



# **INTERAKCE NULMOCNÉHO NANOŽELEZA SE SÍRANY**

**Pavla Filipská, Josef Zeman, Miroslav Černík**

**Ústav geologických věd  
Masarykova Univerzita**



# NANOČÁSTICE NULMOCNÉHO ŽELEZA

- mohou být používány k čištění důlních vod, kontaminovaných podzemních vod a horninového prostředí
- redukční technologie dekontaminace s využitím nulmocného nanoželeza
  - aplikace látky vyvolávající redukci do přirozeně redukčního, případně anoxického prostředí
  - železo patří mezi hlavní prvky tvořící zemskou kůru
  - produktem přeměny nulmocného železa jsou oxidy, oxohydroxidy, hydroxidy železa
  - možnost snižovat koncentrace kontaminantů ve větších vzdálenostech od místa aplikace
  - vysoká účinnost a rychlost degradace kontaminantů



# PRINCIP DEKONTAMINACE S VYUŽITÍM NULMOCNÉHO NANOŽELEZA

- redukce kontaminantu → převod na méně nebezpečnou formu
- oxidačně-redukční reakce
  - nulmocné železo se oxiduje (v povrchových podmínkách není stabilní)
    - $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
    - $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^-$
  - redukční rozklad molekul vody za vzniku vodíku → pokles reaktivity  $\text{Fe}^0$ 
    - $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{aq})$
  - změna oxidačního stavu kontaminantů → v redukované podobě se stávají méně toxické, mobilní, rozpustné
- sorpce na povrch oxohydroxidů a hydroxidů železa
- možnosti aplikace nulmocného železa: chlorované uhlovodíky, uran, těžké kovy (chrom, měď, kobalt, arsen)



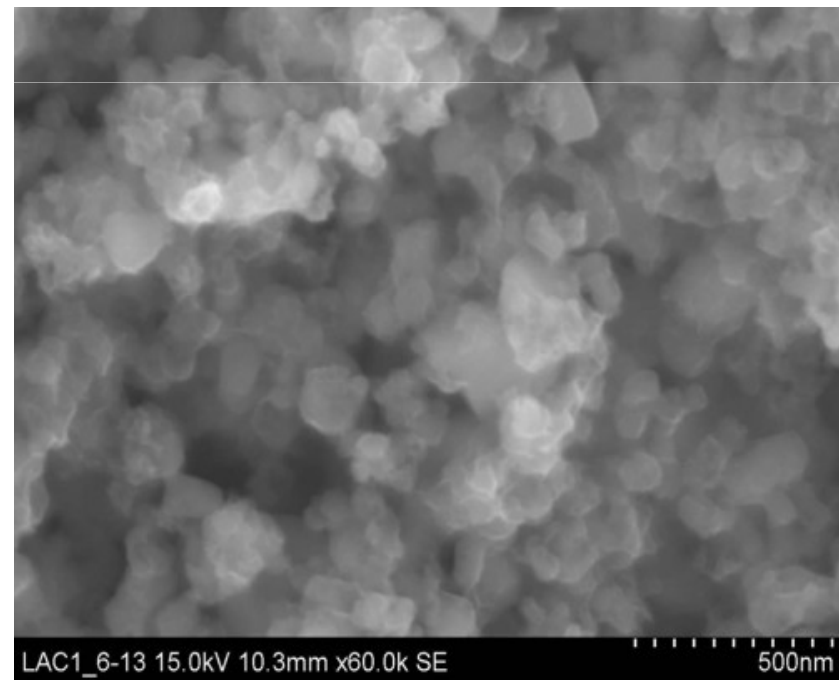
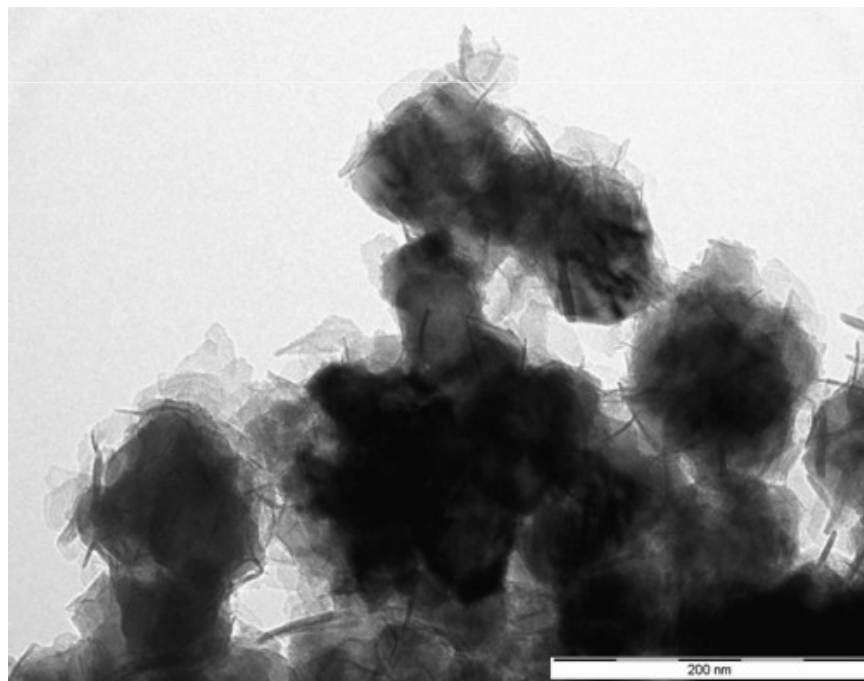
# REAKCE NULMOCNÉHO NANOŽELEZA SE SÍRANY

