Povrchově modifikované nanočástice železa pro dechloraci organických kontaminantů

Ing. Bc. Štěpánka Klímková

Školitel: Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

Povrchově modifikované nanočástice železa pro dechloraci organických kontaminantů

- využití Fe^0 pro dekontaminaci
- vlastnosti nanočástic
- stabilizace nanočástic
- experimentální a analytické metody
- závěry
- záměry

stepanka.klimkova@tul.cz

dekontaminační účinky

anorganické kontaminanty

- IMOBILIZACE
  - srážení, spolusrážení, adsorpce,….

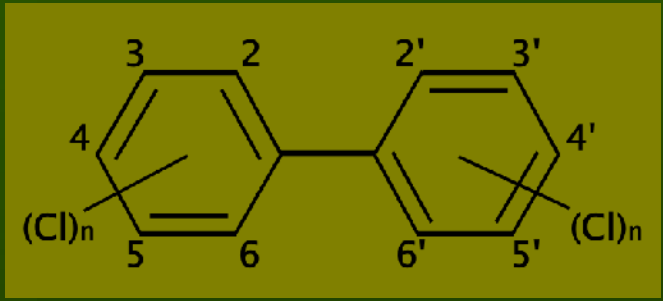
organické kontaminanty

- DEHALOGENACE
  - reduktivní dechlorace,….
- REDUKCE

stepanka.klimkova@tul.cz

organické kontaminanty

- **chlorované etheny (CE)**
- polychlorované bifenyly (PCB)



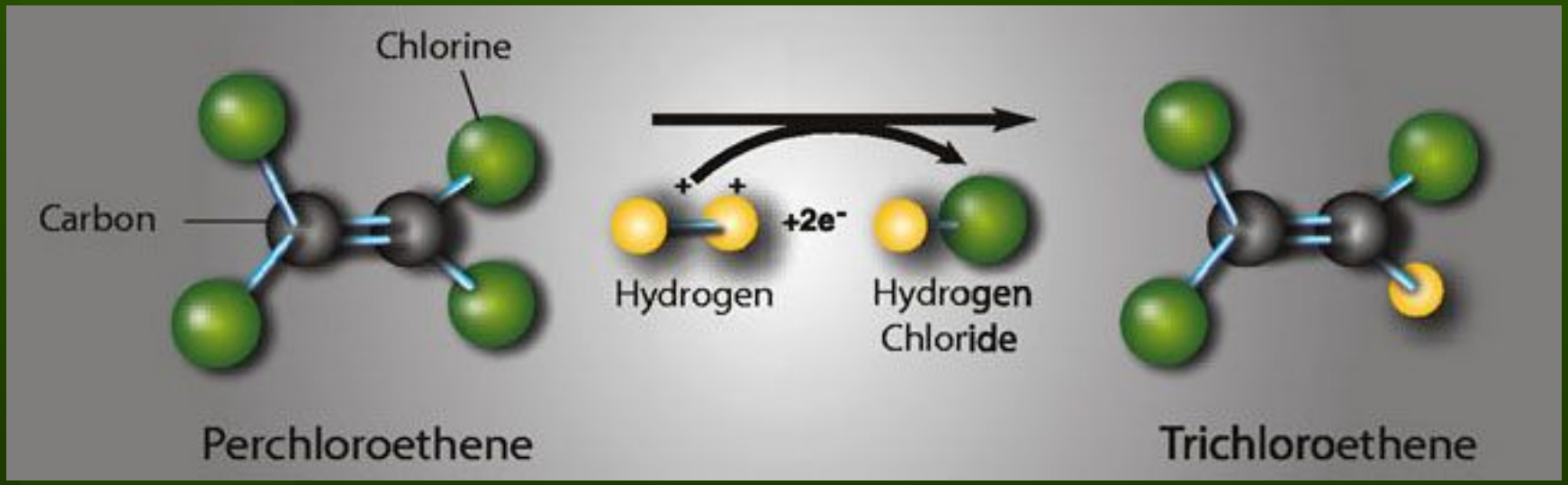
- chlorbenzen, chlormethan, 1,2-dichlorethan…atd.
- ostatní halogenderiváty
- nitrosloučeniny

stepanka.klimkova@tul.cz

reakce železa s chlorovanými etheny

$Fe^0 \rightarrow Fe(II) + 2e^-$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

