

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Sledování sulfidace nanočástic kovového železa z pohledu fyzikálně-chemických parametrů

Bakalářská práce

Autor:	Klára Gajdošová
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Konzultant:	Prof. Ing. Ondřej Šráček, Ph.D., M.Sc
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční

Palacký University Olomouc

Faculty of Science

Department of Physical Chemistry



Sulfidation of Iron Nanoparticles from the Point of View of Evolution of Physico-chemical Parameters

Bachelor thesis

Author:	Klára Gajdošová
Supervisor:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Consultant:	Prof. Ing. Ondřej Šráček, Ph.D., M.Sc
Study programme:	Chemistry
Study major:	Nanomaterial chemistry
Study form:	Full-time

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že veškeré literární prameny, z nichž jsem čerpala, jsem uvedla v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne:

Klára Gajdošová

Chtěla bych poděkovat vedoucímu této práce, Mgr. Janu Filipovi, Ph.D., za odborné vedení a poznámky při sepisování bakalářské práce a přípravy prezentace k její obhajobě. Dále bych chtěla poděkovat Prof. Ing. Ondřeji Šráčkovi, Ph.D., M.Sc. za pomoc s geochemickou částí této bakalářské práce a za sestavení Eh-pH diagramů, a RNDr. Miroslavu Brumovskému, Ph.D., za ochotnou asistenci v laboratoři a za revizi textu.

Další poděkování patří Mgr. Ivu Medříkovi za navážky nZVI částic a pomoc v laboratoři, Mgr. Radce Pechancové za analýzu koncentrace rozpuštěné síry na přístroji ICP-MS, Mgr. Janu Kolaříkovi za analýzu koncentrace rozpuštěného železa a sodíku na přístroji AAS, Mgr. Josefu Kašíkovi za analýzu sraženiny pomocí rentgenové práškové difrakce a vyhodnocení peaků a Ing. Janě Oborné, Ph.D. za asistenci v laboratoři.

Bibliografická identifikace

- Autor: Klára Gajdošová
- Název práce: Sledování sulfidace nanočástic kovového železa z pohledu fyzikálně-chemických parametrů
- Typ práce: Bakalářská
- Pracoviště: Regionální Centrum Pokročilých Technologí a Materiálů, Univerzita Palackého v Olomouci
- Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.
- Konzultant: Prof. Ing. Ondřej Šrámek, Ph.D., M.Sc
- Rok obhajoby: 2019
- Abstrakt: Tato bakalářská práce se zabývá sledováním vývoje fyzikálně-chemických parametrů reakčních suspenzí v průběhu procesu sulfidace povrchu nanočástic železa. Jako sulfidační činidlo byl použit roztok Na_2S o dvou koncentracích. Experimenty probíhaly 72 hodin a po tuto dobu byly experimentálně sledovány veličiny pH, oxidačně-redukční potenciál, a koncentrace rozpuštěných prvků Fe, S a Na. Z naměřených dat byly vytvořeny geochemické modely speciace a inverzní geochemické modely doplněné o Eh-pH diagramy. Dosažené výsledky naznačují, že sulfidace povrchu nanočástic železa proběhne dominantně v prvních 24 hodinách. Vzniklé sulfidické slupky na povrchu nanočástic nulamocného železa jsou pravděpodobně kombinací různých sulfidů jako jsou amorfní FeS nebo krystalický FeS (mackinawit) a další nestechiometrické sulfidy s vyšším obsahem síry než železa.
- Klíčová slova: nanočástice nulamocného železa (nZVI), sulfidace, sulfidované nanočástice nulamocného železa (S-nZVI), čištění podzemních vod, saturační indexy, inverzní geochemické modelování, Eh-pH diagramy
- Počet stran: 35
- Počet příloh: 1
- Jazyk: Český

Bibliographic identification

Author: Klára Gajdošová

Title: Sulfidation of Iron Nanoparticles from the Point of View of Evolution of Physico-chemical Parameters

Type of Thesis: Bachelor

Department: Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc

Supervisor: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Consultant: Prof. Ing. Ondřej Šrámek, Ph.D., M.Sc

The Year of Presentation: 2019

Abstract: This bachelor thesis investigates evolution of physico-chemical parameters in reactionary suspensions during surface sulfidation of iron nanoparticles. Solutions of Na₂S in two different concentrations were used as sulfidation agents. The experiments took 72 hours during which specific physico-chemical parameters were examined, namely pH, redox potential, and concentrations of dissolved species of Fe, S and Na. Speciation and inverse geochemical modelling were performed, and Eh-pH diagrams created for collected data. Achieved results suggest that sulfidation takes place mostly in the first 24 hours. The sulphide shell on nZVI particles is probably composed of different types of sulphides such are amorphous FeS or crystalline FeS (mackinawite) and other nonstoichiometric sulphides containing more sulphur than iron.

Keywords: nanoscale zero-valent iron (nZVI), sulfidation, sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI), decontamination of groundwater, saturation indices, inverse geochemical modelling, Eh-pH diagrams

Number of Pages: 35

Number of Appendices: 1

Language: Czech

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1	Nanočástice nulamocného železa.....	2
2.2	Sulfidace.....	3
2.2.1	Průběh sulfidace nZVI částic	3
2.2.2	Výhody sulfidovaných nZVI částic	5
2.3	Formy výskytu Fe ve vodách	6
2.4	Formy výskytu S ve vodách	7
2.5	Formy výskytu Na ve vodách	8
2.6	Fyzikálně-chemické parametry	8
2.7	Geochemické modelování	11
2.7.1	Termodynamický přístup	12
2.7.2	Kinetický přístup.....	12
2.7.3	Bilance hmoty	13
2.8	Software pro geochemické modelování	13
2.9	Eh-pH diagramy	14
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	15
3.1	Použitý materiál a vybavení	15
3.1.1	Chemikálie	15
3.1.2	Pomůcky a vybavení	15
3.1.3	Software	16
3.2	Použité metody.....	16
3.2.1	Kalibrace elektrod.....	16
3.2.2	Příprava suspenzí nanočástic nulamocného železa.....	16
3.2.3	Dlouhodobé sledování pH a redoxního potenciálu.....	17
3.2.4	Sledování koncentrací rozpuštěného Fe, S a Na.....	18

3.2.5	Stanovení rozpuštěného Fe, S a Na	19
3.2.6	Analýza sraženiny	19
3.2.7	Geochemické modelování – speciace	20
3.2.8	Inverzní geochemické modelování	20
3.2.9	Eh-pH diagramy	20
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	21
4.1	Vývoj fyzikálně-chemických parametrů	21
4.1.1	Vývoj pH v průběhu sulfidace	21
4.1.2	Vývoj redoxního potenciálu v průběhu sulfidace	22
4.2	Vývoj koncentrací rozpouštěných látek	23
4.2.1	Vývoj koncentrace rozpuštěného Fe	23
4.2.2	Vývoj koncentrace rozpuštěného S	25
4.2.3	Vývoj koncentrace rozpuštěného Na	25
4.3	Analýza sraženiny	27
4.4	Geochemické modelování	27
4.4.1	Speciace	27
4.4.2	Inverzní geochemické modelování	29
4.4.3	Eh-pH diagramy	30
5	ZÁVĚR	32
6	SUMMARY	33
7	SEZNAM LITERATURY	34
8	PŘÍLOHY	36

1 ÚVOD

Kontaminace podzemních vod různými nebezpečnými organickými, anorganickými či dokonce radioaktivními látkami je v současné době velkým problémem jak pro lidskou společnost, tak pro celé životní prostředí. Tyto látky se většinou dostávají do životního prostředí z antropogenní činnosti z různých odvětví průmyslu. Snahy o jejich efektivní odstranění vedou v poslední době stále častěji k použití nanočástic nulamocného železa. Ty jsou díky svému velkému povrchu extrémně reaktivní. Mají silné redukční účinky a jejich zoxidovaný povrch může sloužit jako sorbent například pro kationty kovů.