- možnost redukce síry a následného srážení sulfidů → odstranění síranů a těžkých kovů z vodného prostředí
  - oxidace nulmocného železa → produkce elektronů
    - $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
  - redukce síranů na sulfan
    - $\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} (\text{aq})$
    - $\text{S}^{+VI} + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{S}^{-II}$
  - srážení redukované síry s kationy těžkých kovů v podobě sulfidů
    - $\text{M}^{2+} + \text{S}^{-II} \rightarrow \text{MS} (\text{s})$  (M = metal)
- pokles koncentrace síranů a těžkých kovů



# NANOČÁSTICE NULMOCNÉHO ŽELEZA

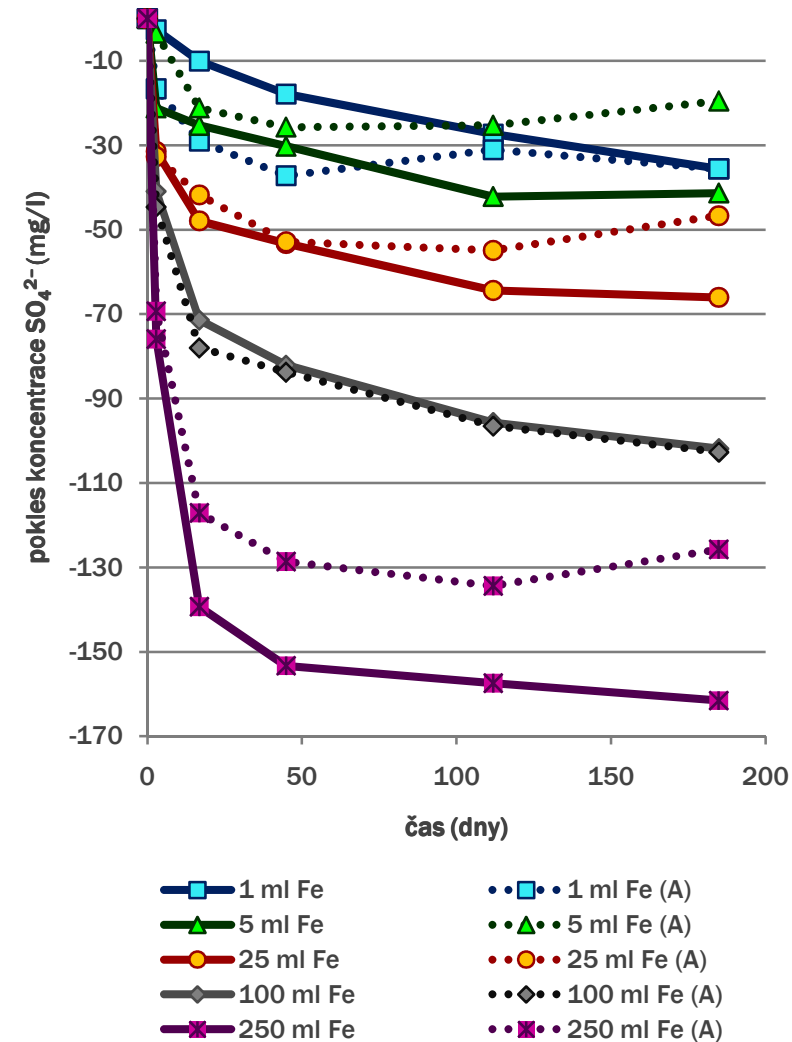
- suspenze **NANOFER 25** – nanočástice stabilizovány anorganickým modifikátorem, vysoce reaktivní
- česká firma **NANO IRON, s.r.o.**



TEM, SEM snímky nanočástic. Zdroj: NANOIRON, [www.nanoiron.cz](http://www.nanoiron.cz).

