

Laboratorní zkoušky migrace nanoželeza využívaného pro sanaci vybraných látek

Markéta SEQUENSOVÁ, Ivan LANDA

Fakulta životního prostředí, ČZU, Praha

marketasq@seznam.cz, landa@fzp.cz

Abstrakt

V článku jsou shrnuty výsledky laboratorních zkoušek migrace nanoželeza jemnězrnnými a střednězrnnými písky. Pro posouzení migrace nesorbujících látek byl jako stopovač použit chlorid sodný. Výsledky ukázaly, že dochází při použité koncentraci 1 g nanoželeza na litr k jeho intenzivnímu zadržení s tím, že určitá část prochází. V příspěvku jsou uvedeny koncentrační křivky a zobecněny dílčí poznatky, které mohou mít význam při projektování sanačních systémů využívajících schopností nanoželeza rozkládat např. vybrané chlorované uhlovodíky. Předpokládá se, že výzkumné práce budou pokračovat, přičemž budou využívány zkušenosti i z dalších českých vysokoškolských pracovišť. Dosažené výsledky ukazují, že technologie sanace in situ využívající nanoželezo bude nutno vybírat citlivě s ohledem na konkrétní hydrogeologické podmínky.

Úvod

V České republice byly systematické sanační práce ekologických zátěží výrazně zintenzivněny po roce 1989 v souvislosti s privatizací státních podniků. Technologicky se přitom navazovalo na zkušenosti se sanací průmyslových podniků (Kaučuk, Slovnaft), letišť (Ruzyň, Hradec Králov, Točnick u Protivína, Brno atp.), kdy bylo upřednostňováno odčerpávání znečištění. V současné době se pozornost soustřeďuje na sanaci lokalit, kde fakticky nelze využít nejen známou metodu odčerpávání, ale ani metody biodegradace. Jde hlavně o odstraňování znečištění alifatickými uhlovodíky (chlorované uhlovodíky), těžkými kovy (Cr aj.). Ukazuje se, že perspektivní metodou je využití nanoželeza, kdy dochází k chemické degradaci či změně mocnosti nežádoucích látek. S ohledem na značný ekologický význam této skupiny metod jsme se v letech 2007 – 2008 zabývali otázkou migrační schopnosti nanoželeza tj. jeho schopností migrovat zeminami. Za tímto účelem byl uskutečněn soubor laboratorních měření.

Vlastní metoda využití nanoželeza resp. jiných nano-forem kovů je založena na injektáži roztoku, v našem případě nanoželeza, do vrtu a tím vytvoření ve znečištěné oblasti výrazně reduktivních podmínek. Nanoželezo při oxidaci uvolňuje elektrony schopné redukovat kontaminanty (kovy, alifatické uhlovodíky), kdy v případě kovů vzniká jejich nová migrační forma, která je méně toxická a navíc se ve zvodněné hornině stabilizuje. Důležité je tedy zajistit přímý kontakt znečišťující látky (nacházející se zpravidla v roztoku) s preparátem nanoželeza. Metoda ve své podstatě spočívá na stejném principu jako v současnosti již běžně používaná technologie in-situ využití makroskopického elementárního železa (např. v případě propustných reaktivních bariér). Platí přitom, že se zmenšující se velikostí částic se zvyšuje jejich reaktivita a migrační schopnost. K všestranně účinné sanační schopnosti částic nanoželeza přispívají a) malé rozměry jednotlivých částic (1-100nm), což umožňuje jejich migraci horninovým prostředím od místa injektáže spolu s podzemní vodou do kontaminační oblasti kde dochází k chemické degradaci kontaminantů a dále b) jejich velký specifický povrch (např. preparát firmy TODA, $F = 23 \text{ m}^2/\text{m}$) s vysokou reaktivitou (Zhang, 2003).