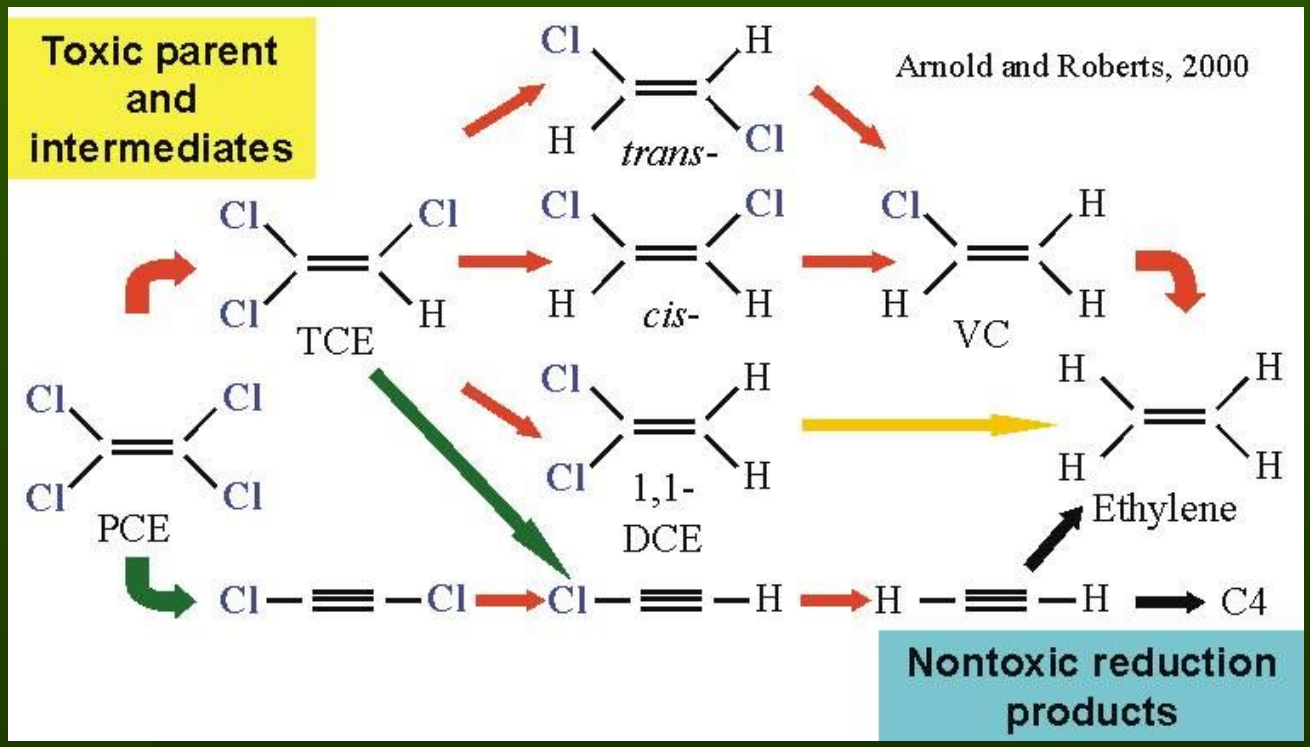


stepanka.klimkova@tul.cz

reakce železa s chlorovanými etheny

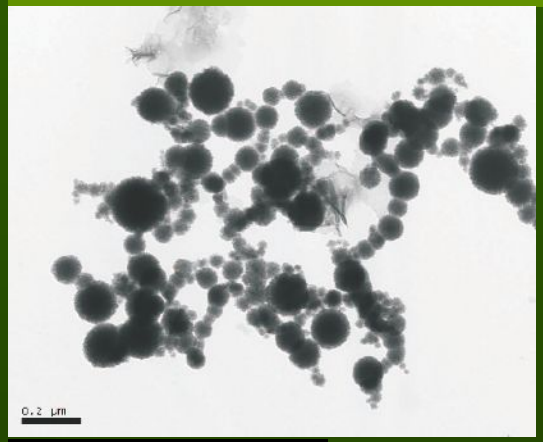
$Fe^0 \rightarrow Fe(II) + 2e^-$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$



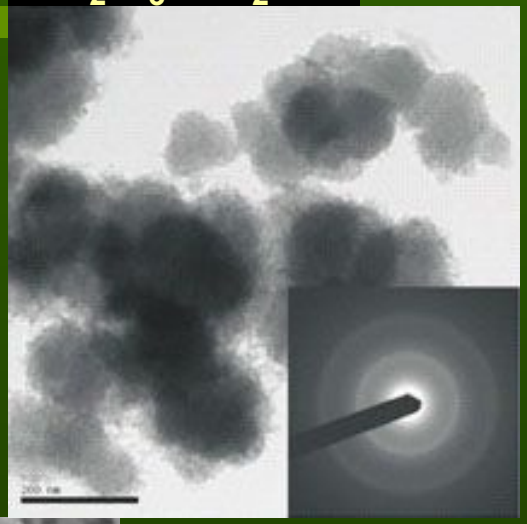
stepanka.klimkova@tul.cz

nanoFe^0 (nZVI)