Už od 90. let jsou používány sulfidované materiály na bázi železa pro čištění podzemních vod. Nejprve se jednalo o propustné reaktivní bariéry (PRB) se zabudovaným nulamocným železem, kdy sulfidická síra pocházela převážně z biogenní redukce síranů přítomných ve vodě. V posledních letech se cíleně připravují sulfidované materiály na bázi železa, které by mohly mít vyšší účinnost v čištění podzemních vod. Sulfidované nZVI částice hůře reagují s vodou, snižují jejich agregaci a tím pádem zvyšují mobilitu, zvyšují reaktivitu s kontaminanty a zachovávají selektivitu odstraňování kontaminantů. Dosavadní výsledky testování sulfidovaných nanočástic nulamocného železa vykazují z krátkodobého hlediska vysokou účinnost redukce kontaminantů a z dlouhodobého hlediska dlouhou životnost pro jejich průběžné odstraňování.

Cílem této práce je popsat průběh sulfidace nanočástic nulamocného železa, a to z pohledu vývoje fyzikálně-chemických parametrů. V sadách experimentů je sledován vývoj pH, oxidačně-redukčního potenciálu a koncentrace rozpuštěných prvků – Fe, S a Na. Z naměřených dat jsou vytvořeny geochemické modely speciace, inverzního modelování a Eh-pH diagramy. Vedlejším úkolem je pokusit se charakterizovat sraženinu vznikající v prvních hodinách sulfidace pomocí rentgenové práškové difrakce.

Tyto dosažené výsledky vedou k lepšímu pochopení průběhu sulfidace nanočástic nulamocného železa.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Nanočástice nulamocného železa

Nanočástice nulamocného železa (nZVI) jsou tmavě šedé, feromagnetické, pyroforické částice s velikostí většinou do 100 nm a plochou povrchu kolem 25 m²/g. Jejich velikost, tvar a uniformita záleží na způsobu přípravy. Metody přípravy mohou být fyzikální (mletí, litografie) či chemické (redukce hexaaquaželezitého kationtu tetrahydridoboritanem sodným, redukce goethitu (α -FeO(OH)) či hematitu (Fe₂O₃) vodíkem za zvýšené teploty, nebo přírodní redukce železnatých sloučenin pomocí extraktů např. z kávy, černého či zeleného čaje).¹

Nanočástice nulamocného železa se v posledních dvaceti letech s oblibou používají k čištění převážně podzemních vod od různých kontaminantů.² Jejich největší výhodou je, že redukcí kontaminantů se nZVI částice oxidují na různé oxidy a hydroxidy, které jsou běžně se vyskytujícími minerály v půdě i sedimentech.

Dekontaminace prostředí probíhá redukcí, adsorpcí a/nebo koagulací škodlivých látek. Dosavadně bylo potvrzeno úspěšné odstranění více než 70-ti různých typů kontaminantů.³ Výhodné také je, že vznikající oxidy železa, na kterých jsou naadsorbovány škodlivé látky, jsou magnetické, a tedy dají se z půdy odseparovat pomocí magnetických sítěk.

Účinnost nZVI částic silně závisí nejenom na jejich velikosti a s tím spojenou plochou povrchu a koncentraci v aplikované disperzi, ale také na jejich mobilitě, tedy stabilitě vůči agregaci. Ta se uměle zvyšuje povrchovou modifikací. Polymerní stabilizátory, jako např. polyakrylová kyselina (PAA), nejsou vhodné z environmentálního hlediska, a také protože snižují reaktivitu nZVI částic.⁴ Přírodní stabilizátory jako např. xantanová či guarová guma nezajišťují nanočásticím dlouhodobou stabilitu.³

Velmi účinným způsobem modifikace nZVI částic je navázání netoxického, neionického surfaktantu Tweenu 80. Taková 20% (w/w) vodná disperze vykazuje alespoň dvou měsíční stabilitu vůči agregaci a neobvykle nízký stupeň oxidace povrchu nZVI částic vodou (méně než 15%). Tween 80 se okamžitě adsorbuje na fázové rozhraní (povrch nanočástic) tenkou kompaktní vrstvou, která je propustná pro kontaminanty.³

Dalším způsobem modifikace nanočástic nulamocného železa je jejich pokrytí sírou v nižších oxidačních stavech (sulfidované nZVI, S-nZVI), jak je rozepsáno v následující kapitole.

2.2 Sulfidace

2.2.1 Průběh sulfidace nZVI částic

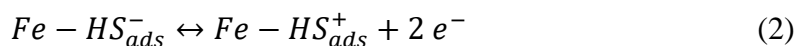
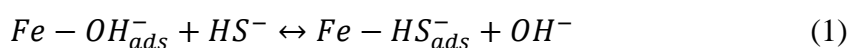
Pro pochopení jednotlivých kroků sulfidace nZVI částic je nutné znát rovnováhy různých forem výskytu zapojených prvků ve vodných roztocích. To je dále rozebráno v kapitolách 2.3 – 2.5.

Zkoumání procesu sulfidace železa je důležité jak z pohledu biogeochemického, který zahrnuje procesy probíhající v půdě, sedimentech, podzemních vodách či mokřadech, ale také z pohledu technického, kdy různé železné objekty musí být chráněny právě před biotickou a abiotickou korozi způsobenou sírou.

Sulfidace je proces modifikace povrchu či celého objemu materiálu vystaveného různým sloučeninám síry. Jako sulfidační činidlo mohou být použity prekurzory síry v jakémkoli skupenství, a tedy buď v plynné podobě (sírany SO_4^{2-} , oxid siřičitý SO_2) nebo v rozpuštěné formě (dithioničitany $S_2O_4^{2-}$, thiosírany $S_2O_3^{2-}$, sulfidy S^{2-} či polysulfidy S_x^{2-}), přičemž prekurzor nZVI částic je v suspenzi, anebo může být použito sulfidační činidlo v pevné formě (elementární síra S^0), kdy se jedná o proces mletí a kdy i prekurzor nZVI částic je v pevné, práškové formě.

