

# Modelování interakcí nanočástic železa ve vodném prostředí s využitím programu The Geochemist's Workbench®

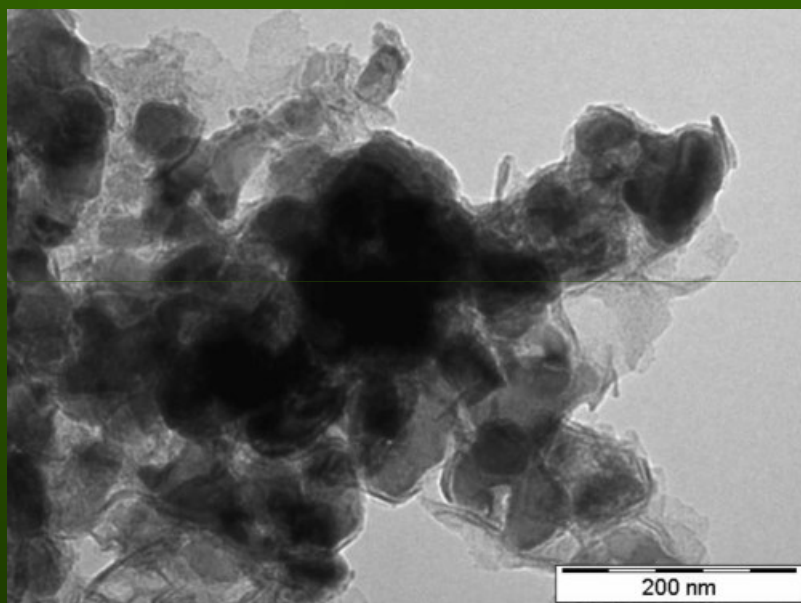


Štěpánka Klímková, Petr Novotný

Technická univerzita v Liberci  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

- interakce železných nanočástic (nZVI) ve vodném prostředí
- laboratorní experimenty, analýza vzorků  
x  
modelování v programu  
Geochemist's Workbench (GWB)
- vliv atmosféry

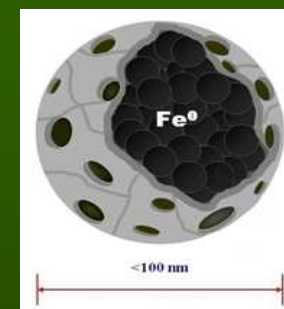
# nanočástice kovového železa (nanoFe<sup>0</sup>, nZVI)



použité typy nanoželeza:

- RNIP 10E, Toda Kogyo Corp.
- NANOFER 25S, Nanolron s.r.o.

- průměr nanočástice: desítky, stovky nm

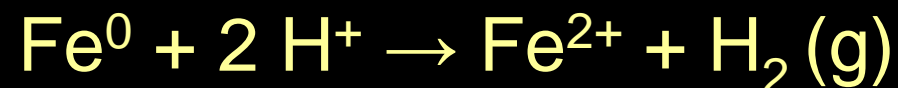


- měrný povrch: až 30 m<sup>2</sup>/g

⇒ **vyšší reaktivita při odbourávání kontaminantů**

1. **dechlorace organických sloučenin**
2. **imobilizace (např. toxické kovy)**

## reakce kovového železa



=> nárůst pH



=> pokles ORP (Eh)

# The Geochemist's Workbench

## program **REACT**

*pro modelování reakčních procesů v geochemických systémech*

zadávání hodnot :

1) grafické menu: Bases, Reactants, Command, Run

- volba Thermo Data (Thermo.com.v8.r6+.dat)
- Add – postupné přidávání prvků
- pole pro zadávání příslušné číselné hodnoty veličiny
- pole pro výběr jednotek, ...
- funkce: Swap, Suppress, Pickup, ... , Show

2) textový soubor – „skript“

# GWB model #4

File Edit Run Config Window Help

Basis Reactants Command Run

Constraints on initial system

H2O		.1	kg	solvent
NO3-	↔ NH3(aq)	.003	mol	
Al+++	↔	.001	mol	
O2(g)	↔ O2(aq)	.2095	fugacity	
Na+	↔	.01	mol	
HCl(aq)	↔ Cl-	.0101165092	mol	
H+	↔		pH	charge balance
Fe++	↔	1e-80	gram	
CO2(g)	↔ HCO3-	.033	fugacity	
Ne(g)	↔ Ne(aq)	.0018	fugacity	
He(g)	↔ He(aq)	.000524	fugacity	
Ar(g)	↔ Ar(aq)	.93	fugacity	
Kr(g)	↔ Kr(aq)	.000114	fugacity	

