



**Technická univerzita
v Liberci**



MODELOVÁNÍ MIGRAČNÍCH SCHOPNOSTÍ ŽELEZNÝCH NANOČÁSTIC A OVĚŘENÍ MODELU PŘI PILOTNÍ APLIKACI

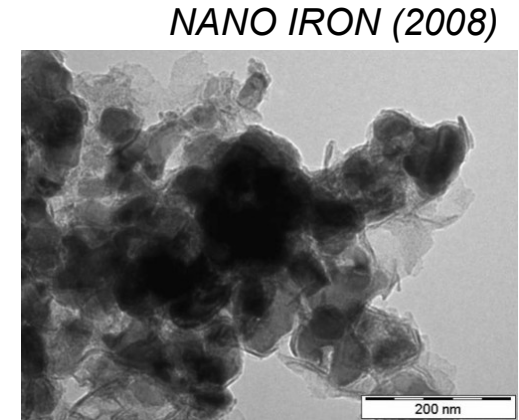
J. Nosek, M. Černík, P. Kvapil

- Návrh a verifikace modelu migrace nanoFe⁰ jednoduše aplikovatelného při sanacích na lokalitách
- Prostředky
 - *Laboratorní studium migrace nanoFe⁰*
 - *Měření velikostní distribuce částice pomocí „DLS“*
 - *Kolonové testy migrace nanoFe⁰*
 - *Numerické modelování v Processing Modflow Pro*

- Migrace horninou = hlavní inovativní prvek

Řada vlivů

- Velikost částice
 - *Brownův pohyb (molekulární difúze)*
 - *konvekční pohyb částic v proudu vody*
 - *gravitační pohyb (sedimentace)*



➔ optimální rozměr pod 100 nm

- Agregace částic
 - *elektrostatické, magnetické síly (koncentrace částic)*
 - *vlivy prostředí*
 - *hydrogeologické (rychlost proudění, K_f , velikost pórů)*
 - *geochemické (iontový náboj vody, pH, sorpce, ORP, O₂, ...)*

- Model migrace nanoFe⁰ horninou

Komplexní model

*zahrnutí všech mechanismů
mnoho vstupních dat
pro praktické aplikace velmi složité*

vs.

Zjednodušený

*pouze vybrané mechanismy
kalibrace na základě lab. testu
jednoduchá implementace*