Jsou-li prekurzory síry i nZVI částic v rozpuštěné formě, dochází za přítomnosti redukčního činidla (např. $NaBH_4$) k tvorbě sulfidovaných nZVI částic, které jsou modifikované v celém objemu. Také při přípravě metodou mletí síry $S^0(s)$ s částicemi ZVI(s) dochází k přípravě sulfidovaných částic nulamocného železa modifikovaných v celém jejich objemu. Při těchto metodách tedy dochází k modifikaci ZVI částic přímo při jejich přípravě. Je-li pouze prekurzor síry v roztoku a předem připravené nZVI částice jsou v pevné fázi, jde o post-syntetickou povrchovou modifikaci nZVI částic.⁵

Sulfidace předpřipravených nZVI částic probíhá dvoufázově. Nejprve dochází k rychlé adsorpci HS^- na povrch nZVI částic, které tak nahradí předtím adsorbované OH^- ionty (rovnice č. 1), čímž se vytvoří tenká vrstva FeS . Při zvýšené kyselosti se rovnováha rovnice č. 1 výrazně posune směrem k adsorpci HS^- , protože uvolněné OH^- ionty se slučují s volnými protony. Potom železo uvolňuje HS^- namísto OH^- a zároveň se oxiduje na Fe^{+2} , čímž vzniká FeS (rovnice č. 2, 3).^{5,6}



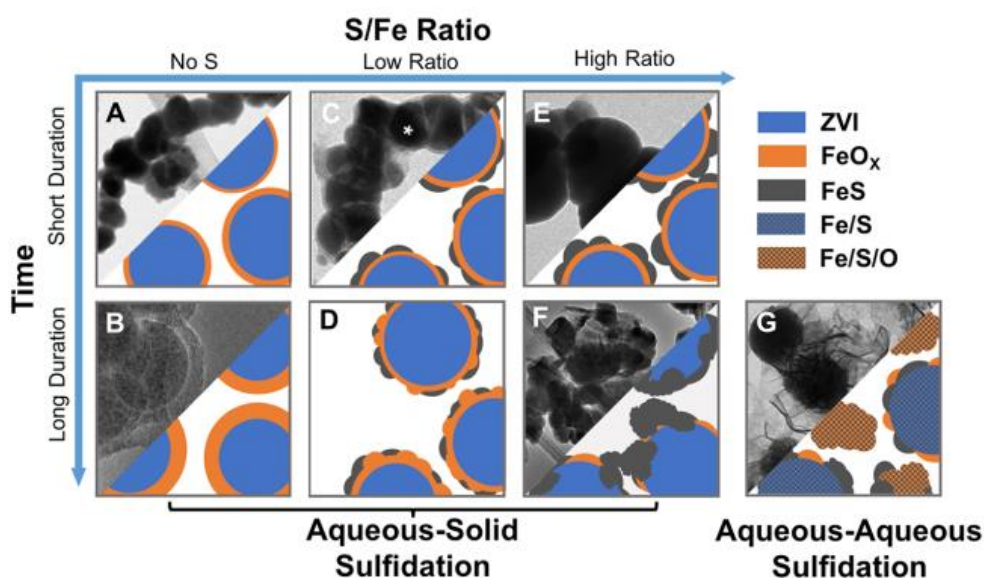
Vzniklý FeS je podle rentgenové difrakce (XRD) ve formě amorfní nebo nanokrystalické (mackinawit).^{7,8} Jeho další přeměna na krystalický mackinawit anebo stabilnější pyrit (FeS₂) vyžaduje poměrně dlouhé reakční časy. Podle rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) je síra v sulfidické vrstvě ve formě monosulfidů, disulfidů či vyšších polysulfidů, a železo částečně zůstává ve formě nulamocné a částečně se oxiduje na ion Fe⁺².⁵

Morfologie vytvořené vrstvy FeS závisí na typu skupenství prekurzorů S a Fe, poměru prvků S:Fe a době sulfidace (obrázek č. 1).

Nemodifikované částice nZVI(s) ve vodě tvoří core-shell strukturu (nZVI-oxidická vrstva), tedy dochází k postupné oxidaci povrchu, která prostoupí tím hlouběji, čím déle jsou nZVI částice ve styku s vodou (obrázek č. 1 A, B).

Pro sulfidaci s použitím kapalného prekurzoru síry a práškových nanočástic nulamocného železa vznikají sulfidické vrstvy různých morfologií. Při krátkém průběhu sulfidace vznikají na povrchu nanočástic ostrůvkovitě struktury o téměř stejné velikosti při použití různých poměrů prvků (obrázek č. 1 C, E). Při delším průběhu sulfidace pokračuje srážení sekundárního FeS ve vločkovité podobě, které je mnohem výraznější při použití vyššího poměru prvků (obrázek č. 1 D, F).

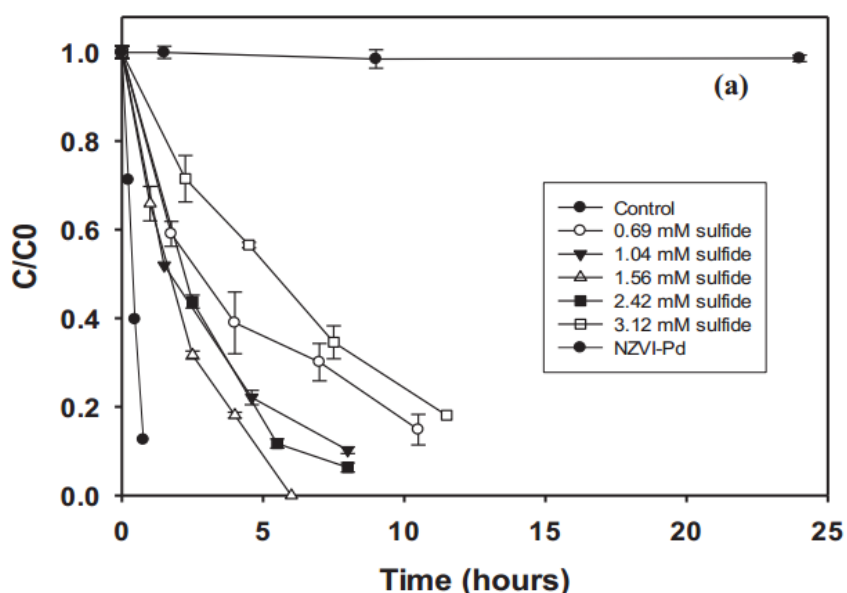
Při použití prekurzorů obou prvků v rozpuštěné formě je povrch částic tvořený Fe/FeS strukturou a (hydr)oxidy železa. Jádrem je v tomto případě tvořeno nulamocným železem a sírou (obrázek č. 1 G).⁵