add

Time start  days end  days

T constant 25 °C

```
# React script, saved Mon Mar 15 2010 by Rym
data = "C:\Program Files\Gwb\Gtdata
\thermo.com.v8.r6+.dat" verify
temperature = 25
H2O = .1 kg
swap NO3- for NH3(aq)
NO3- = 0.003 mol
Al+++ = 0.001 mol
O2(aq) = 1e-15 mol
Na+ = .01 mol
swap HCl(aq) for Cl-
HCl(aq) = 0.010116509200057925 mol
balance on H+
Fe++ = 1e-50 mol
```

```
swap CO2(g) for HCO3-
CO2(g) = .033 fugacity
Fe++ = 1e-80 gram
swap O2(g) for O2(aq)
O2(g) = .2095 fugacity
swap Ne(g) for Ne(aq)
Ne(g) = .0018 fugacity
swap He(g) for He(aq)
He(g) = .000524 fugacity
swap Ar(g) for Ar(aq)
Ar(g) = .93 fugacity
swap Kr(g) for Kr(aq)
Kr(g) = .000114 fugacity
```

```
react .07 gram of Fe
react .0414598621 gram of Magnetite
```

```
suppress Hematite
```

```
delxi = .001 linear
itmax0 = 4000
itmax = 4000
```

File Edit Run Config Window Help

Basis Reactants Command Run

Reactants and kinetic reactions

React		.07	gram	of Fe
React		.0414598621	gram	of Magnetite

add

reactants times 1

# experimentální část

- testování vzorků: 1) modelování v GWB  
2) vsádkové experimenty
- 1. část experimentů
  - neutralizační reakce
- 2. část experimentů
  - reakce nZVI
  - posouzení vlivu atmosféry

# vsádkové experimenty – 1. část

## příprava roztoků:

- koncentrace hydroxidů :  $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2,5\text{M}$ ;  $\text{NaOH} \rightarrow 5\text{M}$
- kyselý roztok: 1 l DV + 12,18 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 3,65 g Al (50,75 g  $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- měřené parametry : pH, ORP

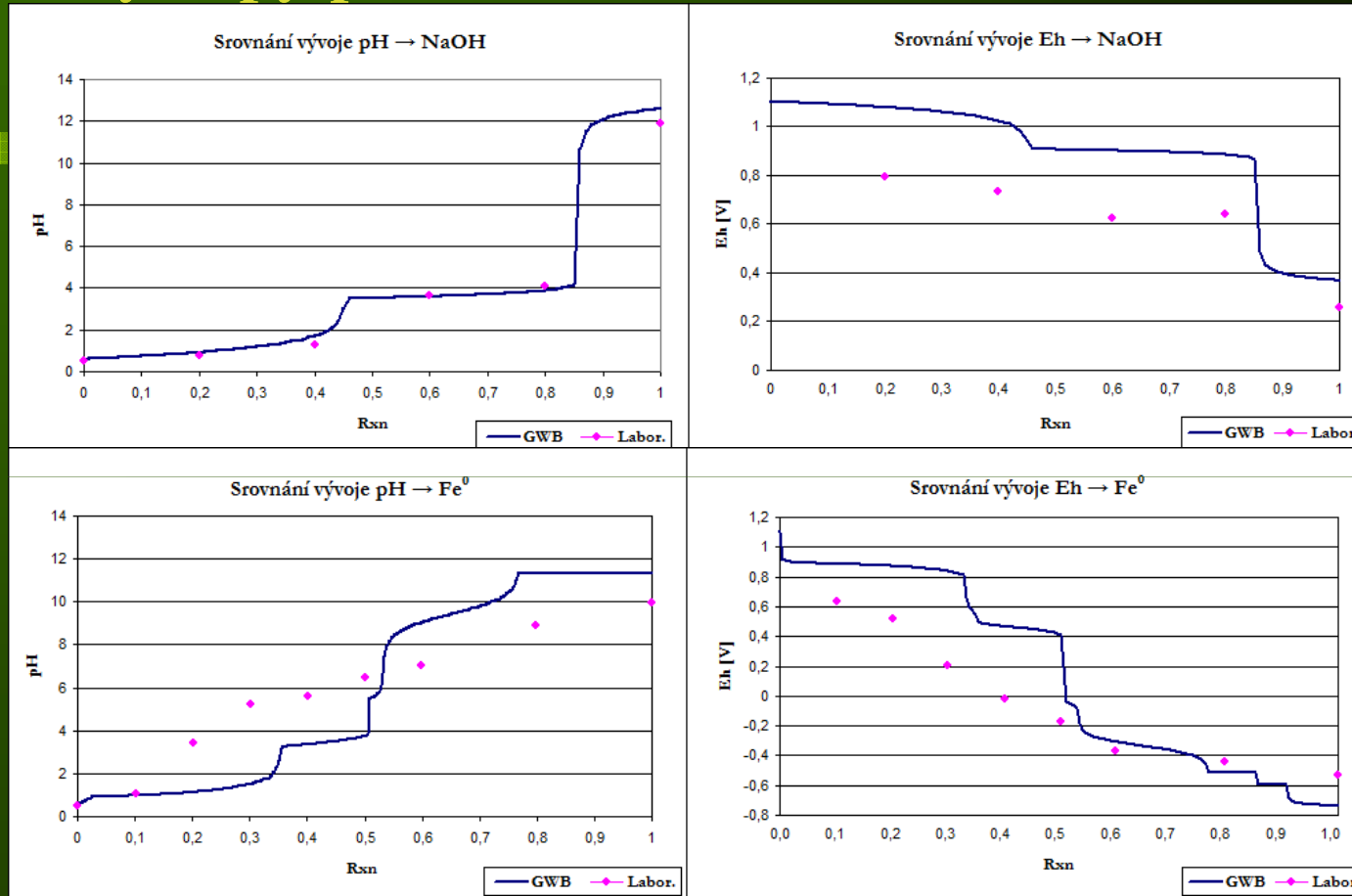
**dávkování:** 100 ml kys. roztoku + přísluš. objem  $\text{OH}^-$  / nanoželeza (RNIP 10E)