Retardace

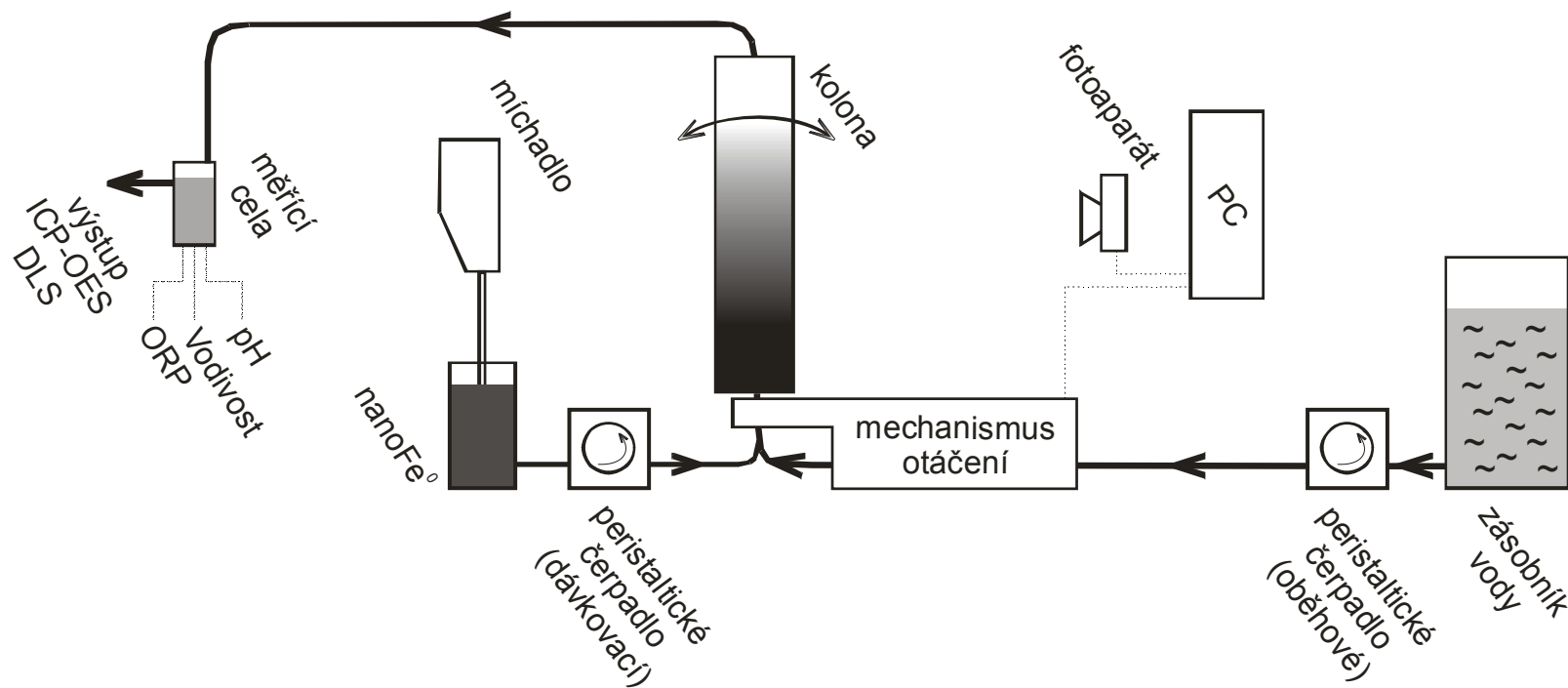
- kalibrace kolonovým testem

Agregace

*- kolonový test, měření vývoje
velikostní distribuce („DLS“)*

Metodika kolonových testů

- Dnešní stav
 - vertikální umístění, proudění proti gravitaci, nanoFe⁰ aplikováno čerpadlem
 - válec 34 cm, průměr 7 cm
 - výstupní voda
 - kontinuální měření pH, ORP, vodivost, měření Fe, DLS
 - měření Fe v koloně (zmražení a rozřezání)
 - systém pro automatický vizuální záznam migrace



Metodika kolonových testů

- Dnešní stav



Kolonový test „Piešťany“

- Lokalita Piešťany (SR)
 - *dvouvrstvé horninové prostředí*
 - *svrchní vrstva hlín (mocnost 1–2 m)*
 - *štěrkopísky (mocnost 10–15 m, $K_f = 1,5 \times 10^{-3}$ m/s, $n_{ef} = 0,22$)*
 - *hladina p.v. 2–2,5 m pod terénem*
 - *rychlost proudění 1¹ m/den*
 - *kontaminace CHC*



Kolonový test „Piešťany“

- Aplikace nanoFe⁰
 - „DLS“ měřením identifikovány 3 frakce velikostní distribuce částic:
 - frakce I. – 100 nm
 - frakce II. – 500 nm
 - frakce III. – 1¹ μm
 - použito „staré“ nanoFe⁰ Toda RNIP-10E
 - 85 % agregováno ve formě frakce III.

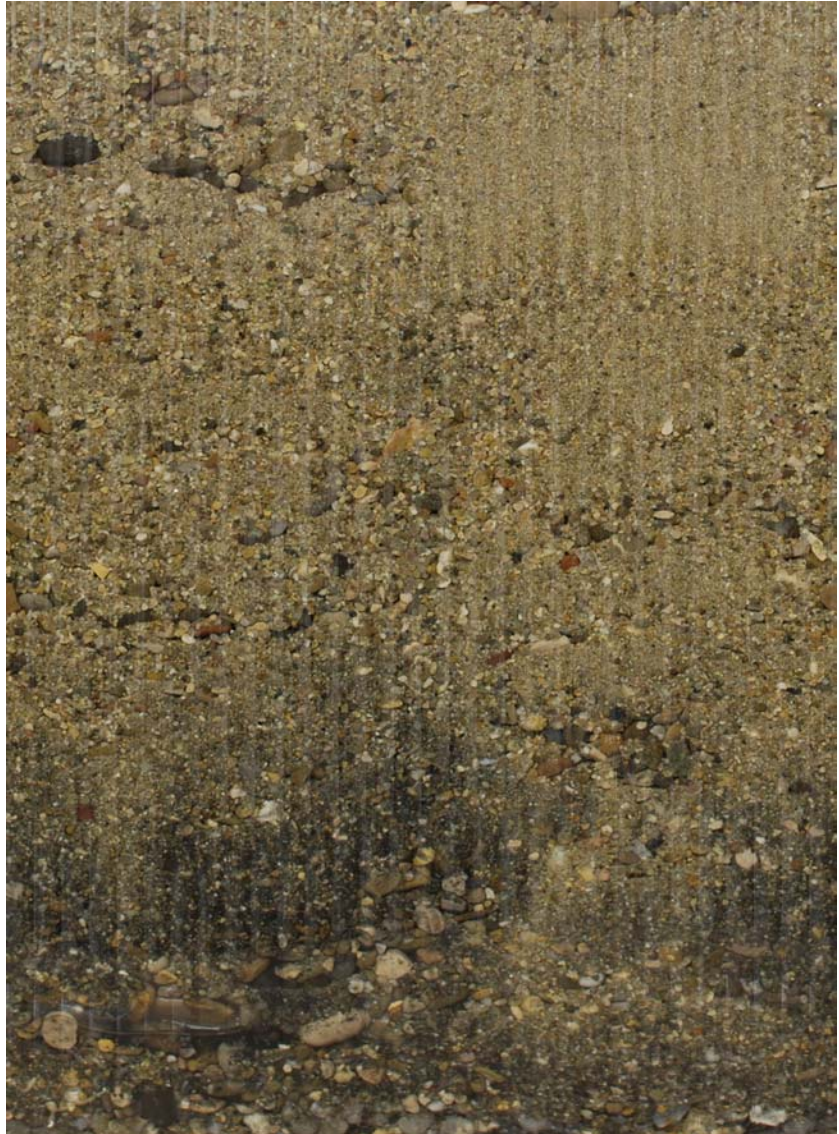


K _f [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe ⁰ [min]	Koncentrace nanoFe ⁰ na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe ⁰ [g]
1,6×10 ⁻³	0,22	540	70,1	119,3	502	0,3	10,6

