



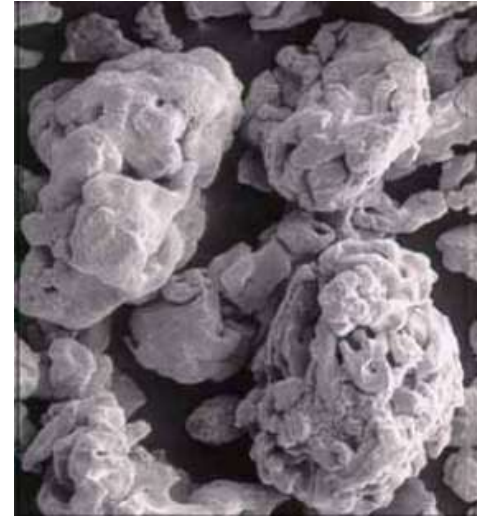
Použití nanoželeza pro neutralizace kyselých roztoků in-situ

Miroslav Černík,

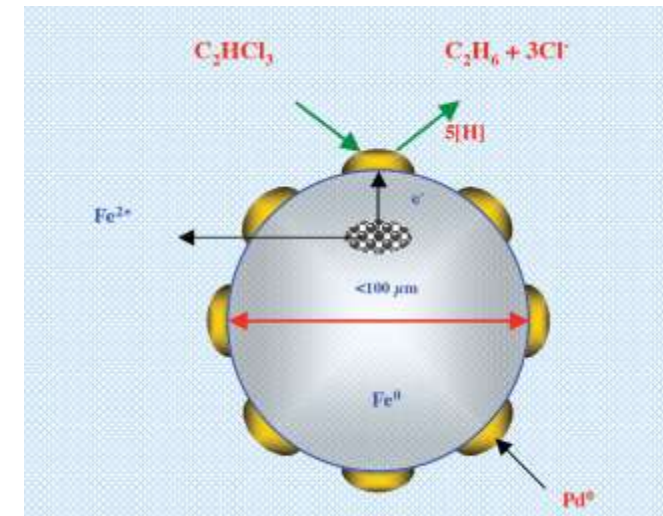
Štěpánka Klímková, Lenka Lacinová

ARTEC, Výzkumné centrum Pokročilé sanační technologie a procesy,
TUL, Hálkova 6, Liberec
AQUATEST a.s.– divize věda a výzkum, Husitská 133, Liberec,
cernik@aquatest.cz

- částice Fe^0
- velikost 80 nm
(1000 < než můj vlas)
- povrch > 30 m²/g
- 4 % částic na povrchu (4% Fe)
- bimetalické (Fe/Pd) →
monometalické (Fe)
- literatura: 50 kontaminantů
- vlastní zkušenosti: ClEth, PCB, U,
Cr, As, dusičnany, sírany



www.epa.gov

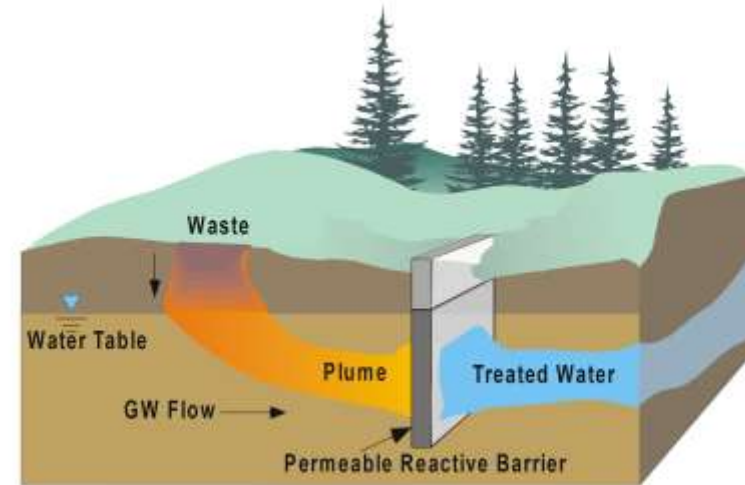


Fe⁰ v reaktivních branách – běžné

makro x nanoFe

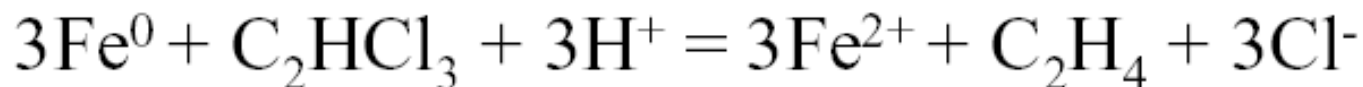
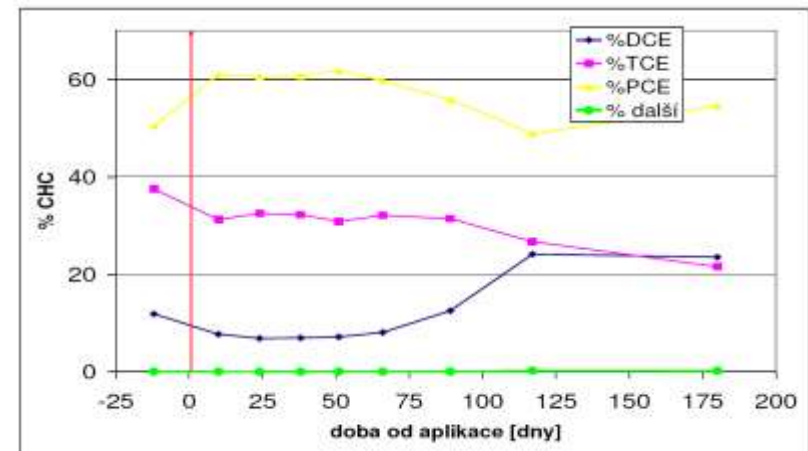
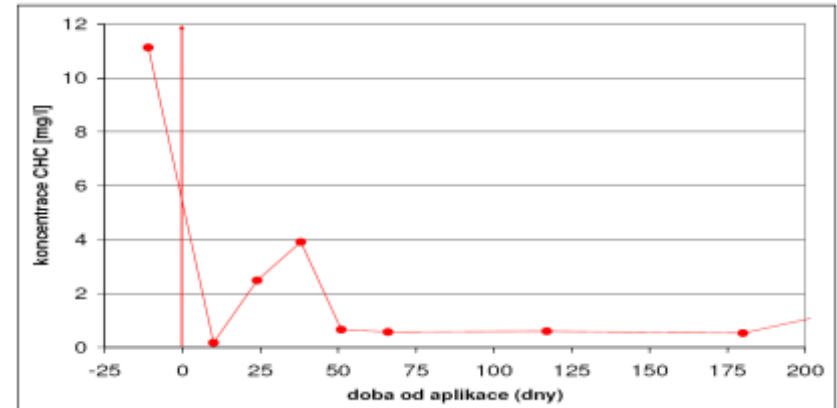
výhody nZVI