objemy činidel

Činidlo	Objem [ml]							
	6	12	18	24	30	36	48	60
$\text{Fe}^0$	6	12	18	24	30	36	48	60
$\text{Ca(OH)}_2$	4	8	12	16	20	24	-	-
NaOH	4	8	12	16	20	-	-	-



# výstupy pH, Eh → GWB x laboratoř



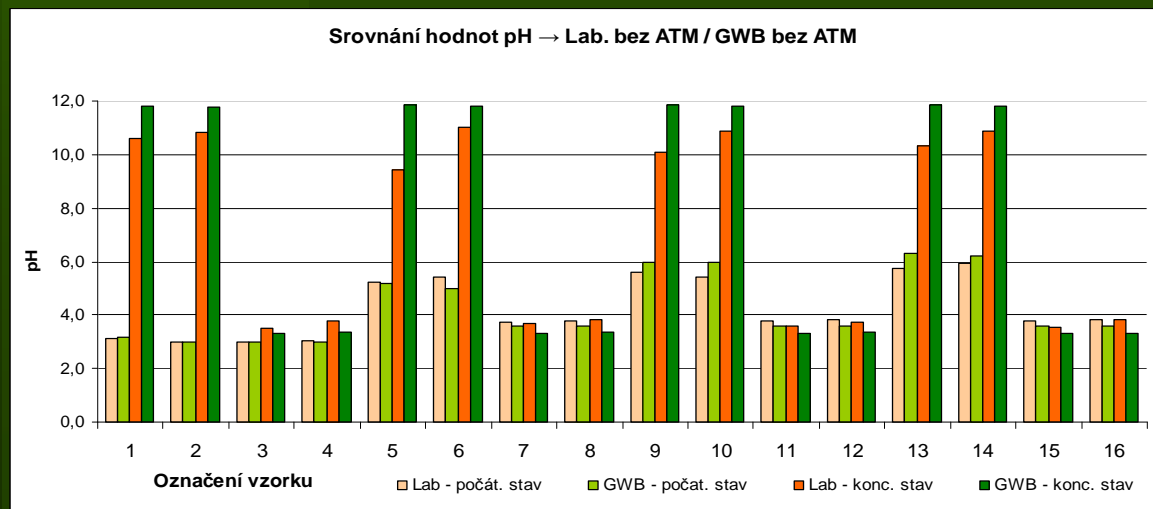
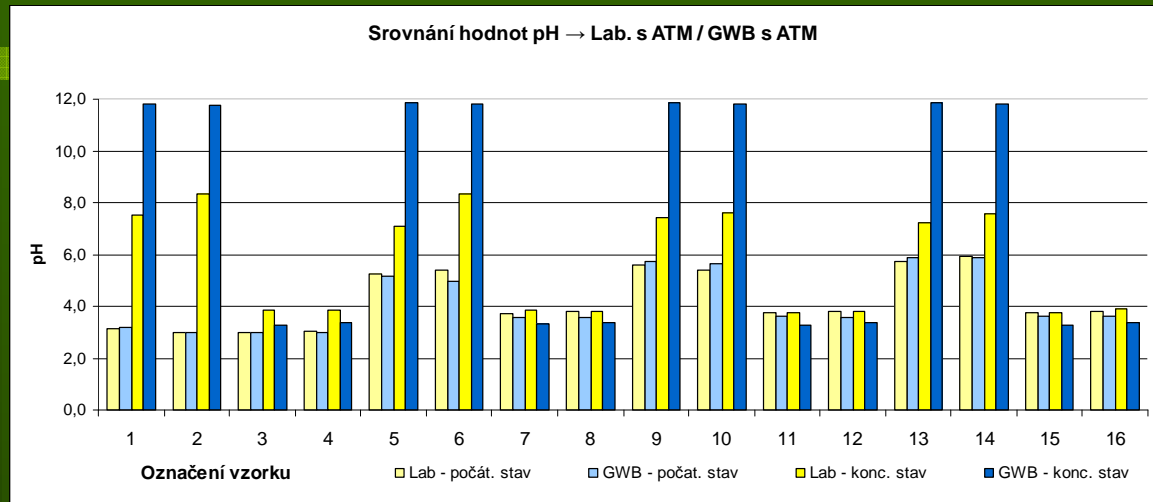
\*GWB – anox. / labor. - ox. podmínky

