TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: N2612 – Elektrotechnika a informatika
Studijní obor: 1802T007 – Informační technologie

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

Interaction Modelling of Iron Nanoparticles in Water Environment using The Geochemist's Workbench Program.

Diplomová práce

Autor: **Bc. Petr Novotný**
Vedoucí práce: Ing. Bc. Štěpánka Klímková

V Liberci 21. 5. 2010

Zadání práce

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že s o u h l a s í m s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 21. 5. 2010

Podpis:

Poděkování

V této části bych chtěl poděkovat všem, kteří mi při přípravě a práce pomáhali. Poděkování patří především Ing. Bc. Štěpánce Klímkové za vedení této práce, velmi přátelský přístup, cenné rady, připomínky a náměty, kterými mi významně pomohla při zpracování zadaného tématu. Dále bych chtěl poděkovat Doc. RNDr. Josefu Zemanovi, CSc. za vstřícný přístup a odbornou pomoc při realizaci výpočtů.

Dále bych rád poděkoval své rodině, za její podporu a trpělivost, kterou se mnou měla během studia.

Anotace

Cílem této práce je porovnání výsledků laboratorních a modelových výstupů interakcí železných nanočástic (nZVI) s různými látkami v uměle vytvořeném systému simulujícím reálné prostředí. Experimenty a modelování v The Geochemist's Workbench (GWB) byly rozděleny na dvě části, přičemž první část se zabývá imobilizací hliníku pomocí hydroxidů a nZVI, a druhá interakcí nulmocného nanoželeza s vybranými solemi v různých podmínkách zkoumaného systému. Dalším z hlavních cílů bylo posouzení vlivu atmosféry na procesy probíhající v reakčním systému.

Přídavkem zmíněných činidel do systému dochází ke zvýšení hodnoty pH. To má za následek snížení koncentrace jednotlivých iontů v kapalné fázi vzorků, což je pozitivní fakt vzhledem k jejich imobilizaci. Vliv atmosféry byl nezanedbatelný.

Laboratorní výstupy hydroxidů téměř kopírují modelovaný výstup, avšak výstupní hodnoty vzorků s přídavkem nZVI se od sebe poměrně lišily. Důvodem rozdílů je přístup GWB, který počítá s termodynamicky stabilními produkty, kterých nebylo v rámci časové dotace experimentu možné dosáhnout.

Klíčová slova:
Nanočástic nulmocného železa (nZVI), The Geochemist's Workbench (GWB), neutralizace, imobilizace, redukce

Abstract

The aim of this study is to compare the results of laboratory and model outputs interactions of iron nanoparticles (nZVI) with various species in an artificially created system, which is simulating the real environment. Experiments and Modeling at he Geochemist's Workbench has been divided into two parts, the first part deals with the immobilization of aluminum using hydroxide and nZVI and second interactions of nanoscale zero-valent iron with proffered salts under various conditions of the surveyed system. Another major objective was the assessment impact of atmospheric processes in the reaction system.

Addition of mentioned reagents in the system increase the pH. This cause reducing the concentration of ions in the liquid phase samples, which is a positive fact of their immobilization. Influence of the atmosphere was negligible.

Laboratory outputs hydroxides nearly replicate modeled output, but output values of the samples with the addition nZVI is quite different from each other. The reason for this difference is the approach the GWB, which calculates the thermodynamically stable product, which was not in the time dotation the experiment possible achieved.

Keywords:
Nanoscale zero-valent iron (nZVI), The Geochemist's Workbench (GWB),
Neutralization, Immobilization, Reduction

OBSAH

1 ÚVOD 10

2 TEORETICKÁ ČÁST 12

2.1 ČÁSTICE NANOŽELEZA 12

2.1.1 Praktická aplikace v životním prostředí 12

2.1.1.1 *Formy imobilizace* 13

2.1.2 Chemické vlastnosti nanoželeza 14

2.1.3 Stárnutí (oxidace) nanoželeza 16

2.1.4 Způsoby výroby nanoželeza 16

2.1.5 Typy nanoželeza 17

2.1.5.1 *Struktura Core-Shell* 18

2.2 ATMOSFÉRA 19

2.2.1 Chemické složení atmosféry 19

2.3 VÝZNAMNÉ TYPY REAKCÍ 21

2.3.1 Acidobazické reakce 21

2.3.2 Srážecí a rozpouštěcí rovnováhy 22

2.3.3 Oxidačně-redukční reakce 22

2.3.4 Neutralizace 24

2.4 MĚŘENÉ PARAMETRY ROZTOKŮ 24

2.4.1 Parametr pH 24

2.4.2 Oxidačně-redukční potenciál 25

2.5 EMISNÍ SPEKTROMETRIE 26

2.5.1 Princip metody 26

3 THE GEOCHEMIST WORKBENCH 27

3.1 MODELOVÁNÍ PROCESŮ 27

3.1.1 Gibbsova funkce 27

3.2 BALÍK PROGRAMŮ GWB 28

3.2.1 Program React 29

3.2.1.1 *Náhled do uživatelského rozhraní (GUI)* 29

3.2.2 Program Gtplot 32

3.2.2.1 *Vykreslení dat* 32

3.2.2.2 *Vykreslení nastavení os X a Y* 32

4 METODICKÁ A EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 35
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE 35
4.2 ŘÍPRAVA ZÁSOBNÍCH ROZTOKŮ 35
4.2.1 Příprava kyselých roztoků 36
4.2.2 Příprava bazických roztoků 36
4.2.3 Příprava solných roztoků 37
4.2.4 Příprava suspenze nanočástic nulmocného železa (RNIP 10E, NANOFER 25S) 38
4.3 PRVNÍ ČÁST POKUSŮ – IMOBILIZACE HLINÍKU 39
4.3.1 Laboratorní postup 39
4.3.2 Postup modelování – příprava vzorků 40
4.3.2.1 *Postup přípravy základní báze 40*
4.3.2.2 *Postup přípravy neutralizačních činidel 40*
4.4 DRUHÁ ČÁST POKUSŮ – INTERAKCE NANOŽELEZA S ATMOSFÉROU 42
4.4.1 Laboratorní postup 42
4.4.2 Postup modelování – příprava vzorků 43
4.4.2.1 *Postup přípravy základní báze 43*
4.4.2.2 *Postup přípravy reaktantů 44*
5 VÝSLEDKY A DISKUSE 45
5.1 PRVNÍ ČÁST POKUSŮ – IMOBILIZACE HLINÍKU 45
5.1.1 Vyhodnocení laboratorních testů 45
5.1.2 Vyhodnocení modelovacích testů 46
5.1.3 Zhodnocení laboratorních a simulovaných výstupů první etapy 47
5.1.4 Závěry první části pokusů 50
5.2 DRUHÁ ČÁST POKUSŮ – INTERAKCE NANOŽELEZA S ATMOSFÉROU 52
5.2.1 Srovnání laboratorních a simulovaných výstupů – pH 52
5.2.2 Srovnání laboratorních a simulovaných výstupů – chromatogramy 56
5.2.2.1 Laboratorní výstupy 56
5.2.2.2 Modelované výstupy 58
5.2.3 Srovnání laboratorních a simulovaných výstupů – spektroskopie 60
5.2.4 Závěry druhé části pokusů 60
6 ZÁVĚR 62
7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 64

SEZNAM ZKRATEK

DDT	dichlordifenyltrichlormethylmethan (insekticid)
GWB	program The Geochemist's Workbench
nZVI	nulmocné nanočástice železa
ORP / Eh	oxidačně-redukční potenciál
PCE	perchlorethen
pH	potenciál vodíku
RNIP	Reactive Nanoscale Iron Particles
TCE	trichorethen

1 ÚVOD

V současnosti se musíme stále více zamýšlet nad otázkou jak řešit znečištění životního prostředí. Za jednu z hlavních příčin celosvětového znečištění je možné označit velký rozmach průmyslu a techniky. Nezbytná náprava ekologických škod se stále více dostává do popředí zájmu, protože stále více rostou nároky na zlepšení životního prostředí. Tento aktuální ekologický problém podněcuje k výzkumu nových a účinných technologií, které by byly schopné danou situaci vyřešit nebo alespoň zmírnit nepříznivé dopady znečištění.

Anorganické, ale i organické kontaminanty se staly nedílnými produkty průmyslového působení, chemické těžby a dalších lidských činností. Vzhledem k vysokému bioakumulativnímu charakteru těchto kontaminantů, může docházet k ohrožení lidského zdraví. Mezi zmíněné nebezpečné kontaminanty se řadí například těžké kovy nebo dále chlorované uhlovodíky. S ohledem k jejich nebezpečnosti je nezbytné tyto látky odstranit nebo alespoň zabránit jejich dalšímu šíření.

Možné řešení přináší použití nulmocného nanoželeza při sanacích. Železo jako takové má schopnost degradace halogenovaných uhlovodíků a jiných organických, ale zároveň i toxických anorganických látek. Nanočástice železa těží především ze svých rozměrů pohybujících se řádově v desítkách až stovkách nanometrů. Extrémně malá velikost s sebou přináší i specifické vlastnosti. Částice jsou mnohonásobně reaktivnější než struktury s milimetrovými rozměry a zároveň mají i větší reakční povrch, potřebný pro reakci s kontaminanty.

Nasazení nanočástic železa pro dekontaminační účely představuje relativně novou technologii. Neustále probíhají procesy na optimalizaci nanoželeza, mezi které patří stabilizace částic různými povrchovými činidly. Je zapotřebí zkoumat tyto částice z hlediska jejich reaktivity a mobility. Proto se přistupuje ke dvěma základním typům pokusů – experimentálnímu a analytickému. V prvním případě se jedná o vsádkové experimenty, kdy je testována reaktivita železa s kontaminantem a zároveň je nahlíženo i na vedlejší reakce, ke kterým v horninovém prostředí dochází. Jistá úskalí přináší laboratornímu testování užití nanoželeza v přírodě (slouží pro pilotní aplikace), proto není vždy zajištěno, že se přiblíží realitě.

Druhou možnost zastupuje modelování v programech typu The Geochemist's Workbench. Tento balík modelovacích nástrojů byl primárně vyvinut pro geochemické modelování a nabízí širokou škálu možností jak pracovat s příslušnými reakcemi. Tento

program dokáže zakomponovat do modelu i vlivy atmosféry. Testuje a reaguje na změny podmínek systému a vyhodnocuje výsledné parametry jako pH, ORP aj. Naráží se však na problém jak zadávat vstupní data experimentu. Protože probíhající procesy v přírodě jsou velmi složité, je nutné model úměrně zjednodušit, aby co věrněji odpovídal skutečnosti a zároveň byl realizovatelný.

Cílem této práce je porovnat dekontaminační účinky nanoželeza ve vybraných vzorcích, zabývat se jeho interakcí s atmosférou a dále pokračovat v ladění zadávaných vstupních parametrů pro reakce s nulmocným nanoželezem do programu The Geochemist's Workbench.

.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část práce je zaměřena na možnosti užití nulmocného nanoželeza – na jeho vlastnosti, výhody, typy aj. Budou prezentovány vybrané typy chemických reakcí, které poslouží k účelu lepšího pochopení daného tématu. Práce bude zaměřena také na experimentální modelování geochemických procesů s užitím nulmocného nanoželeza za pomoci balíčku programů The Geochemist's Workbench® (GWB). Blíže budou představeny modelovací nástroje z nabídky GWB, které byly v této práci nejužívanější.

2.1 ČÁSTICE NANOŽELEZA

Nanočástice jsou velmi malé struktury o rozměrech pohybujících se většinou v řádu jednotek až stovek nanometrů. Velikost ovlivňuje jejich fyzikální a chemické vlastnosti, které hrají důležitou úlohu při použití nanoželeza v laboratoři i v praktických aplikacích. Nanočástice jsou tvořeny desítkami až tisíci atomy, které jsou v porovnání se strukturami běžných rozměrů až 10000x účinnější.[1] Železné nanočástice jsou schopny reagovat téměř se všemi látkami ve svém okolí. Ty se pak rozkládají na jednodušší chemické látky, které ztrácejí své nebezpečné vlastnosti.

Železné nanočástice mají výrazně větší měrný povrch ve srovnání s železnými pilinami milimetrových rozměrů, tím je zvýšena jejich povrchová reaktivita (vztaženo na stejnou hmotnost). Právě měrný povrch je důležitým faktorem ovlivňujícím chemické i fyzikální vlastnosti.[1] Tento větší specifický povrch poskytuje více prostoru pro reakci, a je důvodem vyšší reaktivity železných nanočástic s kontaminanty.

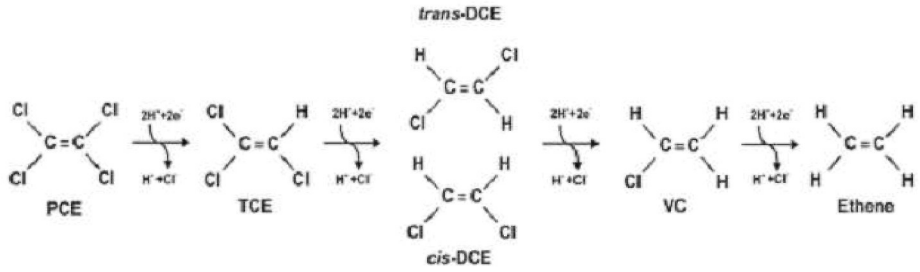
Díky extrémně malé velikosti pronikají nanočástice i tam, kam se větší částečky nemohou vtěsnat. Velikost tedy pozitivně ovlivňuje mobilitu částic, například při zasakování vodné suspenze nanoželeza do kontaminovaných hornin. Další nespornou výhodou je fakt, že samotné železo nemá toxické účinky. Elementární železo na vzduchu i ve vodě oxiduje na oxidační stav Fe^{II+} a Fe^{III+}.

2.1.1 Praktická aplikace v životním prostředí

Velký měrný povrch a vysoká povrchová reaktivita předurčují železné nanočástice jako vhodné řešení pro degradaci různých organických kontaminantů, například z povrchových či podzemních vod, ale i z horninových matric. Mezi zmíněné

kontaminanty patří organo-chlorové pesticidy a rozpouštědla, polychlorované uhlovodíky, dioxiny, DDT aj.

Odstraňování chlorovaných uhlovodíků a imobilizace kovů v kontaminovaných vodách je jednou z předností nanočástic elementárního železa. Tyto nanočástice procesem reduktivní dechlorace přetvářejí chlorované uhlovodíky na jednodušší a zároveň i méně toxické sloučeniny (např. chlorované etheny PCE a TCE jsou z velké části přeměněny na ethen a ethan, viz obr. 2).



Obr. 1 : Proces reduktivní dechlorace tetrachlorethenu

V případě imobilizace vlivem přídavku železných nanočástic do roztoků obsahujících kovy, dochází k nárůstu pH a poklesu ORP, což má za následek změny formy kontaminantů a to vede zpravidla ke snížení jejich rozpustnosti. Právě snížení oxidačního stavu kontaminantů může vést ke vzniku málo rozpustných sloučenin. Ve vodném prostředí napomáhá nanoželezo k neutralizaci kyselých roztoků za vzniku nerozpustných hydroxidů. Mezi anorganické kontaminanty, které lze pomocí nanočástic železa imobilizovat, patří toxické kovy (např. nikl, chrom, olovo, selen, rtuť, kadmium a mnoho dalších) a dále se nepříznivě chovající aniony jako dichromany, arseničnany, arsenitany, dusičnany a dusitany.

2.1.1.1 Formy imobilizace

Obsah kovů ve vodách je ovlivněn nejenom chemickými, ale i fyzikálně-chemickými procesy (adsorpcí). Proto jejich koncentrace ve vodách je důležitá závislost na chemické a na adsorpční rovnováze (pro kovy ve stopových množstvích jde především o adsorpční rovnováhu). Změny koncentrací kovů ve vodě závisí na **imobilizačních** a **remobilizačních** procesech, kterými se kovy vážou nebo uvolňují z tuhých fází (sedimentů). [2]

Mezi imobilizační procesy patří:

- alkalizace vody a s ní spojené srážení kovů jako hydratovaných oxidů, uhličitanů
- oxidace – vyšší oxidační stupně kovů se snáze hydrolyzují a vylučují méně rozpustné sloučeniny i ve slabě kyselém prostředí (např. hydratovaný FeO se vylučuje teprve v alkalickém prostředí, na rozdíl od hydratovaného Fe_2O_3)
- adsorpce na tuhých fázích (nerozpuštěných látkách ve vodách a na sedimentech) [2]

Mezi remobilizační procesy patří:

- rozpouštění málo rozpustných sloučenin kovů při poklesu pH
- redukce málo rozpustné sloučeniny v redukované formě jsou zpravidla rozpustnější než obdobné sloučeniny v oxidované formě
- kompletace – komplexotvorné látky přírodního nebo antropogenního původu zabraňují vylučování málo rozpustných sloučenin
- desorpce – kovy se sorbují spíše na málo rozpustných látkách kovů ve vyšší oxidačním stupni [2]

2.1.2 Chemické vlastnosti nanoželeza

Železo ve formě granulí můžeme považovat za dlouhodobě prověřenou technologii užívanou k redukci chlorovaných látek (např. rozpouštědel). Je zároveň i nejpoužívanější, protože je levné, dostupné a v porovnání s jinými kovy se uplatnilo nejvíce. V minulosti byly testovány i jiné kovy jako například měď, zinek, cín a různé kovové slitiny. [3]

Mechanismus redukce těžkých kovů pomocí železa schématicky popisuje reakce:

$$3Fe^0 + 2CrO_4 + 16H^+ \rightarrow 3Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 8H_2O \qquad (1)$$

Mechanismus redukce chlorovaných uhlovodíků pomocí železa schématicky popisuje reakce:

$$(R-Cl) + Fe^0 + H_2O \rightarrow (R-H) + Fe^{2+} + OH^- + Cl^- \qquad (2)$$

Nanoželezo Fe^0 se v tomto reakčním schématu oxiduje se na Fe^{2+} a působí jako donor elektronů nutných k redukci kontaminantů. Názorný příklad obecného mechanismu (2) pro konkrétní redukci PCE na ethen.

$$4Fe^0 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^- \quad (3)$$

Pro průběh reakce je zapotřebí $8e^-$, které budou uvolněny oxidací elementárního železa,

$$C_2Cl_4 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + C_2H_4 + 4Cl^- \quad (4)$$

$$4Fe^0 + C_2Cl_4 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + C_2H_4 + 4Cl^- \quad (5)$$

Průběh této reakce je však málo pravděpodobný (z termodynamického hlediska), protože by muselo dojít k přesunu všech elektronů v jednom kroku a dále by bylo nezbytné, aby PCE zůstal v kontaktu s povrchem nanoželeza po dostatečně dlouhou dobu. PCE může být poután na povrchu železa kvůli své hydrofobitě nebo případně silné π-vazbě mezi chlorethen a železem.[3]

V případě, že podzemní voda obsahuje rozpuštěný kyslík, dochází k reakci označované jako aerobní koroze železa:

$$2Fe^0 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \quad (6)$$

Důsledkem této reakce (5) dojde k razantnímu snížení rozpuštěného kyslíku a s ním souvisejícím poklesem oxidačně-redukčního potenciálu. Železo intenzivně koroduje a může se srážet ve formě železitých oxyhydroxidů (FeOOH) nebo přímo jako hydroxid železitý ($Fe(OH)_3$). Po zreagování veškerého přítomného kyslíku a poklesu oxidačně-redukčního potenciálu do anoxické oblasti (na stupnici ORP, odpovídá -50 až +50 mV) může podzemní voda s elementárním železem reagovat procesem anaerobní koroze:

$$2Fe^0 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 2OH^- + H_2 \quad (7)$$

Tato reakce (7) je ve srovnání s (4) pomalá, nedochází k intenzivnímu úbytku železa jako tomu bylo v případě aerobní koroze (6). Projevem této anaerobní koroze je uvolňování vodíku. V silně redukčním prostředí, tvořeným surovým železem, je často pozorován nárůst koncentrací methanu a jiných uhlovodíkových plynů (např. propen, buten aj.).[3] To může být způsobeno jednak redukcí CO_2 přítomného v podzemní vodě nebo důsledkem hydrogenace uhlíku vodíkem vznikajícím při anaerobní korozi (uhlík může být přítomný v železe jako příměs). Důsledkem koroze železa (aerobní nebo anaerobní) dochází k nárůstu koncentrace iontů OH^- a zároveň i k nárůstu pH, které má tendenci vystoupit až k hodnotám okolo 10. Je ovšem nezbytné, přihlédnout k závislosti na tlumící kapacitě podzemní vody, která má tendenci pH snižovat.