- vyšší reakční rychlost
- menší tendence k povrchové pasivaci (4% Fe)
- vyšší využitelnost materiálu
- mobilita v horninovém prostředí?
- → další možnosti



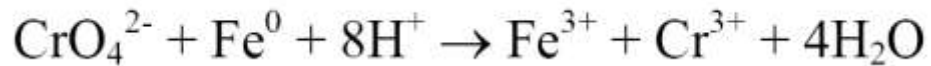
www.epa.gov

- větší množství CIU (methany, PCB, ...)
- přímá redukce PCE → ethen, ethan
- postupná redukce PCE → TCE → DCE → VC → ethen
- laboratorní experimenty 8 lokalit
- pilotní testy 3 lokality
- kombinace s biologickou dehalogenací

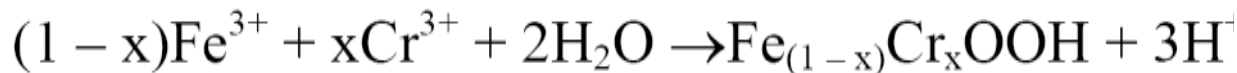


redukce šestmocného chrómu

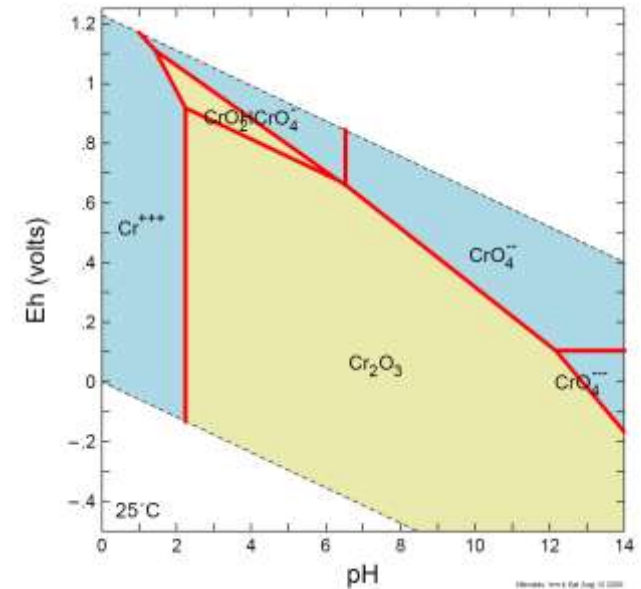
- chemická redukce $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
- rychlá reakce, malý nadbytek Fe^0



- nevratný proces v horninovém pr.
- tvorba směsných $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ oxidů

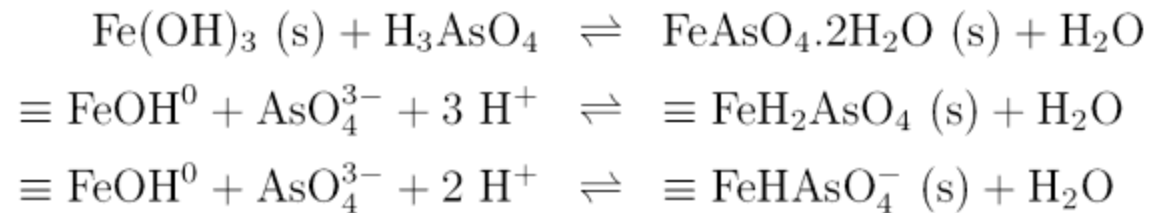
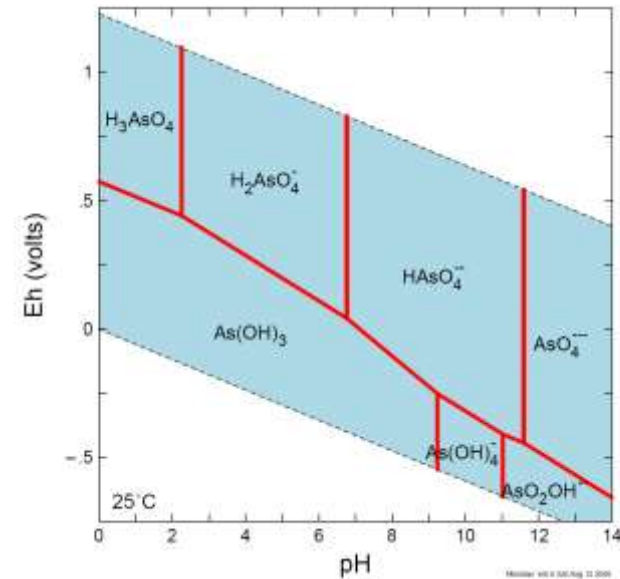
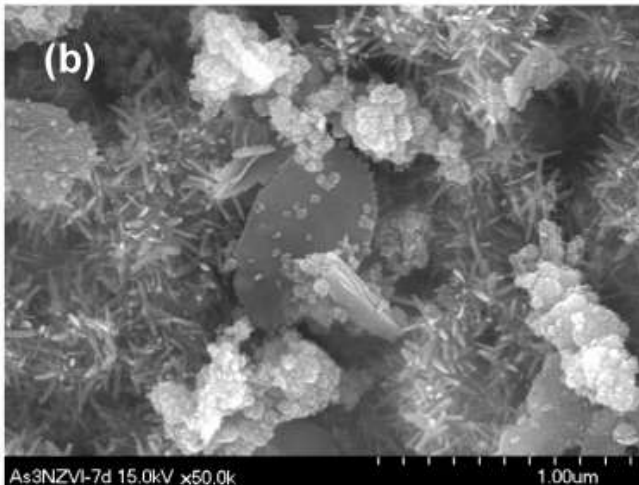