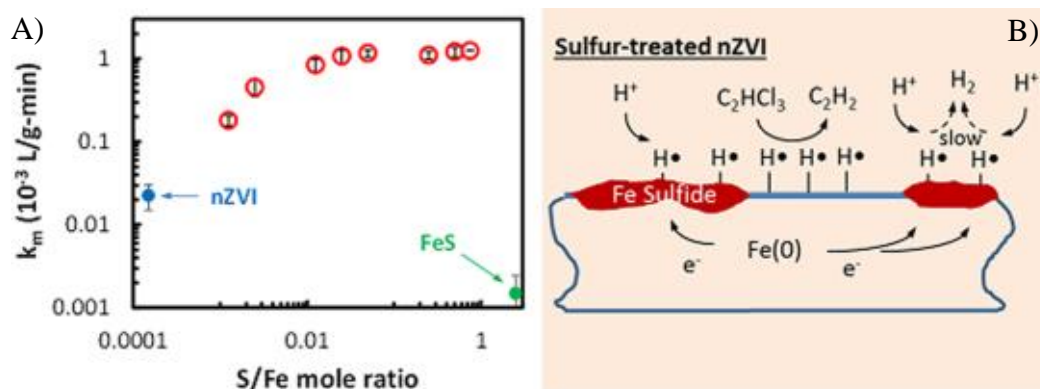
Obrázek č. 1: Schéma sulfidace nZVI částic připravených redukcí tetrahydridoboritanem sodným s odpovídajícími obrázky z TEM; osa x představuje počáteční množství S, osa y dobu sulfidace

2.2.2 Výhody sulfidovaných nZVI částic

Sulfidované nanočástice nulamocného železa mohou být efektivnější v procesech čištění podzemních vod z důvodu jejich vyšší selektivity při reakci s kontaminanty (typicky TCE, viz. obrázek č. 2⁹). Účinnost redukce halogenovaných uhlovodíků či rozpuštěných kovů je u nZVI částic snížena reakcí s necílovými látkami, nejčastěji s vodou – dochází k redukci vody na H₂, reakci s rozpuštěným kyslíkem a dalším vedlejším reakcím. Sulfidace selektivně snižuje reaktivitu nZVI částic s vodou, tedy korozi železa (obrázek č. 3¹⁰). Navíc vzniklá fáze FeS je také reaktivní s některými kontaminanty, jako např. chlorovanými rozpouštědly.¹¹ To všechno může přispívat k vyšší selektivitě takto modifikovaných nZVI částic při odstraňování kontaminantů ze znečištěných vod.



Obrázek č. 2: Graf závislosti poměru koncentrací trichloroethylenu na čase působení různě koncentrovaných S-nZVI a nZVI-Pd suspenzí; nesulfidované nZVI částice s 0,5 % (w/w) obsahem Pd nevykazují téměř žádnou dekontaminační schopnost; nejvyšší účinnost za nejkratší dobu působení vykazuje suspenze s koncentrací sulfidu 1,56 mM označená prázdnými trojúhelníčky směřujícími nahoru



Obrázek č. 3: A) Efekt sulfidace nZVI částic (červené body) na podstatné zvýšení rychlostní konstanty redukce TCE oproti použití nesulfidovaných nZVI částic (modrý bod); B) schéma favorizující redukci TCE atomovým vodíkem před jejich rekombinací za vzniku H₂ molekuly

Sulfidované nZVI částice vykazují lepší schopnost odstraňovat z kontaminovaných vod různé kovy a polokovy, a to jiným mechanismem než samotné nZVI částice. Nesulfidované nZVI částice odstraňují kontaminanty z podzemních vod na základě redoxního potenciálu (kovy a polokovy s vyšším redoxním potenciálem jsou odstraňovány převážně redukcí imobilizací, zatímco ty s nižším redoxním potenciálem jsou odstraňovány adsorpcí nebo vysrážením). V případě S-nZVI částic hraje hlavní roli rozpustnost vznikajících sulfidů. Ty se vylučují v anoxických redukčních podmínkách, tedy v podzemních vodách, kam aplikace nZVI/S-nZVI částic směřuje. Tímto způsobem jsou úspěšně odstraňovány např. Tc(VII)⁷, Cr(VI)⁸ anebo některé radionuklidy¹².

S-nZVI částice jsou také vhodné k odstraňování organických kontaminantů, převážně chlorových derivátů alifatických sloučenin^{9,10,13}, ale také bromových derivátů¹⁴ nebo dokonce antibiotik¹⁵. S-nZVI částice fungují v anoxických podmínkách jako primární redukční činidlo chlorových a bromových derivátů a preferují β -eliminaci před hydrogenolýzou.¹²

2.3 Formy výskytu Fe ve vodách

Forma výskytu železa ve vodách závisí na hodnotách pH, oxidačně-redukčního potenciálu a komplexotvorných látkách přítomných v dané vodě.

Rozpuštěné železo se může vyskytovat ve formě iontů Fe⁺² a Fe⁺³.

V anoxických podmínkách, které převažují v podzemních vodách, se železo vyskytuje v oxidačním stupni +II. Za těchto podmínek se železo může srážet ve formě sloučenin jako Fe(OH)₂(s), siderit FeCO₃(s) nebo FeS(s).

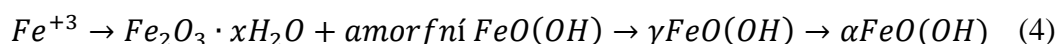
Rozpustnost $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (tvořící bílé krystalky) je v kyselém pH větší v porovnání s rozpustností hydratovaného oxidu železitého (hnědé krystalky), zatímco v alkalické oblasti je to naopak.¹⁶

Pro vysrážení sideritu v anoxických podzemních vodách je potřeba mít silně přesycenou vodu Fe^{+2} ionty a rozpuštěným CO_2 , přestože z termodynamického hlediska je jeho vysrážení jednoznačné.

Pokud je železo rozpuštěné ve vodě obsahující rozpuštěné formy sulfanu, je jeho rozpustnost závislá na hodnotě pH a součinu rozpustnosti $\text{FeS}(\text{s})$, který je mnohem nižší v porovnání se součinem rozpustnosti FeCO_3 . Avšak při vysoké koncentraci rozpuštěného CO_2 a nízké koncentraci sulfidické síry se $\text{FeS}(\text{s})$ nemusí vůbec vyskytovat.

V oxických vodách, tedy vodách s rozpuštěným kyslíkem (povrchových vodách), je nejstabilnější forma železa Fe^{+3} , vyskytující se v různých komplexních formách s hydroxidovým aniontem v závislosti na pH. Jako jednoduchý ion Fe^{+3} se železo vyskytuje pouze v silně kyselé oblasti s pH nižším než 2.

Schéma základních transformací Fe^{+3} iontu a odvozených pevných fází v neutrálním až slabě kyselém pH je vyjádřeno rovnicí č. 4¹⁶:



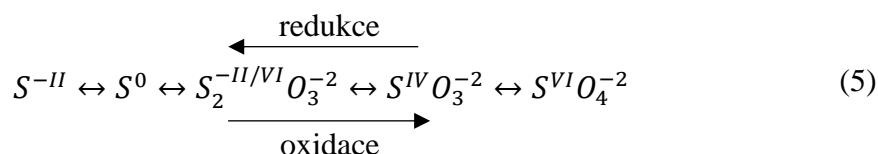
Triviální názvy γ FeO(OH) a α FeO(OH) jsou lepidokrokite a goethit.