2.1.3 Stárnutí (oxidace) nZVI

Oxidace, jak již bylo několikrát zmíněno, způsobuje ztrátu části redukčních schopností nanočástic, ale zároveň změnou povrchového náboje částic mají zoxidované částice větší sklon k agregaci (shlukování) a k ulpívání na materiálech. To s sebou přináší, v místě nasazení, významnou ztrátu jejich mobility.[4]

Agregaci nanočástic se v podmínkách životního prostředí obtížně zabraňuje. Následkem shlukování se specifický povrch silně nahromaděných nanočástic s velkou pravděpodobností odlišuje od specifického povrchu měřeného na rozptýlených nanočásticích. To je s ohledem na stanovení reaktivního specifického povrchu částic velmi důležité. Agregace nanočástic železa může výrazně bránit jejich pohybu skrze pórovitá média (např. půdní vrstvy). To může mít za následek snížení jejich transportu v kontaminovaných oblastech. [5, 6]

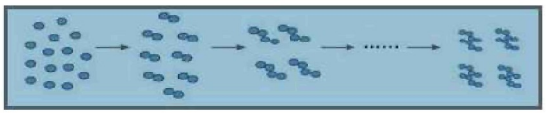
2.1.4 Způsoby výroby nanoželeza

Pro výrobu nulmocného nanoželeza lze použít několik odlišných postupů, které lze do dvou skupin na metody fyzikální a chemické.

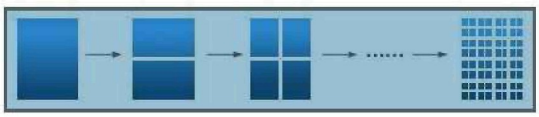
Pro praktickém nasazení je vhodné používat částice s předem známými vlastnostmi, proto jsou při průmyslové výrobě častější chemické metody výroby. Ty využívají postupu, při kterém nedochází k dělení, ale naopak k postupnému růstu. Výhodou takových metod je možnost regulace výsledné velikosti a také reprodukovatelnost výrobního postupu.

Fyzikální metody vycházejí z principu mechanického dělení kovových shluků na menší části. Při tomto postupu narážíme na nemožnost přesného řízení velikosti výstupních produktů, což přináší značně široký rozptyl velikostí takto vytvořených částic.

Kromě fyzikálních a chemických metod můžeme rozlišovat výrobní postupy také na metody **top-down** a **bottom-up**. Při metodách top-down ("shora dolů") vznikají z mikrostruktur nanostruktury. V případě bottom-up, ("zdola nahoru") se naopak vytváří nanostruktury z jednotlivých stavebních prvků. [7]



Obr. 2 : Metoda Botton-Up



Obr. 3 : Metoda Top-Down

Chemické metody výroby nanočástic	Fyzikální metody výroby nanočástic
• Výroba v prostředí reverzních micel (v mikroemulzi) • Řízené chemické spolusrážení • Chemická kondenzace páry • Pulzní elektrodepozice • Sprejování tekutým plamenem • Redukce v kapalné fázi • Redukce v plynné fázi	• Kondenzace v inertním plynu • Těžká plastická deformace • Vysokoenergetické mletí kuličkovým mlýnem • Ultrazvukové brokování

2.1.5 Typy nZVI

Charakteristické vlastnosti částic nanoželeza se liší v závislosti na způsobu přípravy, například velikostí, tvarem a složením. Velikost je ovlivňována u jednotlivých druhů stářím, částice tvoří agregáty. Typy železných nanočástic se liší jak způsobem výroby, tak stabilizačním činidlem, kterým se vyznačují. To následně ovlivňuje reaktivitu částic.

Fe^{H2} - RNIP (Reactive Nanoscale Iron Particles)

Jedná se o nanoželezo produkované firmou Toda Kogyo Corporation (Japonsko) dodávané ve formě suspenze. Jednotlivé částice jsou tvořené jádrem α-Fe^0 a obalem se souvislou vrstvou nanočástic magnetitu (Fe_3O_4). Hmotnostní poměr složek nulmocného železa a magnetitu činí 7:3. Částice mají tendenci vlivem nekompaktnosti ochranné vrstvy poměrně rychle „stárnou“, což znamená, že podíl Fe^0 klesá – úbytek Fe^0 může činit až 60% původní hodnoty. K tomuto nepříznivému jevu dochází nejčastěji při nesprávném způsobu skladování.

Fe^{BH}

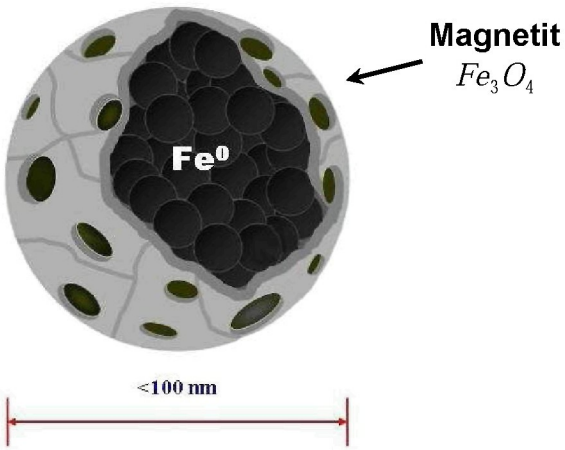
V tomto případě jde o nanoželezo vyráběné redukcí v kapalné fázi ze železnatých nebo železitých solí ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ nebo $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) za pomoci borhydridu. Přidaný borhydrid musí být při reakci ve velkém přebytku. Takto připravené nanočástice jsou vysoce reaktivní, protože obsahují i přes 90 % Fe^0. Vysoký obsah Fe^0 s sebou zároveň přináší i jistá negativa. Při aplikaci do kontaminovaného prostředí dochází k velkému množství vedlejších reakcí, dále vysoké tvorbě vodíku a účinnost odbourávání kontaminantu je ve výsledku nižší než v případě RNIP.

CS-Fe

CS-Fe je označení pro Core-Shell strukturu α-Fe-FeO nanočástic železa vyráběných v Centru pro výzkum nanomateriálů na Univerzitě Palackého v Olomouci.[8] Jsou vyráběny v redukční peci z přírodního ferrihydritu ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) nebo alternativně z oxidu železitého. Jádro částice tvoří α-Fe^0, které je obaleno vrstvou minerálu wüstitu (FeO). Sílu vnější vrstvy je možné volit v závislosti na reakčních podmínkách v redukční peci.[9]

2.1.5.1 Struktura Core-Shell

Tato struktura je typická pro nanočástice železa a hraje důležitou roli v aplikacích užívaných v životním prostředí. Jádro (core) železných nanočástic je tvořeno Fe^0 (elementární železo), které má na vzduchu snahu oxidovat. Z tohoto důvodu se vytváří na povrchu skořápka (shell), tvořená vrstvou z oxidů železa. Předpokládá se, že reaktivita skořápky nanočástic je řízena oxidací Fe^0 v jádře.[11,12] Protože proces oxidace silně závisí na velikosti částic[10], začalo se používat k ochránění železných nanočástic pasivní vrstvy obsahující oxidy nebo stabilní skořápky ušlechtilého kovu. [13]



Obr. 4 : Struktura Core – Shell

2.2 ATMOSFÉRA

Atmosféra představuje vzdušný obal Země a z hlediska složení ji lze dělit na tři kvalitativní složky:

- Na tzv. „suchou“ a „čistou“ atmosféru tvořenou směsí plynů, které při běžných teplotách a tlacích můžeme velmi dobře považovat za termodynamicky ideální plyny, tj. plyny řídící se přesně stavovou rovnicí :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad (8)$$

kde p značí tlak plynu, V jeho objem, n jeho látkové množství, R měrnou plynovou konstantu a T teplotu v kelvinech.

Složení suchého a čistého vzduchu se v podstatě nemění až do výšek 90 – 100 km nad zemským povrchem.

- Vodní páru, vodní kapičky, popř. ledové částice, neboť voda se může za běžných meteorologických podmínek v atmosféře vyskytovat ve třech skupenstvích. Vodní pára se v ovzduší chová jako reálný plyn, tzn. že se přibližně řídí stavovou rovnicí, pokud ovšem nejde o páru nasycenou. Množství vodní páry i vody v ostatních dvou skupenstvích je ve vzduchu prostorově i časově velmi proměnlivé. V atmosférických podmínkách může vodní pára přecházet v kapalnou vodu kondenzací nebo přímo sublimovat v led.

- Různé znečišťující příměsi, zejména příměsi aerosolové povahy. Tzv. atmosférický aerosol se dělí na dvě skupiny, tou první jsou **přirozené** aerosoly (produkty hoření meteoritů, kosmický prach, vulkanický popel, kouřové částice, malá semínka rostlin, bakterie, výtrusy) a druhou **antropogenní** (průmyslové, doprava, zemědělské aj.).

2.2.1 Chemické vlastnosti atmosféry

Složení, resp. působnost jednotlivých prvků a sloučenin ve vzduchu, je vztaženo k celkovému procentuálnímu objemovému podílu. Jednotlivé prvky a sloučeniny jsou podle významnosti zastoupení v atmosféře rozděleny do dvou skupin:

Tab. 1: Výčet nejzastoupenějších prvků a sloučenin v atmosféře

Makrokomponenty		***Mikrokomponenty***			
Prvek	Objemový podíl [%]	Prvek	Objemový podíl [%]	Prvek	Objemový podíl [%]
N_2	78,09	CO_2	0,035	Kr	0,0001
O_2	20,94	Ne	0,0018	N_2O	0,00005
Ar	0,93	He	0,00052	H_2	0,00005
		CH_4	0,00014	O_3	0,000007

2.3 VÝZNAMNÉ TYPY REAKCÍ

Podstata hlavních chemických přeměn je spojována s interakcí vody, atmosféry a přítomných minerálů. S tímto systémem jsou spjaty vlastnosti, ale zároveň i další vývoj tohoto prostředí. Mluvíme-li o vodném systému, pak zde voda vystupuje jako médium, ve kterém probíhají chemické přeměny, ale zároveň se zapojuje do reakcí a můžeme ji řadit mezi reagující látky.

Hlavními zkoumanými parametry těchto systémů jsou *pH* (určuje kyselost prostředí) a *Eh* (oxidačně-redukční potenciál). Hodnoty těchto parametrů jsou výsledkem vnitřních interakcí soustavy a dále určují k jakým reakcím bude docházet.

Interakce je možné principielně rozdělit na reakce **acidobazické** (protolytické), **srážecí a rozpouštěcí**, **oxidačně-redukční**.

2.3.1 Acidobazické reakce

Jako acidobazické reakce jsou v užším smyslu označovány všechny reakce, jichž se zúčastňují protony H^+ a hydroxilové aniony OH^-. **Kyselinami** jsou jakékoliv molekuly či ionty odštěpující proton (donory) a naopak látky schopné protony přijmout (akceptory) se nazývají **zásady**. Každá kyselina je se svou zásadou svázána ve dvojici, která se nazývá **konjugovaný pár**.

Pro vyjádření kyselosti roztoků (nebo též aktivity vodíkových iontů) se užívá hodnoty pH. Kyselost je ovlivňována a zároveň i ovlivňuje všechny interakce, na kterých se podílejí protony H^+ a hydroxilové ionty OH^-. Takovou reakcí je například protolýza (odštěpení protonu) kyselin:

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^- \qquad (9)$$

Mezi další typy reakcí můžeme zařadit reakce při nichž vznikají hydroxo-komplexy, které mohou například ovlivnit migraci těžkých kovů. To je zapříčiněno vznikem nerozpustných hydroxidů:

$$M^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow M(OH)_3(s) + 3H^+ \qquad (10)$$

$$M^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow M(OH)_3(s) \qquad (11)$$

2.3.2 Srážecí a rozpouštěcí rovnováhy

Tento typ reakcí je jedním z hlavním způsobů, kterým získávají vodní systémy svůj minerální obsah a nebo naopak se mohou rozpuštěných látek zbavovat. Tyto reakce typicky charakterizuje pevná látka, která zde vystupuje jako jedna z reagujících částí systému. Tuto skutečnost můžeme zapsat jako :

$$A\ S(s) \leftrightarrow A^{n+} + S^{n-} \tag{12}$$

kde AS přestavuje pevnou látku (s), ze které rozpuštěním vzniknou ionty A^{n+} a S^{n-}.
Rozpustnost sraženin v roztocích je významně ovlivněna teplotou roztoku a jeho hodnotou pH. Pro různorodé látky platí, že tyto veličiny ovlivňují jejich rozpustnost odlišně. Rovnováhu pak charakterizuje termodynamická *rovnovážná konstanta*

$$(K_s)_{term} = \frac{[A^{n+}]\cdot[S^{n-}]}{[AS(s)]} = [A^{n+}]\cdot[S^{n-}] \tag{13}$$

která se označuje jako součin rozpustnosti. Ten je podstatný pro výpočet rozpustnosti sraženin ve vodném prostředí a jejich přesných rovnovážných koncentrací za různých podmínek (různé pH apod.).[2,15]

2.3.3 Oxidačně-redukční reakce

Oxidačně-redukční (redox) reakce představují reakce provázené přenosem elektronů mezi oxidačním a redukčním činidlem.
Schématické znázornění oxidačně-redukčních reakce (též jako redukční pár):

$$Ox + ne^{-} \leftrightarrow \mathrm{Re}\,d \tag{14}$$

Při redoxních reakcích dochází k přijímání elektronů (*proces redukce*) některými atomy a k uvolňování elektronů (*proces oxidace*) jinými atomy. Nutnou podmínkou při těchto dějích je rovnost vyměňovaných elektronů. Redukce jedné látky může proběhnout pouze za současné oxidace látky jiné. Při řešeni redoxních dějů je nutné znát pojmy oxidační a redukční činidlo.

- *Oxidační činidlo* - látka, která přijímá elektrony, sama se redukuje a napomáhá oxidaci jiné látky.

  Přiklad oxidačních činidel: Cl_2, O_2, H_2O_2, TiO_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ aj.

- *Redukční činidlo* - látka, která uvolňuje (odevzdává) elektrony, sama se oxiduje a napomáhá redukci jiné látky.

  Přiklad redukčních činidel: kovy (**Fe**, Zn, Al, Na,Hg), CO, H_2, $NaBH_4$ aj.

Oxidačně redukční schopnosti se obvykle vyjadřují v podobě dvou veličin, přičemž se jedná o oxidačně-redukční potenciál (ORP, případně Eh) a pε. Eh je pro oxidačně-redukční reakce (10) definováno Petersovo-Nernstovou rovnicí:

$$Eh = Eh^{0}{}_{ox/red} + \frac{RT}{nF}\log\frac{[Ox]}{[\mathrm{Re}\,d]} \qquad (15)$$

kde Eh^0 je standardní oxidačně-redukční potenciál (aktivity oxidované a redukované formy látky jsou stejné), R je plynová konstanta, T je termodynamická teplota, n představuje počet elektronů přenášených v oxidačně-redukční reakci, F je Faradayova konstanta. [14]

Redoxní potenciál je přímo svázán s aktivitou elektronů ve vodném prostředí. Ta se vyjadřuje, podobně jako pH, jako záporný dekadický logaritmus aktivity elektronů pε:

$$p\varepsilon = -\log [e^-] \qquad (16)$$

Pro redoxní rovnici (11) ji je možné interpretovat následovně:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \log\frac{[Ox]}{[\mathrm{Re}\,d]} \qquad (17)$$

Existuje jednoduchý převodní vztah mezi těmato dvěma veličinami:

$$p\varepsilon = \frac{F}{2{,}303RT}Eh \qquad (18)$$

a analogicky

$$Eh = \frac{2{,}303RT}{F}p\varepsilon \qquad (19)$$

2.3.4 Neutralizace

Podstatou neutralizační reakce je ustalování parametru pH v systému - kyselina a zásada. Hodnota pH roste nebo klesá v závislosti na síle, koncentraci a množství reagující kyseliny a hydroxidu. Produktem neutralizačních reakcí je voda a příslušná sůl kyseliny.