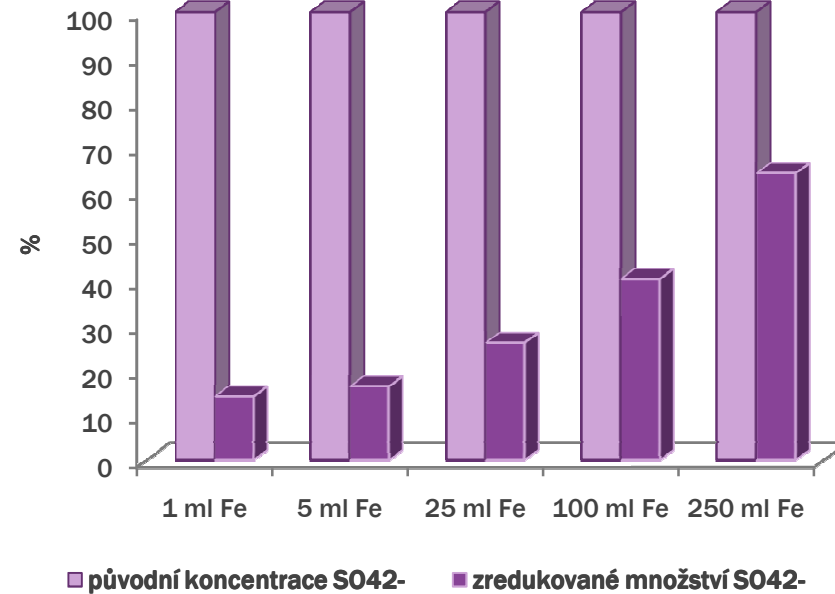
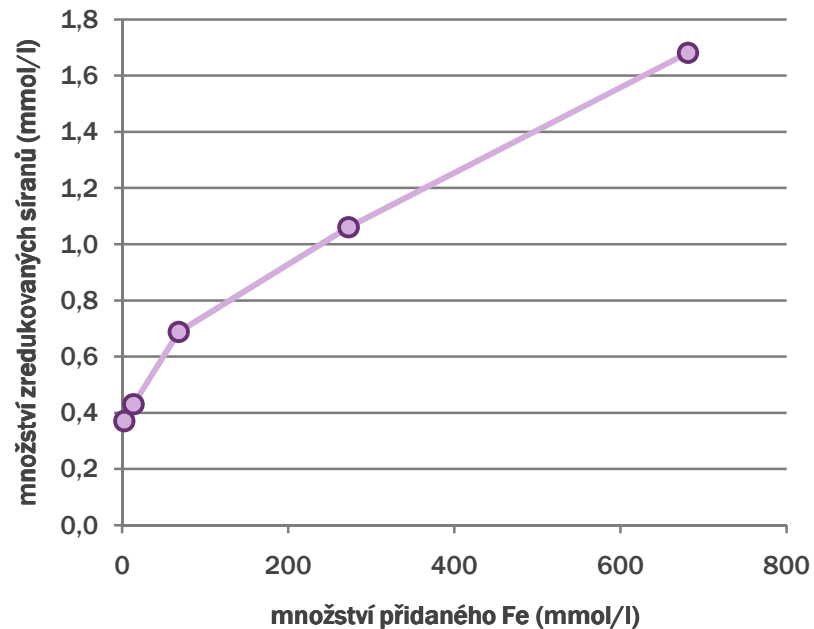
# INTERAKCE NULMOCNÉHO NANOŽELEZA SE SÍRANY

- 250 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$ 
  - 1 ml
  - 5 ml
  - 25 ml
  - 100 ml
  - 250 ml suspenze  $\text{Fe}^0$
- pokles koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  závisí na množství aplikované suspenze  $\text{Fe}^0$ 
  - s rostoucím množstvím přidaného  $\text{Fe}^0$  výraznější pokles koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$