Je-li ve vodě přítomný rozpuštěný sulfan, je v alkalické oblasti předpokládán vysrážení sulfidu, který je směsí $\text{FeS}+\text{S}$. Ten se postupně oxiduje a hydrolyzuje na $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Je-li rozpuštěný sulfan v kyselém prostředí, může redukovat železité ionty na železnaté.¹⁶

2.4 Formy výskytu S ve vodách

Síra se ve vodách vyskytuje jak v anorganické (sulfan H_2S a jeho iontové formy HS^- a S^{2-} , thiokyanatany SCN^- , elementární síra S^0 , thiosířany $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, siřičitany SO_3^{2-} a sířany SO_4^{2-}), tak organické podobě (bílkoviny, aminokyseliny). Výskyt jednotlivých forem závisí především na hodnotě pH a oxidačně-redukčním potenciálu. Thiokyanatany, thiosířany a siřičitany jsou však ve vodách termodynamicky nestabilní.

Jelikož síra je biogenní prvek, její výskyt v různých oxidačních stavech závisí na biochemických procesech přeměňujících její sloučeniny. Konečným produktem biochemické redukce je sulfan a jeho iontové formy a konečným produktem biochemické oxidace jsou sířany (rovnice č. 5)¹⁶.

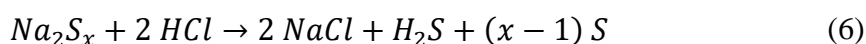


Bakterie způsobující oxidaci síry pocházejí např. z rodu *Beggiatoa* nebo *Thiobacillus*, bakterie způsobující redukci síry z rodu *Desulfovibrio*.¹⁶

Sírany jsou společně s hydrogenuhličitanými a chloridy hlavními anionty vyskytujícími se v přírodních vodách. Převažují v důlních vodách v okolí ložisek sulfidických rud. Naopak u fosilních ropných vod se nevyskytují vůbec z důvodu jejich biochemické redukce v anaerobním prostředí.

Sulfan a jeho iontové formy, tedy síra v oxidačním stavu -II, se může vyskytovat pouze za anoxických podmínek. Zmíněné možné formy jsou hydrogensulfid HS^- , sulfid S^{2-} , nedisociovaný sulfan $H_2S(g)$ anebo polysulfidy S_x^{2-} .

Polysulfidy se v kyselém prostředí rozkládají podle rovnice č. 6¹⁶:



Nedisociovaný H_2S převládá při slabě kyselém a neutrálním pH, HS^- při vyšším pH do hodnoty téměř 13, a S^{2-} pouze v silně alkalických oblastech s pH nad 13.¹⁶

Rozlišení mezi různými formami síry v oxidačním stavu -II je důležité, protože pouze nedisociovaná forma H_2S zapáchá a je toxická.

2.5 Formy výskytu Na ve vodách

Sodík se přirozeně vyskytuje ve všech vodách, převážně ve formě jednoduchého iontu Na^+ . Pouze v důlních vodách s vysokou koncentrací síranů dochází k tvorbě komplexního aniontu $[NaSO_4]^-$, anebo ve velmi zásaditém prostředí s vysokou koncentrací uhličitanů k tvorbě komplexů $[NaHCO_3]^0$ a $[NaCO_3]^-$.¹⁶

Sodík je biogenní prvek, jehož koncentrace ve vodách není legislativně limitována. V podzemních a tekoucích povrchových vodách se jeho koncentrace obvykle pohybuje v řádech jednotek až desítek mg/L.

2.6 Fyzikálně-chemické parametry

Pro simulování vývoje geochemických parametrů a model možných pevných fází je nutné nejprve naměřit reálná data pomocí experimentů, nebo je získat z dané zkoumané lokality. Jde-li o sběr dat v terénu, určité parametry se musí změřit přímo v místě a čase odběru, neboť jejich pozdější hodnoty by mohly být zkreslené. Jedná se o teplotu, pH a redoxní potenciál (Eh, ORP). Všechny hodnoty musí být měřeny pokud možno

bez přístupu vzduchu. Měření probíhá v uzavřené průtokové cele pomocí specializovaných elektrod.

Hodnota pH udává, jak kyselý či zásaditý daný vzorek je. pH je záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů:

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (7)$$

Měří se nejčastěji pomocí skleněné elektrody. Potenciál této elektrody se mění s pH podle vzorce č. 8:

$$E = konst. + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (8)$$

kde R je univerzální plynová konstanta (8,314 J/Kmol), T je termodynamická teplota vyjádřena v kelvinech, a F je Faradayova konstanta (96 484 C/mol). Konst. zahrnuje nezměřitelnou hodnotu potenciálu kapalinového rozhraní, složení skla, stáří elektrody a jiné závislosti. Kvůli tomuto je nutno skleněnou elektrodu před každým měřením kalibrovat.

Závislost potenciálu skleněné elektrody je ve vodném roztoku v rozmezí pH 1 – 10 lineární. Při pH nižším než 1 se projevuje tzv. kyselá chyba, kdy dochází k naměření vyššího pH, než jaké by bylo zjištěno vodíkovou elektrodou. Při pH vyšším než 10 dochází k tzv. alkalické (sodné) chybě, kdy je naopak naměřené pH nižší než pH naměřené vodíkovou elektrodou.

Jiná elektroda používaná k měření pH je např. elektroda chinhydronová.

K měření redoxního potenciálu se používají elektrody z ušlechtilého kovu (např. platinová, zlatá) ponořené do roztoku obsahujícího oxidovanou i redukovanou formu jedné látky. Potenciál těchto elektrod je dán Nernst-Petersonovou rovnicí (rovnice č. 9)

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (9)$$

kde $E_{ox/red}^0$ je standardní redoxní potenciál, z je počet přenášených elektronů, a a_{ox} a a_{red} jsou aktivity oxidované a redukované formy dané látky. Čím vyšší je hodnota E^0 , tím je oxidovaná forma dané látky silnějším oxidačním činidlem, a čím nižší je hodnota E^0 , tím je redukovaná forma dané látky silnějším redukčním činidlem.

Jako referentní elektrody se používají elektrody II. druhu, např. elektroda argenticchloridová anebo nasycená kalomelová elektroda (SCE).

Dalším měřeným parametrem je zásaditost vzorku (alkalita). Jde o schopnost roztoku neutralizovat kyseliny. Zásaditost by také měla být stanovována přímo na místě, a to

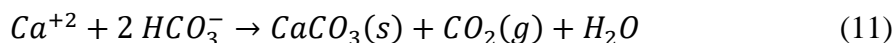
titrací pomocí silné kyseliny, např. HCl. Zásaditost se nejčastěji vyjadřuje v mg/l HCO_3^- nebo CaCO_3 a používá se k výpočtu rozpuštěných karbonátových iontů.