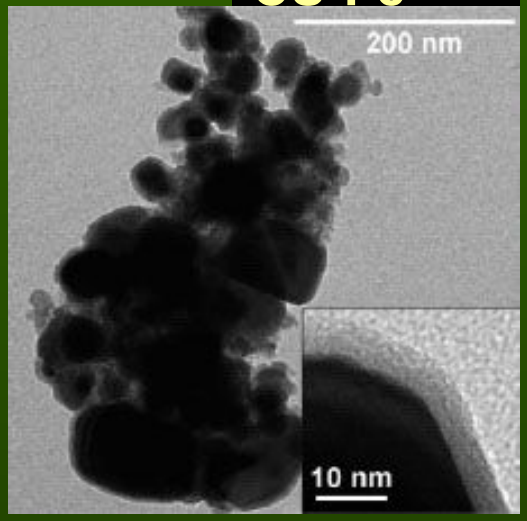


RNIP_10E

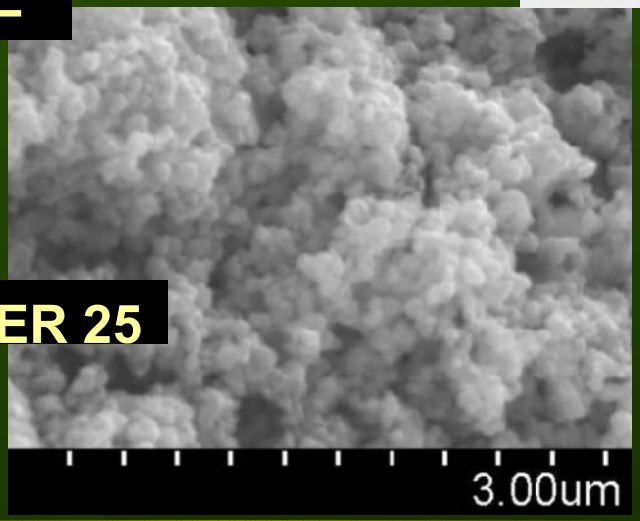
$Fe_2O_3.nH_2O$



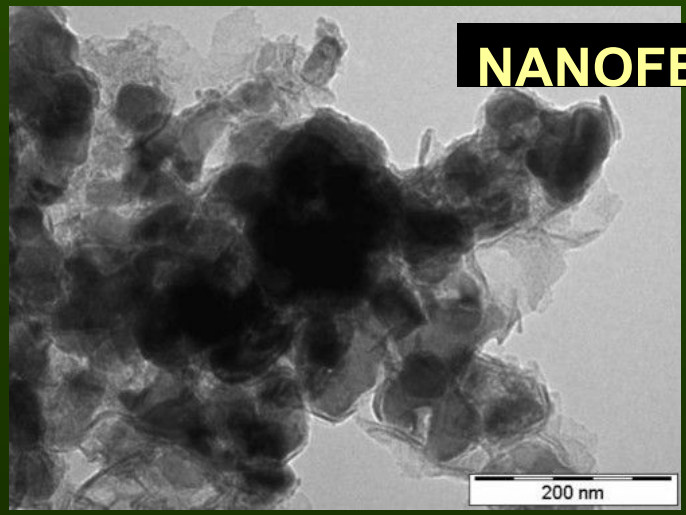
CS-Fe^0



NANOFER 25

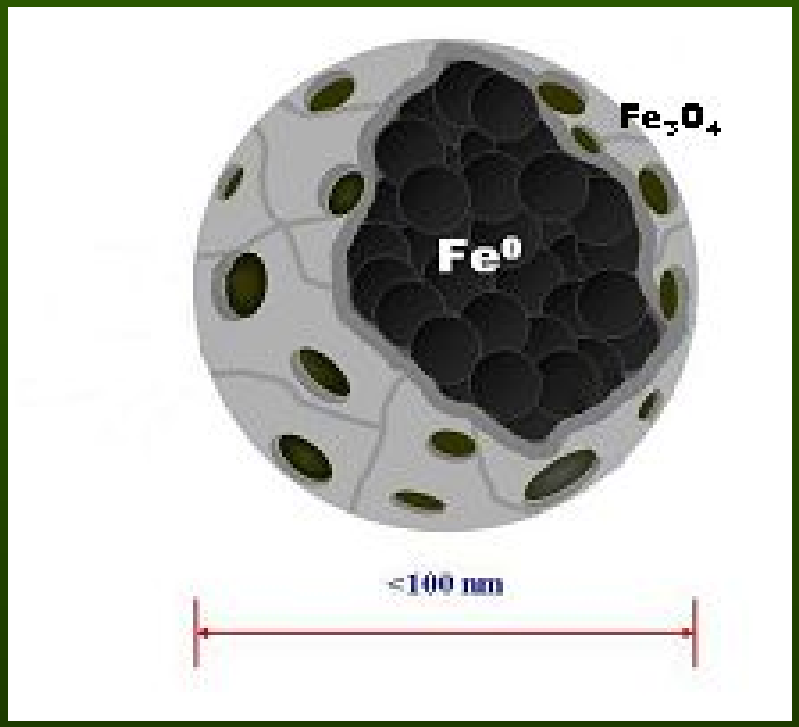


NANOFER 25S



stepanka.klimkova@tul.cz

železné nanočástice (nZVI, nanoFe^0)



„nanorozměry“ => specifické vlastnosti

stepanka.klimkova@tul.cz

metody výroby nanoželezných materiálů

princip výroby nanomateriálů
- Top-down
- Bottom-up

metody přípravy
- fyzikální
  - Inert Gas Condensation (IGC)
  - Severe Plastic Deformation (SPD)
  - High-Energy Ball Milling
  - Ultrasound Shot Peening (USSP)
- chemické
  - Gas-Phase Reduction
  - Liquid-Phase Reduction
  - Reverse Micelle (Microemulsion)
  - Chemical Vapor Condensation (CVC)
  - Controlled Chemical coprecipitation

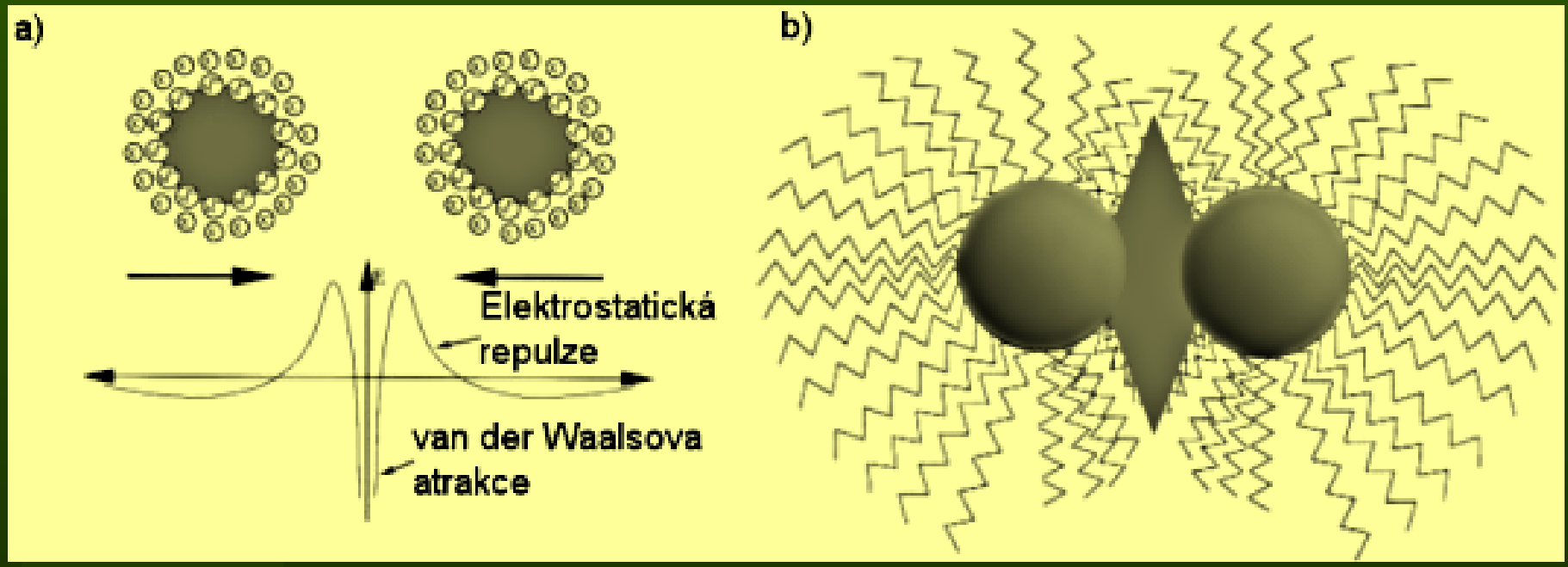
optimalizace vlastností

- reaktivita s příslušnou skupinou kontaminantů
- nízký podíl vedlejších reakcí
- dostatečná mobilita v horninovém prostředí
- stálost produktu před aplikací i během aplikace (skladovatelnost, transportovatelnost, bezpečnost)