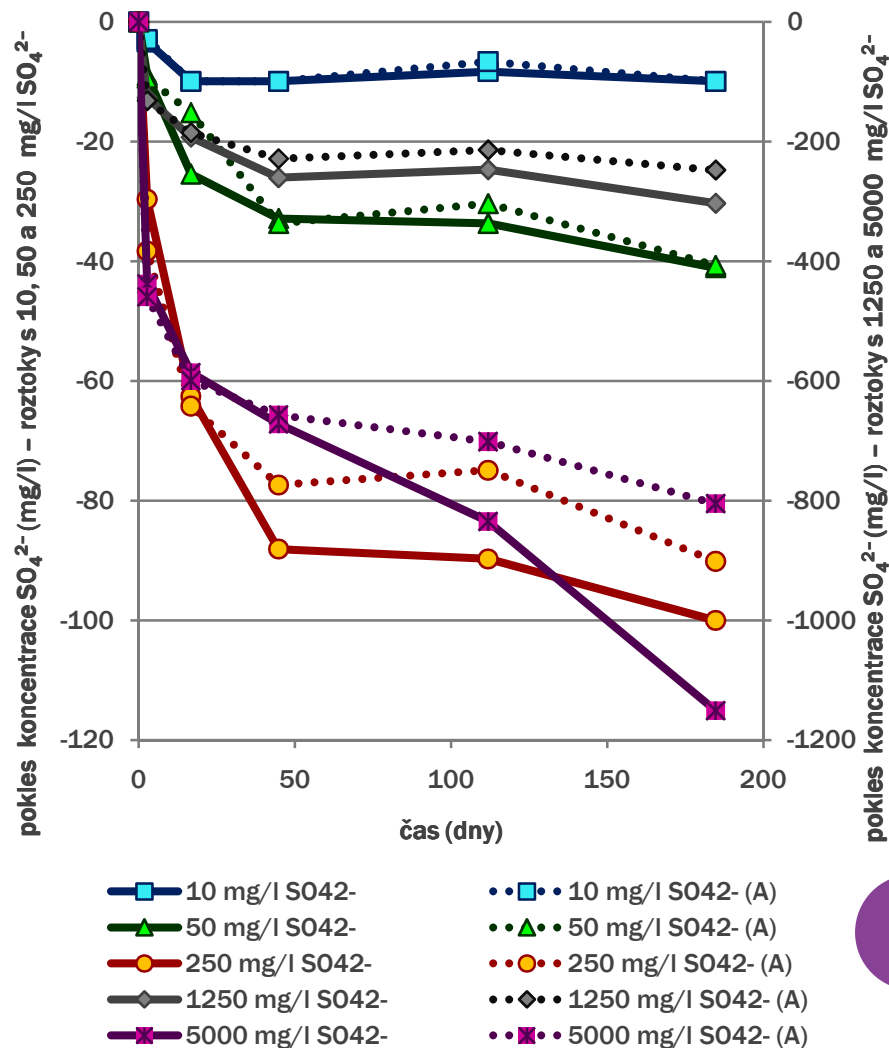
# INTERAKCE NULMOCNÉHO NANOŽELEZA SE SÍRANY

- pokles koncentrace síranů závisí na množství aplikované suspenze Fe<sup>0</sup>
- s rostoucím množstvím přidaného Fe<sup>0</sup> se zvyšuje množství zredukovaných síranů – max. pokles **162 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**