Obecné schéma neutralizační reakce:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \tag{20}$$

Konkrétní příklad neutralizační reakce kyseliny a hydroxidu:

$$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O \tag{21}$$

Výsledný roztok získaný neutralizací neobsahuje pouze molekuly vody a molekuly soli, nýbrž také ionty ze kterých jsou právě tyto molekuly složeny (tyto ionty jsou v chemické rovnováze). Koncentrace zmíněných molekul a iontů jsou závislé na parametrech systému jakými jsou pH a teplota.

2.4 MĚŘENÉ PARAMETRY ROZTOKŮ

2.4.1 Parametr pH

Kyselost neboli pH (anglicky ***p**otential of **h**ydrogen*), též vodíkový exponent představuje číslo, které udává, zda-li vodný roztok reaguje kysele nebo naopak alkalicky.

Hodnota pH je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationů. Ve zředěných vodných roztocích lze hodnotu aktivity aproximovat hodnotou koncentrace a pak platí:

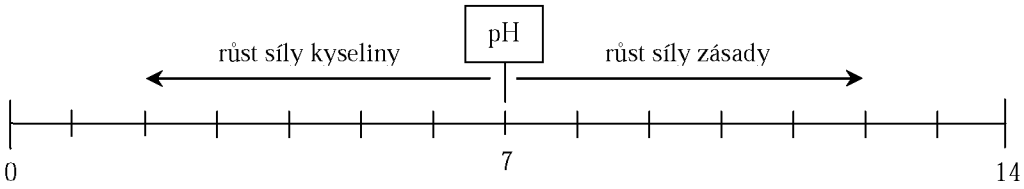
$$pH = -\log\left(c\left(H_3O^+\right)\right) \tag{22}$$

Obecně platí rovnice:

$$pH = -\log\left(a\left(H_3O^+\right)\right) \tag{23}$$

kde *a* značí aktivitu oxoniového iontu (H_3O^+).

Jedná se o logaritmickou stupnici s rozsahem hodnot od 0 do 14, kterých pH nabývá. Chemicky čistá voda má při pokojové teplotě pH 7. V intervalu pH $\langle 0; 7)$ mluvíme o kyselých látkách a naopak v intervalu $(7; 14\rangle$ o zásaditých látkách.



Obr. 5: schéma stupnice pH

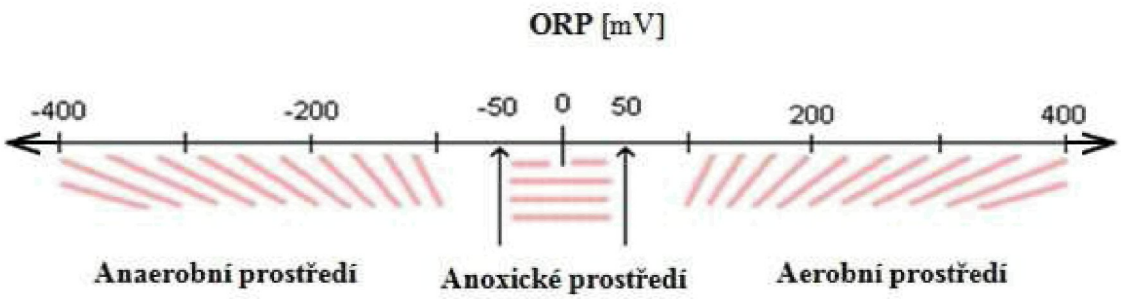
Vodný roztok obsahuje vždy kromě molekul H_2O také určité množství oxoniových kationů H_3O^+ a hydroxylových anionů OH^-. Součin koncentrací obou těchto iontů je ve vodných roztocích konstantní, je označován jako iontový součin vody (nabývá hodnoty 10^{-14}).

Kyselost vzniká přebytkem H_3O^+ a zásaditost naopak přebytkem hydroxylových iontů na úkor oxoniových.

2.4.2 Oxidačně-redukční potenciál

Značná část chemických a biochemických reakcí probíhajících ve vodách závisí kromě hodnoty pH také na hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu (ORP, Eh). Určuje schopnost systému přenést jednoho z reaktantů do oxidovaného stavu.[2] V přírodních a užitkových vodách je hodnota ORP běžně dána koncentrací rozpuštěného kyslíku, který je při dostatečné koncentraci dominantním oxidačním činidlem, pokud však nejsou přítomné jiné oxidačně-redukční systémy ve vyšších koncentracích (např. železo, mangan a jiné). Obvyklý rozsah v přírodních vodách se pohybuje v intervalu od - 500 mV do +500 mV. Rozmezí od -50 mV do +50 mV se označuje jako anoxická oblast, kdy dochází k redukci dusičnanů na elementární dusík, případně oxid dusný. Hodnoty ORP pod -100 mV charakterizují anaerobní podmínky.

S parametrem ORP souvisí i rozdělení na podmínky aerobní (oxické) a anaerobní (anoxické).[2] Roztok s oxidačně-redukčním potenciálem větším než nula považujeme za oxidační činidlo a záporné hodnoty značí zase redukční činidlo. Čím více se hodnoty vzdalují od nuly, tím je roztok silnějším oxidačním případně redukčním činidlem.



Obr. 6: Výřez rozsahu hodnot ORP

2.5 EMISNÍ SPEKTROMETRIE

Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) je stopová analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky s extrémně vysokou citlivostí (od jednotek ppb až po stovky ppm).

2.5.1 Princip metody

Roztok analytického vzorku je převeden do zhuštěné páry, která je proudem argonu vedena do hořáku, kde je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 K až 10 000 K. Za těchto podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpařuje a chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin zanikají. Plazmat produkuje dostatečnou energii k tomu, aby došlo k excitaci elektronů přítomných atomů do vyšších energetických hladin. Jelikož je excitovaný stav atomu nestabilní, jsou vybuzené elektrony navráceny zpět na své původní energetické hladiny. Přitom vyzařují světlo o přesně definované vlnové délce, které je určené energetickým rozdílem obou hladin. Emitované světlo je poté vedeno na velmi výkonný monochromátor, který rozdělí zachycené světelné záření podle jeho vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla dopadají na citlivý detektor, který převede intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu, odpovídající charakteristické vlnové délce světla vznikajícího přechodem energetických stavů analyzovaného prvku, pak odpovídá množství prvku, přítomného v analyzovaném roztoku.

3 THE GEOCHEMIST'S WORKBENCH®

3.1 MODELOVÁNÍ PROCESŮ

K tomu, abychom porozuměli složitým systémům, zavádí věda modely. V našem případě se jedná o geochemické chápání přírodních procesů. Mluvíme-li o modelu, vnímáme ho především jako efektivní a účinný nástroj pro analýzu naměřených dat. Představuje nepostradatelný nástroj při ověřování hypotéz a je užitečný při návrhu dalších experimentů. Avšak shoda některým parametrů reálné a modelové situace nemusí znamenat totožné chování procesů probíhajících ve zkoumaném systému. Onu shodu nemůžeme brát jako potvrzení správnosti hypotézy, nýbrž ji musíme chápat jako jednu z částí vedoucí nás k poznání skutečných pochodů v systému.

3.1.1 Gibbsova funkce

Literatura[15] uvádí, že současná základní metoda geochemického modelování vždy vychází z číselného vyjádření hodnoty Gibbsovy funkce a hledání jejího minima pro dané podmínky, kterými rozumíme teplotu, tlak a složení systému.

Vztah popisující Gibbsovu funkci:

$$dG = VdP - SdT \tag{24}$$

kde objem systému (V) a jeho entropie (S) jsou konstantní a proměnnými jsou teplota (T) a tlak (P). Platí pro uzavřený systém za rovnováhy.

Odpovídá-li stav systému minimální hodnotě Gibbsovy funkce, pak můžeme prohlásit, že je systém v rovnováze. V případě, že by byla hodnota Gibbsovy funkce vyšší než je minimální stav, pak by systém s minimální hodnotou Gibbsovy funkce představoval bod, ke kterému budou změny systému směřovat.

Teplota a tlak systému jsou obvykle určeny vnějšími podmínkami. V systému pak dochází ke změně fázového složení systému a přerozdělení jednotlivých složek mezi fázemi tak, aby bylo dosaženo minima Gibbsovy funkce. Geochemické modelování je tedy schopné určit, zda je studovaný systém v rovnováze. Pokud se nenachází v rovnovážném stavu, tak určí k jakým změnám v systému dojde, aby bylo dosaženo požadované rovnováhy. Protože je známa závislost Gibbsovy funkce

na teplotě, tlaku a složení, umožňuje geochemické modelování určit, jaký budou mít změny zmíněných parametrů vliv na stav systému a procesů, které se v něm odehrávají.

3.2 Balík programů GWB

Geochemist's Workbench je sada softwarových nástrojů pro manipulaci se chemickými reakcemi, výpočty diagramů stability a rovnovážnými stavy přírodních vod. Umožňuje sledovat reakce procesů, dále vyhodnocovat výsledky těchto výpočtů a ukládat související data. Program Workbench je určen pro osobní počítače běžící pod operačním systémem MS Windows, je distribuován ve verzích:

- *GWB Standard* obsahuje nástroje, stejně jako program pro modelování reakce procesů.
- *GWB Professional* obsahuje všechny programy jako ve Standard verzi, a navíc ještě programy pro modelování reaktivního transportu v jednom a dvou rozměrech.

Balíček programů The Geochemist Workbench použitý při modelování pokusů v této práci byl ve verzi 7.2 a obsahoval následující nástroje:

Act2 - vypočítává a vykresluje diagramy stability (na osy vynáší aktivitu a fugacitu). Navrhuje také stopy reakčních kroků získaných výpočtem z programu *React.*

Gtplot - přináší grafické výsledky z programu *SpecE8, GSS* (uchovává a analyzuje vzorky dat) a dále ternární, Piperovy, Durovovy, a Stiffovy diagramy

React - může předpovídat frakcionaci stabilních izotopů během reakčních procesů. Výsledky simulace mohou být vykresleny programem Gtplot.

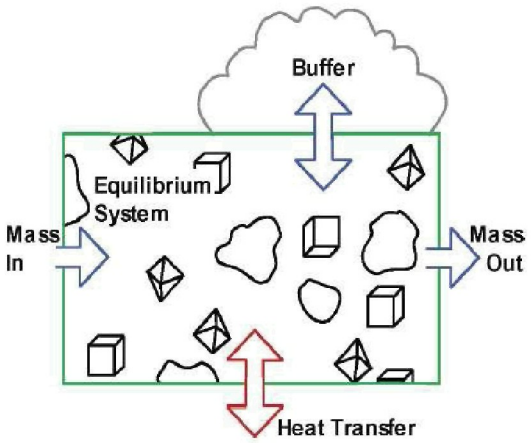
Rxn - automaticky bilancuje chemické reakce, vypočítává rovnovážné konstanty a rovnice, a vyrovnává pro teploty při nichž jsou reakce v rovnováze.

SpecE8 - vypočítává šíření látek ve vodných roztocích a řeší saturaci minerálů a fugacity plynů. SpecE8 může objasňovat sorpci látek na povrchy minerálů dle různých metod (včetně povrchových komplexů a iontových výměn).

Tact - počítá a vykresluje diagramy závislosti aktivity a fugacity na teplotě. Dále plánuje křivky reakčních cest.

3.2.1 Program React

React je program určen pro modelování nevratných reakčních procesů v geochemických systémech. Výpočetní model tohoto programu má dvě hlavní složky: počáteční a změněný systém. Simulace začíná s výpočtem počátečního rovnovážného stavu. Program pak může měnit složení systému přidáváním (nebo odebíráním) reaktantů, změnou teploty nebo různé fugacity plynů (v paměti – *Buffer* (obr. 7)). Tento proces popisuje reakční cestu.



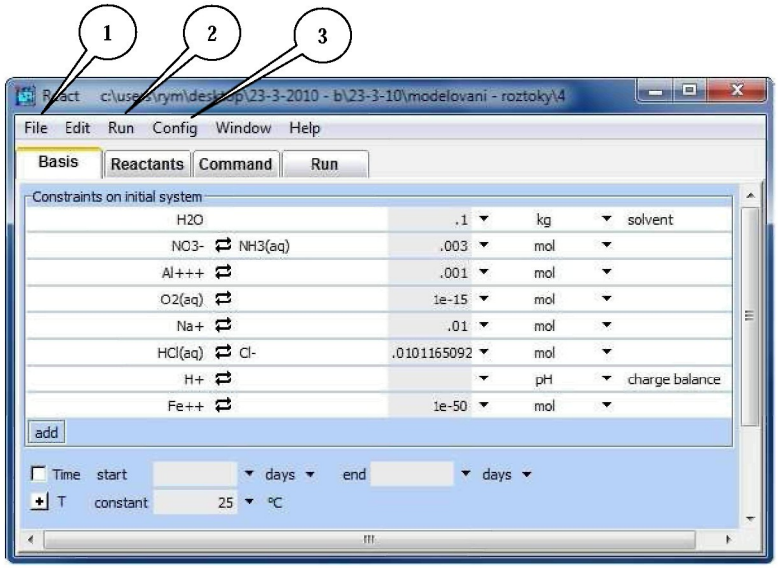
Obr. 7: Konceptuální model simulace programu React

V tomto konceptuálním modelu simulace (obr. 7) systém obsahuje v rovnováze zbývající plyny rozpuštěné ve vodném roztoku a případně i minerály. Změny ve složení mohou odrážet jednak explicitní převod reaktantů „do“ a „ze“ systému a pak i implicitní převod fugacit plynů a aktivit látek.

3.2.1.1 Náhled do uživatelského rozhraní (GUI) modulu React

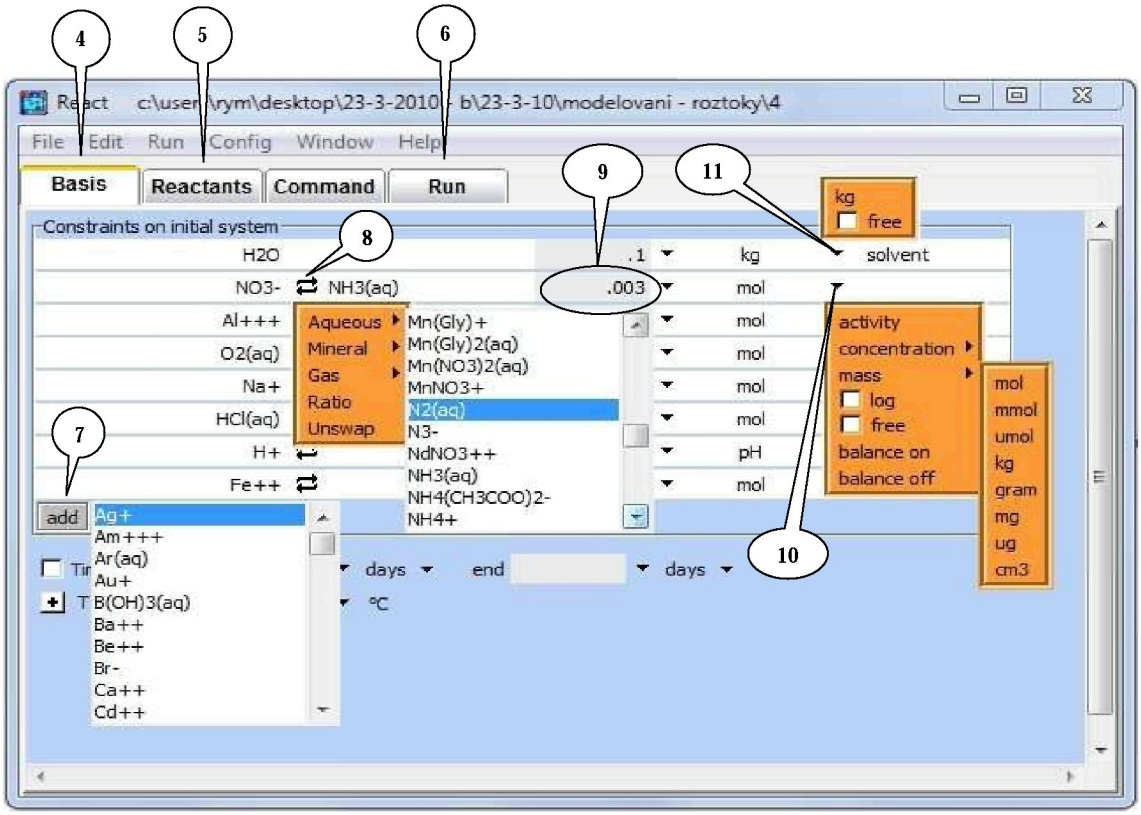
Zadávání vstupních dat je možné realizovat dvěma způsoby. Nabízí se možnost užití grafického uživatelského rozhraní (obr. 8) nebo skriptu, což je v podstatě textový soubor, ze kterého program hodnoty načítá.

Nyní se zaměříme na GUI (grafické uživatelské rozhraní), ve kterém uživatel pohodlně zadává vstupní hodnoty. Prvním krokem je zvolení příslušné termodynamické databáze, která charakterizuje přístup k látkám. V této práci bylo užíváno databáze **thermo.com.v8.r6+.dat** (obr. 8 → **1**) File→Thermo Data…, (implementováno nano-železo).



Obr. 8: Základní nabídka programu React (GUI)

Záložka **Basis** (obr. 9 → **4**) slouží k nastavení hodnot reakce v bázi. Při spuštění modulu React je implicitně nastavena hmotnost rozpouštědla (vody) na 1 kg při teplotě 25 °C. Přidávání jednotlivých složek modelu se realizuje za pomoci tlačítka *add* (obr. 9 → **7**). V případě, že požadovaná složka není ve výběru, použijeme tlačítka *swap* (obr. 9 → **8**), které poskytne rozšířený výběr látek (s možností výběru podle fáze – kapaliny, plyny, minerály). V dalším kroku se zadává jmenovité množství, koncentrace či aktivita látky (obr. 9 → **9**, **10**, **11**).