- minimální negativní vliv na životní prostředí
- cena, dostupnost

stepanka.klimkova@tul.cz

stabilizace povrchu nanočástic



stepanka.klimkova@tul.cz

stabilizace povrchu nanočástic

elektrostatická stabilizace

- vytvoření elektrické dvojvrstvy - elektrostatická repulze

- iontové sloučeniny (např. karboxyláty nebo polyoxoanionty)

stérická stabilizace

- vytvoření ochranné vrstvy z makromolekul - ochranná vrstva

- polymery, blokové kopolymery, dendrimery nebo oligomery

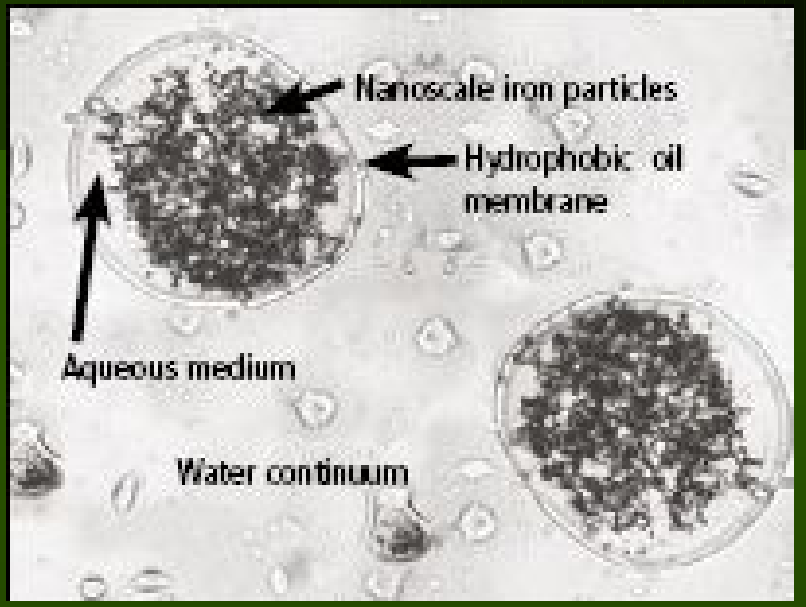
elektrostérická stabilizace

- polární funkční skupina umožňující generovat elektrickou dvojvrstvu a zároveň hydrofilní řetězec poskytující stérickou repulzi.

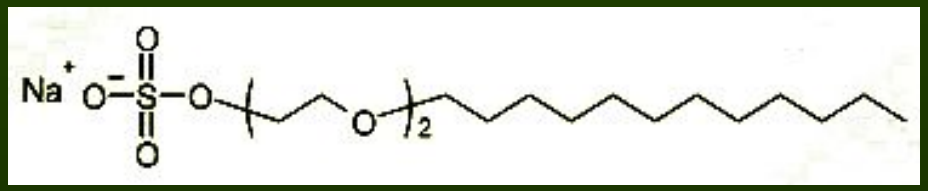
- iontové detergenty, organokovy, polymery, blokové kopolymery

stepanka.klimkova@tul.cz

povrchová činidla



- surfaktanty
- polymery
- kopolymery
- škrob, celulóza
- křemíkové a organokřemíkové sloučeniny,
- oleje, emulsní směsi
- komerční směsi (INHICOR T, AXILAT, TWEEN…)



stepanka.klimkova@tul.cz

stabilizace - vlivy a ohledy

- výrobní postup nZVI
- převedení částic do stabilizačního roztoku
- funkční skupiny surfaktantu
- koncentrace
- vliv pH, ORP
- iontová síla

stepanka.klimkova@tul.cz

experimenty

- vsádkové experimenty
- kolonové experimenty
- sedimentační experimenty
- analýzy velikosti a ζ–potenciálu

stepanka.klimkova@tul.cz

první předběžné experimenty

ověření reakce:

nanoželezo

(TODA x NANOFER)

+

potenciální stabilizační činidlo

stepanka.klimkova@tul.cz

vsádkové experimenty - postup

uměle kontaminovaná voda

- V = 250 ml
- 10 mM NaCl
- cca 10 mg/l CEs
  (PCE, TCE, DCE)
- načasování odběrů
  (GC-MS, pH, ORP, IC)