# INTERAKCE NULMOCNÉHO NANOŽELEZA SE SÍRANY

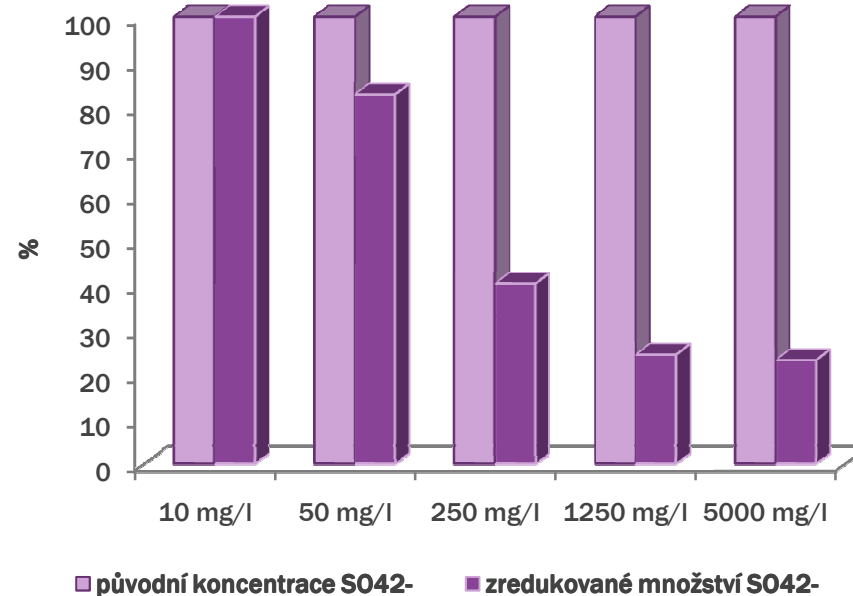
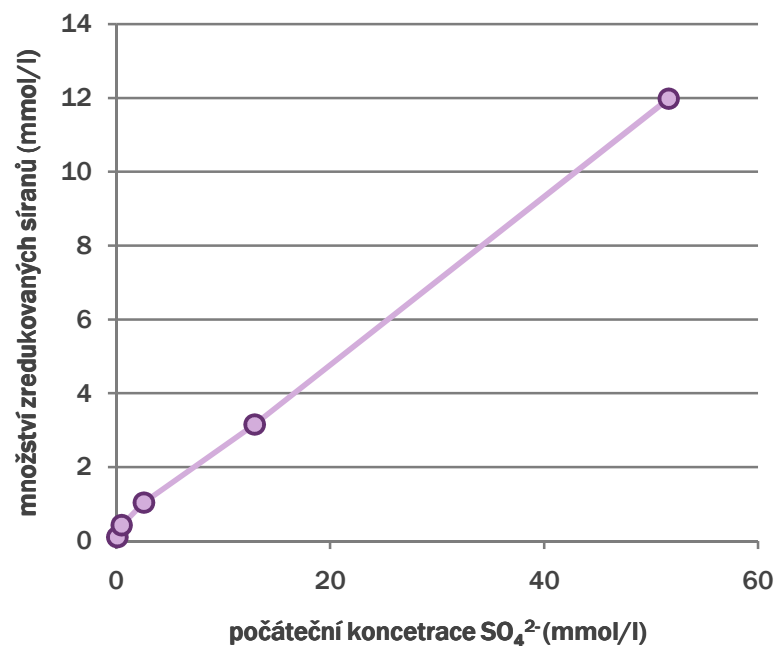
- 100 ml suspenze  $\text{Fe}^0$ 
  - 10 mg/l
  - 50 mg/l
  - 250 mg/l
  - 1250 mg/l
  - 5000 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$
- pokles koncentrace závisí na počátečním množství  $\text{SO}_4^{2-}$ 
  - vyšší pokles koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  v roztocích s jejich vyšším počátečním množstvím





# INTERAKCE NULMOCNÉHO NANOŽELEZA SE SÍRANY

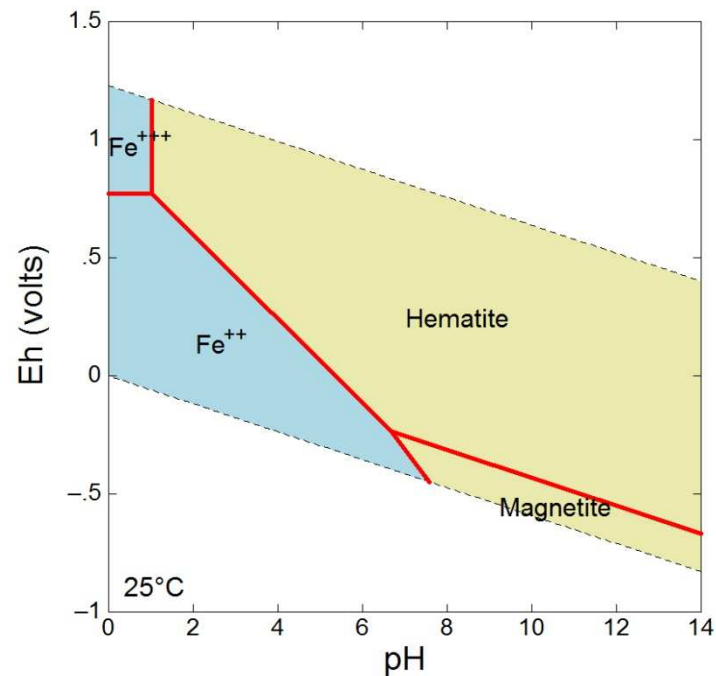
- pokles koncentrace síranů závisí na jejich počátečním množství
- v roztocích s vyšší počáteční koncentrací síranů byl pokles koncentrace síranů vyšší – max. pokles **1150 mg/l**  $\text{SO}_4^{2-}$