- shoda v případě hydroxidu
- nZVI: ztráta účinnosti nanočástic, vliv atmosféry na vzorky

## vsádkové experimenty - 2. část

Označení vzorku	pH vzorku	Zásobní roztok [ml]	Použitá sůl	Objem soli [ml]	Objem NaCl [ml]	Demineral. voda [ml]	Objem nanoželeza [ml]
1	3	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0	3	0,5
2	3	100	NaNO <sub>3</sub>	1	0	3	0,5
3	3	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	0	2	0,5
4	3	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	2	0	0,5
5	5	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0	3	0,5
6	5	100	NaNO <sub>3</sub>	1	0	3	0,5
7	5	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	0	2	0,5
8	5	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	2	0	0,5
9	7	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0	3	0,5
10	7	100	NaNO <sub>3</sub>	1	0	3	0,5
11	7	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	0	2	0,5
12	7	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	2	0	0,5
13	8,4	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0	3	0,5
14	8,4	100	NaNO <sub>3</sub>	1	0	3	0,5
15	8,4	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	0	2	0,5
16	8,4	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	2	0	0,5

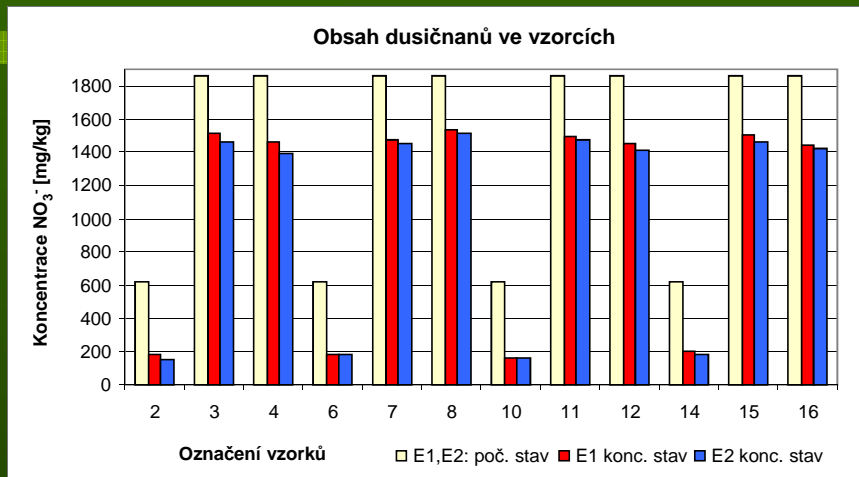
## výstupy pH → GWB x laboratoř



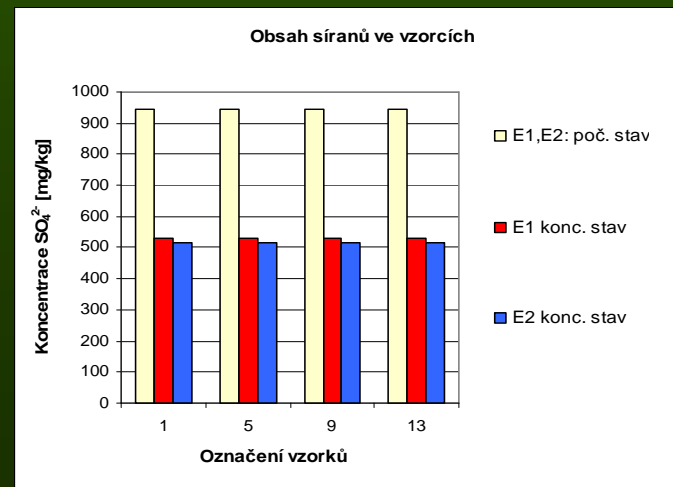
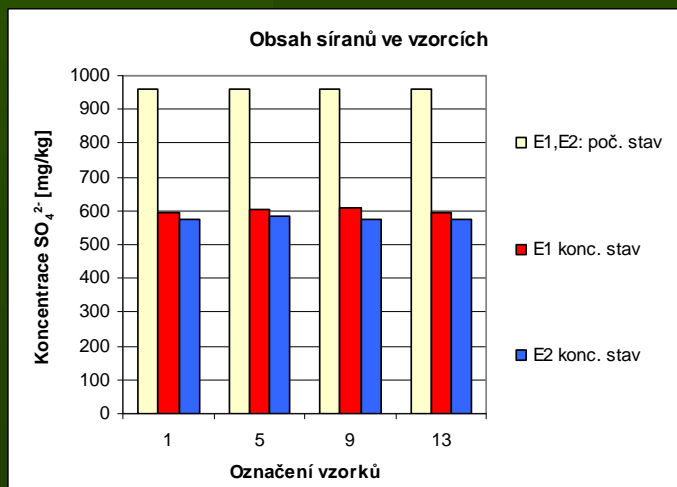
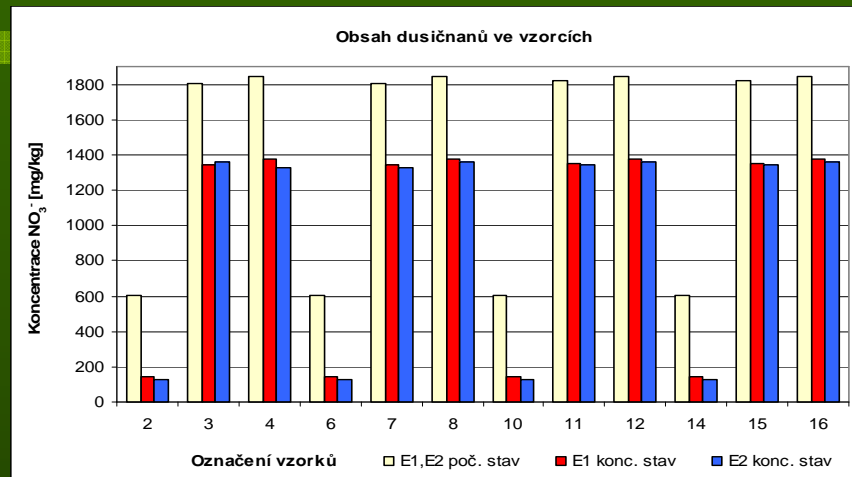
- počáteční hodnoty jsou téměř identické
  - koncové lab. hodnoty se liší od GWB výstupů
  - vzorky s obsahem Al  
- vyšší pufrační kapacita
- 
- ▶ nedošlo k rovnováze systému
  - ▶ snížená redukční schopnost  $Fe^0$
  - ▶ nezreagovalo všechno

# koncentrace solí → GWB x labor.

laboratorní výstupy:



modelované výstupy:



- v grafech jsou zaznamenány koncentrace solí v kapalné části  
[stepanka.klimkova@tul.cz](mailto:stepanka.klimkova@tul.cz)

# závěry

- nárůst pH, pokles ORP (nZVI)
  - pufování pH v oblasti vzniku gibbsitu
- porovnání experimentálních a modelovaných výstupů:
  - hydroxidy dobrá shoda, nZVI odchylky
    - nižší redukční schopnost
    - nezreagovalo veškeré množství nZVI
    - nedostatečná doba k ustálení rovnováhy při experimentech
    - GWB vytváří výstup s termodynamicky stabilními produkty
- vliv atmosféry je nezanedbatelný

děkuji za pozornost!



[stepanka.klimkova@tul.cz](mailto:stepanka.klimkova@tul.cz)