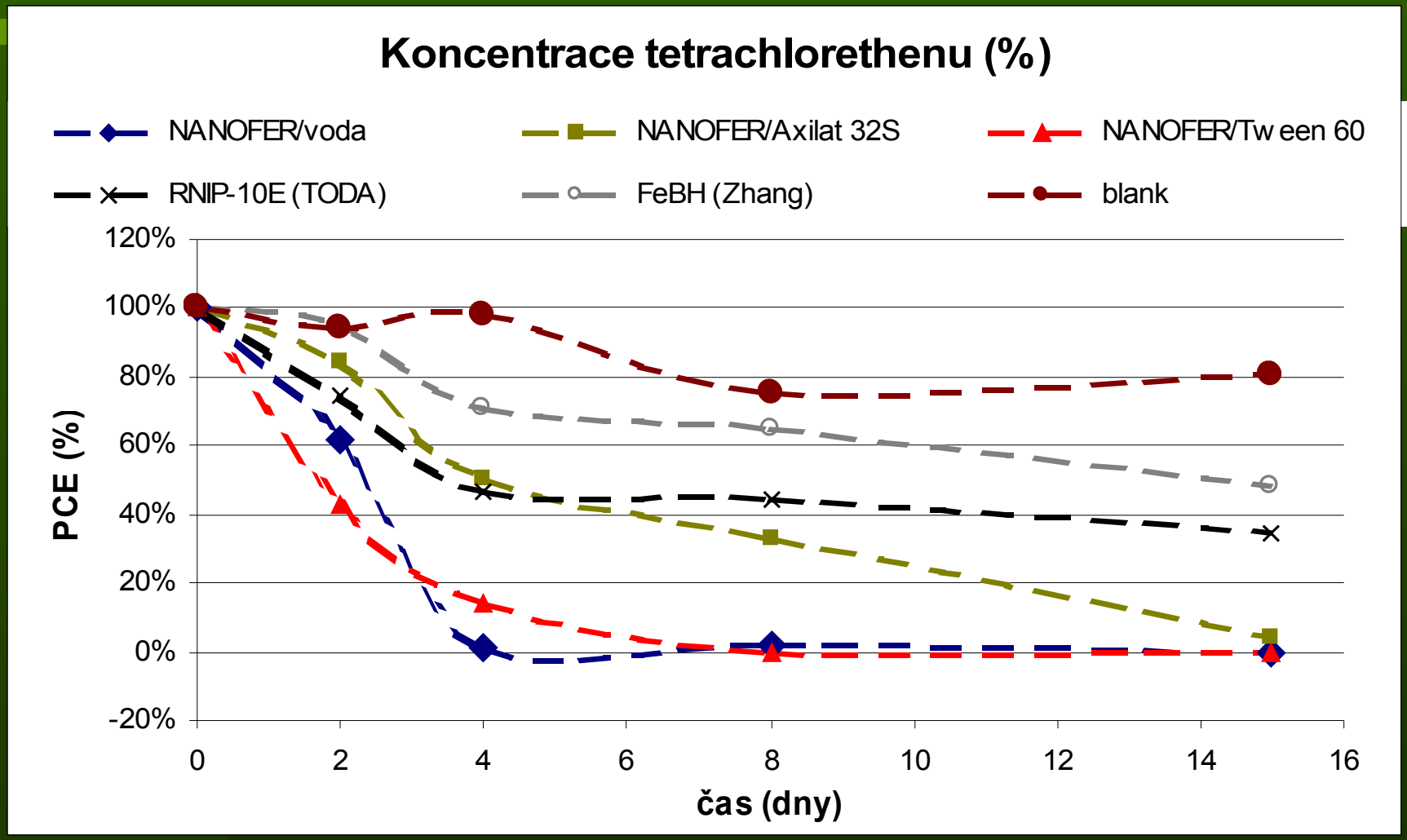
……

kontaminovaná voda

kontaminovaná zemina

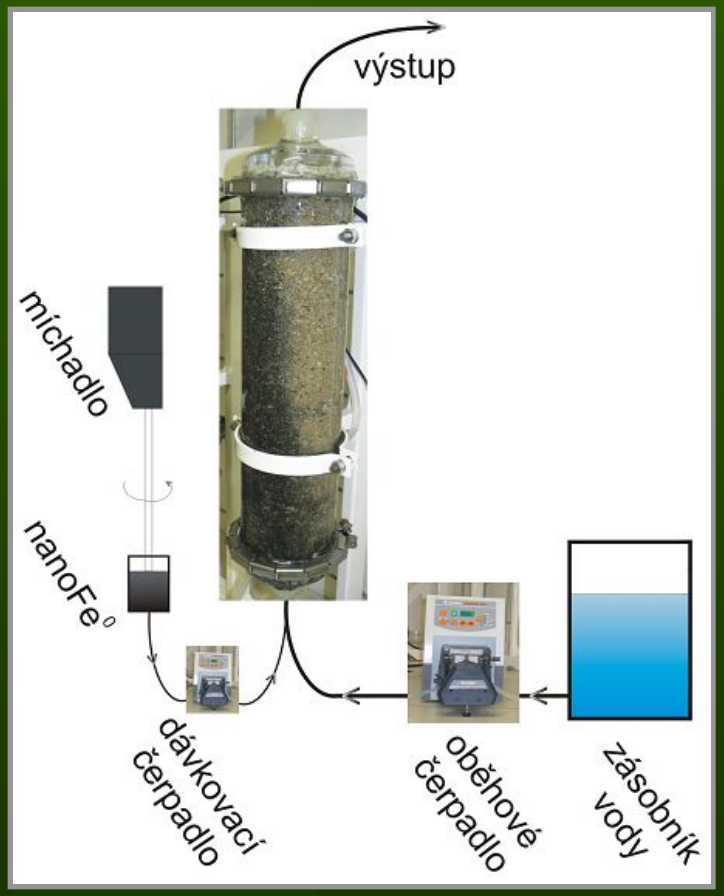
stepanka.klimkova@tul.cz

vsádkové experimenty - ukázka výsledku



stepanka.klimkova@tul.cz

kolonové experimenty - postup



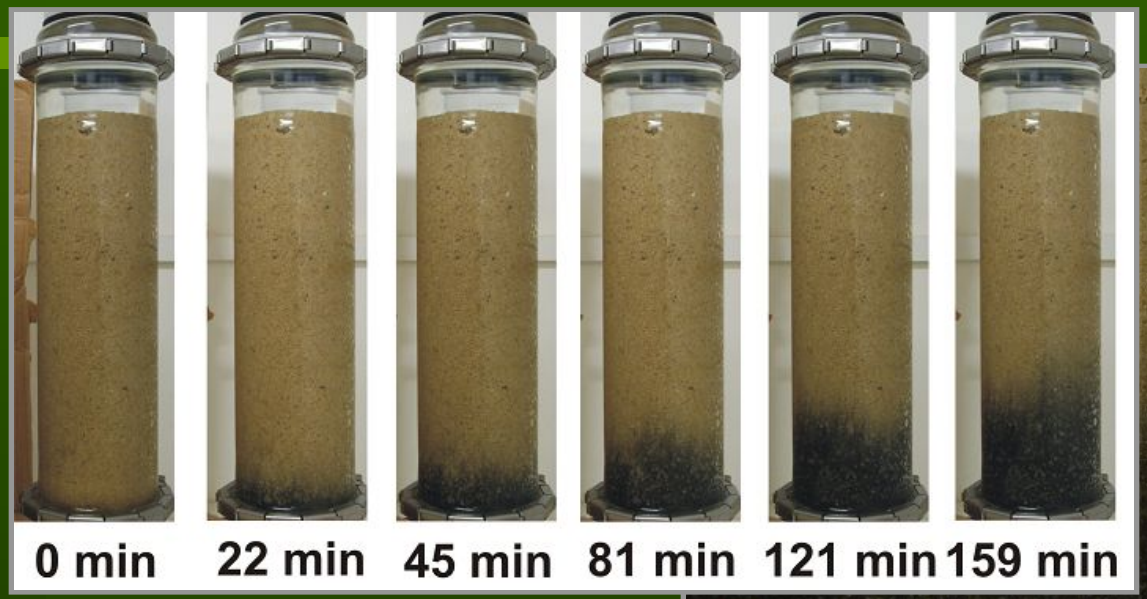