Dalším klíčovým parametrem pro popis chování roztoků je elektrická vodivost (konduktivita) vzorku. Měří se konduktometrem v jednotkách $\mu\text{S}/\text{cm}$. Elektrická konduktivita vydělená hodnotou 100 dává dobrý odhad celkového množství kationtů či aniontů v roztoku v jednotkách meq/l (miliekvivalenty na liter).¹⁷ Této jednotky dosáhneme převedením podle vzorečku¹⁸

$$\frac{\text{meq}}{\text{l}} = \frac{\text{mg/l}}{\text{atomová hmotnost/náboj}} \quad (10)$$

A posledním důležitým měřeným parametrem je mineralogické složení pevných fází. Ty jsou důležité především jedná-li se o reaktivní minerály, tedy minerály, které se vysráží nebo naopak rozpustí relativně rychle. Ty mají největší vliv na koncentrace různých polutantů z důvodu ovlivnění iontové síly roztoku. Příkladem reaktivních minerálů jsou kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), siderit (FeCO_3), goethit (FeOOH), nebo třeba gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Odebraný vzorek vody je vždy důležité uchovávat v uzavřené nádobě, nejlépe pod ochranou (např. dusíkovou) atmosférou, aby nedošlo k jeho kontaminaci nebo například k odplynění rozpuštěného CO_2 , čímž by došlo k vysrážení kalcitu podle rovnice č. 11 a tím pádem ke zkresleným výsledkům analýzy rozpuštěného vápníku a hydrogenuhličitanu.¹⁹



Řídící proměnné vod jsou pH, Eh a iontová síla. Tyto parametry jsou nejvíce ovlivňovány makrokomponenty, tedy nejpočetněji zastoupenými prvky/ionty. Makrokomponenty ovlivňují iontovou sílu a tedy i aktivní koeficienty mikrokomponentů a tím pádem jejich výskyt v různých rozpuštěných formách. Ne vždy jsou však makrokomponenty ve vodách přítomny, čímž se situace zjednodušuje.

Rozpuštěnou formou komponentu může být jak samotný ion, tak jeho komplexní sloučenina. Existuje-li rozpustná komplexní sloučenina daného iontu, jeho celková rozpustnost se zvyšuje. Součin rozpustnosti K_s , charakterizující rozpuštění sloučeniny, je rovnovážná konstanta reakce mezi rozpuštěnou a nerozpuštěnou solí. Tedy např. pro reakci



je součin rozpustnosti roven

$$K_S = \frac{a_{A^{+z}}^x \cdot a_{B^{-z}}^y}{a_{A_x B_y}} \quad (13)$$

kde a jsou aktivity daných forem. Aktivita je koncentrace upravená pomocí aktivitních koeficientů tak, aby zachovávala tvar výrazů pro chemický potenciál.²⁰ Aktivita pevné fáze a vody je rovna 1,0.

Jelikož součin rozpustnosti je konstanta, při zvýšení iontové síly roztoku se sníží aktivitní koeficienty jednotlivých iontů a zároveň musí narůst hodnoty koncentrací těchto iontů. Vliv vlastních iontů je však opačný, tedy při rozpouštění minerálu obsahujícího stejný ion, který už je v soustavě rozpuštěný, se rozpustnost tohoto minerálu sníží.

Dalším důležitým pojmem je saturační index. Ten vyjadřuje stupeň nasycení roztoku s ohledem na daný rozpouštějící se minerál. Je definovaný jako

$$SI = \log \frac{IAP}{K_S} \quad (14)$$

kde IAP je součin iontové aktivity, tedy např. pro minerál

$$A_x B_y = xA^{+z} + yB^{-z} \quad (15)$$

je roven

$$IAP = a_{A^{+z}}^x \cdot a_{B^{-z}}^y \quad (16)$$

Pokud je $IAP = K_S$, hodnota saturačního indexu je 0 a roztok je v rovnováze s pevnou fází. Pokud je $SI > 0$, roztok je přesycený, a tedy daná fáze by se měla vysrážet, a je-li $SI < 0$, pevná fáze by se měla rozpouštět.

Hodnota saturačního indexu sice určuje směr reakce, ale nezahrnuje časový faktor. Časovým průběhem reakcí se zabývá kinetika.

2.7 Geochemické modelování

Geochemické modely mohou být rozděleny na základě jejich dimenzionality na modely v uzavřených nádobách (batch modeling) a modely reaktivního transportu (reactive transport modeling). Modely v uzavřených nádobách počítají chemismus v daném čase dané uzavřené soustavy, zatímco modely reaktivního transportu počítají změnu chemismu v čase na základě určitého proudění. Je však nutno předem znát směr proudění reálného systému. Existují modely 1-D, 2-D i 3-D.¹⁹

Geochemické modelování může být prováděno na základě několika přístupů, které jsou detailněji popsány v následujících kapitolách.

2.7.1 Termodynamický přístup

Prvním z nich je přístup termodynamický, který je v této práci používán. Ten však nezahrnuje časovou proměnnou, tedy předpokládá okamžité proběhnutí reakcí a ustálení rovnováhy v daném systému. Je vhodný pro systémy s pomalým prouděním.

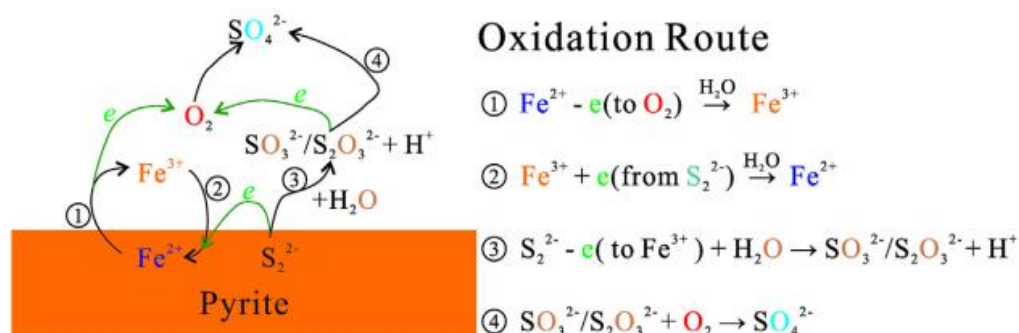
Termodynamický přístup používají modely speciace (rozložení koncentrace prvku mezi rozpuštěné ionty a komplexy v dané soustavě a výpočet saturačních indexů), inverzní modely (ze 2 souborů dat z různých časů nebo ze 2 vzorků spojených prouděním určují, jaké geochemické reakce v daném systému již proběhly), přímé modely (z počátečních hodnot předpoví složení vody na základě zadaných geochemických reakcí) a modely reaktivního transportu, kde je zahrnuto i proudění a transportní procesy jako je disperze.

U výpočtů speciace se setkáváme s několika problémy. Prvním z nich, jak už bylo zmíněno výše, je absence popisu kinetiky reakcí. Tedy přestože zjistíme směr reakce z pohledu termodynamiky, nevíme, kdy systém této rovnováhy dosáhne, a pokud vůbec (např. u oxidace organických látek, kdy dochází k pomalé přeměně reaktantů v produkty, kdy tato reakce nemůže probíhat zpětně¹⁹).