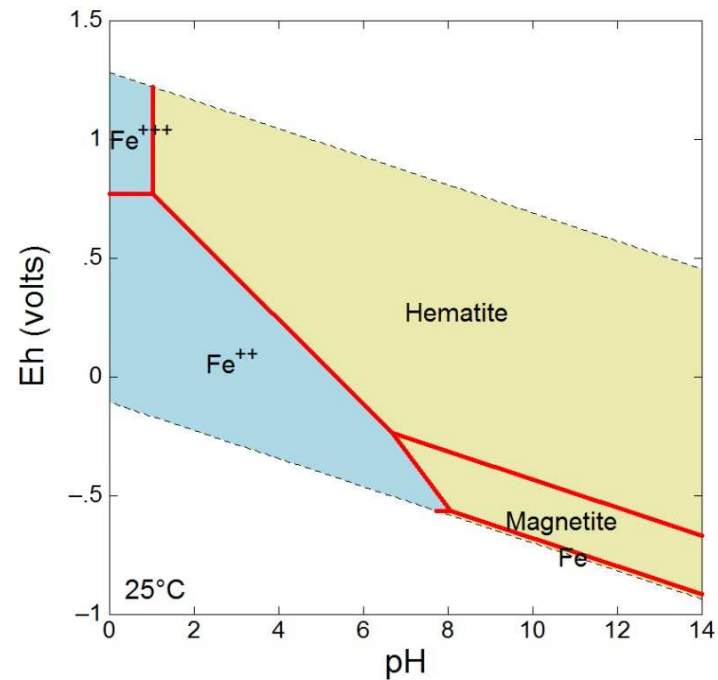
# NULMOCNÉ ŽELEZO VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

- nulmocné železo není v povrchových podmínkách stabilní → oxidace → přeměna na jinou formu železa

$T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 1\text{ bar}$



$T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 4\text{ kbar}$

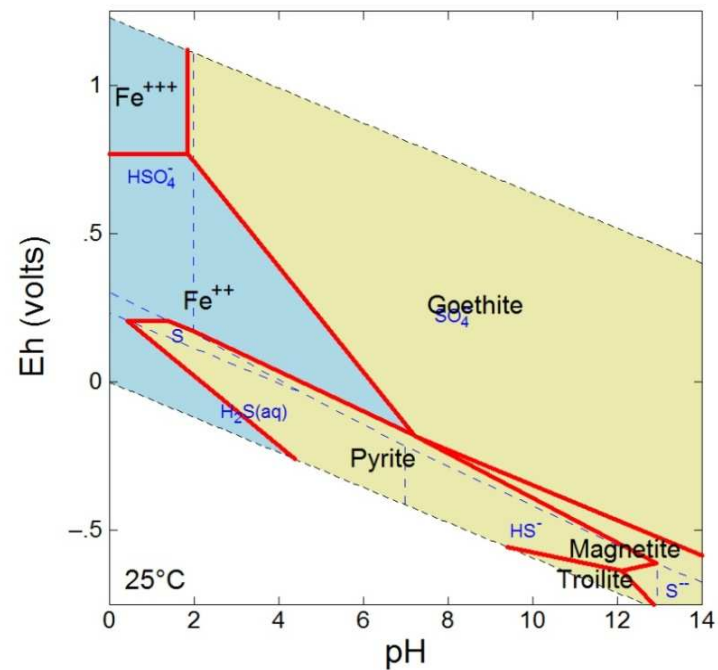
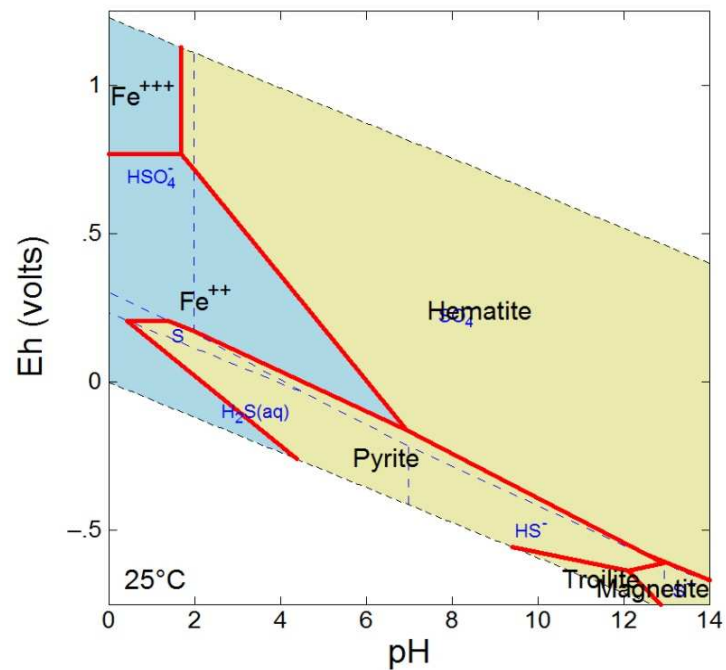