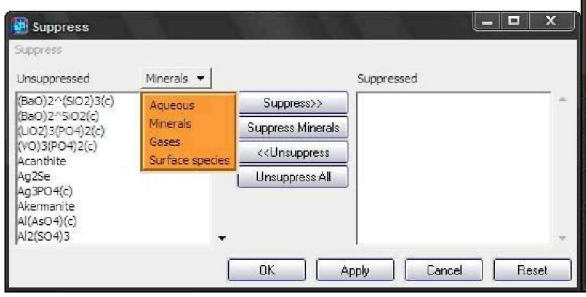


Obr. 9: Rozšířené nastavení programu React

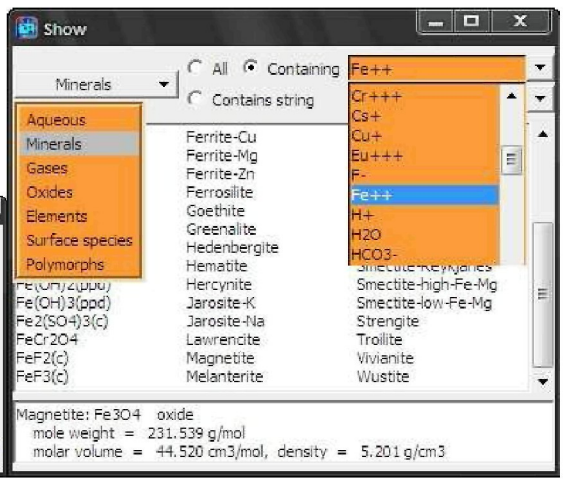
Druhé záložka **Reactants** (obr. 9 → **5**), poslouží pro zadávání reagujících látek s bází. Jako v případě záložky Basis, tak i zde zadáváme požadované složky (Simple reactant – kapalné, plynné, minerály, oxidy) s pomocí tlačítka *add*. Dále je možné zafixovat například hodnotu pH, Eh, aktivitu elektronů, ale i fugacitu plynů či aktivitu reagujících látek.

Záložka (obr. 9 → **6**) poslouží pro spuštění nastaveného systému tvořeného bází a reaktanty. Dostaneme textový a grafický (Gtplot) výstup, tvořený detailním hodnotovým výpisem.

Mezi další užitečnou funkcionalitu modulu React patří nástroj *Suppress.* Můžeme ho nalézt v menu *Config* → *Suppress* (obr. 10). Jeho hlavní význam tkví v možnosti potlačovat látky, jejichž doba vzniku může činit i desítky let a je tudíž pro aktuální modelování nevýznamná. Funkcionalitu suppress používáme i v případě potlačování látek, které by výrazně narušovaly fungování modelové situace.



Obr. 10: Okno funkcionality Suppress



Obr. 11: Okno funkcionality Show

Pokud budeme potřebovat s namodelovaným výstupem reakčního průběhu dále pracovat a určíme namodelovaný systém jako výchozí bod pro nové reakce. K tomu použijeme příkaz *Pickup* (obr.8 → **2**), vybereme ho v menu *Run* → *Pickup*. Můžeme vybrat celý systém nebo jen tekutiny či minerály a použít je jako nový výchozí systém. Je možné převést také systém místo do báze do reaktantů. Tento úkon je umožněn až po úspěšné simulaci systému.

V menu *Config* (obr. 11) se nabízí nástroj *Show*, který je užitečný pro vyhledávání parametrů jednotlivých látek nakonfigurovaných v termodynamické databázi programu GWB.

3.2.2 Program Gtplot

Gtplot je interaktivní program, který zprostředkovává různé typy diagramů, které ukazují výsledky sledování reakční cesty programu React.

Po zaznamenání reakční cesty programem React, spustíme Gtplot kliknutím na tlačítko vykreslit výsledky (nachází se na panelu Spustit) nebo výběrem Run → Gtplot z menu React. Program bude číst výsledky výpočtů ze souboru typu .gtp (vytváří React) a znázorní je graficky. Dále je možně vzít si vstupní data z různých souborů, výběr je následující z menu: File → Open Data File….

3.2.2.1 Vykreslení dat

Gtplot otevře okno na obrazovce pracovní stanice, čte vstupní data z .gtp souboru a poskytuje údaje jako dvou-dimenzionální diagram. Okno zobrazení obsahuje tři části: Grafické oblasti, menu a rám, který obsahuje název vstupního datového souboru spolu s činností modelu. Grafické vykreslení ukazuje, například jak se může měnit množství různých minerálů z výpočtu programu React v průběhu reakce. Program však může vytvořit rozdílné druhy diagramů, které znázorňují následující typy proměnných:

- hmotnost a objem minerálů v modelovaném systému
- koncentrace, aktivity a aktivitní koeficienty rozpuštěných látek
- základní složení tekutin, minerálů
- složení tekutin, minerálů a velikost systému vyjádřená termodynamickými komponentami
- fugacity plynů v tekutině
- indexy nasycení Q/K (s ohledem na různé minerály)
- stabilní izotopové složení tekutin a minerálů, jednotlivých minerálů a celého systému
- části jednotlivých složek sorbovaných na površích minerálů
- proměnné jako je teplota, pH a reakční množství

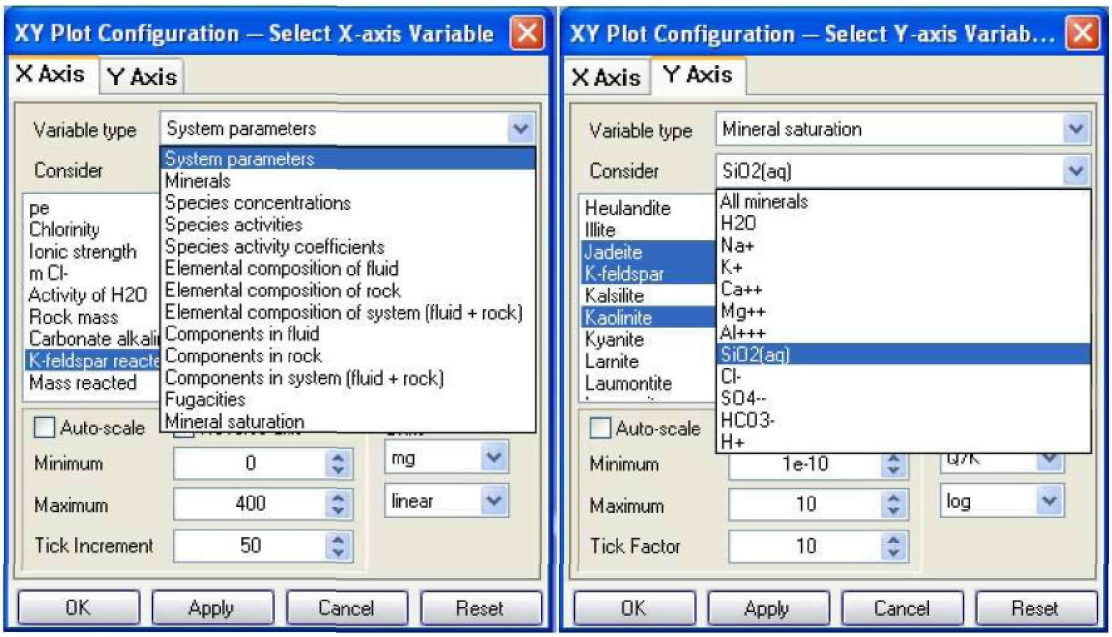
3.2.2.2 Vykreslení nastavení os X a Y

Vybereme Plot →X Y Plot, abychom specifikovali nastavení pro x-y vykreslení. Druhou možnost představuje interaktivní změna konfigurace grafického vzhledu

vykreslených výsledků. Jedná se o datové linky, označení, dále jednotlivé osy a značky. Na osách X a Y můžeme vybrat jednu proměnnou pro vykreslení na ose *x*, a jednu nebo více proměnných na ose *y*.

Výčet nastavení typů proměnných:

- *Systémové parametry* – reakční postup (ξ); hmotnost roztoku; teplota; Eh; pH; chlorinita; iontová síla; hmotnost přidaných reaktantů, izotopové složení tekutin, minerálů, nebo celého systému; čas (kinetické modely); hmotnost H_2O (coby rozpouštědla); pε; fugacita O_2;celkově rozpuštěné látky, aktivita H_2O; pórovitost
- *Minerály* – ukazují množství nebo objem minerálů během průběhu reakce
- *Species* - vykreslí buď koncentrace, aktivity, nebo aktivitní koeficient jedné nebo více vodných látek.
- *Elementární složení* - tekutiny, horniny, sorbany
- *Komponenty* - v kapalném stavu, minerály, sorbany a převážná část systému
- *Fugacity* - jednoho nebo více plynů v tekutině
- *Minerální nasycení* - vykreslí indexy nasycení (*Q/K*) tekutiny s ohledem na jeden nebo více minerálů
- *Sorbované frakce* - různých prvků, které mohou být sorbované na površích minerálů



Obr. 12 : Grafické rozhraní Gtplot

Výše předvedená nastavení demonstrují pouze velmi malý zlomek možností programu GWB. Tato práce však není koncipovaná jako manuál ke zmíněnému programu.

4 METODICKÁ A EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část diplomové práce se věnuje provedeným experimentům a popisu jejich metodiky. Experimenty byly rozděleny na dvě části, přičemž první část se zabývá imobilizací hliníku v připravených vzorcích a druhá zase experimenty zaměřenými na interakci nulmocného nanoželeza s vybranými solemi v různých podmínkách zkoumaného systému. Hlavními zkoumanými parametry systému byly pH, oxidačně-redukční potenciál (Eh) a koncentrace testovaných vzorků. Zde jsou popsány chemikálie, příprava vzorků a metodika pokusů.

4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Pro laboratorní přípravu vzorků byly použity následující chemické látky. Výčet chemikálií je kompletní pro všechny realizované pokusy.

Seznam chemikálií:

Demineralizovaná voda – H_2O
Dusičnan hlinitý (nonahydrát) – $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Dusičnan sodný – $NaNO_3$
Hydroxid sodný – $NaOH$
Hydroxid vápenatý – $Ca(OH)_2$
Chlorid sodný – $NaCl$
Kyselina chlorovodíková – HCl
Kyselina sírová – H_2SO_4
Síran sodný – Na_2SO_4
Suspenze nanočástic nulmocného nanoželeza – RNIP 10E, Toda Kogyo Corporation
Suspenze nanočástic nulmocného nanoželeza – NANOFER 25S, NanoIron s.r.o.

4.2 PŘÍPRAVA ZÁSOBNÍCH ROZTOKŮ

Pro zrychlení přípravy jednotlivých vzorků bylo přistoupeno k přípravě zásobních roztoků kyselin, zásad a solí.

4.2.1 Příprava kyselých roztoků

Kyselina chlorovodíková *(roztok č. 1)*

Zásobní roztok kyseliny chlorovodíkové (ZR-HCl) byl připraven za účelem vytvoření roztoku s naplánovanou hodnotou pH. Do odměrného baňky o objemu 1 l bylo nalito menší množství demineralizované vody, následně bylo napipetováno 10 ml 36%-ní kyseliny chlorovodíkové a doplněno na rysku. Po pečlivém promíchání byl roztok přelit do zásobní lahve. Výpočtem byla stanovena molární koncentrace roztoku kyseliny chlorovodíkové na 0,1165092 mol/l.

Roztok kyseliny sírové s přídavkem dusičnanu sodného *(roztok č. 2)*

Druhým kyselým zásobním roztokem byl roztok kyseliny sírové s přídavkem dusičnanu sodného. K dispozici byla 96%-ní kyselina sírová. Do 1000 ml demineralizované vody bylo napipetováno 12,18 ml kyseliny sírové a dále bylo přidáno 50,75 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého. Aplikované množství kyseliny vychází z chemické analýzy reálného vzorku a koncentrace dusičnanu hlinitého činí 3,65 g hliníku na 1litr vzorku.

Ředění kyseliny chlorovodíkové *(roztok č. 3)*

Již nachystaný zásobní roztok kyseliny chlorovodíkové s požadovanou koncentrací je nutné dále naředit, aby se některé z připravených vzorků svými hodnotami pH více přiblížily reálným hodnotám v životním prostředí kontaminovaném toxickými kovy. Aby bylo dosaženo pH = 3, bylo zapotřebí zmíněný zásobní roztok stonásobně zředit. Postup byl následující: Do demineralizované vody bylo napipetováno 10 ml roztoku ZR-HCl a doplněno na rysku jednolitrové odměrné baňky. Z tohoto již naředěného roztoku získáme dalším stonásobným ředěním roztok o jmenovitém pH = 4,9.

4.2.2 Příprava bazických roztoků

Hydroxid sodný *(roztok č. 4 a 5)*

Hydroxidu sodného bylo užito hned ve dvou odlišných pokusech, a tudíž byly připraveny dva rozdílné zásobní roztoky.

Pro imobilizační testy bylo nachystáno 1000 ml 5-ti molárního roztoku hydroxidu sodného. Podle výpočtu bylo stanoveno potřebné množství pevného hydroxidu sodného na 200 g. Toto navážené množství bylo rozpuštěno v kádince, převedeno do odměrné baňky s ryskou a dolito na objem 1000 ml demineralizovanou vodou. Po promíchání byl roztok přelit do zásobní skleněné lahve (roztok č. 4).

Pro testy s nulmocným nanoželezem bylo zmíněného hydroxidu užito k přípravě zásaditého roztoku o pH = 8,4. Bylo ho dosaženo zředěním 0,5 molárního roztoku hydroxidu sodného, a to 40000x (roztok č.5).

Hydroxid vápenatý *(roztok č. 6)*

Dalším zásobním roztokem, který byl namíchán, je roztok hydroxidu vápenatého. Bylo připraveno 1000 ml roztoku o koncentraci 2,5 mol/l. Zmíněná koncentrace byla zvolena s ohledem na dvojnásobné zastoupení hydroxidového anionu OH^-, který se neutralizací účastní, v porovnání s hydroxidem sodným. Tento anion je v molekule hydroxidu vápenatého zastoupen v dvojnásobném množství, tudíž je látkové množství hydroxidu vápenatého potřebného pro neutralizaci dvakrát menší. Dalším důvodem byla nízká rozpustnost hydroxidu vápenatého ve vodě. Výpočtem bylo určeno potřebné množství na 185,2 g. Toto množství hydroxidu bylo po navážení a převedení vápenné suspenze do odměrné baňky promícháno s demineralizovanou vodou a přelito do zásobní skleněné lahve.

4.2.3 Příprava solných roztoků

Dusičnan hlinitý *(roztok č. 7)*

Byl připraven 0,5-ti molární roztok dusičnanu hlinitého (nonahydrátu). Výpočtem bylo určeno množství chemikálie na 187 g. Toto množství bylo následně nasypáno do skleněné zásobní lahve a dolito demineralizovanou vodou do objemu jednoho litru.

Dusičnan sodný *(roztok č. 8)*

Byl připraven 1 molární roztok dusičnanu sodného. Výpočtem bylo stanoveno množství chemikálie na 85 g. Toto množství bylo následně nasypáno do skleněné zásobní lahve a dolito demineralizovanou vodou do objemu jednoho litru.

Chlorid sodný *(roztok č. 9)*

Byl připraven 5 molární roztok dusičnanu hlinitého (nonahydrátu). Výpočtem bylo určeno množství soli na 292 g. Toto množství bylo následně nasypáno do kádinky a dolito demineralizovanou vodou do objemu jednoho litru. Při takto vysoké koncentraci soli ve vzorku bylo téměř dosaženo stropu rozpustnosti (ta činí 358,6 g/l při 20 °C) halitu v připravovaném objemu. Pro urychlení rozpouštění byla zvýšena teplota vzorku na 80 °C a umístěna na magnetickou míchačku. Po kompletním rozpuštění byl roztok přelit do skleněné zásobní lahve.

Síran sodný *(roztok č. 10)*

Byl připraven 1 molární roztok dusičnanu sodného. Výpočtem bylo stanoveno množství chemikálie na 142 g. Toto množství bylo následně nasypáno do skleněné zásobní lahve a dolito demineralizovanou vodou do objemu jednoho litru.

4.2.4 Příprava suspenze nanočástic nulmocného železa (RNIP 10E, NANOFER 25S)

K pokusům byla použita suspenze nanoželeza RNIP 10E dodávaná přímo od výrobce. Nanoželezo v této suspenzi vystupuje v poměru 1:2 k vodnému roztoku biodegradabilního surfaktantu (kyselina polyakrylová). Nanočástice železa mají v této suspenzi vnější obal z částic magnetitu (Fe_3O_4) a částice elementárního železa se vyskytují tedy v tomto roztoku přibližně v poměru 1:4.

Suspenze byla před prováděním neutralizačních experimentů vložena do ultrazvukové lázně, na dobu několika minut, aby nedocházelo k agregaci nanočástic v suspenzi.

Suspenze nanoželeza Nanofer 25S nebyla před aplikací nijak upravovaná. Byla do vzorků napipetována přímo z přepravní nádoby od výrobce.

4.3 PRVNÍ ČÁST POKUSŮ – IMOBILIZACE HLINÍKU

Ochota kontaminujících kovů přecházet z roztoku do nerozpuštěného (sorbovaného) stavu se výrazně zvyšuje v přítomnosti srážecích činidel. Výsledkem jejich účinku je imobilizace kovu a tím i snížení jeho aktuální nebezpečnosti. Nejjednodušším a nejčastějším typem srážení je v kontaminovaných zeminách pouhé zvýšení pH. Vzniklé hydroxidy, které představují produkty těchto reakcí, jsou obecně pojímány jako nerozpustné sloučeniny (charakterizované součinem rozpustnosti (12)).

Hodnota pH má principiální význam při posuzování kontaminujících kovů v systému. Vysoký celkový obsah těžkých kovů například v zemině nemusí ještě znamenat akutní nebezpečí. V okamžiku, kdy je tato zemina v kontaktu s podzemní vodou jejíž pH je neutrální, může být schopnost těchto kovů rozpouštět se výrazně podlimitní. Dojde-li ovšem k snižování pH v systému, začnou se přítomné kovy opět rozpouštět.

K účelu imobilizace hliníku, výše nastíněným postupem, byla zvolena následující srážecí činidla: $Ca(OH)_2$, NaOH a Fe^0 (RNIP 10E).

4.3.1 Laboratorní postup

Postup přípravy vzorků byl následující:
Do 100 ml zásobních roztoků kyseliny sírové s přídavkem dusičnanu hlinitého (roztok č. 2), byla přidávána srážecí činidla $Ca(OH)_2$ (roztok č. 6), NaOH (roztok č. 4) a Fe. Dále se pracovalo se slepým vzorkem, který byl tvořen pouze 100 ml roztoku č. 2, který sloužil pro srovnávací účely a jako výchozí bod reakcí. Dávkování činidel je zaznamenáno v tabulce 2.