Kolonový test „Piešťany“

Migrace nanoFe⁰

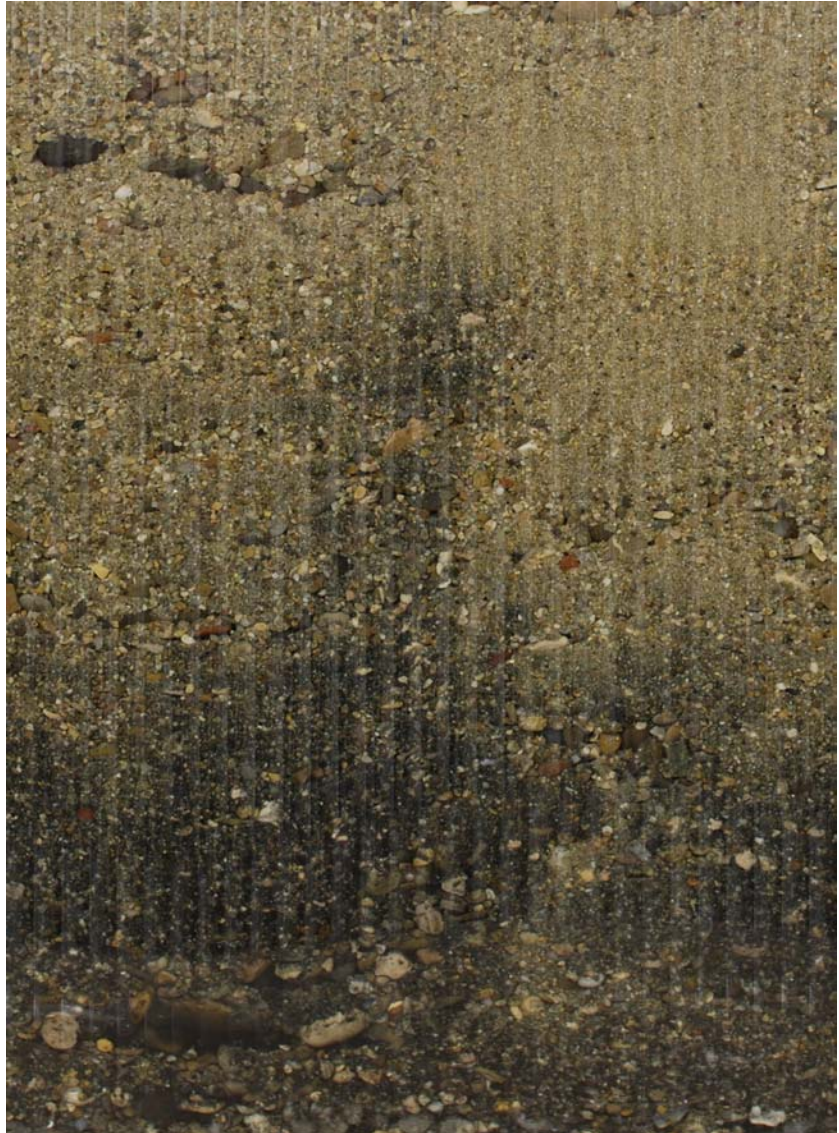
$V_0 = 9,1$



Kolonový test „Piešťany“

Migrace nanoFe⁰

$V_0 = 16,8$



Kolonový test „Piešťany“

Migrace nanoFe⁰

$V_0 = 44$



Kolonový test „Piešťany“

Migrace nanoFe⁰

$V_0 = 69$



Kolonový test „Piešťany“

Rozložení kolony



1 - 106 g



2 - 125 g



3 - 152 g



4 - 126 g



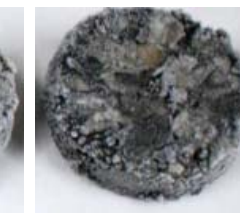
5 - 125 g



6 - 130 g



7 - 134 g



8 - 131,5 g



9 - 158 g



10 - 142,5 g



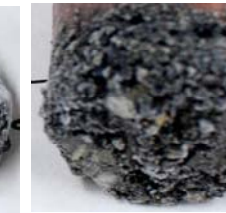
11 - 152,5 g



12 - 145 g



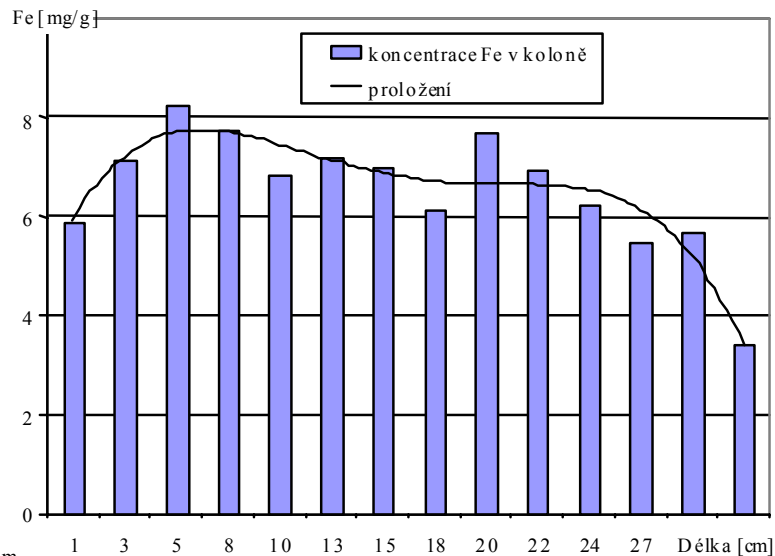
13 - 118 g



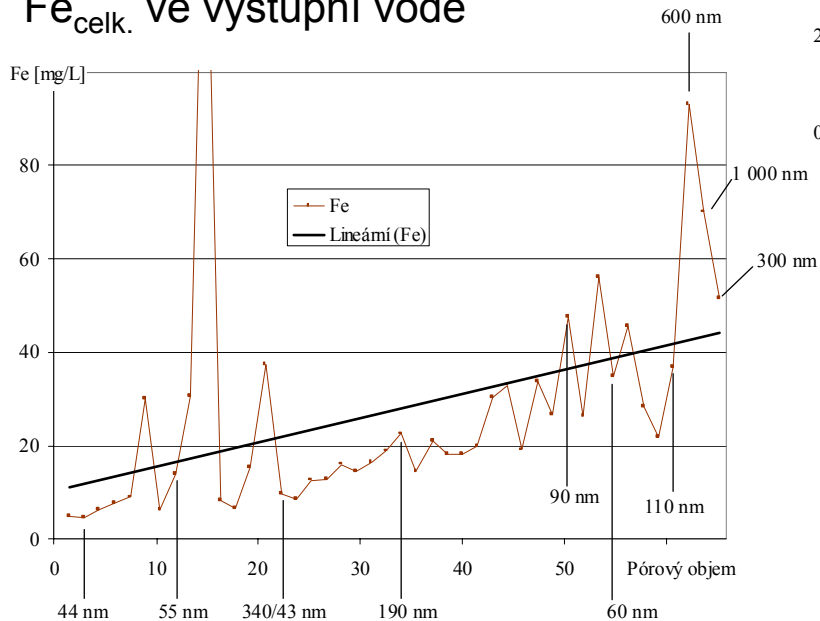
14 - 120 g

Kolonový test „Piešťany“