- písek *(frakce 0,5 -2 mm)*
- propustnost cca 10^{-5} m/s
- obsah kolony po zásaku - Fe_{celk}

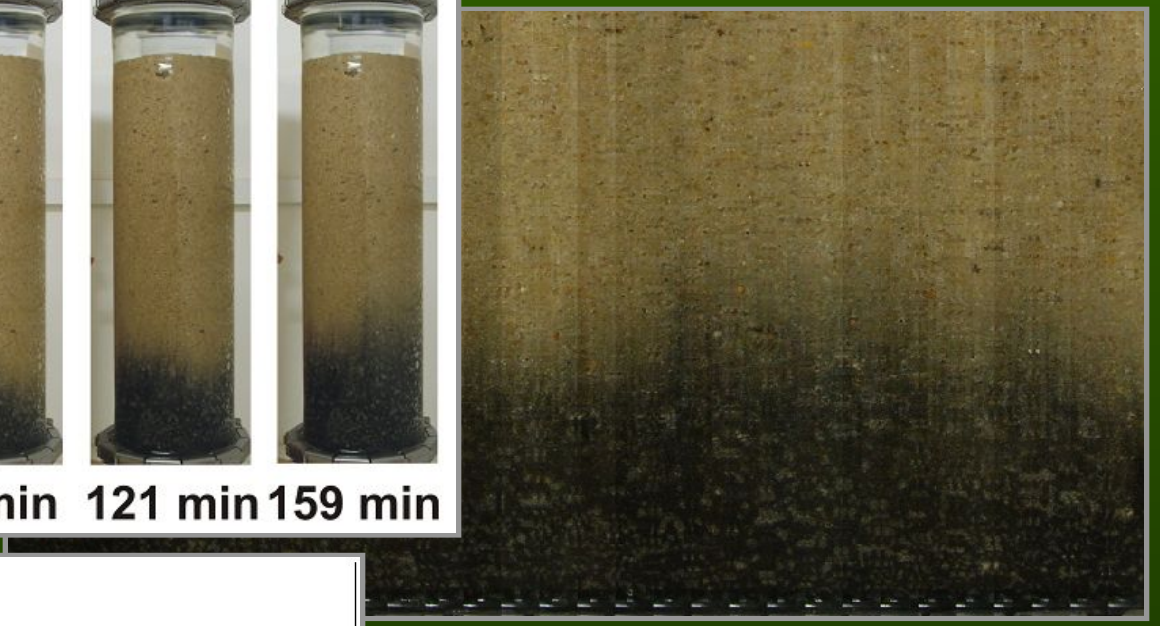
  (ICP-OES, spektroskopické metody)
- sledování výstupních parametrů

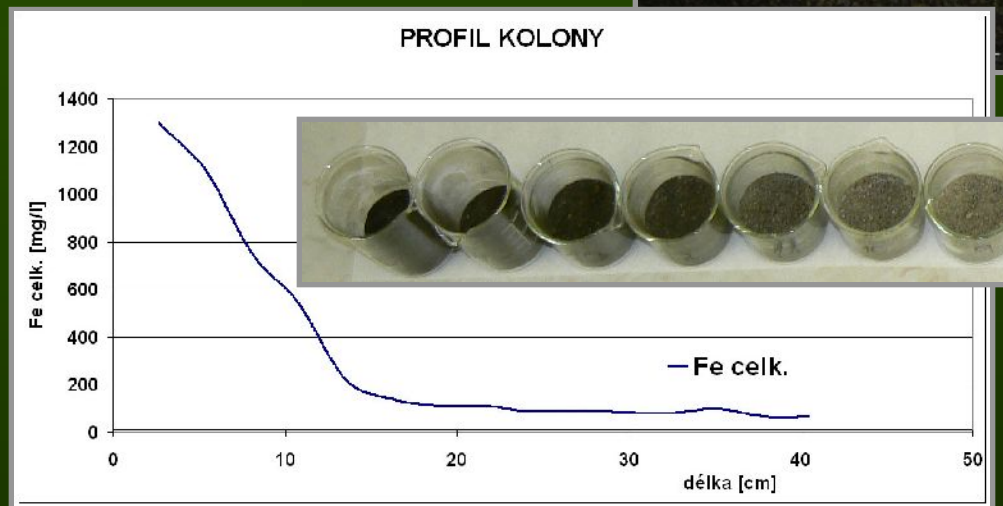
  (pH, ORP, velikost)
- automatický fotozáznam migrace