- laboratorní experimenty, pilotní experiment (push-pull test)



arzén - srážení směsných oxidů

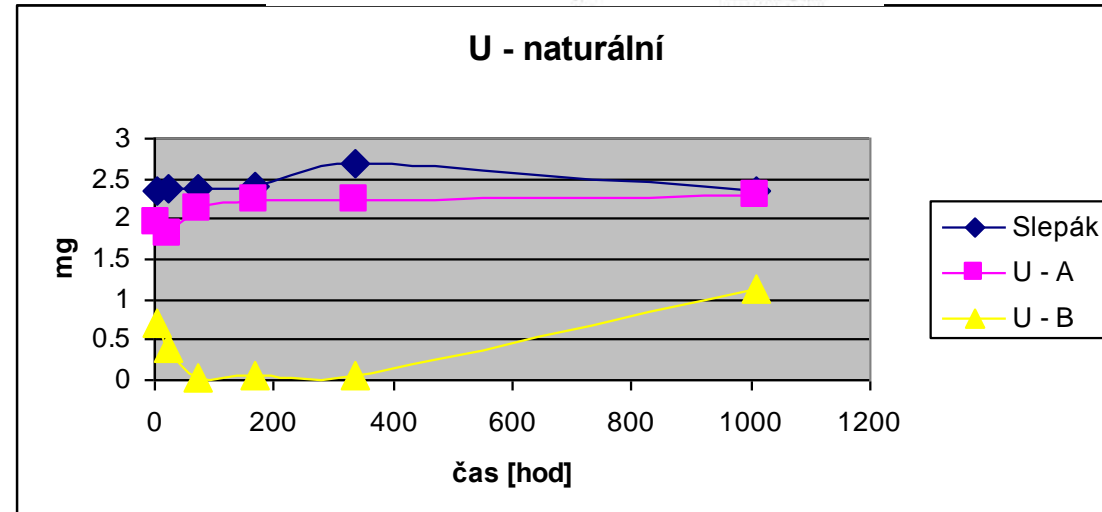
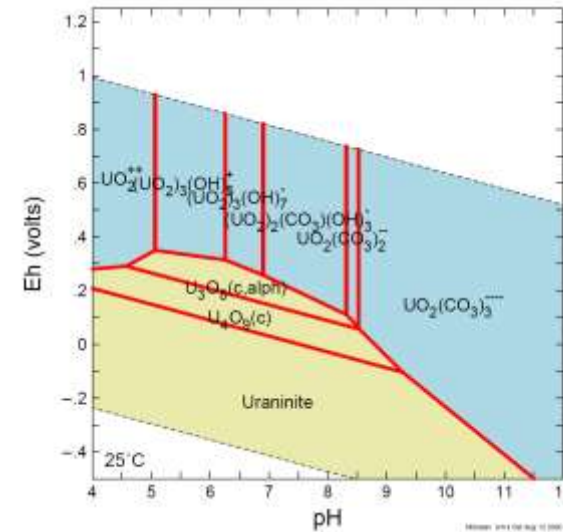
- arzenitan As^{3+} 5x – 20x toxičtější než arzeničnan As^{5+}
- pomalé oxidačně redukční přechody
- nZVI \rightarrow spontánní adsorpce a koprecipitace s FeO_xOH_y



SEM obraz As(III) na NZVI,
zdroj: Kanel ES&T, 2005

redukce šestimocného uranu

- rychlá redukce v laboratorních podmínkách
- redukce $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{UO}_2$ (sraženina)
- vratný proces v laboratoři \rightarrow zpětná oxidace, zvýšení koncentrace v roztoku