Fe_{celk.} v koloně



Fe_{celk.} ve výstupní vodě



Bilance Fe

Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (5,3 L - koncentrace Fe 2009 mg/L)	10,6
Celkové množství změřeného Fe v koloně	9,6
Fe ve vodě proteklé kolonou	1

Model migrace nanoFe⁰

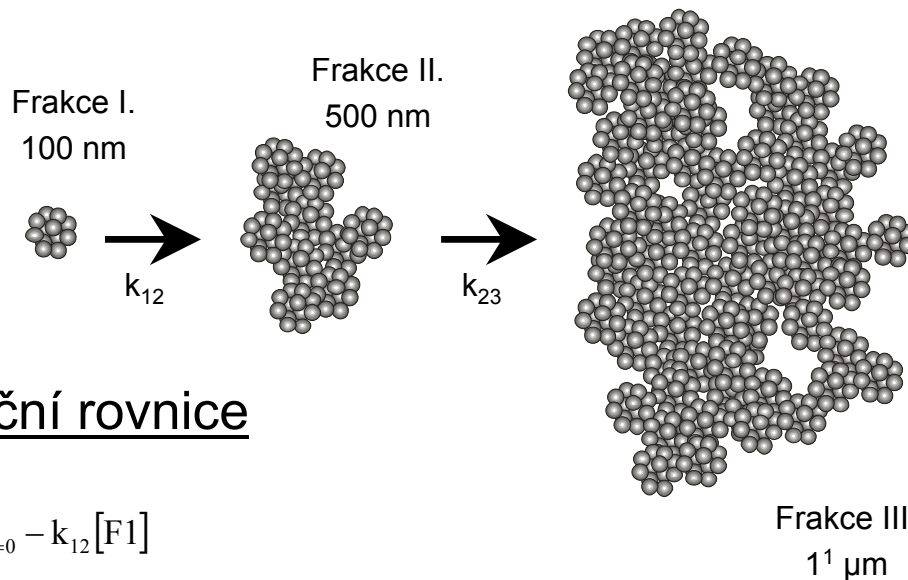
- Model migrace nanoFe⁰ jednoduše aplikovatelný při sanacích na lokalitách
- Processing Modflow Pro (Modflow, RT3D)
- Model popisuje migrační schopnosti v konkrétním prostředí a přechod mezi frakcemi
- Stejný postup jako modelování transportu rozpuštěné látky
 - *retardace nanoFe⁰ – lineární sorpcí*

$$R = 1 + \frac{\rho_b \times K_D}{n_{ef}}$$

- *agregace – kinetikou 1. řádu*
(s ohledem na stáří nanoFe⁰ nemodelována)