Tab. 2: Zvolené objemy srážecích činidel

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

Objemy jednotlivých činidel byly zvoleny na základě empirických poznatků a modelových situací. Pro zjištění vhodného množství činidla byla modelována situace s předpokládaným množstvím činidla, které by vedlo k neutralizaci vzorku. Množství

činidla bylo ještě navýšeno, aby se dosáhlo celého reakčního průběhu. Zvýrazněné hodnoty (tab. 2) rozšiřují původní sadu vzorků, kvůli přesnější interpretaci reakčních výstupů. Vzorky byly umístěny na vertikální třepačku PlunoTech, doba otáčení byla nastavena na 1 minutu.

4.3.2 Postup modelování – příprava vzorků

Zadávání vstupních parametrů složení vzorků bylo realizováno v programu React z balíku nástrojů The Geochemist's Workbench (popis prostředí v kapitole 3.2.2.1). Bylo užíváno databáze prvků: *thermo.com.v8.r6+.*

4.3.2.1 Postup přípravy základní báze

- **H_2O** → v záložce *Basis* byl zadán požadovaný objem vody, sloužila jako reakční prostředí, který činil 100 ml (nastaven parametr free). S identickým objem se pracovalo i při laboratorních experimentech.
- **H^+** → vodíkovým kationům, bylo nastaveno charge balence (program dopočítá potřebné množství automaticky). Pomocí nich GWB stanovuje hodnotu pH v reakčním průběhu.
- **O_2** (aq) → nezbytný prvek přidaný do báze představuje kyslík. Pomocí něj program počítá průběh oxidačně-redukčního potenciálu. Jeho přídavek byl však nepatrný z důvodu nižšího ovlivnění průběhu reakce.
- **SO_4^{2-}** → byly přidány sírany o látkovém množství 0,0218 mol
- **Al^{3+}** → byly přidány hlinité kationy o látkovém množství 0,0135 mol
- **NO_3^-** → byly přidány dusičnany o látkovém množství 0,406 mol

Celé báze byla po zadání parametrů zrovnovážněna (kapitola 3.2.1.1) a dále byl potlačen kapalný i plynný dusík a zároveň i minerál Hematit (Fe_2O_3)

4.3.2.2 Postup přípravy neutralizačních činidel

Všechna činidla byla zadávána v položce *Reactants.*

1) Hydroxid sodný – NaOH:

- **Na^+** → byly přidány sodné kationy o látkovém množství 0,5 mol
- **OH^-** → byly přidány hydroxidové aniony o látkovém množství 0,5 mol

- **H_2O** → bylo zadáno 20 ml vody

2) Hydroxid vápenatý – $Ca(OH)_2$:

- **Ca^{2+}** → byly přidány vápenaté kationy o látkovém množství 0,25 mol
- **OH^-** → byly přidány hydroxidové aniony o látkovém množství 0,25 mol
- **H_2O** → bylo zadáno 24 ml vody

3) Nulmocné nanoželezo – Fe^0

- **Fe** → bylo přidáno železo o hmotnosti 12 g (≈60 ml roztoku suspenze Fe)
- **H_2O** → bylo zadáno 58,476 g vody

4.4 DRUHÁ ČÁST POKUSŮ – INTERAKCE NANOŽELEZA S ATMOSFÉROU

Na základě výsledků první etapy byla naplánována druhá etapa pokusů. Jednotlivé vzorky jsou nyní zkoumány s ohledem na působení atmosféry. Srovnávaly se roztoky, které byly vystaveny působení atmosféry a především atmosférických plynů jakými je kyslík a oxid uhličitý. A dále roztoky, u nichž byl kladen důraz na maximální izolaci od atmosféry.

Obě sady vzorků budou podrobeny laboratorním analýzám na školním emisním spektrometru (ICP-OES), iontovém chromatografu ICS-90 a dále běžnému měření pH a redox potenciálu.

Kromě laboratorního vyhodnocování, bude také celý pokus namodelovaný v programu GWB. Výstupy ze simulací budou porovnány s laboratorními výsledky.

4.4.1 Laboratorní postup

Pro tuto etapu pokusů bylo nachystáno dvakrát po 16-ti vzorcích. Přesné složení a příslušné objemy vzorků jsou zaznamenány v tabulce 9. Pro přípravu zásobního roztoku o pH 3 byl použit roztok č. 1, pro pH 5 roztok č. 3, pro pH 7 posloužila čerstvá demineralizovaná voda a pro pH 8,4 roztok č. 5. Pro sůl síranu sodného byl použit roztok č. 10, pro dusičnan sodný roztok č. 8, pro dusičnan hlinitý roztok č. 7 a pro chlorid sodný zase roztok č. 9. Složení jmenovaných zásobních roztoků se nachází v kapitolách 4.2.1 až 4.2.4. Do všech vzorků bylo napipetováno 0,5 ml suspenze nanoželeza Nanofer 25S.

Prvních 16 vzorků bylo vystaveno kontaktu s atmosférou, roztok byl uchován v otevřených nádobách. U druhých 16-ti vzorků byla naopak snaha zamezit co nejvíce přístupu atmosféry ke vzorku. Roztoky byly přelity do uzavřených nádob a zbylý prostor mezi hladinou a víčkem byl vyplněn plynným dusíkem, který zajišťoval inertní atmosféru. Celá sada vzorků byla následně umístěna na horizontální třepačku (nastaveno 200 otáček za minutu).

Tab. 9: Přehled složení jednotlivých vzorků

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_2SO_4	1	0	3	0,5
2	3	100	$NaNO_3$	1	0	3	0,5
3	3	100	$Al(NO_3)_3$	2	0	2	0,5
4	3	100	$Al(NO_3)_3$	2	2	0	0,5
5	5	100	Na_2SO_4	1	0	3	0,5
6	5	100	$NaNO_3$	1	0	3	0,5
7	5	100	$Al(NO_3)_3$	2	0	2	0,5
8	5	100	$Al(NO_3)_3$	2	2	0	0,5
9	7	100	Na_2SO_4	1	0	3	0,5
10	7	100	$NaNO_3$	1	0	3	0,5
11	7	100	$Al(NO_3)_3$	2	0	2	0,5
12	7	100	$Al(NO_3)_3$	2	2	0	0,5
13	8,4	100	Na_2SO_4	1	0	3	0,5
14	8,4	100	$NaNO_3$	1	0	3	0,5
15	8,4	100	$Al(NO_3)_3$	2	0	2	0,5
16	8,4	100	$Al(NO_3)_3$	2	2	0	0,5

4.4.2 Postup modelování – příprava vzorků

Zadávání vstupních parametrů složení vzorků bylo realizováno v programu React z balíku nástrojů The Geochemist's Workbench (popis prostředí v kapitole 3.2.2.1). Bylo užíváno databáze prvků: *thermo.com.v8.r6+.*

4.4.2.1 Postup přípravy základní báze

- **H_2O** → v záložce *Basis* byl zadán požadovaný objem vody (voda sloužila jako reakční prostředí), který činil 100 ml (nastaven parametr free). Podle plánovaného složení bylo dodatečně přidáno 0 ml až 3 ml pro sjednocení objemů roztoků. S identickým objem se pracovalo i při laboratorních experimentech.
- **H^+** → vodíkovým kationům, bylo nastaveno charge balence (program dopočítá potřebné množství automaticky). Pomocí nich GWB stanovuje hodnotu pH v reakčním průběhu.
- **O_2** → nezbytný prvek přidaný do báze představuje kyslík. Pomocí něj program počítá průběh oxidačně-redukčního potenciálu.

- Pro případ bez atmosféry se zadalo množství 1e-40 mol. Jeho přídavek byl však nepatrný z důvodu nižšího ovlivnění průběhu reakce.
- Pro případ s atmosférou byl vyměněn plynný kyslík za rozpuštěný (*swap O2(g) for O2(aq)*) a nastavena fugacita na hodnotu 0,2.

- **CO_2** → plyn obsažený v atmosféře, který ovlivňuje reakce ve vzorcích
  - Pro případ bez atmosféry se zadalo množství 1e-50 mol. Jeho přídavek byl však nepatrný z důvodu nižšího ovlivnění průběhu reakce.
  - Pro případ s atmosférou byly vyměněny hydrogenuhličitanové ionty za rozpuštěný oxid uhličitý (*swap CO2(aq) for HCO3-*) a nastavena fugacita na hodnotu 0,000316227766.
- **SO_4^{2-}** → byly přidány sírany o látkovém množství 0,002 mol
- **Al^{3+}** → byly přidány hlinité kationy o látkovém množství 0,001 mol
- **NO_3^-** → byly přidány dusičnany o látkovém množství 0,001 mol
- **Na^+** → byly přidány sodné kationy o látkovém množství:
  - 0,002 mol (vzorky 1, 2, 5, 6, 9, 10);
  - 0,01 mol (vzorky 4, 8, 12);
  - 0,00200026 mol (vzorky 13, 14);
  - 0,00000026 mol (vzorek 15);
  - 0,01000026 mol (vzorek 16)
- **$HCl_{(aq)}$** → sloužila pro okyselení vybraných vzorků,
  - pro pH = 3 bylo zadáno 0,0001165092 mol (vzorek 1 až 4)
  - pro pH = 4,9 bylo zadáno 1,165092e-6 mol (vzorek 5 až 8)

Dále byl potlačen kapalný i plynný dusík a zároveň i minerál Hematit (Fe_2O_3).

4.4.2.2 Postup přípravy reaktantů

Neutralizační činidlo bylo zadáváno v položce *Reactants.*

- **Fe** → bylo přidáno železo o hmotnosti 0,07 g
- **Fe_3O_4** → bylo zadáno 0,0414598621 g magnetitu

Takto zadané železo má simulovat nanoželezo typu NANOFER 25S.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Tato kapitola se věnuje vyhodnocení dosažených výsledků provedených experimentů. Cílem experimentů bylo porovnání neutralizačních schopností jednotlivých činidel, užitých pro imobilizaci kovů, a dále porovnání účinku nulmocného nanoželeza s vybranými hydroxidy za pomoci modelovacího balíčku programů The Geochemist's Workbench. Laboratorní vzorky byly vystaveny kontaktu s atmosférou, modelovaná simulace probíhala v anoxických podmínkách.

Na základě výstupů první etapy bylo přistoupeno ke sledování vlivu atmosféry na vzorky, které byly zkoumány experimentálně i modelováním v oxických i anoxických podmínkách. Dále byly sledovány reakce nanoželeza ve vzorcích s vybranými solemi. Opět byl použit modelovací software GWB a zároveň byly procesy ověřeny laboratorně. Vstupní a výstupní hodnoty experimentů byly zaznamenávány do tabulek. Z těchto hodnot byly vygenerovány grafy zobrazující průběh sledovaných reakcí.

Hodnoty získané modelováním v GWB a experimentálně se mezi sebou většinou lehce lišily. Různé odchylky mohly být zaviněny při laboratorních experimentech nepřesnostmi měření a vlivy okolí.

5.1 PRVNÍ ČÁST POKUSŮ – IMOBILIZACE HLINÍKU

5.1.1 Vyhodnocení laboratorních testů

Slepý vzorek slouží pouze pro srovnání stavu vzorků, jehož naměřené hodnoty byly brány jako výchozí stav systémů.

Tab. 3: Laboratorní výstup reakcí hydroxidu sodného

NaOH - laboratorní výstup						
Činidlo [ml]	Slepý vz.	4	8	12	16	20
pH	0,518	0,751	1,267	3,668	4,081	11,92
Eh [mV]	442	795	734	622	642	255

Z tabulky 3 je možné vyčíst vzestupnou tendenci pH po přídavku hydroxidu sodného. Nejvýraznější vzestup proběhl mezi 16-ti ml a 20-ti ml činidla. V případě vzorku s 20-ti ml NaOH se dá předpokládat ještě mírný vzestup pH.

Tab. 4: Laboratorní výstup reakcí hydroxidu vápenatého

$Ca(OH)_2$ - laboratorní výstup							
Činidlo [ml]	Slepý vz.	4	8	12	16	20	24
pH	0,518	0,780	1,273	3,473	4,939	9,026	10,359
Eh [mV]	442	818	825	697	568	516	197

Z tabulky 4 je možné vyčíst také vzestupnou tendenci pH po přídavku hydroxidu vápenatého. Nejvýraznější vzestup proběhl mezi 16-ti ml a 20-ti ml činidla. V případě vzorku s 24-mi ml $Ca(OH)_2$ se dá předpokládat už pouze mírný vzestup pH.

Tab. 5: Laboratorní výstup reakcí nulmocného nanoželeza

Fe^0 - laboratorní výstup									
Činidlo [ml]	Slepý vz.	6	12	18	24	30	36	48	60
pH	0,518	1,040	3,451	5,238	5,629	6,465	7,041	8,892	9,966
Eh [mV]	442	639	422	203	-18	-172	-366	-437	-511

Z tabulky 5 je možné vyčíst opět vzestupnou tendenci pH v závislosti na množství přidaného nanoželeza. V tomto případě nedošlo k žádnému výraznému skokovému vzestupu pH mezi jednotlivými vzorky, tak jako tomu bylo v případě hydroxidů. Nárůst má téměř lineární vývoj. Ve vzorcích se 6-ti ml a 12-ti ml nanoželeza je možné považovat reduktivní schopnost činidla již za vyčerpanou. Naopak vzorky s 24-ti ml až 60-ti ml mají stále ještě vysokou redukční schopnost, která stoupá s množstvím užitého činidla. V případě těchto vzorků se dá při dlouhodobějším působení činidla předpokládat významný vzestup pH.

Hodnoty pH a Eh z tabulek 3, 4 a 5 byly naměřeny na přístrojích Multi 340i a Multi 350i pomocí sond k tomu určených.

5.1.2 Vyhodnocení modelovacích testů

Tab. 6: Modelovaný výstup reakcí hydroxidu sodného

NaOH - modelovaný výstup						
Činidlo [ml]	Slepý vz.	4	8	12	16	20
pH	0,596	0,925	1,716	3,601	3,882	12,610
Eh [mV]	1104	1081	1026	902	885	368

Z tabulky 6 je možné vyčíst vzestupnou tendenci pH po přídavku hydroxidu sodného. Nejvýraznější vzestup proběhl mezi 16-ti ml a 20-ti ml činidla.

Tab. 7: Modelovaný výstup reakcí hydroxidu vápenatého

$Ca(OH)_2$ - modelovaný výstup							
Činidlo [ml]	Slepý vz.	4	8	12	16	20	24
pH	0,596	0,889	1,558	3,422	3,613	12,040	12,042
Eh [mV]	1104	1083	1036	913	900	401	401

Z tabulky 7 je možné vyčíst také vzestupnou tendenci pH po přídavku hydroxidu vápenatého. Nejvýraznější vzestup proběhl mezi 16-ti ml a 20-ti ml činidla.

Tab. 8: Modelovaný výstup reakcí nulmocného nanoželeza

Fe^0 - modelovaný výstup									
Činidlo [ml]	Slepý vz.	6	12	18	24	30	36	48	60
pH	0,596	0,975	1,129	1,522	3,360	3,747	9,024	11,331	11,356
Eh [mV]	1104	887	872	838	467	198	-307	-511	-738

Z tabulky 8 je možné vyčíst opět vzestupnou tendenci pH v závislosti na množství přidaného nanoželeza. Nejvýraznější vzestup proběhl mezi 30-ti ml a 36-ti ml činidla. Ve vzorcích se 6-ti ml až 24-ti ml nanoželeza je možné považovat reduktivní schopnost činidla již za vyčerpanou. Naopak vzorky s 36-ti ml až 60-ti ml činidla mají stále ještě vysokou redukční schopnost, která stoupá s množstvím užitého činidla.

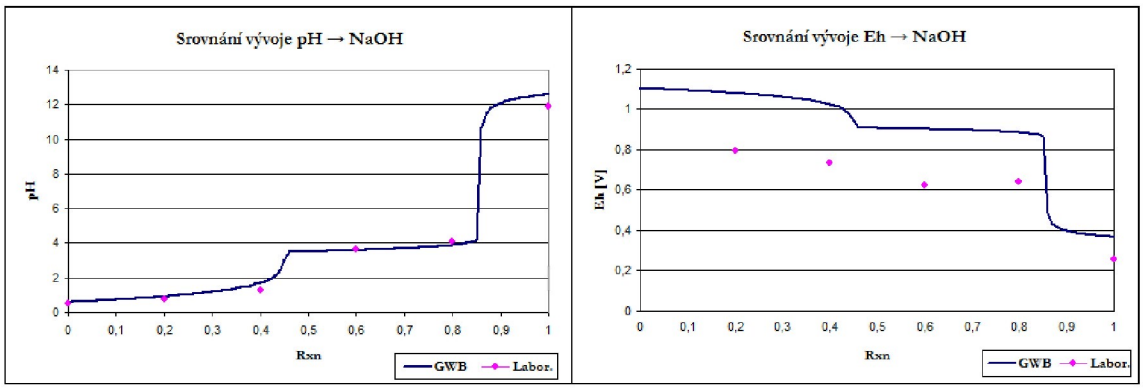
5.1.3 Zhodnocení laboratorních a simulovaných výstupů první etapy

V této kapitole budou prezentovány a srovnány veškeré výsledky této etapy pokusů. Výstupní hodnoty byly získány modelováním zadaného problému a následně i laboratorními experimenty. Hodnoty získané modelováním v programu GWB a laboratorními experimenty byly mezi sebou navzájem porovnány a bylo přistoupeno k vysvětlení možných odchylek ve výsledcích.

Výsledky neutralizace jednotlivých kyselých roztoků hydroxidem sodným, hydroxidem vápenatým a suspenzí nZVI (RNIP 10E) jsou zavedeny do grafů. Ty znázorňují měnící se hodnoty pH a dále jsou uvedeny změny v hodnotách ORP.

V následujících grafech jsou uvedeny veškeré hodnoty získané modelováním i laboratorními experimenty. Spojitá křivka znázorňuje nasimulovaný průběh neutralizace v programu GWB a jednotlivé body reprezentují naměřené hodnoty pH vzorků v laboratoři.