- reakce s nitráty



- reakce s O_2



- reakce s vodou



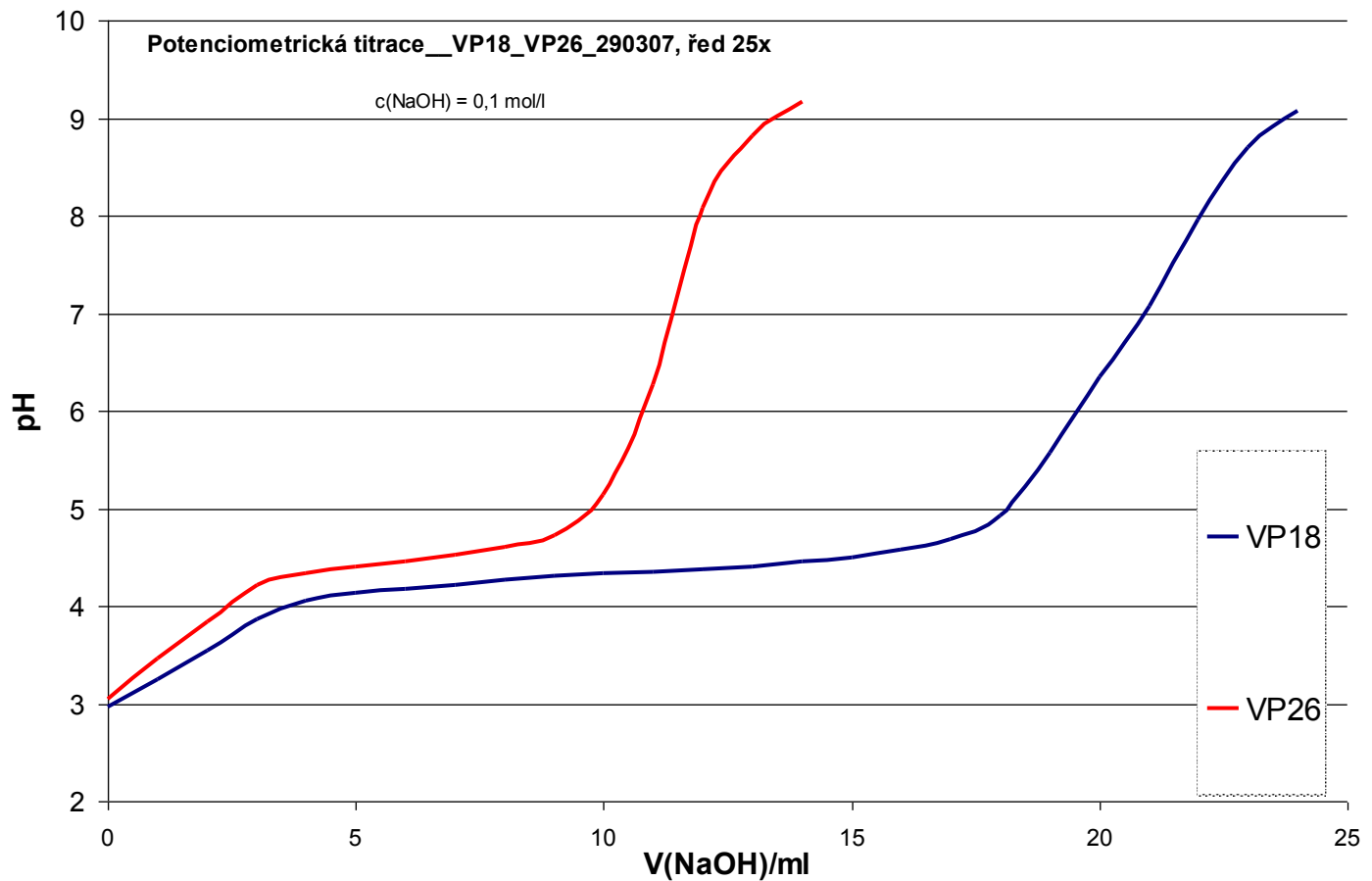
- látka + $\text{Fe}^0 + \text{H}^+ \rightarrow$ neutralizace roztoku
- voda + $2 \text{H}^+ \rightarrow$
- kyslík + $4 \text{H}^+ \rightarrow$
- nitráty + $12 \text{H}^+ \rightarrow$
- chroman + $8 \text{H}^+ \rightarrow$
- arzén + $3 \text{H}^+ \rightarrow$
- srážení nerozpustných hydroxidů
- současně redukce látek
- např. As, Cr, V



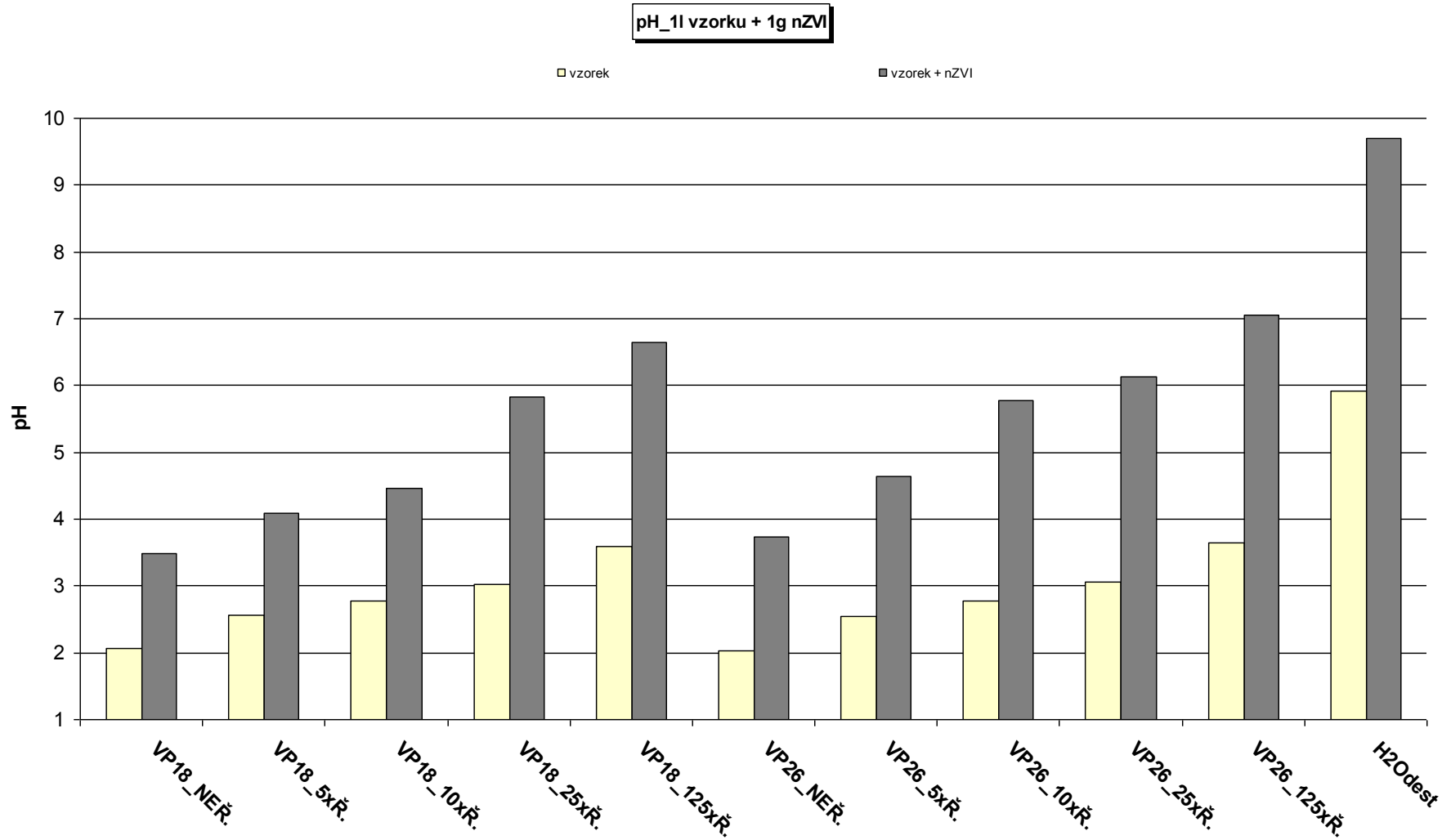
orientační experimenty:
roztoky od TDS 25 g/l \rightarrow 200 mg/l
pH ~ 2 a výš
ředění roztoků