Model migrace nanoFe⁰ kolonou

- 1D model migrace s postupnou agregací



Advekčně disperzně reakční rovnice

$$R_{F1} \frac{\partial [F1]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [F1]}{\partial x^2} - v \frac{\partial [F1]}{\partial x} + \frac{q_s}{n_{ef}} [F1]_{x=0} - k_{12} [F1]$$

$$R_{F2} \frac{\partial [F2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [F2]}{\partial x^2} - v \frac{\partial [F2]}{\partial x} + \frac{q_s}{n_{ef}} [F2]_{x=0} - k_{23} [F2] + k_{12} [F1]$$

$$R_{F3} \frac{\partial [F3]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [F3]}{\partial x^2} - v \frac{\partial [F3]}{\partial x} + \frac{q_s}{n_{ef}} [F3]_{x=0} + k_{23} [F2]$$

Modelově stanovit
 $D, R_{F1}, R_{F2}, R_{F3}, k_{12}, k_{23}$

$$F_{\text{Celk.}} = \sum_i [Fi]$$

D – podélná disperse;

R – retardace;

k – rychlostní koef.
kinetiky 1.řádu;

$[Fi]$ – koncentrace i -té frakce

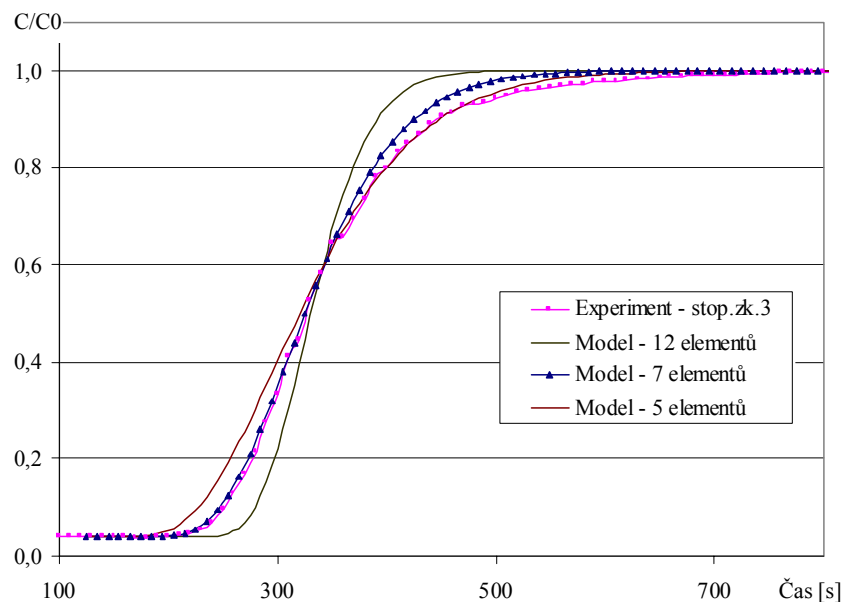
q_s – jednotkový tok

n_{ef} – efektivní pórovitost

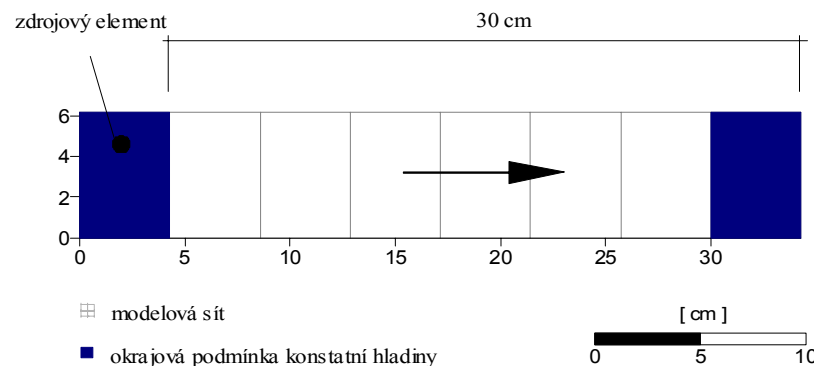
Model kolony „Piešťany“

- 1D model, obdélková síť, pouze numerická disperze

Kalibrace num. disperze



Modelový grid



Počet elementů	12	10	8	7	6	5
$S(\text{Cond}_{\text{Stop.Zk.3}}, \text{Cond}_{\text{Model}})$	0,303	0,208	0,144	0,131	0,137	0,171