Za účelem zvýšení rychlosti a účinnosti sanace se částice nanoželeza mohou dále upravovat, čímž ovlivňujeme jak jejich reaktivitu, tak i průnikovou schopnost horninovým prostředím. Nejběžnější forma upravených nanočástic má velikost nanočástice elementárního železa okolo 80 nm, pokryté vrstvou oxidu železitého, která může zásadní měrou ovlivnit právě průnikové vlastnosti. Další možností je využití bimetalických nanočástic s přídavkem ušlechtlejšího kovu (Fe/Pd). Měrný povrch částic se může upravovat také přidáním organických polymerů. Jakákoliv modifikace může výrazně zvýšit cenu preparátu a tak i náklady na sanační práce.

České i zahraniční zkušenosti ukázaly, že sanační technologie s využitím nanočástic železa jsou velmi účinné při transformaci a snižování toxicity široké škály znečišťujících látek (různé chlorované uhlovodíky, PCB, dusičnany, dusitany, a migrační formy těžkých kovů Cr, As, Ni, Hg, včetně některých radionuklidů) (Černík, Kvapil, 2006). Laboratorně byla prokázána dostatečná redukční účinnost metody pro více než 80 typů kontaminantů (MŽP, 2007). V současnosti je největší pozornost věnována odstraňování chlorovaných uhlovodíků.

Z praktického hlediska je významné, že nanočástice při vsaku do vrtu částečně ulpí na stěnách vrtu, část již v přívrtové zóně. V závislosti na sorpčních vlastnostech horninového prostředí může být jejich značná část zadržena v relativně malé vzdálenosti od dotačního místa. Jen nepatrná část je unášena (migruje) podzemní vodou k místu znečištění a tím se dostane do přímého styku s ním. Tím dochází ke snižování nebezpečnosti a tudíž i k sanaci dané oblasti. Horninové prostředí v okolí aplikačního vrtu působí jako jemný filtr. Aby nanoželezo úspěšně migrovalo, měl by být rozměr částic menší než 100nm, přitom částice v horninovém prostředí využívají stejných migračních cest jako kontaminující látky. Určitým problémem je, že částice mají však díky své nestabilitě většinou jen omezenou dobu působnosti. Proto má zásadní význam poznání stavby hydrogeologického tělesa (zvodně) a informace rozšíření znečištění. Významnou měrou ovlivňuje technologický postup sanace způsobu přípravy a kvalita připravené suspenze, na nichž závisí migrační i reakční vlastnosti preparátu. Obecně platí, že je nutno minimalizovat jeho přímý kontakt s atmosférickým kyslíkem. V praxi se používají takové koncentrace preparátu, aby byla docílena jeho koncentrace v podzemních vodách v rozsahu od cca 0,5 do cca 15 g/l (MŽP, 2007).

Je zřejmé, že z hydrogeologického hlediska je metoda použitelná pouze v případech, má-li znečištěná zvodně koeficient filtrace větší než cca $n \cdot E^{-5}$ m/s, vyznačuje-li se přitom přirozeně reduktivními podmínkami (nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku v podzemní vodě), koncentrace síranů a dusičnanů jsou nízké a přirozená pufrovací kapacita prostředí stabilizuje pH.