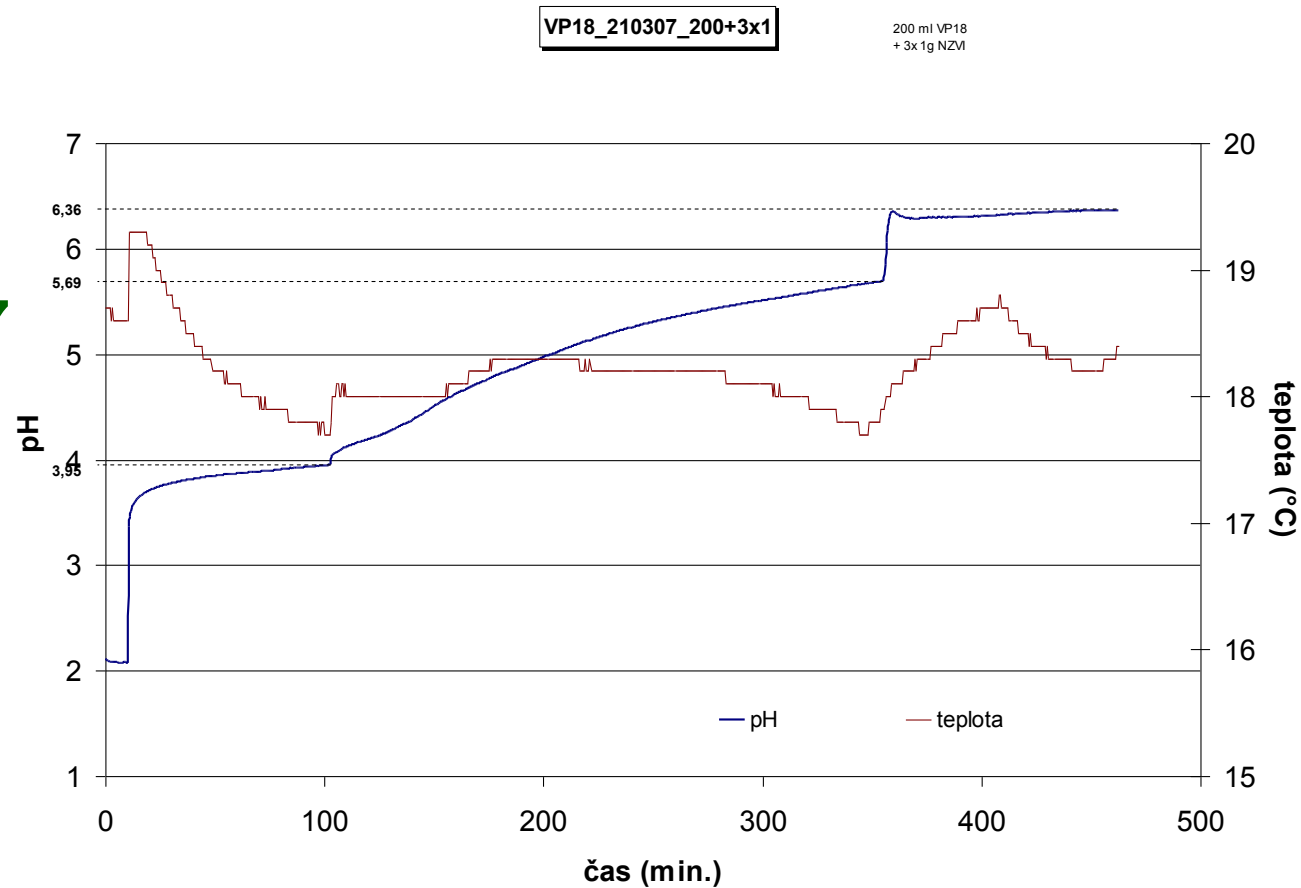
- 2 vzorky kyselých vod z DIAMO – VP18, VP24
- titrace
- Al^{3+} ionty



vývoj pH při ředění roztoků a nZVI



- 5x ředěno: TDS 5g/l
- 200 ml roztoku
- 3x 0,3 g Fe
- pH z 2,1 → 3,9 → 5,7 → 6,4
- nárůst T po přidání
- postupný pokles
- rychlá kinetika pH změny