stepanka.klimkova@tul.cz

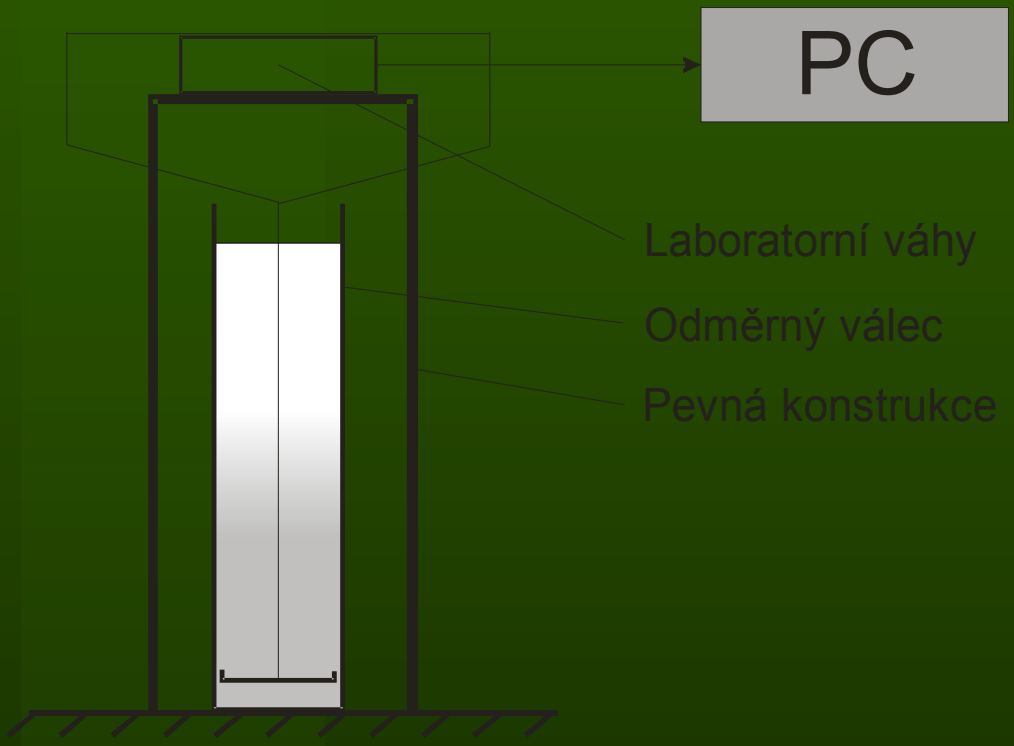
kolonové experimenty - ukázka výsledku







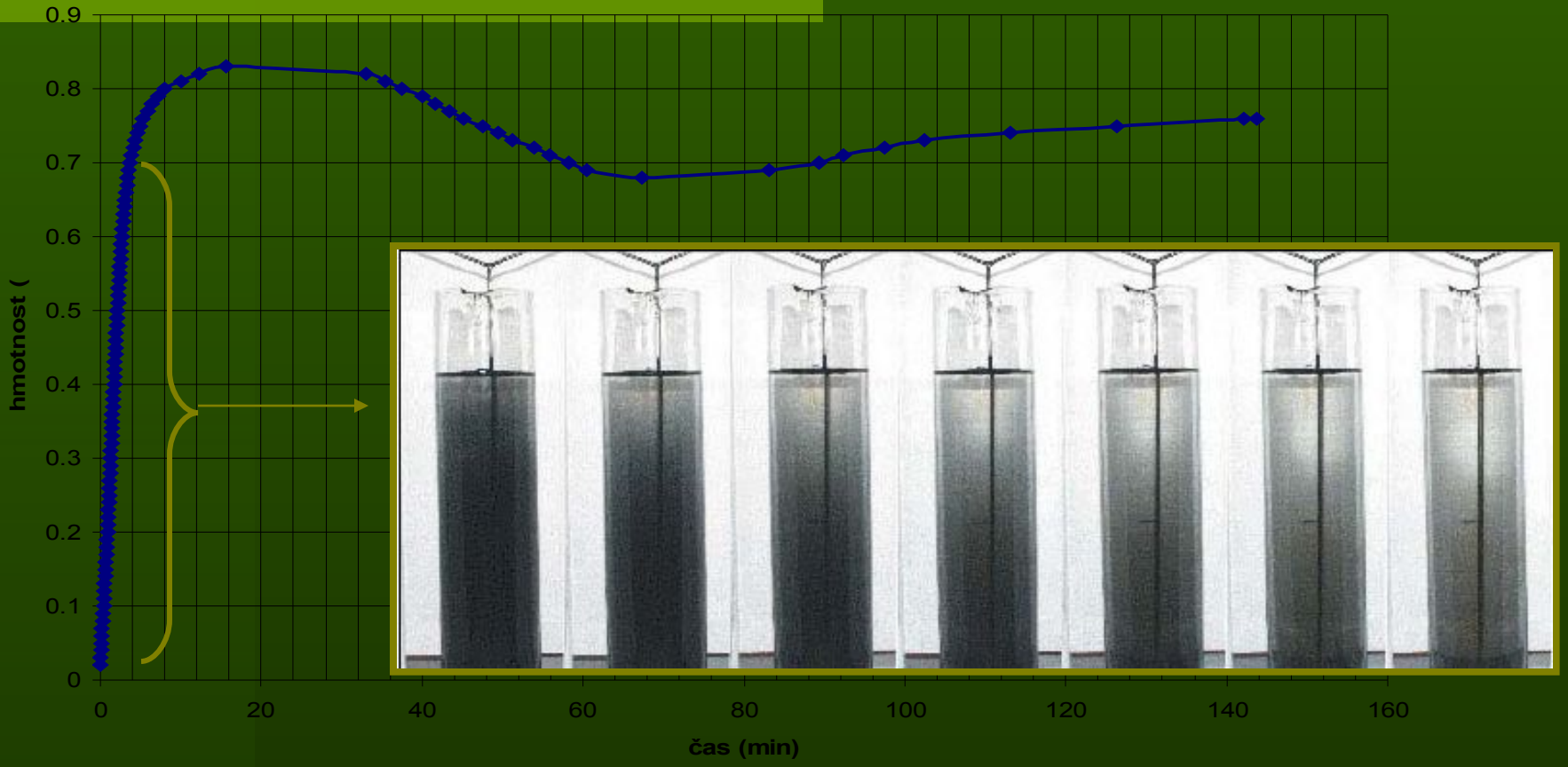
sedimentační analýza - postup



- speciální SW
  (váhy, fotoaparát)
- V = 2 l
- 10 mM NaCl
- cca 1 g/l nZVI
- načasování snímání
- načasování odběrů
  (ICP-OES, DLS)