Historie

Použití nanočástic železa při sanaci ekologických zátěží bylo poprvé navrženo v roce 1995, přitom první syntéza elementárního nanoželeza byla provedena již v roce 1996, kdy na Lehighově univerzitě v USA vyvinuli Wei-Xian Zhang a Wang metodu syntetizování nanočástice železa smícháním roztoků boridu sodného a chloridu železitého (Zhang, 2003). První terénní aplikace nanoželeza do horninového prostředí se uskutečnily v USA v roce 2000. Od té doby byly ve světě uskutečněny desítky aplikací nanoželeza. V ČR se využitím nanoželeza pro sanaci kontaminované podzemní vody intenzivně zabývá od roku 2002 Technická univerzita v Liberci ve spolupráci s olomouckou Univerzitou Palackého, brněnskou Masarykovou univerzitou a firmou Aquatest. Byly zatím provedeny dvě pilotní aplikace nanočástic nulamocného železa pro sanaci chlorovaných uhlovodíků. První experiment byl proveden v roce 2003 na lokalitě Spolchemie v Ústí n.L. a druhý v roce 2004 na bývalé vojenské základně v Kuřívodech. V prostoru Stráže pod Ralskem probíhá testování využití nanoželeza pro sanaci podzemních vod znečištěných chemickou těžbou uranu (Klímková, 2007). Danou problematikou se pak následně zabývá řada pracovišť, např. VŠCHT Praha (studium chemických procesů), ČZU Praha (studium migračních schopností).

METODIKA LABORATORNÍCH PRACÍ

V rámci aplikovaného výzkumu na Fakultě životního prostředí (ČZU, Praha) bylo pro testování migračních vlastností nanoželeza využito tzv. kolonových experimentů. Testování

proběhlo na dvou typech zemin, jemně zrnité písky (vzorek I) a středně zrnité písky (vzorek II). Při kolonovém experimentu byly použity skleněné vertikální válcové kolony o délce 38 cm o vnitřním průměru 4,5 cm. Dno kolony bylo opatřeno skelnou tkaninou, na kterou byla nasypána přibližně centimetrová vrstva skleněných kuliček o průměru 5 mm. Na takto připravený základ byla umístěna 5 cm vysoká vrstva zeminy. Na vrstvu zeminy byla na tyčince nalita voda (odstátá pitná voda z vodovodu) do výšky 21 cm ode dna kolony. V definované konstantní výšce nad povrchem náplně byla udržována hladina přiváděné kapaliny, která zajišťovala stálý tlak na náplň kolony. Kapalína byla doplňována z kádiny ve výšce 40 cm nad kolonou. Proteklá kapalína byla zachytávána pod kolonami do kádin a čerpadlem přiváděna opět na vstup do systému. Tak bylo zachováno co nejkonstantnější složení systému.

Pro každou kolonu byly použity cca 3 litry vody, které protékaly systémem do doby, dokud průtok nebyl konstantní. Poté byla voda v koloně nad vrstvou zeminy vypuštěna a nahrazena roztokem chloridu sodného o koncentraci 1g/l. Jde o prakticky se nesorbující stopovač, který se používá pro jednoduchost určení koncentrace (na základě vodivosti). Po stanovení koncentračních křivek chloridů byl do kolony stejným způsobem impulsně aplikován roztok nanoželeza o koncentraci též 1 g/l a o celkovém objemu 800 ml (Obr. 1). Po protečení celého dotačního roztoku byl v koloně obnoven průtok cirkulátu. Vytékající roztok z kolony byl zachytáván do baněk (s co nejmenší časovou prodlevou bylo najímáno vždy 5 ml). V každém takto získaném vzorku byla přímo v laboratoři stanovena koncentrace železa pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Z naměřených hodnot byly sestrojeny koncentrační křivky pro železo. Pro testování migračních vlastností nanoželeza byl použit preparát japonského výrobce Toda Kogyo Corporation který jsme získali z Technické univerzity v Liberci. Preparát Toda představuje povrchově stabilizovaný roztok nanoželeza. Hustota preparátu je 1,15-1,25 g/cm³. Z uvedené hodnoty vyplývá, že jde o preparát s hustotou vyšší než je hustota vody a tudíž bylo možné očekávat, že bude docházet k jeho sedimentaci.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky laboratorních migračních zkoušek průniku nanoželeza vybranými zeminami ukázaly, že dotační roztok se rychle na hydraulickém rozhraní diferencoval a to do takové míry, že již po několika minutách začalo docházet k jeho tíhovému rozdělení (sedimentaci) a následně došlo k částečné kolmataci (utěsnění) přívrchové vstupní části vzorku.