Dalším problémem je, že rovnovážné konstanty součinu rozpustnosti jsou definovány pouze pro čisté pevné fáze, které se v přírodě vyskytují jen málo. Významným příkladem je $\text{Fe}(\text{OH})_3$, jehož K_S se řádově mění se stupněm jeho krystalinity¹⁹. A posledním významným problémem je nepřítomnost K_S v databázi pro komplexy s organickými látkami, které se v přírodě běžně vyskytují.

2.7.2 Kinetický přístup

Dalším pohledem je přístup kinetický. Ten zahrnuje časovou proměnnou a další faktory, které mají vliv na rychlost a řád reakce. Jelikož však obecně není dostatek naměřených kinetických dat, používá se daleko méně než termodynamický přístup. Výjimkou jsou některé často studované reakce jako např. oxidace pyritu, která se dá shrnout reakcemi zobrazenými na obrázku č. 4²¹, a pro kterou existují data reakční kinetiky¹⁸.



Oxidation Route

- ① $\text{Fe}^{2+} - e(\text{to } \text{O}_2) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Fe}^{3+}$
- ② $\text{Fe}^{3+} + e(\text{from } \text{S}_2^{2-}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Fe}^{2+}$
- ③ $\text{S}_2^{2-} - e(\text{to } \text{Fe}^{3+}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+$
- ④ $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

Obrázek č. 4: Schéma oxidace pyritu; barevně jsou vyznačeny přechody elektronů na určité formy S, O či Fe

2.7.3 Bilance hmoty

Jiným způsobem geochemického modelování je přístup na základě bilance hmoty. Ten je založen na koncentračních změnách různých fází přítomných ve zkoumaném systému. Pro jeho použití je však nutno znát kromě rozpuštěných koncentrací také přesné složení pevných fází, případně i plyných, což není vždy proveditelné.

2.8 Software pro geochemické modelování

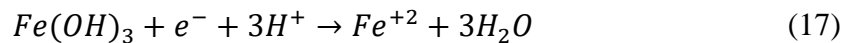
Program na geochemické modelování používaný v této práci nese název PHREEQC. Jde o bezplatný program dostupný volně ke stažení z www.usgs.gov (U.S. Geological Survey). Byl vytvořen roku 1999 vědci Parkhurst a Appello na základě programu WATEQ4F.¹⁹

Pomocí programu PHREEQC lze provádět výpočty speciace, modelování reakčních cest včetně adsorpce s tvorbou komplexů na základě teorie difúzní dvojvrstvy, inverzní geochemické modelování a 1-D modely reaktivního transportu.¹⁹ Základní databáze programu se dá rozšířit stažením rozsáhlé databáze `llnl.dat` (Lawrence Livermore National Laboratory), která je také dostupná bezplatně ke stažení. Jejím záporem však je, že nemá uvedeny zdroje dat.

Dalším používaným programem je např. program MINTQA2 vytvořený vědci okolo Allisona roku 1991. Opět jde o bezplatný program volně ke stažení ze stránek epa.gov (United States Environmental Protection Agency) s rozsáhlou databází. Dají se jím provést výpočty speciace, modelování reakčních cest v uzavřeném systému, iontová výměna a modelování povrchové tvorby komplexů. Nedokáže však provádět inverzní modelování ani reaktivní transport. V porovnání s programem PHREEQC ale má mnohem rozsáhlejší databázi.¹⁹

2.9 Eh-pH diagramy

Jedná se o fázové diagramy, kdy se na osu x vynáší hodnota pH a osu y hodnota oxidačně-redukčního potenciálu ve voltech. Dá se z nich vyčíst, jaké fáze by se měly v dané soustavě nacházet za určitých podmínek. Je-li dané pole charakteristické pro výskyt určitých rozpuštěných iontů, nebude se za těchto podmínek vyskytovat jejich pevná fáze, zatímco pole pevné fáze v sobě zahrnuje i nízkou rovnovážnou koncentraci rozpuštěných iontů. Rozmezí mezi různými fázemi je založeno na rovnovážných rovnicích, např. hranice mezi Fe^{+2} a $Fe(OH)_3$ vychází z rovnice č. 17:¹⁸



3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použitý materiál a vybavení

3.1.1 Chemikálie

Chemikálie použité na provedení experimentů v této bakalářské práci jsou nanočástice nulamocného železa (typ NANO FER 25P od firmy NANO IRON, s.r.o.) o průměrné velikosti 70 nm a ploše povrchu 25 m²/g, Na₂S.9H₂O od firmy Honeywell o čistotě ≥ 98,0%, ethanol a destilovaná voda.

3.1.2 Pomůcky a vybavení

Speciální pomůcky a laboratorní vybavení použité v průběhu experimentů jsou horizontální třepačka Unimax 2010, centrifuga SIGMA 2-16P, a dispergátor Ultra-turrax T25 basic od firmy Ika-Werke GmbH & Co. KG s nasazenou hlavicí na 50–2000 ml o názvu S25N-/01.684626.

Hodnoty vývoje pH a redoxního potenciálu byly sledovány pomocí elektrod zapojených do multimetru Multi 3630 IDS (WTW). Elektroda na měření pH, pH-electrode SenTix® 940 (WTW), je umělohmotná pH-kombinovaná IDS (inteligentní digitální senzory) elektroda s gelovým elektrolytem a čidlem teploty. Elektroda je navržena pro měření probíhající v rozmezí teplot 0 až 80 °C.

Redoxní kombinovaná elektroda, ORP Electrode SenTix® ORP-T 900 (WTW), je zhotovena z platiny jako měrné elektrody, argentchloridové jako referenční, a další platinové jako pomocné. Její spojení s měřeným roztokem (solný můstek) je zhotoveno z keramiky. Tuto elektrodu je možno používat v rozmezí teplot 0 až 100 °C. Také má zabudované čidlo teploty. Na jejím vrchu je posuvný uzávěr zakrývající otvor na doplňování referenčního elektrolytu, který musí být při měření otevřený.

Pro měření koncentrací rozpuštěného železa a sodíku byla využita metoda atomové absorpční spektroskopie s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS). Přístroj je od firmy Analytik Jena AG z Německa. Jedná se o přístroj ContrAA 600 s kontinuálním zdrojem záření, který poskytuje xenonová lampa. Přístroj je dále vybavený dvojitým monochromátorem Echelle s vysokým rozlišením (spektrální šířka pásma 2 pm při 200 nm).

Pro měření koncentrace rozpuštěné síry byla využita hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Přístroj nese název Agilent 7700x ORS-ICP-MS (Agilent, Japan). Přístroj je vybavený koncentrickým nebulizátorem

MicroMist, dvouprůchodovou sprejovou komorou typu Scott a oktapólovým reakčním systémem pracujícím v héliovém módu kvůli eliminaci možných spektrálních interferencí. Jako reference sloužil materiál obsahující síru s koncentrací $1\,000 \pm 0.002 \text{ g L}^{-1}$ and $10 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ INT.MIX (Sc, Y, In, Yb, Bi) - Analytika Ltd., Česká republika. Ultra čistá voda pocházela ze systému Milli-Q z Millipore, Francie.