Model kolony „Piešťany“

Výsledky modelu migrace nanoFe⁰ kolonou

Parametry pro chemické reakce

typ sorpce

lineární

distribuční koeficient K_D

- frakce I

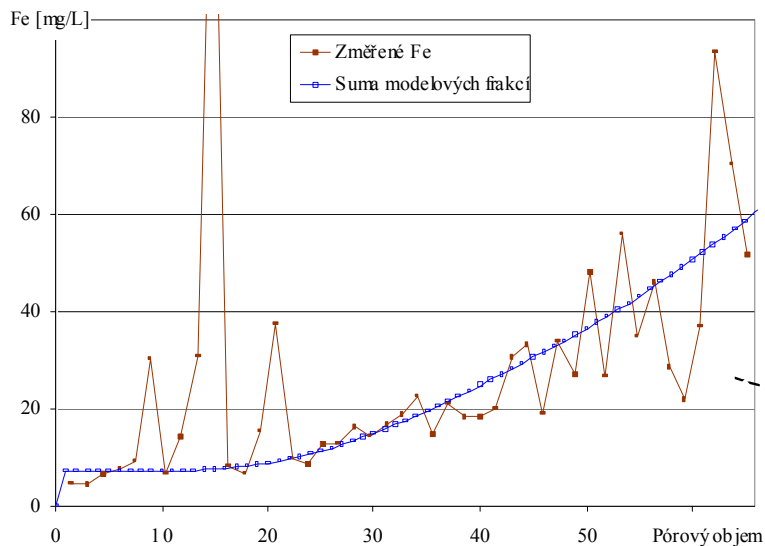
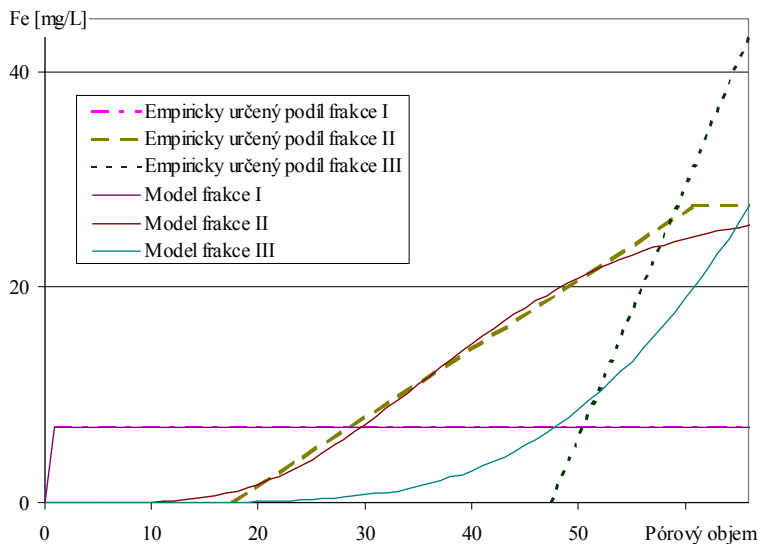
$0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($R = 1$)

- frakce II

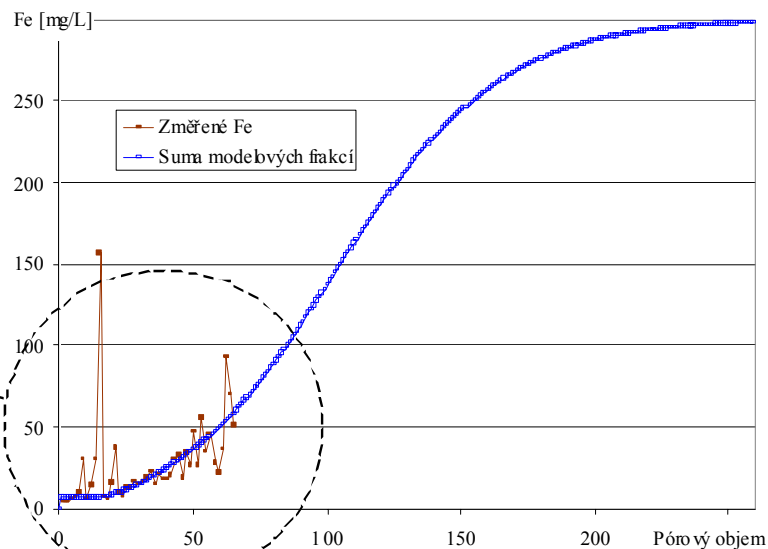
$12 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($R = 86$)

- frakce III

$35 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($R = 250$)



a)



b)