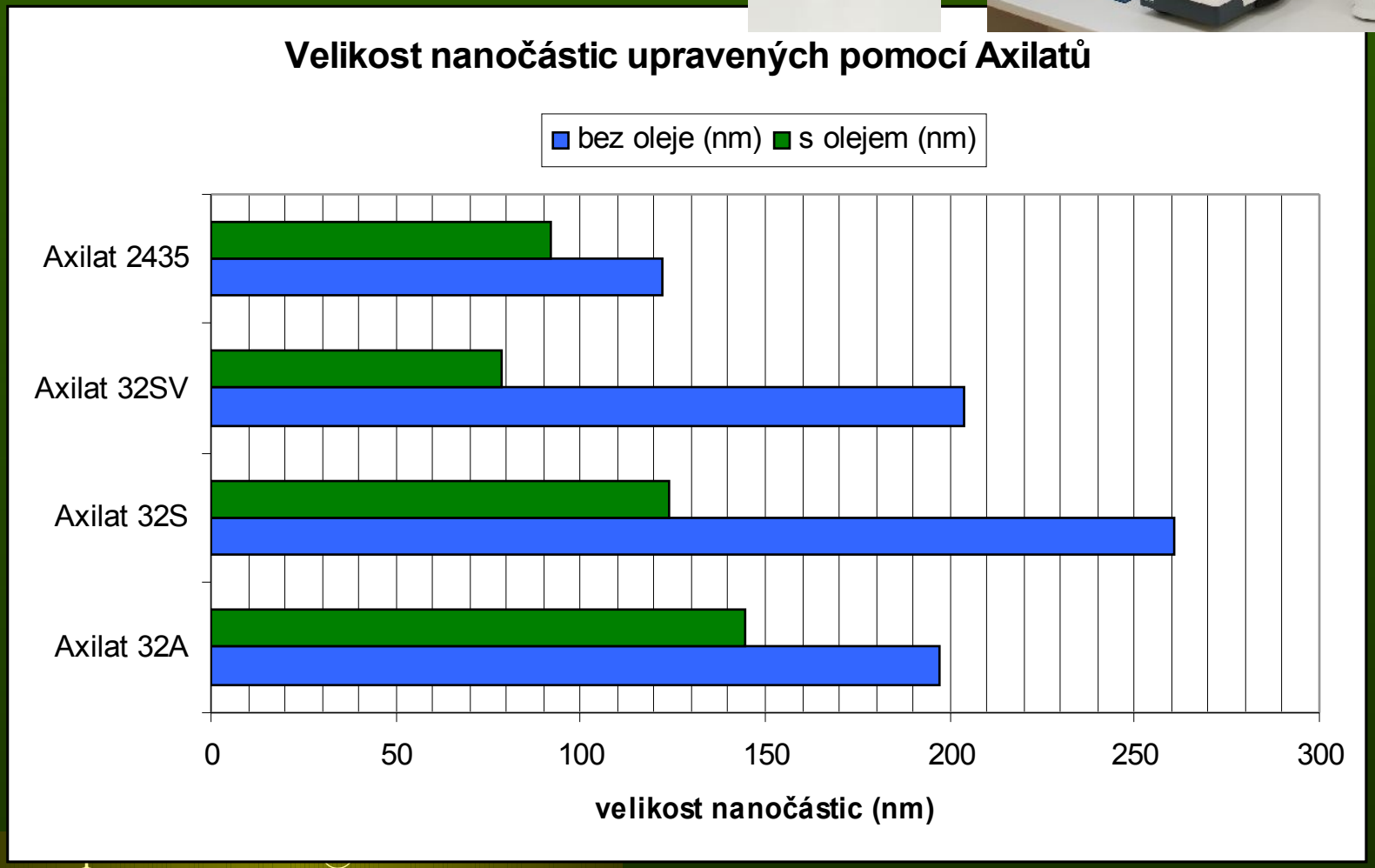
stepanka.klimkova@tul.cz

sedimentační analýza - ukázka výsledku



stepanka.klimkova@tul.cz

analýza DLS


Velikost nanočástic upravených pomocí Axilatů
bez oleje (nm)
s olejem (nm)
Axilat 2435
Axilat 32SV
Axilat 32S
Axilat 32A
0
50
100
150
200
250
300
velikost nanočástic (nm)

závěry

- optimalizace metodik experimentů
- výběr vhodných činidel pro povrchovou úpravu nZVI k *in-situ* reduktivní dechloraci
- nejlepší vlastnosti vykazovaly nanočástice NANOFER, které byly povrchově upraveny pomocí vodných roztoků solí polyakrylátů (Axilaty 32S a 32SV) a styrenakrylátového kopolymeru (Axilat 2435).
- poměrně pozitivní výsledky vykazovaly i série pokusů s nanočásticemi NANOFER stabilizovanými ve vodném roztoku Tweenem (monooleát polyoxyethylenesorbitanu) a japonskými nanočásticemi RNIP-10E.

stepanka.klimkova@tul.cz

záměry a cíle (uskutečněné, probíhající, nastávající)

- optimalizace vlastností nZVI
  - doposud testovaná činidla, emulsní směsí s olejem, organokřemíkové sloučeniny
  - vliv koncentrace, iontové síly,….
- experimentální studium, vyhodnocení výsledků, posouzení účinnosti stabilizace
  - fyzikálně-chemických parametrů
  - účinnosti a kinetiky reakce s kontaminanty
  - transportability
- pilotní aplikace
- optimalizace této nové chemické sanační technologie

stepanka.klimkova@tul.cz

Děkuji Vám za pozornost!

stepanka.klimkova@tul.cz