# ŽELEZO A SÍRANY VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

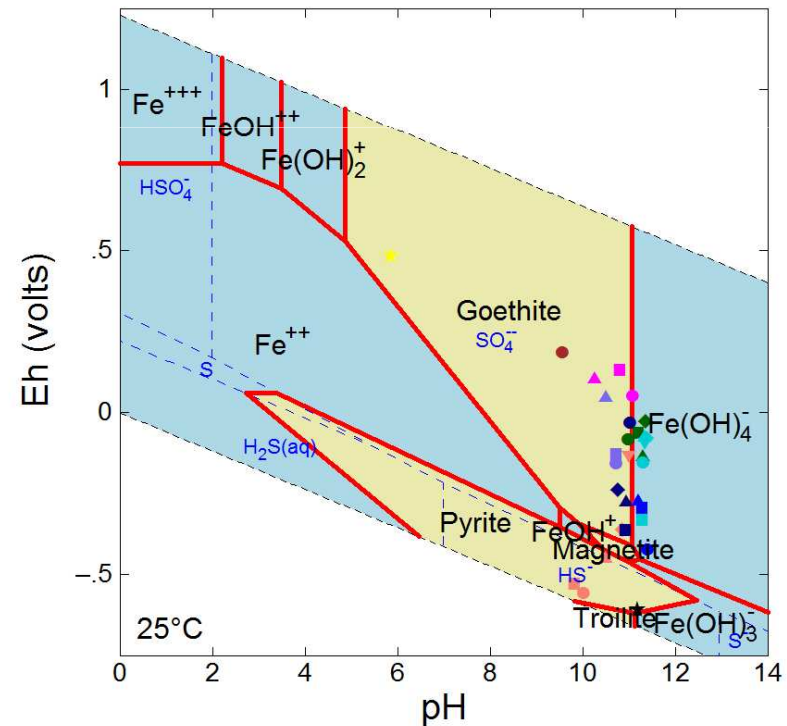
## ○ železo v pevné fázi

- hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , goethit  $\text{FeOOH}$ , hydroxid železitý  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , oxid železnatý  $\text{FeO}$ , hydroxid železnatý  $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- pyrit  $\text{FeS}_2$ , troilit  $\text{FeS}$



# VÝVOJ PODMÍNEK V PRŮBĚHU INTERAKCÍ NULMOCNÉHO NANOŽELEZA SE SÍRANY

- pH, oxidačně-redukční potenciál – ukazují změny podmínek v roztoku
- suspenze nanočástic nulmocného železa
  - pH ~ 11
    - $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{aq})$
  - Eh ~ -600 mV
    - $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
    - $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$
- aplikace suspenze nanočástic nulmocného železa do roztoku síranů  
→ interakce, změny podmínek