Podle křivek (Obr. 2 a 3) závislosti koncentrace celkového železa procházejícího kolonou v čase došlo k průniku nanoželeza u obou typů zemin již za několik minut od aplikace preparátu. Zatímco vstupní koncentrace roztoku nanoželeza byla u obou vzorků 1 g/l, na výstupu z kolony II byla naměřena maximální koncentrace železa 0,11 g/l již za 6 minut od aplikace dotačního roztoku a cca po 60 minutách od ukončení dotace se koncentrace ustálila na hodnotě 0,008 g/l (původní pozad'ová hodnota koncentrace železa v cirkulátu byla 0,001g/l) a tato hodnota byla měřitelná i za 100 minut od jejího ustálení. Došlo tedy k mírnému nárůstu koncentrace nanoželeza (indikovaného jako celkové Fe) v zemině i po ukončení dotace, což lze vysvětlit vymýváním částic usazených na povrchu vzorku. U kolony č. I. byla na výstupu naměřena maximální koncentrace pouhých 0,0026 g/l (12 minut od aplikace dotačního roztoku) a poté se po cca 120 min ustálila na hodnotě 0,001 g/l. (Obr. 2 a 3). U zeminy I (jemně zrnité písky) bylo tedy množství proniklého železa řádově menší než u zeminy II (středně zrnité písky), což je důkaz toho, že s klesající velikostí zrn (zrnitostí) se zlepšují podmínky pro odfiltrování (zadržení) nanoželeza v zeminách.

Koncentrace dotačního roztoku byla v případě chloridů i nanoželeza 1g/l. Z obrázků 2 a 3 je vidět, že chloridy oběma vzorky zemin prošly jen s minimální ztrátou. U vzorku II bylo maximální koncentrace 0,93 g/l dosaženo za 16 minut od aplikace dotačního roztoku.

Z naměřených hodnot koncentrací a z výše zmíněného poznatku, že roztok nanoželeza sedimentoval a vytvořil na rozhraní se zeminou vrstvu (pravděpodobně z částic Fe_3O_4) se lze domnívat, že kolonou prošlo pouze železo v „nanoformě“. Z hlediska projektování dalších zkoušek by bylo tudíž vhodné zaměřit pozornost na stanovení takové koncentrace, která by byla dostačující pro dosažení požadovaného průniku zeminou a tudíž docílení očekávaného sanačního efektu. S tím souvisí i hledání odpovědi na otázku, zdali mnou použitá dotační koncentrace 1 g/l preparátu nanoželeza nebyla z hlediska praktických aplikací příliš vysoká (zda by byl poměr „prošlé/neprošlé“ železo hodně odlišný v případě jiných počátečních koncentrací).

ZÁVĚR

Výsledky laboratorních testů použití preparátu nanoželeza ukázaly, že jeho průnikové schopnosti jsou relativně nízké a to i v jemně zrnitých a středně zrnitých testovaných zeminách. Ukázalo se, že vzorek o mocnosti pouhých 5 cm byl schopen odfiltrvat převážnou část preparátu tj. koncentrace 1 g/l na vstupu do vzorku jemně zrnitých zemin se snížila na 0,0026 g/l. S přihlédnutím na reálné podmínky jde o poznatek, který má zásadní význam pro projektování sanačních prací. V žádném případě však nic nevyovídá o reálné účinnosti v případě, že by se roztok s takto nízkou koncentrací nanoželeza dostal do kontaktu se znečištěním. Zkušenosti totiž ukazují, že pro efektivní sanaci mohou být dostačující i nízké koncentrace nanoželeza.