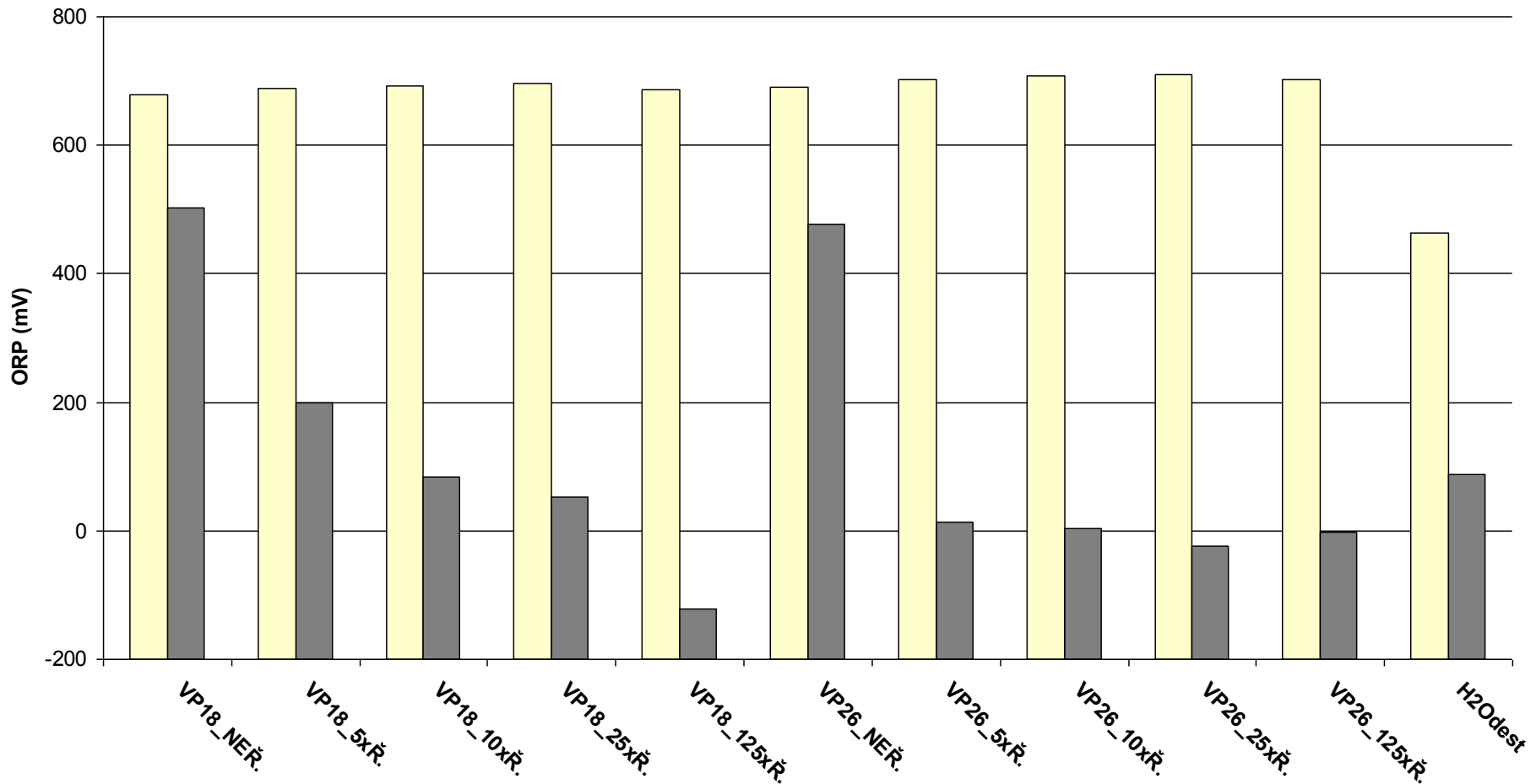


vývoj ORP při ředění roztoků a nZVI

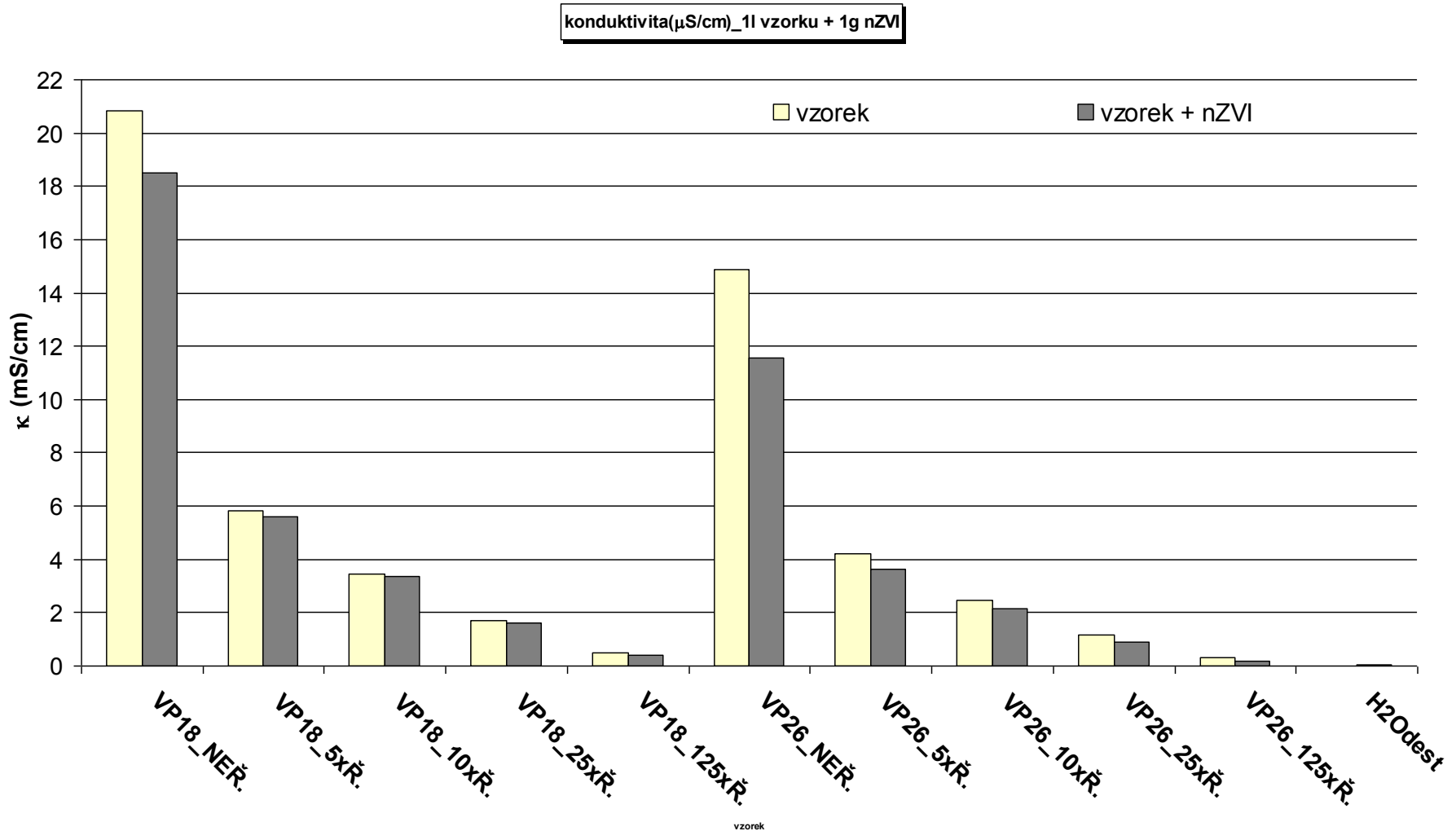
ORP(mV)_1l vzorku + 1g nZVI

□ vzorek

■ vzorek + nZVI



vývoj vodivosti při ředění a nZVI

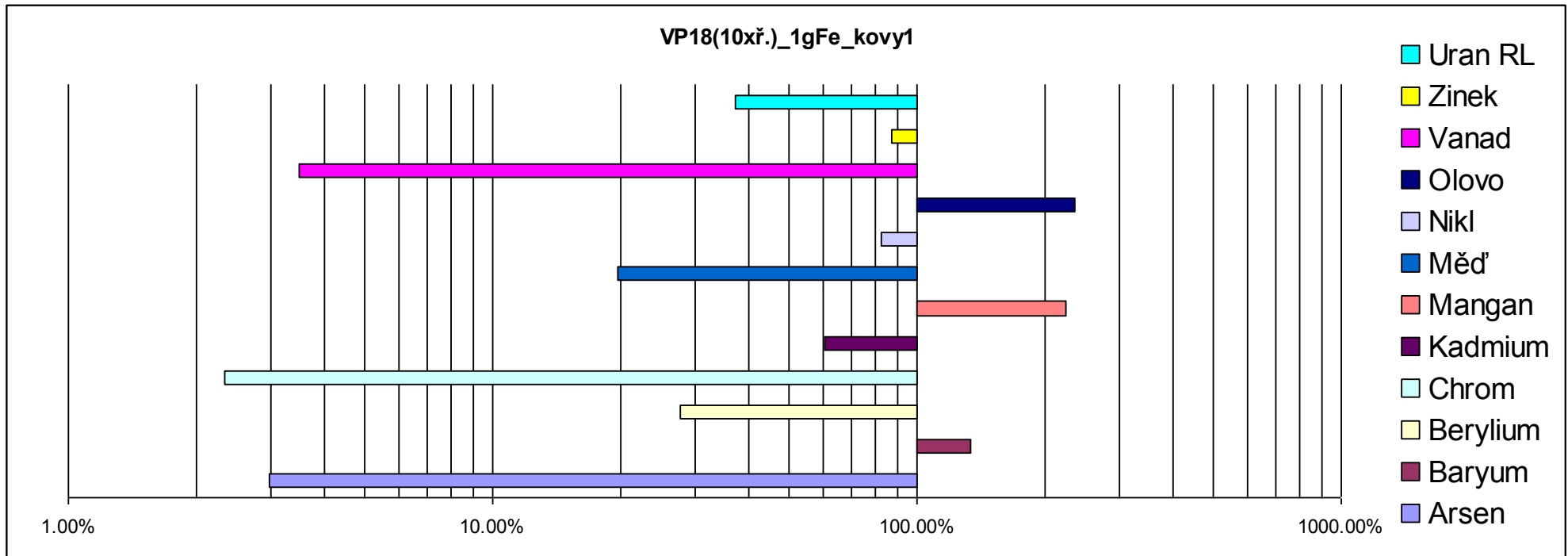


■ 10x zředěný VP-18

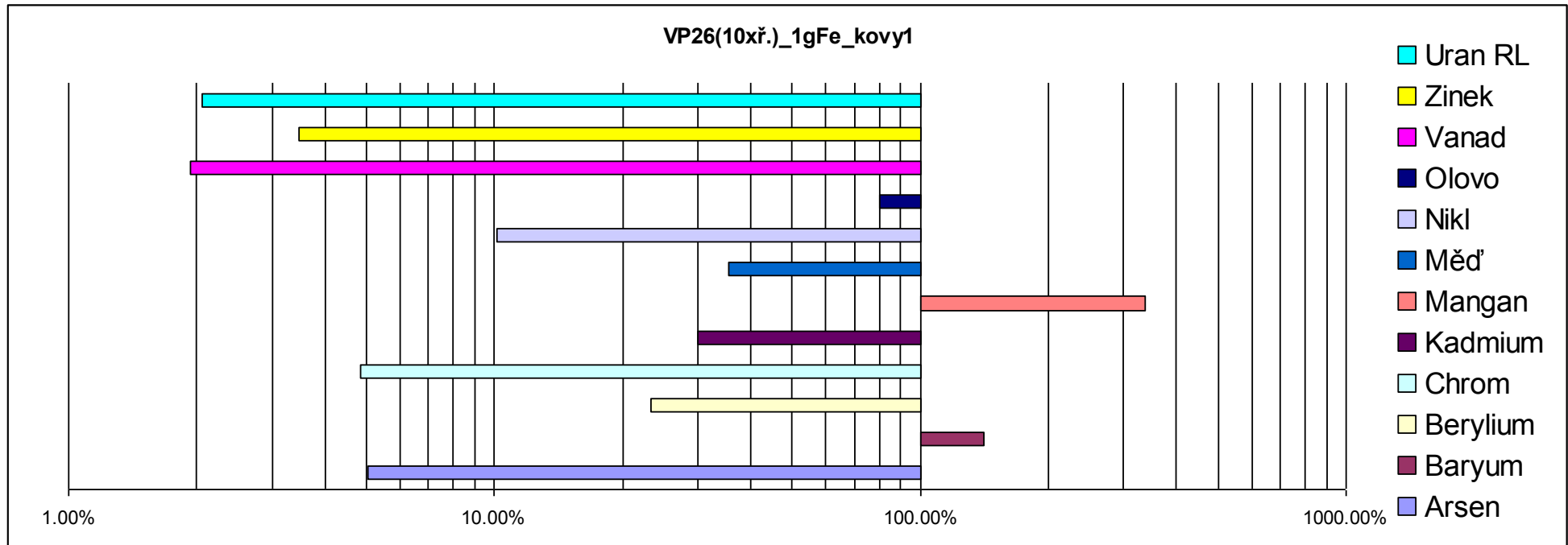
- pH = 2,68
- sírany = 2180 mg/l
- fosforečnany = 12,8 mg/l
- arsen = 0,337 mg/l
- berilium = 0,09 mg/l
- hliník = 352 mg/l
- chrom = 0,86 mg/l
- vanad = 1,3 mg/l
- železo = 104 mg/l

■ 10x zřed. VP-18 + 1g Fe

- pH = 4,28 (lab. 4,46)
- sírany = 1940 mg/l
- fosforečnany < 5 mg/l
- arsen < 0,01 mg/l
- berilium = 0,025
- hliník = 32 mg/l
- chrom = 0,02 mg/l
- vanad = 0,046 mg/l
- železo = 935 mg/l