Graf 1: Vývoj pH a Eh s činidlem NaOH



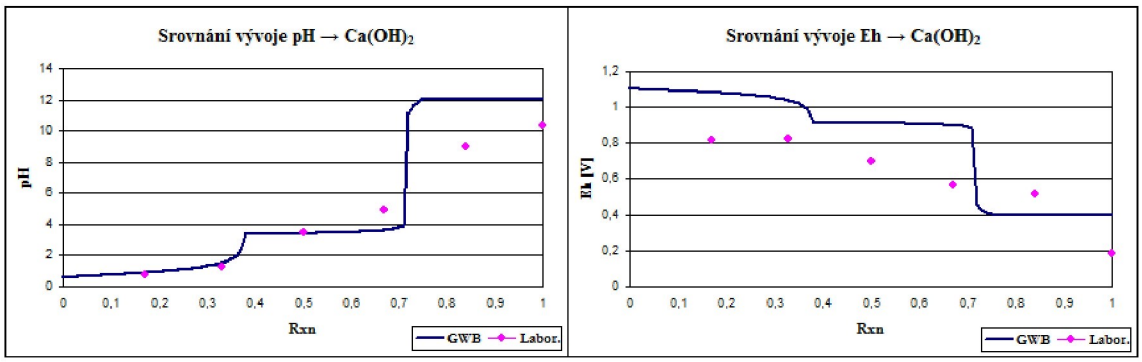
Graf 1 znázorňuje rostoucí hodnotu pH v původně kyselém roztoku (roztok č. 2) po přídavcích hydroxidu sodného (tabulka 2). Se zvyšováním množství přidaného hydroxidu pH nejprve pozvolně stoupá až téměř k hodnotě 4, při této hodnotě se spotřebovávají ionty OH^- v důsledku vzniku hydroxidu hlinitého. V této fázi docházelo ke vzniku bílé sraženiny ($Al(OH)_3$), tato skutečnost byla potvrzena i výstupem z GWB. Po vyčerpání pufrační kapacity hliníku dochází k prudkému nárůstu pH. Poté se dá předpokládat již jen jeho mírný nárůst.

Hodnoty naměřené v laboratoři se s těmi modelovanými téměř dokonale shodují. Jediná drobná odlišnost u laboratorního vzorku s 20-ti ml činidla. To lze vysvětlit reakcí vzorku s atmosférou. Přítomnost atmosférického oxidu uhličitého způsobuje okyselení vzorku.

Při neutralizaci docházelo i ke změnám hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu. Ten měl tendenci s narůstajícím množstvím neutralizačního činidla klesat. Z počáteční hodnoty blízké 1100 mV došlo vlivem neutralizačních pochodů k poklesu na 380 mV.

Předpoklad, že hodnoty Eh získané experimentálně budou vyšší než výstupy z GWB, se nenaplnil. Kontaktem s atmosférou se do vzorku dostává vzdušný kyslík, který zvedá jeho hodnotu, přesto jsou však hodnoty z GWB vyšší.

Graf 2: Vývoj pH a Eh s činidlem $Ca(OH)_2$



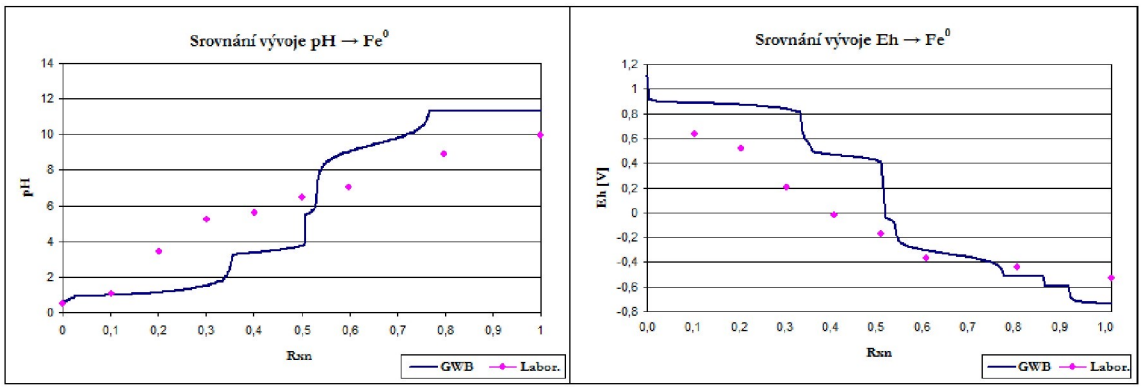
Graf 2 znázorňuje rostoucí hodnotu pH v původně kyselém roztoku (roztok č. 2) s přídavky hydroxidu vápenatého (tabulka 2). Se zvyšováním množství přidaného hydroxidu pH nejprve pozvolně stoupá až téměř k hodnotě 4, při této hodnotě se spotřebovávají ionty OH^- v důsledku vzniku hydroxidu hlinitého. V této fázi docházelo ke vzniku bílé sraženiny ($Al(OH)_3$), tato skutečnost byla potvrzena i výstupem z GWB. Po vyčerpání pufrační kapacity hliníku dochází k prudkému nárůstu pH. Poté se dá předpokládat již jen jeho mírný nárůst.

Hodnoty naměřené v laboratoři se s těmi modelovanými téměř dokonale shodují v případě vzorků se 4-mi ml až 12-ti ml činidla. Odlišnost je pozorovatelná u laboratorních vzorků se 16-ti ml až 24-mi ml činidla. To lze vysvětlit reakcí vzorku s atmosférou. Přítomnost atmosférického oxidu uhličitého způsobuje okyselení vzorku. Na vzniku nepřesnosti se také mohlo podepsat dávkování hydroxidu, jelikož bylo aplikované činidlo ve formě kašovité suspenze, nemusela být zajištěna úplná homogenita nabraného vzorku a skutečný obsah hydroxidu se mohl od předpokládaného lehce lišit.

Při neutralizaci docházelo i ke změnám hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu. Ten měl tendenci s narůstajícím množstvím neutralizačního činidla klesat. Z počáteční hodnoty blízké 1100 mV došlo vlivem neutralizačních pochodů k poklesu na 400 mV.

Předpoklad, že hodnoty Eh získané experimentálně budou vyšší než výstupy z GWB, se nenaplnil. Kontaktem s atmosférou se do vzorku dostává vzdušný kyslík, který zvedá jeho hodnotu, přesto jsou však hodnoty z GWB vyšší.

Graf 3: Vývoj pH a Eh s činidlem Fe^0



Graf 3 znázorňuje rostoucí hodnotu pH v původně kyselém roztoku (roztok č.2) s přídavky nulmocného nanoželeza (tabulka 2). Nárůst pH při neutralizaci pomocí nZVI je celkově pozvolnější a k prudším nárůstům jako v případě hydroxidů nedochází.

Se zvyšováním množství přidaného nanoželeza pH nejprve stoupá až téměř k hodnotě 3,5. Při této hodnotě se spotřebovávají ionty OH^- v důsledku vzniku hydroxidu hlinitého. Po vyčerpání pufrační kapacity hliníku dochází k nárůstu pH.

Laboratorní hodnoty s modelovanými téměř v žádném bodě nekorespondují. Průběh křivky byl ovlivněn vznikem oxohydroxo komplexů. V reálných vzorcích vznikají různé asociáty jako například $FeOH^+$ (vyskytující se v kyselé oblasti) a dále $Fe(OH)_3^-$ (vyskytující se v zásadité oblasti). Tyto látky mohou mít za následek při přecházení do stabilnějších stavů ovlivnění pH. Naproti tomu GWB vytváří výstup z již termodynamicky stabilními produkty. Dalším faktorem, ovlivňujícím výsledné hodnoty v zásadité oblasti je rozpuštěný atmosférický oxid uhličitý, který pufroval pH.

Oxidačně-redukční potenciál měl tendenci s narůstajícím množstvím neutralizačního činidla klesat. Z počáteční hodnoty blízké 1100 mV došlo vlivem neutralizačních pochodů k poklesu na -740 mV.

Předpoklad, že hodnoty Eh získané experimentálně budou vyšší než výstupy z GWB, se zcela nenaplnil. Kontaktem s atmosférou se do vzorku dostává vzdušný kyslík, který zvedá jeho hodnotu, přesto jsou však hodnoty z GWB u většiny hodnot vyšší.

V této etapě nebyl kladen důraz na snahu zabránit kontaktu laboratorních vzorků s atmosférou.

5.1.4 Závěry první části pokusů

Vývoj pH ve vzorcích s neutralizačními činidly NaOH a $Ca(OH)_2$ může být považován za bezmála identický. Laboratorní výstupy hydroxidu sodného téměř kopírují modelovaný výstup, dochází pouze k malých odchylkám, které by se daly připsat chybě měřeni a působení atmosféry na vzorek. Podle předpokladů, došlo k výraznému nárůstu pH, což bylo účelem tohoto testu.

Hydroxid vápenatý působí na vzorek srovnatelně jako předešlý hydroxid, došlo opět k výraznému zvýšení pH. Nedošlo ale v několika bodech ke shodě se simulovanými výstupy. Rozdíly mohly být zapříčiněny nehomogenitou aplikovaného činidla, kontaktem s atmosférou a možnou chybou měření.

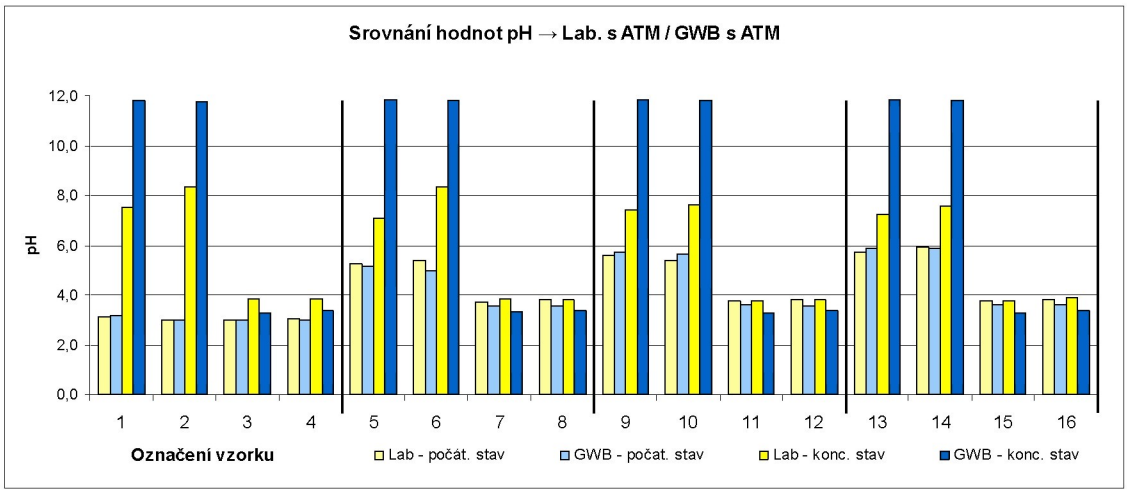
Nulmocné nanoželezo dosahuje podobných koncových hodnot pH jako v případech hydroxidů. Bylo ale přidáváno ve značných nadbytcích. V kyselém prostředí reaguje nanoželezo rychleji, jelikož jeho částice přicházejí více do kontaktu s vodíkovými kationy. Hodnoty laboratorních a simulovaných výstupů nulmocného nanoželeza se od sebe značně lišily. Průběh křivky byl ovlivněn vznikem oxohydroxo komplexů. V reálných vzorcích vznikají různé asociáty jako například $FeOH^+$ (vyskytující se v kyselé oblasti) a dále $Fe(OH)_3^-$ (vyskytující se v zásadité oblasti). Tyto látky mohou mít při přecházení do stabilnějších stavů za následek vliv na hodnotu pH. Naproti tomu GWB vytváří výstup z již termodynamicky stabilními produkty. Částice nanoželeza mohly též ztratit svou účinnost, vlivem změny poměru oxidické vrstvy na svém povrchu.

5.2 DRUHÁ ČÁST POKUSŮ – INTERAKCE NANOŽELEZA S ATMOSFÉROU

5.2.1 Srovnání laboratorních a simulovaných výstupů – pH

V této kapitole jsou porovnávány laboratorní a modelované výstupy pH. Připravené grafy představují kombinace všech zkoumaných výstupů. Navzájem byly porovnávány počáteční a koncové hodnoty laboratorních a modelovaných výsledků. Hodnoty pH byly naměřeny na přístrojích Multi 340i a Multi 350i pomocí sond k tomu určených.

Graf 4: Srovnání hodnot pH - pro laboratorní vzorky a modely **s atmosférou**



Interpretace výstupů grafu 4:

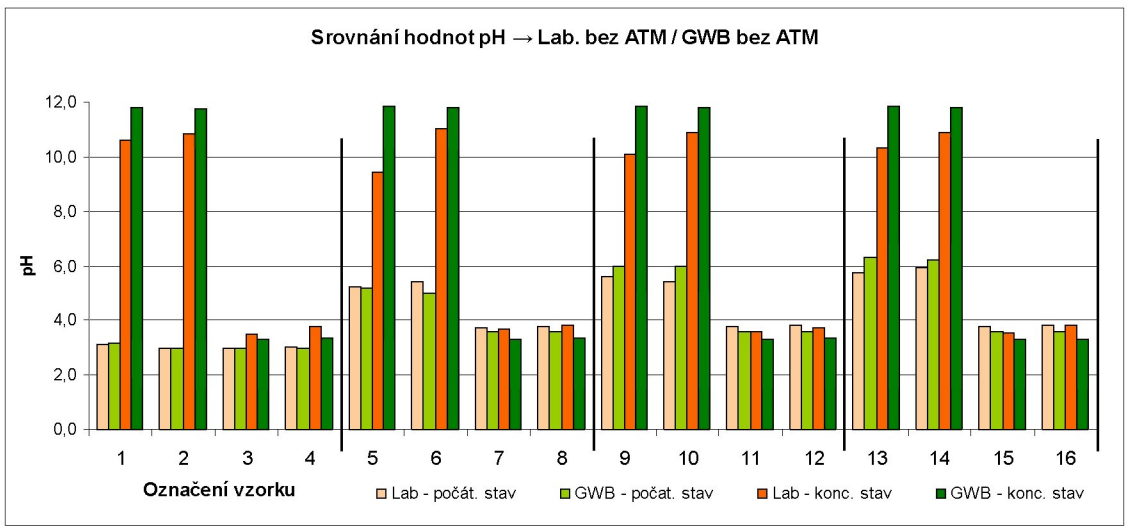
První čtveřice vzorků (1 – 4) měla před aplikací solí (viz kapitola 4.4.1) počáteční pH = 3. Po přídavku solí se počáteční hodnota pH, jak pro laboratorní i modelované vzorky, nijak výrazně neodchýlila od původní hodnoty. Druhá čtveřice vzorků (5 – 8) měla před aplikací solí počáteční pH = 4,9. U vzorků 5 a 6 nedošlo výrazným změnám, ale u vzorků 7 a 8 došlo v obou případech k poklesu pH o 1,1. Třetí čtveřice vzorků (9 – 12) měla před aplikací solí počáteční pH = 7. U všech vzorků této čtveřice došlo k poklesu pH, u vzorků 9 a 10 v průměru o 1,3 a vzorků 11 a 12 o 3,2. Snížení je způsobené okyselením roztoku vlivem přítomnosti síranů a zejména dusičnanů. Stejná situace nastává i u poslední čtveřice vzorků (13 – 16), kde je počáteční pH opět ovlivněno přítomností síranů a dusičnanů.

Rozdíly mezi experimentálními a modelovanými počátečními stavy jsou takřka zanedbatelné u všech 16-ti vzorků. U počátečních stavů pokusů nebyl vliv atmosféry nijak zásadní.

V případě hodnot koncových vzorků, do nichž bylo aplikováno nanoželezo, došlo k očekávanému zvýšení pH. U laboratorních vzorků 1 a 2 došlo k výraznému zvýšení pH (přesněji o 4,4 respektive 5,3). Laboratorní hodnoty pH vzorků 5, 6, 9, 10, 13 a 14 tak razantní vzestup nezaznamenaly, nárůst se pohyboval v rozmezí od 1,5 do 2,9. Výjimku tvořily vzorky 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, kde nedošlo k téměř žádnému nárůstu pH. Je to způsobeno tím, že u vzorků s obsahem hliníku dochází k pufrování, pH se drží okolo hodnoty 4, což je oblast vzniku gibsitu ($Al(OH)_3$). V této oblasti vznikají hydroxokomplexy (hydroxohlinitanové) a jejich asociáty, mající za následek spotřebovávání OH^- iontů a proto nedochází k růstu, ale naopak ke stagnaci pH.

Koncové laboratorní hodnoty jsou viditelně nižší než modelované, to může mít za následek například snížená reduktivní schopnost nanoželeza (nanočástice mohla mít rozdílný poměr oxidické vrstvy a vlastního železa, než byl vstupní předpoklad pro modelování) a nebo nedostatečně dlouhá doba laboratorního experimentu, kdy nedošlo k úplné rovnováze v systému. Model oproti reálným experimentům poskytuje již termodynamicky rovnovážné výstupy.

Graf 5: Srovnání hodnot pH - pro laboratorní vzorky a modely **bez atmosféry**



Interpretace výstupů grafu 5:

První čtveřice vzorků (1 – 4) měla před aplikací solí (viz kapitola 4.4.1) počáteční pH = 3. Po přídavku solí se počáteční hodnota pH, jak pro laboratorní i mode-

lované vzorky, nijak výrazně neodchýlila od původní hodnoty. Druhá čtveřice vzorků (5 – 8) měla před aplikací solí počáteční pH = 4,9. U vzorků 5 a 6 nedošlo výrazným změnám (pouze o 0,3 respektive 0,4), ale u vzorků 7 a 8 došlo v obou případech k poklesu pH o 1,3. Třetí čtveřice vzorků (9 – 12) měla před aplikací solí počáteční pH = 7. U všech laboratorních vzorků této čtveřice došlo k poklesu pH, v případě vzorků 9 a 10 v průměru o 1,4 a vzorků 11 a 12 o 3,2. Snížení je způsobené okyselením roztoku vlivem přítomnosti síranů a dusičnanů. Stejná situace nastává i u poslední čtveřice laboratorních vzorků (13 – 16), kde je počáteční pH opět ovlivněno přítomností síranů a dusičnanů.

Rozdíly mezi experimentálními a modelovanými počátečními stavy jsou takřka zanedbatelné u všech 16-ti vzorků. U počátečních stavů pokusů nebyl vliv atmosféry jinak zásadní.

