná koncentrace Fe_{celk} pro experiment RNIP je 2,5±0,1g/l a Si-RNIP 2,2±0,1g/l. U obou suspenzí byl vyhodnocen proměnlivý obsah Fe⁰ s odchylkou cca 45-55 % od průměrů. Proměnlivost může být způsobena heterogenním charakterem agregovaného obsahu zásobní suspenze za přispění různé míry oxidace částic na oxidy železa. Další příčinou může být nerovnoměrná spotřeba Fe⁰ při redukcí TCE či vody a rozpuštěného kyslíku. Ze získaných dat nelze říci, zda v tomto krátkodobém experimentu je možné pro obě suspenze pozorovat závislost úbytku Fe⁰ na čase.

Závěr

Výsledky studie porovnání degradační schopnosti původní a upravené suspenze nanočástic železa pomocí křemíkového stabilizátoru ukázaly, že degradace TCE upravenými částicemi suspenze je částečně limitována. Přesto k požadovanému odbourání kontaminantu dojde, nicméně s jedno až dvoudenním zpožděním. Zjistili jsme, že částice původní suspenze redukuje TCE předpokládanou kinetikou prvního (pseudoprvního) řádu. Z hlediska přítomnosti Si-stabilizátoru, nebyl shledán jeho významný vliv na obsah nulamocného železa v upravené suspenzi. Může zde být spíše patrný vliv heterogenní povahy suspenze. Tuto problematiku je nutno detailněji zkoumat. Pozorování vznosu částic potvrdilo vhodnost postupu aplikace křemíkového stabilizátoru pro stabilizaci suspenze.

Poděkování

„Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT č. 21/2010“.

Použitá literatura

- [1] HOKROVÁ L.: Predúprava elementárního nanoželeza v rámci techniky in-situ chemické redukce. Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2009
- [2] BENEŠ; AT AL.: Nanoirons's Activity Measurement Technique and Soil Enrichment Possibilities. In NANOCON 2009, Conference proceedings NANOCON 2009: 1st international conference, Rožnov pod Radhoštěm, Czech Republic, October 20th -22nd 2009; Ed.; 2009; pp 217–223
- [3] TIMHOTY, T.J.; SCHERER, M.M.; TRATNYEK, P.G.: Environ. Sci. Technol., 1996, 30 (8), pp 2634-2640
- [4] SIRK, K. M.; ET AL.: Environ. Sci. Technol. 2009, 43, pp 3803–3808
- [5] GRAF, CH.; ET AL.: Langmuir 2003, 19, pp 6693–6700
- [6] QUINN, J.; ET AL. Use of Nanoscale Iron and Bimetallic Particles for Environmental Remediation: A Review of Field-scale Applications. Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles; American Chemical Society, 2009; Chapter 15, pp 263–285