Poděkování

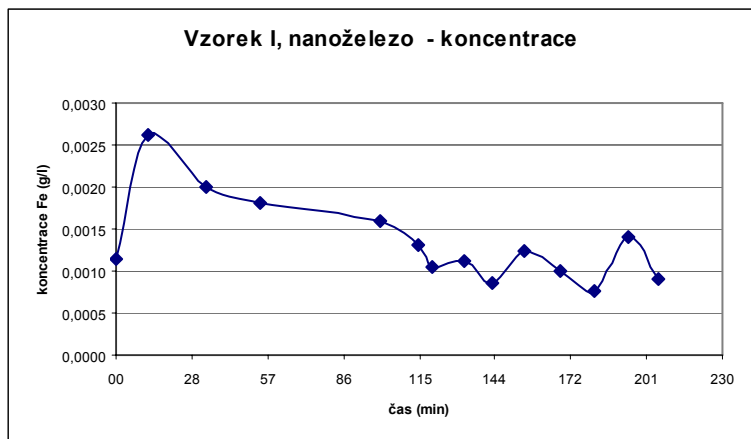
Tímto chceme poděkovat Ústavu chemie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze za možnost realizace laboratorních měření a rozborů a to především Ing. Petru Benešovi.

Literatura

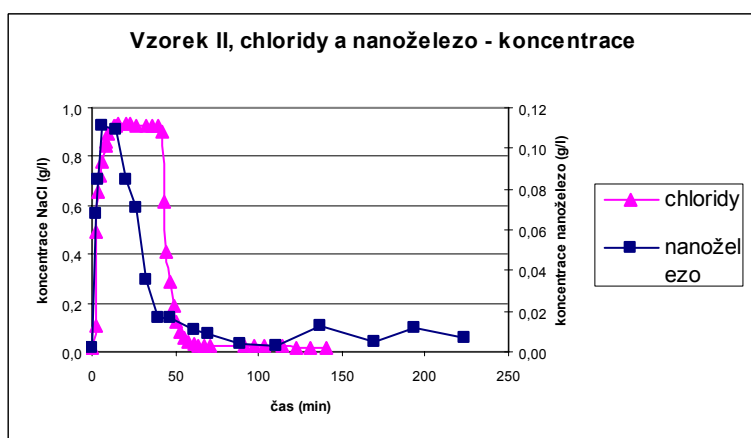
- Černík, M.(2006): *Nanotechnologie pro sanace ekologických zátěží*, v Kompendium sanačních technologií, Matějů, V. (ed), Vodní zdroje EKOMONITOR, Chrudim, s.197-205, ISBN 80-86832-15-5.
- Černík, M., Kvapil, P.(2006): *Využití nanotechnologií v sanační praxi*, v Sanační technologie IX, Vodní zdroje EKOMONITOR, Luhačovice, s. 90-94, ISBN 80-86832-20-1.
- Klímková, Š.(2007): *Experimentální studium využití nZVI pro sanaci podzemních vod znečištěných chemickou těžbou uranu*, v Inovativní in-situ sanační technologie, Kubal, M. (ed.), Vodní zdroje EKOMONITOR, Žďár nas Sázavou, s. 99-100, ISBN 978-80-86832-28-9.
- Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst.* Ministerstvo životního prostředí, 2007. Dostupné z: [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJGFKCVTC/\\$FILE/MP_reduktivni_techologie_def.pdf](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJGFKCVTC/$FILE/MP_reduktivni_techologie_def.pdf)
- Rodová, A.(2007): *Výzkum imobilizace arzenu pomocí nanoželeza*, v Inovativní in-situ sanační technologie, Kubal, M. (ed.), Vodní zdroje EKOMONITOR, Žďár nas Sázavou, s. 98, ISBN 978-80-86832-28-9.
- Zhang, W.-X.(2003): *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview.* *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, no.3-4, s. 323-332.



Obr. 1. Dotace roztoku nanoželeza do kolony se vzorkem zeminy



Obr. 2. Koncentrační křivka nanoželeza ve vzorku I.



Obr. 3. Koncentrační křivky chloridů a nanoželeza ve vzorku II.