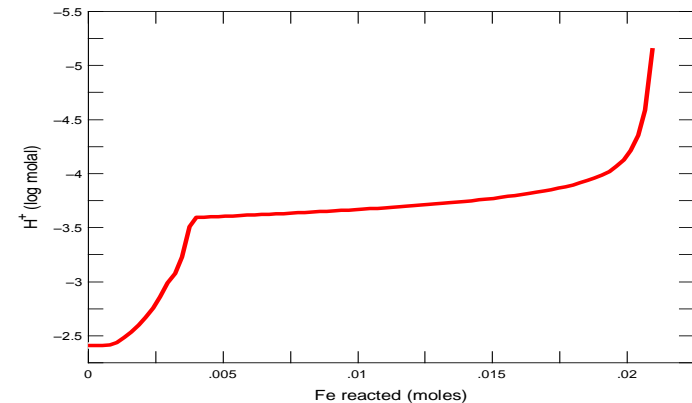


- kontaminanty: F → 60%, Al → 10%,
As → 3%, Be → 25%, V → 3 %
- kombinace pH změny a redukce
- pH nárůst 2,7 → 4,3

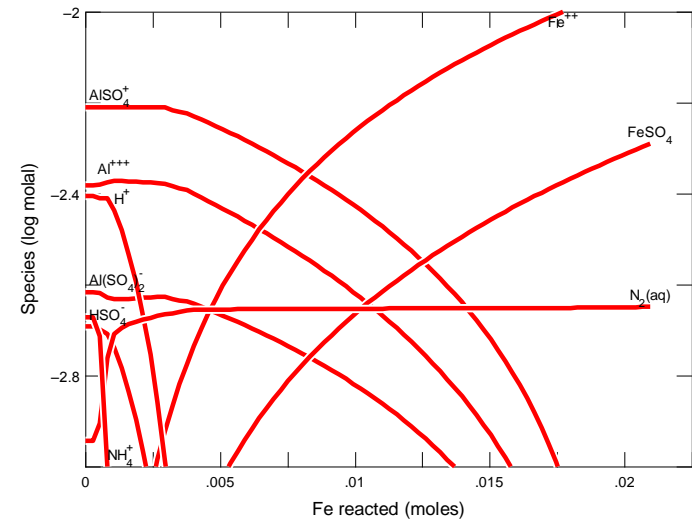


- **kontaminanty: F → 20%, Al → 3%,
As → 5%, Be → 25%, V → 3 %**
- **kombinace pH změny a redukce**
- **pH nárůst 2,6 → 4,3**

- modelování procesů pomocí Geochemists Workbench
- změna pH s přidavkem Fe
- vývoj hlavních kationtů a aniontů
- vývoj minoritních látek a kontaminantů
- korekce na vysoké ionové síly
- chápání efektů pH a ORP



Miroslav Cernik Fri May 18 2007



Miroslav Cernik Fri May 18 2007

- Z orientačních laboratorních experimentů je zřejmé, že nanočástice elementárního železa zvyšují pH kyselých roztoků. Zvýšení pH společně s poklesem ORP vede k částečnému vysrážení a sorpci těžkých kovů a jiných prvků obsažených ve zkoumaných kyselých roztocích.
- problém nárůstu koncentrace: nepřesnosti analýz, koloidy, loužení skla,
- porovnání vlivu Fe a pouhé neutralizace – jasné efekty redukčních reakcí → přesnější popisy
- použití jiného vzorku Fe – výroba Olomouc → modifikace
- kolonové experimenty → výměny roztoků
- GWB modelování a porozumění procesů
- různé reálné vzorky



Výzkumné centrum ARTEC
„Pokročilé sanační technologie a procesy“

děkuji za pozornost

miroslav.cernik@tul.cz

<http://centrum-sanace.tul.cz>

prezentace vznikla za přispění MŠMT v rámci projektu 1M0554

AQUATEST a.s. – Technická univerzita v Liberci