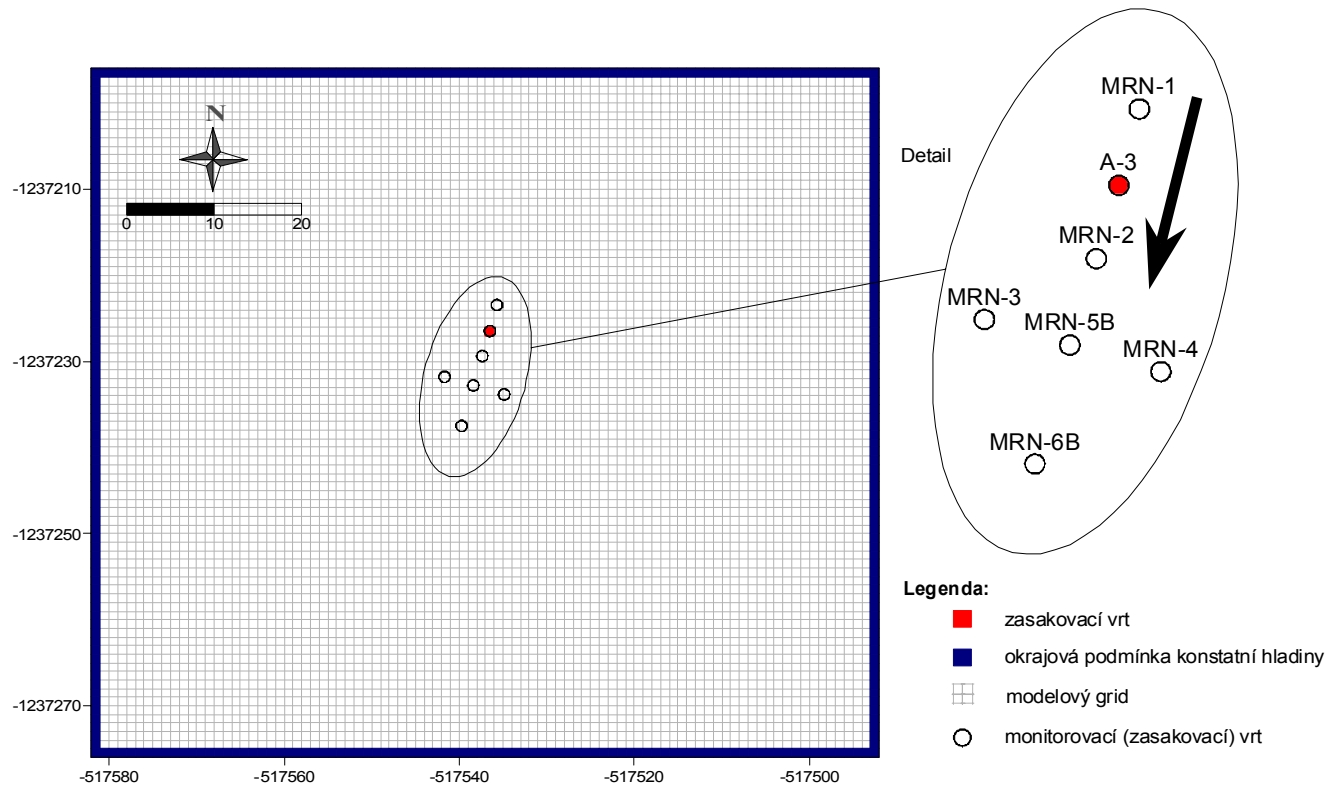
Model pilotní aplikace Piešťany

- Modelové parametry migrace nanoFe⁰ získané při kolonovém testu
- Model sanačního zásahu