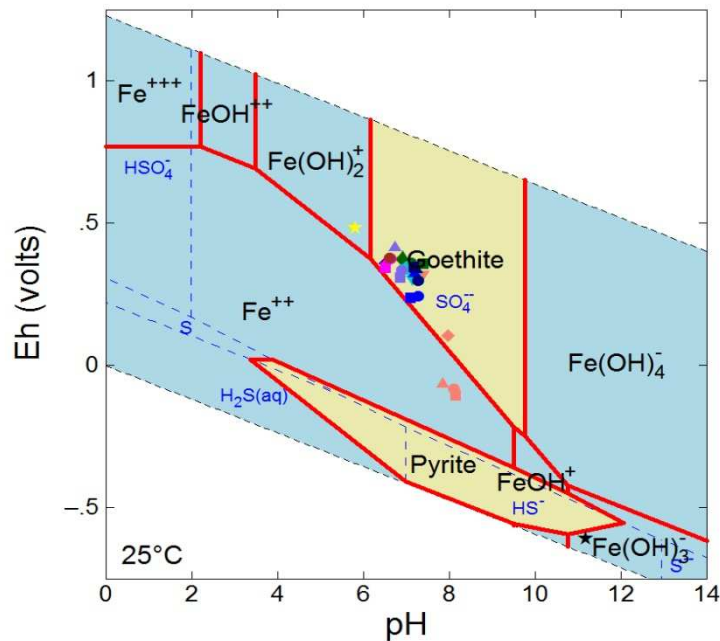


# VÝVOJ PODMÍNEK V PRŮBĚHU INTERAKCÍ NULMOCNÉHO NANOŽELEZA SE SÍRANY

- pH, Eh závisí na objemu aplikované suspenze Fe<sup>0</sup>
  - s rostoucím množstvím Fe<sup>0</sup> – více alkalické pH, nižší Eh

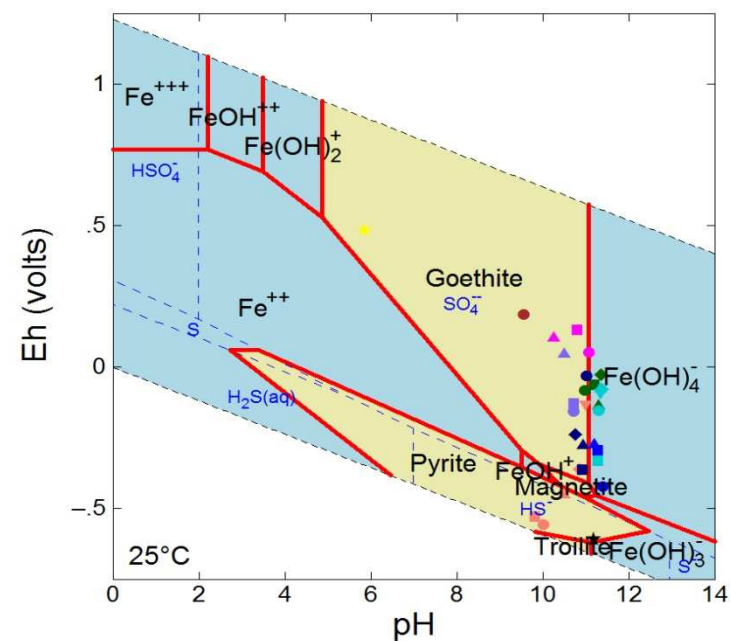
1 ml suspenze Fe<sup>0</sup>

pH klesá, Eh roste



250 ml suspenze Fe<sup>0</sup>

pH alkalické, Eh roste



# ZÁVĚR

- koncentrace síranů se působením nanočástic nulmocného železa snižují
- pokles koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  závisí na
  - množství aplikované suspenze nanočástic  $\text{Fe}^0$ 
    - s rostoucím množstvím přidaného  $\text{Fe}^0$  je pokles koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  výraznější
  - počáteční koncentraci síranů
    - v roztocích s vyšší počáteční koncentrací síranů byl pokles koncentrace síranů vyšší
- max. pokles **1150 mg/l**  $\text{SO}_4^{2-}$  při aplikaci 100 ml suspenze  $\text{Fe}^0$
- vývoj pH a Eh v roztoku závisí na objemu aplikované suspenze  $\text{Fe}^0$ 
  - s rostoucím množstvím  $\text{Fe}^0$  – více alkalické pH, nižší Eh



# POUŽITÁ LITERATURA

- BETHKE, C.M. (2009): The Geochemist's Workbench. University of Illinois, Illinois, 122 s.
- BITERNA, M., ARDITSOGLU, A., TSIKOURAS, E., VOUTSA, D. (2007): Arsenate removal by zero valent iron: Batch and column tests. *Journal of Hazardous Materials* 149: 548-552
- DICKINSON, M., SCOTT, T.B. (2010): The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *Journal of Hazardous Materials* 178: 171-179
- RANGSIVEK, R., JEKEL, M.R. (2005): Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): Kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment. *Water Research* 39: 4153-4163
- ÜZÜM, Ç., SHAHWAN, T., EROĞLU, A.E., LIEBERWIRTH, I., SCOTT, T.B., HALLAM, K.R. (2008): Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous  $\text{Co}^{2+}$  ions under various experimental conditions. *Chemical Engineering Journal* 144: 213-220
- VARANASI, P., FULLANA, A., SIDHU, S. (2007): Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. *Chemosphere* 66: 1031-1038
- [WWW.NANOIRON.CZ](http://WWW.NANOIRON.CZ)
- XU, Y., ZHAO, D. (2007): Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research* 41: 2101 - 2108