V případě hodnot koncových vzorků, do nichž bylo aplikováno nanoželezo, došlo k očekávanému zvýšení pH. U laboratorních vzorků 1 a 2 došlo k výraznému zvýšení pH (přesněji o 7,4 respektive 7,8). Laboratorní hodnoty pH vzorků 5, 6, 9, 10, 13 a 14 tak razantní vzestup nezaznamenaly, nárůst se pohyboval v rozmezí od 4,2 do 5,6. Výjimku tvořily vzorky 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, kde nedošlo k téměř žádnému nárůstu pH. Vzorky s obsahem hliníku jsou jím pufrované, pH se drží okolo hodnoty 4, což je oblast vzniku gibsitu ($Al(OH)_3$). V této oblasti vznikají hydroxohlinitanové komplexy, mající za následek spotřebovávání OH^- iontů a proto nedochází k prudkému růstu, ale naopak hodnota pH zůstává v podstatě konstantní do té doby, než je obsah rozpuštěného hliníku vyčerpaný.

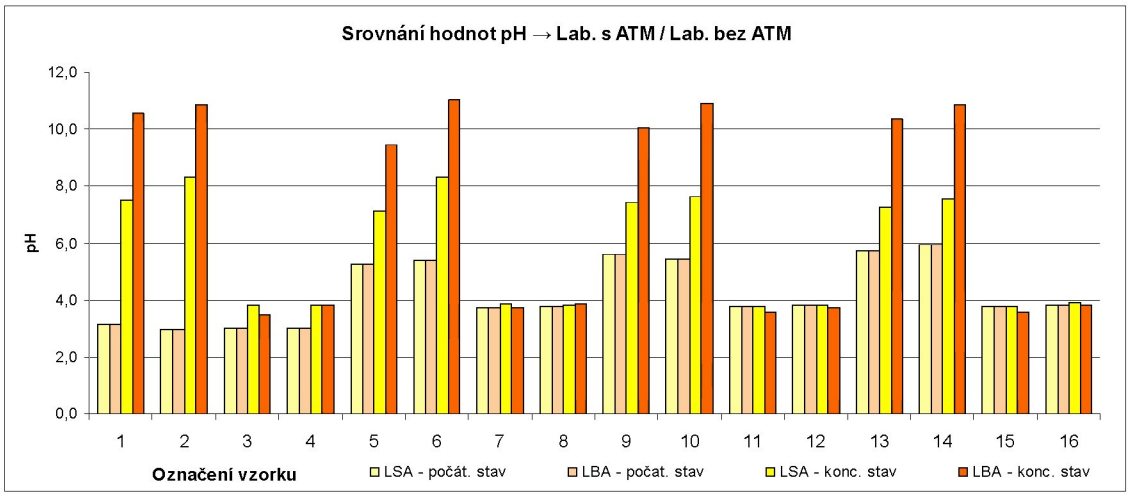
Koncové laboratorní hodnoty jsou nižší než modelované, ale rozdíl mezi experimentem a modelem již není tak výrazný jako v grafu 4. Odchylky může mít za následek například snížená reduktivní schopnost nanoželeza, anebo nedostatečně dlouhá doba laboratorního experimentu, aby se ustálila úplná rovnováha v systému. Model oproti reálným experimentům poskytuje již termodynamicky rovnovážné výstupy.

Interpretace výstupů grafu 6:

Rozdíly mezi počátečními laboratorními hodnotami se zde neprojevily. Zajímavé jsou však koncové hodnoty, ze kterých je možné vyčíst vliv atmosféry. Ten v zásadité oblasti ovlivňuje výsledné hodnoty rozpuštěný atmosférický oxid uhličitý, který pufroval pH. Vysvětlení stagnace hodnoty pH u vzorků s obsahem hliníku je výše.

Ke vzorku měl přístup atmosférický kyslík, jehož přítomnost má značný vliv na stárnutí částic. Nulmocné železo s ním reaguje a dochází tak k růstu vrstvy oxidů na částicích a interakce železa s vodíkovými kationy tudíž klesá.

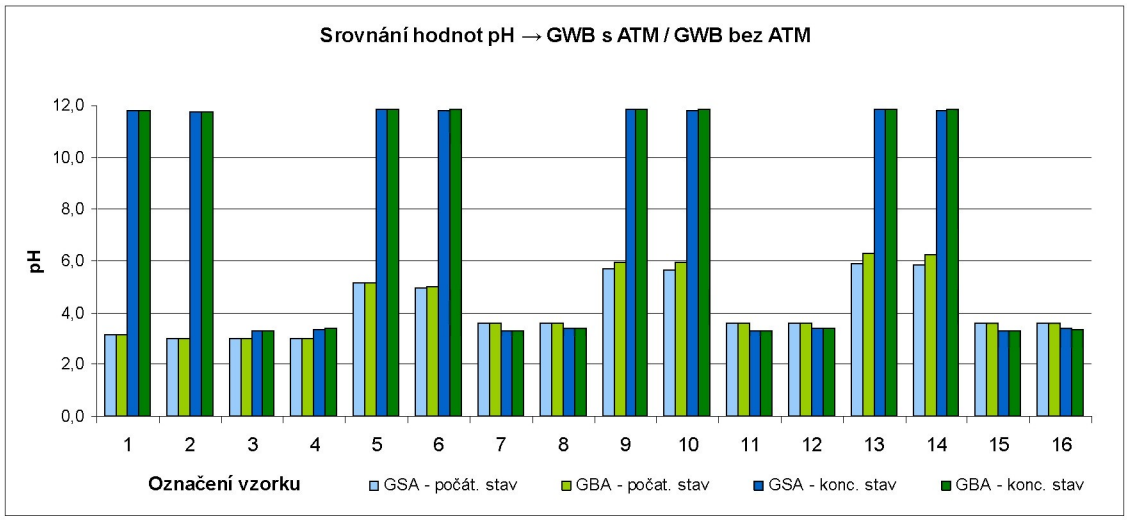
Graf 6: Srovnání hodnot pH - pro laboratorní vzorky s atmosférou a bez ní



Interpretace výstupů grafu 7:

Rozdíly mezi počátečními modelovanými hodnotami se zde neprojevily. Taktéž se neprojevily rozdíly v koncových stavech. Vzorky vystavené atmosféře nevykazuji rozdílné hodnoty pH. Vysvětlení stagnace hodnoty pH u vzorků s obsahem hliníku je výše.

Graf 7: Srovnání hodnot pH - pro modely s atmosférou a bez ní



5.2.2 Srovnání laboratorních a simulovaných výstupů – chromatogramy

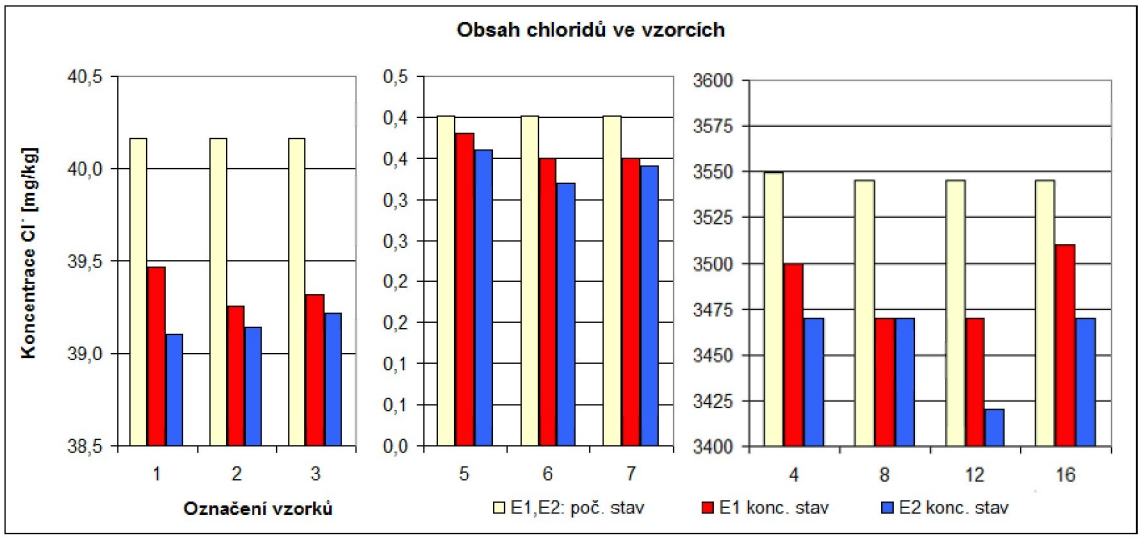
V této kapitole jsou porovnávány laboratorní a modelované výstupy koncentrací jednotlivých solí ve zkoumaných vzorcích.

5.2.2.1 Laboratorní výstupy

První sloupec (počáteční stav) v grafech 8 až 13 představuje vypočítanou hodnotu koncentrace chloridových iontů ve vzorku. Zbylé dva sloupce reprezentují jednotlivé etapy pokusů (E1 – pokusy s přístupem atmosféry, E2 – pokusy bez přítomnosti atmosféry)

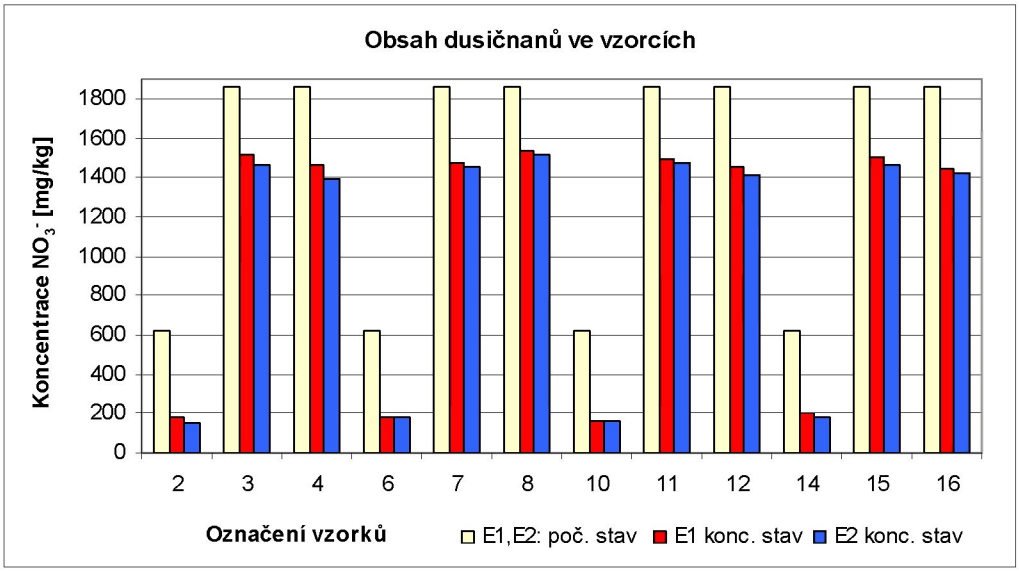
V grafu 8 jsou prezentovány všechny vzorky obsahující chloridy. Koncové stavy se od počátečního ve všech případech nepatrně liší protože chloridy jsou velmi rozpustné a železo s nimi nereaguje, aby je zredukoval na méně rozpustnou formu. Vliv atmosféry není nikterak významně patrný ve vzorcích 1, 2, 3, 5, 6, 7, naopak u vzorků 4, 12, 16 se kontakt s atmosférou projevil zvýšeným obsahem chloridů.

Graf 8: Obsah chloridů v laboratorních vzorcích – **kapalná část**



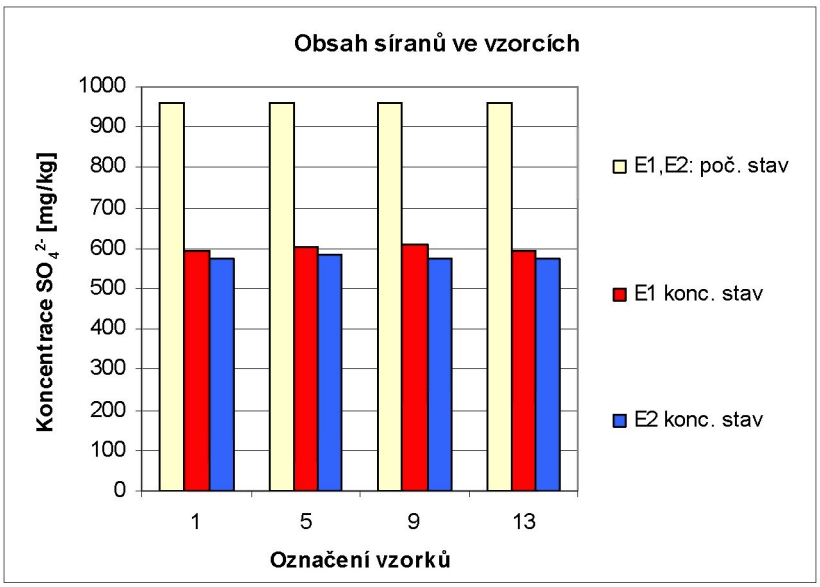
V grafu 9 jsou prezentovány všechny vzorky obsahující dusičnany. Železné nanočástice redukují dusičnany na dusitany a amonné ionty, a proto došlo po nadávkování nanoželeza ke snížení koncentrace dusičnanů ve vzorku.

Graf 9: Obsah dusičnanů v laboratorních vzorcích – **kapalná část**



V grafu 10 jsou prezentovány všechny vzorky obsahující sírany. Železné nanočástice redukují sírany na siřičitany a sulfidy. Proto došlo po nadávkování nanoželeza ke snížení koncentrace síranů ve vzorku.

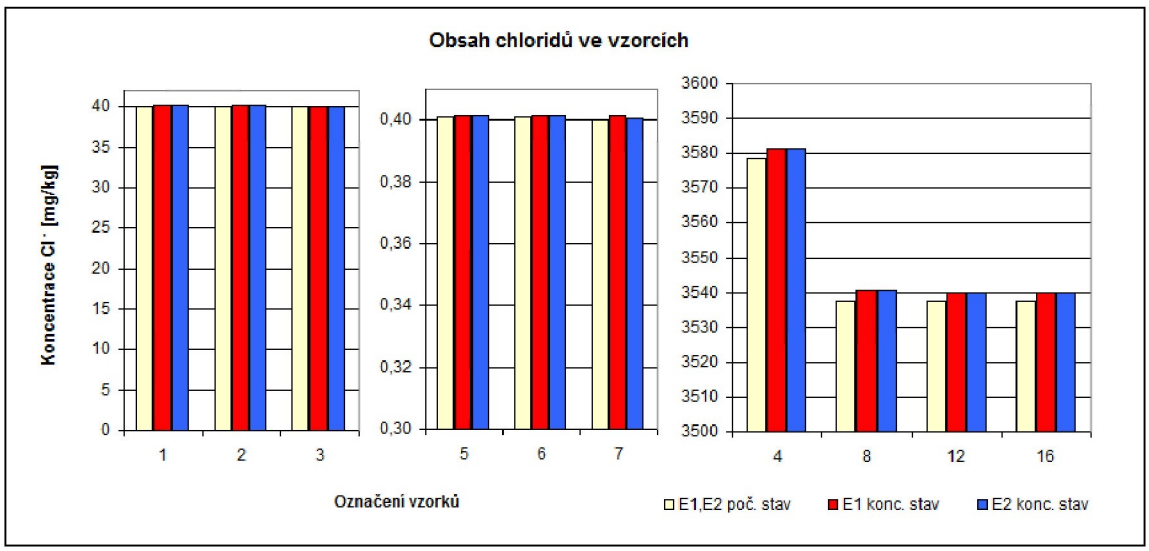
Graf 10: Obsah síranů v laboratorních vzorcích – **kapalná část**



5.2.2.2 Modelované výstupy

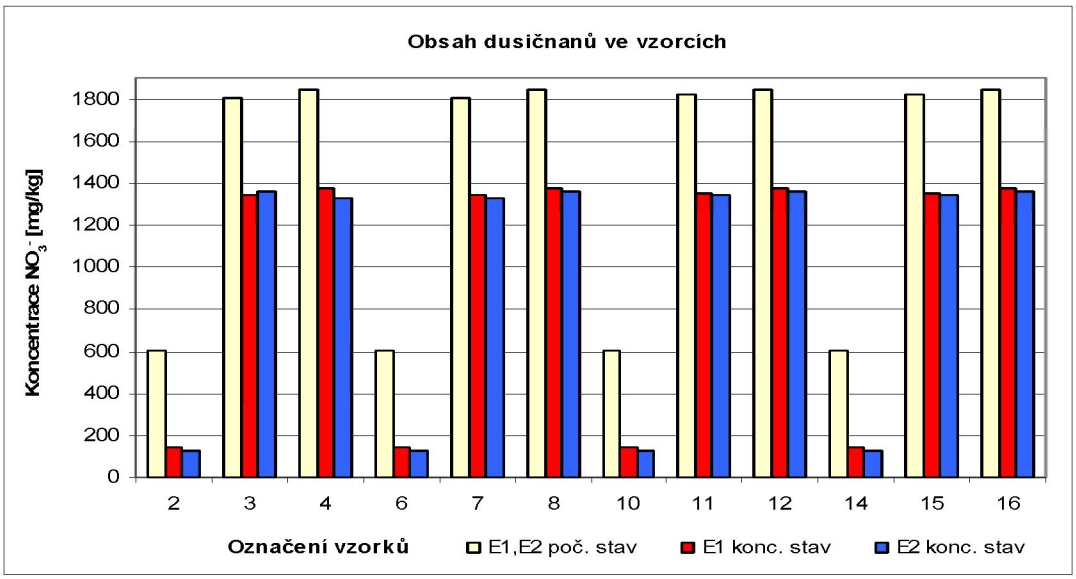
Graf 11 představuje modelované výstupy s chloridy. Rozdíl mezi koncovými stavy koncentrací je extrémně malý, projevuje se v řádu setin mg/kg.