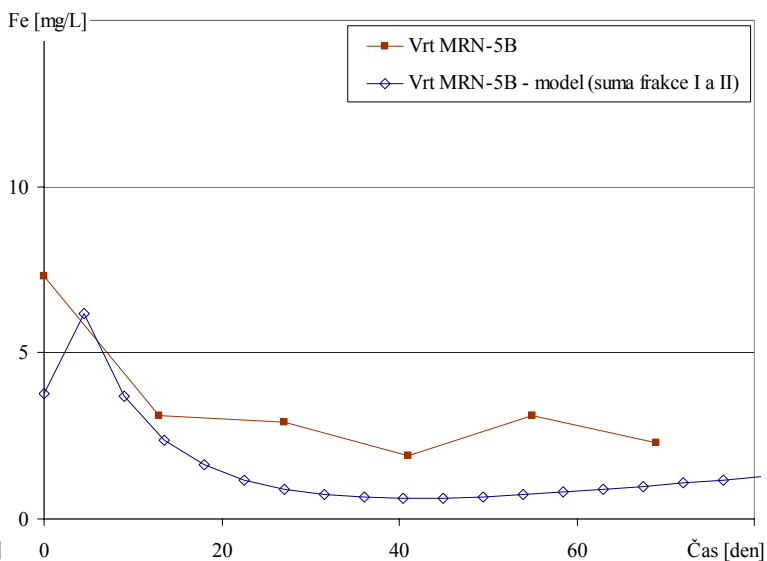
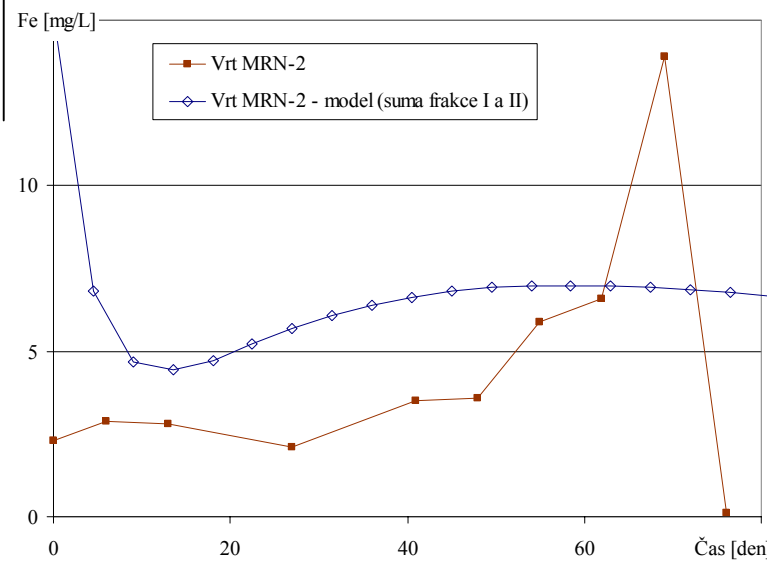
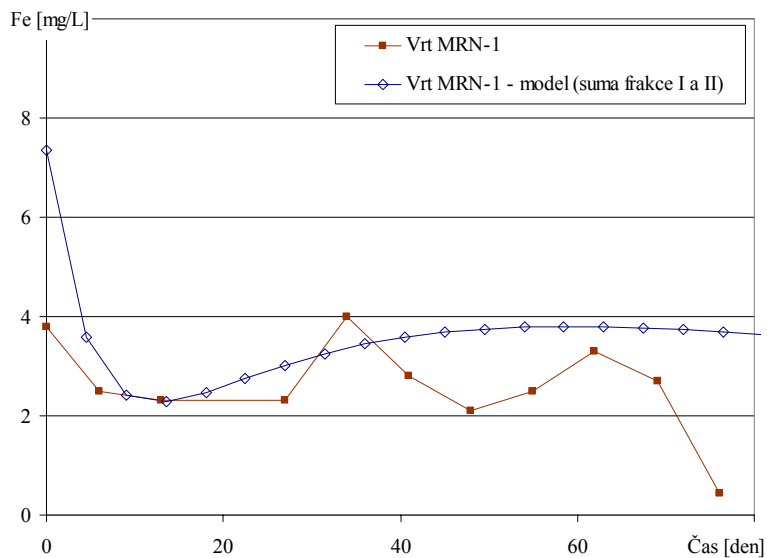
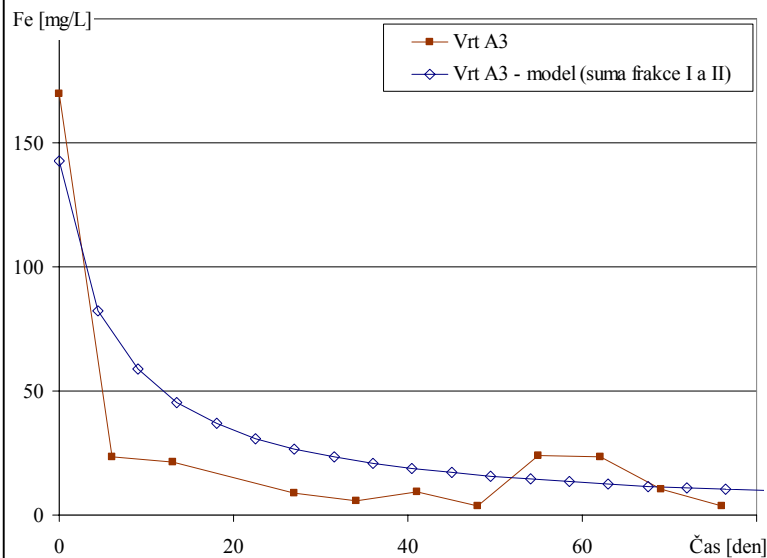
Číslo časového kroku	1	2	3	4
Délka [s]	10 800 (3 hod)	75 600 (21 hod)	25 200 (7 hod)	7 776 000 (3 měsíce)
Charakteristika	- aplikační vrt 0,56 L/s - nanoFe ⁰ 1 g/L (celkem 6 kg)	- neovlivněné proudění	- aplikační vrt 0,56 L/s - nanoFe ⁰ 1 g/L (celkem 14 kg)	- neovlivněné proudění

Model pilotní aplikace Piešťany

<i>Jednotky a časové kroky</i>		<i>Okrajové podmínky</i>	
počet simulačních period	4 (rovnovážný stav)	I. okrajová podmínka - Dirichletova	okraj modelu
<i>Počet vrstev a elementů</i>		<i>Další parametry</i>	
počet vrstev	1	efektivní pórovitost	0,22
počet řádek × počet sloupců	80×90	koeficient filtrace	$1,94 \times 10^{-3}$
rozměr modelového elementu	1×1 m	infiltrace	142 mm/rok
<i>Typ hladiny a vrstvy</i>		počáteční piezometrické výšky	156,8–156,9 m
hladina	volná	<i>Parametry disperzního modelu</i>	
strop kolektoru	159,3–159,5 m	podélná disperzivita	5 m
báze kolektoru	150 m	horizontální; vertikální disperzivita	0,5; 0,5



Model pilotní aplikace Piešťany



MRN-1



A-3



MRN-2



MRN-5B



MRN-6B



- Postup k vytvoření modelu migrace nanoFe⁰ na základě kolonových testů s reálnou horninou
- Verifikace metodiky modelem sanační aplikace nanoFe⁰ na lokalitě Piešťany
 - bez nutnosti dodatečné kalibrace modelových parametrů

Děkuji za pozornost.