Graf 11: Obsah chloridů v modelovaných vzorcích – **kapalná část**

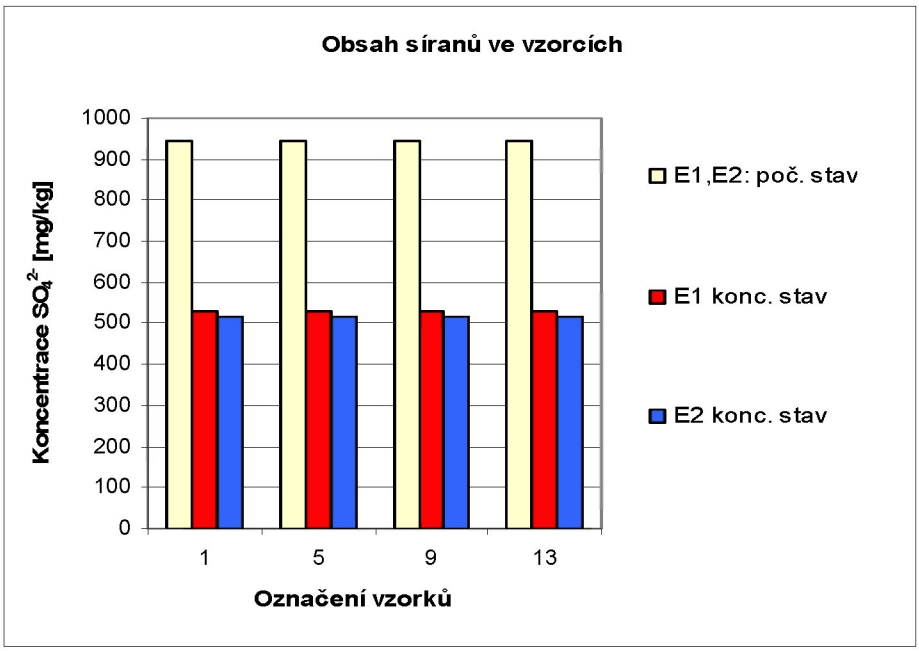


Graf 12 představuje modelované výstupy s dusičnany. Hodnoty koncových stavů laboratorních a modelovaných výstupů se různí, koncentrace dusičnanů v laboratorních výsledcích je vyšší v průměru o 140 mg/kg. Tato skutečnost mohla být způsobena nerovnovážným stavem systému (kinetika reakce je pomalejší) a dále vyredukování většího množství dusičnanů na dusitany a amonné ionty. Vliv atmosféry na vzorky je na hranici pozorovatelnosti.

Graf 12: Obsah dusičnanů v modelovaných vzorcích – **kapalná část**



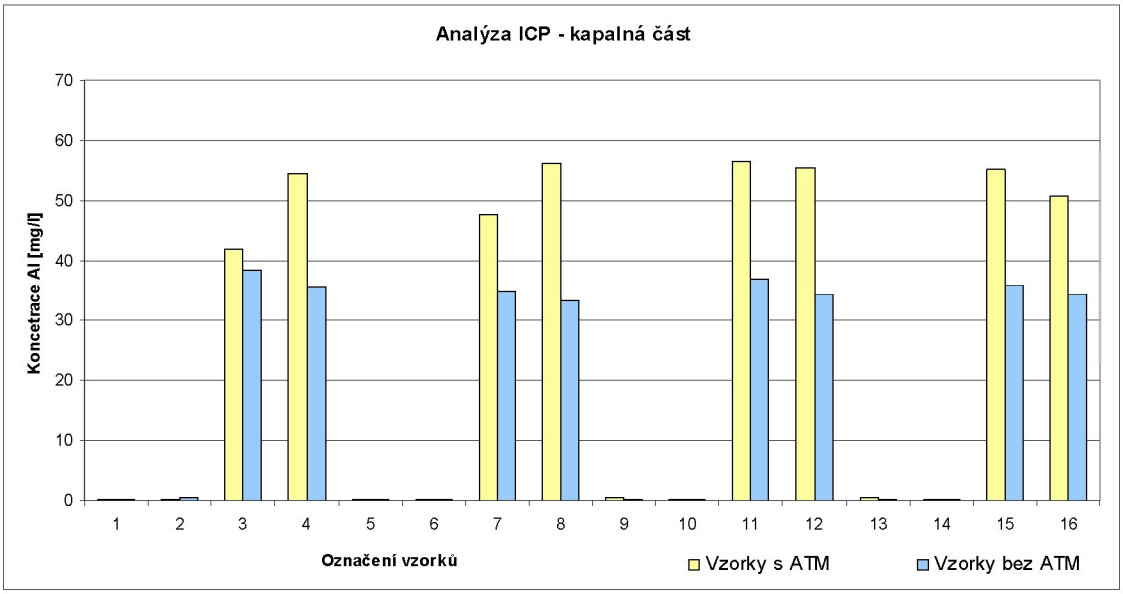
Graf 13: Obsah síranů v modelovaných vzorcích – **kapalná část**



Graf 13 představuje modelované výstupy se sírany. Hodnoty koncových stavů laboratorních a modelovaných výstupů se různí, koncentrace síranů v laboratorních výsledcích je vyšší v průměru o 70 mg/kg. Doba experimentu nebyla s největší pravděpodobností dostatečně dlouhá, aby se ve sledovaném systému stačila ustálit rovnováha. Navíc lze předpokládat, že reakcí ve vodném prostředí narůstá tloušťka oxidické vrstvy nanočástic a ne veškeré atomy nulmocného železa mají přístup k reakci tak, jak je simulováno při modelování v GWB. Úbytek síranů v roztoku způsobilo jejich vysrážení vlivem zvýšení pH a také jejich přeměna na siřičitany a sulfidy. Vliv atmosféry na vzorky je na hranici pozorovatelnosti.

5.2.3 Srovnání laboratorních a simulovaných výstupů – spektroskopie

Graf 15: Obsah **hliníku** v kapalné části vzorků obou etap



U vzorků, které byly vystaveny působení atmosféry, byla zaznamenána výrazně větší koncentrace hliníku než u vzorků bez přístupu atmosféry. To bylo způsobeno větším uvolňováním rozpuštěného hliníku do vzorků, vlivem nižšího pH. Naopak vyšší pH má za následek tvoření nerozpustných hlinitých směsí.

5.2.4 Závěry druhé části pokusů

Počáteční hodnoty experimentů a modelů jsou ve všech případech takřka totožné. Laboratorní koncové hodnoty jsou ale viditelně nižší než modelované. To může mít za následek více faktorů. Může jít například o sníženou reduktivní schopnost nanoželeza než byl předpoklad (nanočástice mohla mít vyšší poměr oxidické vrstvy na úkor elementárního železa) nebo nedostatečně dlouhou dobu laboratorního experimentu, kdy nedošlo k úplné rovnováze v systému. Model oproti reálným experimentům poskytuje již termodynamicky rovnovážné výstupy. Dalším faktorem, ovlivňujícím výsledné hodnoty v zásadité oblasti je rozpuštěný atmosférický oxid uhličitý, který má tendenci pufrovat pH. Vzorky s obsahem hliníku mají vyšší tlumící kapacitu. Hodnota pH se drží delší dobu okolo hodnoty 4, kde vzniká gibbsit ($Al(OH)_3$). V této oblasti se dochází ke tvorbě hydroxohlinitanových komplexů. Ty mají za následek spotřebovávání OH- iontů a proto nedochází k růstu, ale naopak ke stagnaci pH.

Na koncentraci testovaných iontů (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) má přítomnost atmosféry měřitelný vliv. Koncentrace iontů v laboratorních vzorcích je vyšší než u modelů z důvodu nedosažení úplné rovnováhy systému.

Vliv působení atmosféry je patrný především u laboratorních výstupů, kdy měl ke vzorku přístup atmosférický kyslík. Nulmocné železo s ním reaguje a dochází tak k růstu vrstvy oxidů na částicích. Proto interakce železa s vodíkovými kationy klesá. V modelovaných situacích se vliv atmosféry téměř vůbec neprojevil.

6 ZÁVĚR

Vývoj pH ve vzorcích s neutralizačními činidly NaOH a $Ca(OH)_2$ může být považován za bezmála identický. Laboratorní výstupy hydroxidu sodného téměř kopírují modelovaný výstup, dochází pouze k malých odchylkám, které se dají připsat chybě měření a působení atmosféry na vzorek. Podle předpokladů, došlo k výraznému nárůstu pH, což bylo účelem tohoto testu.

Hydroxid vápenatý působí na vzorek srovnatelně jako předešlý hydroxid, došlo opět k výraznému zvýšení pH. Ke shodě modelu s experimentem nedošlo tak výrazně jako u NaOH. Rozdíly byly zapříčiněny nehomogenitou aplikovaného činidla, kontaktem s atmosférou a možnou chybou měření.

Železné nanočástice reagují ve vodném prostředí alkalickou reakcí obdobně jako výše zmíněné hydroxidy, která neutralizuje kyselé roztoky a napomáhá srážení hydroxidů. V kyselém prostředí reaguje nanoželezo rychleji, jelikož částice přicházejí snáze do kontaktu s volnými vodíkovými kationy. Hodnoty laboratorních a modelovaných výstupů vzorků s přídavkem nulmocného nanoželeza se od sebe poměrně lišily. Počáteční hodnoty jsou ve všech případech sice takřka totožné, avšak koncové hodnoty získané experimentálně jsou viditelně nižší než modelované. To může být následkem více faktorů: Mohlo se jednat o nižší reduktivní schopnost nanoželeza než byl předpoklad (nanočástice měla vyšší poměr oxidické vrstvy na úkor elementárního železa) anebo nedostatečně dlouhou dobu laboratorního experimentu, kdy nedošlo k úplné rovnováze v systému. Výsledky byly ovlivněny tvorbou železnatých a železitých oxohydroxokomplexů v první fázi ustalování rovnováhy systému a následným vznikem termodynamicky stabilních minerálů (goethit, wüstit, apod.). V reálných vzorcích vznikají různé asociáty železa jako např. $FeOH^+$ (vyskytující se v kyselé oblasti) nebo např. $Fe(OH)_3^-$ (vyskytující se v zásadité oblasti). Tyto látky mohou mít při přecházení do stabilnějších stavů za následek vliv na hodnotu pH. Naproti tomu GWB vytváří výstup s již termodynamicky stabilními produkty. Navíc lze předpokládat, že reakcí ve vodném prostředí narůstá tloušťka oxidické vrstvy nanočástic a ne veškeré atomy nulmocného železa mají přístup k reakci tak, jak je simulováno při modelování v GWB.

Vliv působení atmosféry je patrný především u laboratorních výstupů, kdy měl ke vzorku přístup atmosférický kyslík. Nulmocné železo s ním reaguje, čímž způsobuje růst vrstvy oxidů na částicích To mělo za následek snížení jejich reaktivity a schopnost

zvyšovat pH. Dalším faktorem v souvislosti s atmosférou, který ovlivnil výsledné hodnoty v zásadité oblasti, je rozpuštěný atmosférický oxid uhličitý, který má tendenci tlumit nárůst pH.

Na koncentraci testovaných iontů (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) má přítomnost atmosféry měřitelný vliv. Koncentrace iontů v laboratorních vzorcích je vyšší než u modelů z důvodu nedosažení úplné rovnováhy systému.

U vzorků s obsahem hliníku dochází k pufrování počátečních i koncových hodnot výstupu. pH se drží v kyselé oblasti (okolo hodnoty 4), kde vzniká gibbsit ($Al(OH)_3$). V této oblasti dochází k tvorbě hydroxohlinitanových komplexů. Ty mají za následek spotřebu OH^- iontů, a proto nedochází k růstu, ale naopak ke stagnaci pH.

Úbytek síranů v roztoku způsobilo jejich vysrážení vlivem zvýšení pH a také jejich přeměna na siřičitany a sulfidy. Obdobně tomu bylo v případě více rozpustných dusičnanů, které byly přídavkem nZVI redukovány na dusitany a amonné ionty.

Na tuto práci lze navázat bližším provázáním experimentu a modelu. Přiblížení modelu je možné provést v oblasti podrobnějšího potlačování termodynamicky stabilních produktů. Naopak v případě experimentu lze prodloužit jeho trvání až do dosažení úplné termodynamické rovnováhy.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] Kolektiv autorů: Kompendium sanačních technologií, vydal Ekomonitor, 2006, 1. vydání, str. 197 - 205

[2] PITTER, P. Hydrochemie. Praha : vydavatelství VŠCHT Praha, 1999, str. 77-78, 589, ISBN 80-03-00525-6

[3] PHENRAT, T., SALEH, N., SIRK, K., TILTON, R.D., LOWRY, G. V. (2006): Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. Environ. Sci. Technol. 41 (1): 284 -290

[4] KLÍMKOVÁ, Š.; ČERNÍK, M. : Application of Zero-Valent Nanoparticles for Acid Mine Water Remediation. In Rapantova, N.; Hrkal, Z. (eds.). Mine Water and the Environment Proceedings - 10th International Mine Water Association Congress. Karlovy Vary, Czech Republic, 2.-5. 6. 2008. Ostrava: VŠB-Technical University of Ostrava, 2008, p. 281-284. ISBN 978-80-248-1767-5.

[5] LING LI et al.,Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review;Critical Reviews in Environmental Science and Technology

[6] SCHRICK, B., HYDUTSKY, B.W., BLOUGH J.L., AND MALLOUK, T.E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater , Chem. Mater. 16, 2187,2004.

[7] BARABASZOVÁ, K. Nanotechnologie a nanomateriály . 1st ed. 2006. ISBN 80-248-1210-X.

[8] KLÍMKOVÁ, Š.; NOSEK, J.; ČERNÍK, M. KLÍMKOVÁ, Š.; NOSEK, J.; ČERNÍK, M. : Výzkum transportu povrchově aktivních směsí nanoželeza. Žďár nad Sázavou, 8.-9.10. 2008. Chrudim : Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., 2008, p. 17-22. ISBN 978-80-86832-37-1.

[9] KLÍMKOVÁ, Š.; NOSEK, J.; PLUHAŘ, T. : Vlastnosti železných nanočástic. In Odpadové fórum. Milovy, 22.-24.4. 2009. Aprochem, 2009 (in press).

[10] LIU, Z.L., WANG, H.B., LU, Q.H., DU, G.H., PENG, L., DU, Y.Q., ZHANG, S.M., and YAO, K.L. Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. 283, 258, 2004.

[11] LIU, Y.Q., MAJETICH, S.A., TILTON, R.D., SHOLL, D.S., and LOWRY, G.V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties, Environ. Sci. Technol. 39, 1338, 2005.

[12] NURMI, J.T., TRATNYEK, P.G., SARATHY, V., BAER, D.R., and AMONETTE, J.E. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry,and kinetics, Environ. Sci. Technol. 39, 1221, 2005.

[13] CARPENTER, E. E. Iron nanoparticles as potential magnetic carriers, J. Magn. Magn. Mater. 225, 17, 2001.

[14] ZEMAN, J. *Interakce vody s atmosférou a minerály : modelování stability přírodních anorganických systémů*. © Josef Zeman, 2007. 86 p.

[15] VOLKA, K. a kolektiv, *Analytická chemie.* Praha : vydavatelství VŠCHT Praha, 1995., ISBN 80-7080-245-6

PŘÍLOHA

Výpočet koncentrace kyseliny chlorovodíkové (36%)

V_{pip} = 10 ml;

V_{celk} = 1 l;

$M_{(HCl)}$ = 36,46064 g/mol

c = 0,1 mol/l

$\varsigma_{(HCl)}$ = 1,18 kg/l

w = 0,36

$$c_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl} \cdot V_{celk}} = \frac{m_{HCl} \cdot w_{HCl}}{M_{HCl} \cdot V_{celk}} = \frac{\varsigma_{HCl} \cdot V_{pip} \cdot w_{HCl}}{M_{HCl} \cdot V_{celk}} = 0{,}0001165092 \text{ mol}$$

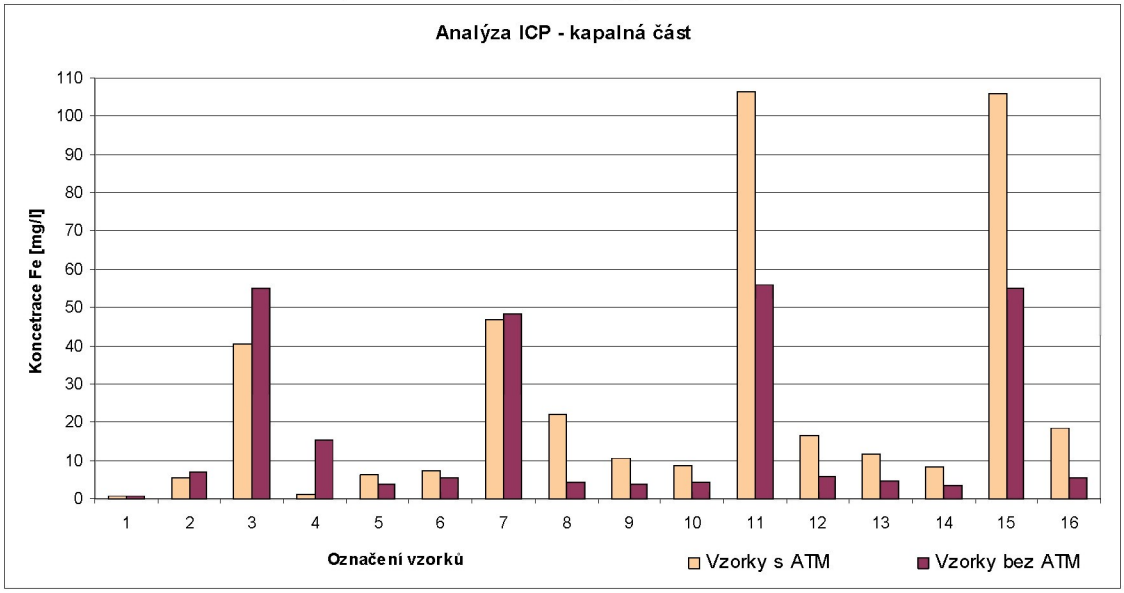
Laboratorní hodnoty Eh

Hodnoty jsou vztaženy na standardní vodíkovou elektrodu. Připočteno bylo 211 mV.

1. Etapa - s přístupem atmosféry								
Označení vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8
ORP [mV]	442,6	344,5	470,2	395,5	393,3	317,3	499,7	371,4
Označení vzorku	9	10	11	12	13	14	15	16
ORP [mV]	362,9	352,2	557,1	410,4	400,1	404,7	580	446,4

2. Etapa - bez přístupu atmosféry								
Označení vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8
ORP [mV]	-340	-65	310	350	-35	110	381	408
Označení vzorku	9	10	11	12	13	14	15	16
ORP [mV]	21	133	407	442	113	135	430	445

Graf I: Obsah **železa** v kapalné části vzorků etapy 1 a 2



Všechna potřebná data s výpočty, naměřenými hodnotami a simulacemi jsou k dispozici na přiloženém CD.