Pro charakterizaci vzniklé sraženiny byla použita rentgenová prášková difrakce (XRD). Difrakční záznam byl pořízen na práškovém difraktometru Empyrean (Malvern Panalytical) operujícím v Bragg-Brentanově geometrii. Přístroj je vybaven kobaltovým zdrojem záření (Co K_α), programovatelnými divergenčními a difraktovanými protirozptylovými clonami a rychlým pozičně citlivým detektorem X'Celerator. Ke zhodnocení pozic difrakcí byl využit komerční standard SRM640 (Si; NIST). Kvalitativní fázová analýza byla provedena v software High Score Plus ve spojení s databází PDF-4+.

3.1.3 Software

Speciální software použitý v této práci zahrnuje program PHREEQC pro výpočet speciace a inverzní geochemické modelování a program Geochemist Workbench k vytvoření Eh-pH diagramů.

3.2 Použité metody

Experimenty byly prováděny v Regionálním Centru Pokročilých Technologií a Materiálů (RCPTM) Univerzity Palackého v Olomouci.

3.2.1 Kalibrace elektrod

Prvním krokem každého experimentu byla kalibrace elektrod pro korektní měření. pH elektroda byla kalibrována na 2 body – pufry o hodnotách 7,00 a 9,21. U redoxní kombinované elektrody šlo pouze o ověření správného fungování jejím ponořením do referenčního roztoku (3M roztok KCl bez Ag^+ iontů) a zkontrolováním naměřené hodnoty.

3.2.2 Příprava suspenzí nanočástic nulamocného železa

Příprava suspenze nemodifikovaných nZVI částic probíhala převedením 400 ml destilované vody přes septum pomocí 2 jehel o průměru 1,2 mm (jedna k zabránění přetlakování) a sto-mililitrové injekční stříkačky do pětiset-mililitrové skleněné nádoby

obsahující 100 g nZVI částic navážených v rukavicovém boxu. Následně byla soustava po dobu 2 minut dispergována.

Poté byla vytvořená suspenze přelita do pětiset-mililitrové plastové nádoby a uzavřena gumovou zátkou se dvěma otvory pro elektrody, které zde následně byly vloženy. Na multimetru bylo nastaveno snímání hodnot pH a ORP v časových intervalech 15 min po dobu 3 dnů. Celá aparatura byla umístěna na horizontální třepačku, která byla po celou dobu experimentu nastavená na 200 ot/min.

Pro vytvoření suspenzí roztoku sulfidu sodného s nanočásticemi nulamocného železa bylo prvním krokem vytvořit roztok sulfidu sodného. Sulfidované nanočástice nulamocného železa byly připraveny disperzací nanočástic železa v roztocích sulfidu sodného o takových koncentracích, aby hmotnost síry v systému odpovídala 1% a 5% hmotnosti k přidaným nanočásticím železa. Přesné hodnoty navážek $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a koncentrace Na_2S po převedení navážky do objemu 410 ml jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1: Navážka $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pro různé poměry prvků S:Fe a tomu odpovídající koncentrace Na_2S v připraveném roztoku

	1 S : 100 Fe	5 S : 100 Fe
Navážka $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	7,688 g	38,389 g
Koncentrace Na_2S	78,071 mmol/l	389,836 mmol/l

Zbytek experimentu byl obdobný jako u suspenze nemodifikovaných nZVI částic. Jediná změna byla nastavení rychlejšího snímání měřených hodnot – po 5 minutách.

Každý experiment byl proveden 3x za stejných podmínek po stejný časový úsek.

3.2.3 Dlouhodobé sledování pH a redoxního potenciálu

V níže popsanych sadách experimentů byl po dobu 3 dnů sledován vývoj pH a redoxního potenciálu. Byly testovány tři materiály – suspenze nemodifikovaných nanočástic nulamocného železa v destilované vodě, a dva typy suspenzí sulfidovaných nanočástic nulamocného železa (S-nZVI) s 1% a 5% zastoupením síry.

Důvodem použití právě 1% a 5% zastoupení síry je nejvyšší účinnost takto sulfidovaných nanočástic železa při následném použití k odstraňování kontaminantů z podzemních vod, jak prokázaly předchozí experimenty provedené ve skupině Environmentální nanotechnologie v RCPTM (data zatím nepublikována).

Naměřená data pH a oxidačně-redukčního potenciálu musela být po naměření upravena vhodnými vzorci na reálné hodnoty. To u pH znamená teplotní úpravu

a u redoxního potenciálu úpravu na hodnoty vztažené ke standardní vodíkové elektrodě (SHE). Pro úpravu pH byl použit vzorec²²

$$pH_{reálné} = pH_{naměřené} + (pH_{naměřené} - 7) \cdot (T - 25) \cdot 0,003 \quad (18)$$

kde T je zaznamenaná teplota v daném časovém okamžiku ve °C.

Pro převedení naměřeného redoxního potenciálu na hodnotu pro standardní vodíkovou elektrodu byl použit vzorec

$$U_{SHE} = U_{naměřené} + U_{referenční} \quad (19)$$

kde U_{ref} je pro 25 °C rovno +207 (z manuálu používaného Multimetru).

Každý experiment byl proveden 3x za stejných podmínek po stejný časový úsek.

3.2.4 Sledování koncentrací rozpuštěného Fe, S a Na

Pro sledování vývoje koncentrací rozpuštěných forem železa, síry a sodíku byly odebírány vzorky v časech 15 min, 1 hod, 3 hod, 24 hod, 48 hod a 72 hod.

K analýze vzorků bylo nabráno 10 ml suspenze pro měření koncentrace rozpuštěného železa a sodíku, pro síru stačilo odebrat 5 ml. Odebraná suspenze byla převedena do 20ml skleněné vialky a postavena na magnet k odseparování magnetických částic.

K filtraci odebraného vzorku byly použity teflonové stříkačkové filtry o velikosti pórů 0,1 μm. Ty byly před použitím kondicionovány promytím pomocí alespoň 2 ml ethanolu a poté ekvilibrovány pomocí 2 ml destilované vody.

Následně byla čirá kapalina nad odseparovanými magnetickými částicemi přefiltrována. Alespoň jeden mililitr vzorku se nechal odkapat, aby vzorek nebyl zkreslený předchozím promýváním, a až zbytek roztoku byl přefiltrován do plastových zkumavek. Ke každému odběru vzorku byly použity nové injekční stříkačky i filtry.

U suspenzí sulfidovaných nZVI částic docházelo u vzorků odebraných krátce po zahájení experimentu k postupnému vysrážení tmavě zelené až černé sraženiny. U 1% S-nZVI se jednalo o vzorky z časů 15 min a 1 hod, u 5% S-nZVI navíc v čase 3 hod. Vzorky byly proto u opakovaného experimentu ihned po odebrání naředěny destilovanou vodou, aby se zabránilo tvorbě sraženiny, a to 10x pro měření Fe a 100x pro měření Na.

Vzorky pro měření síry byly ředěny všechny, jelikož jejich analýza probíhala velmi citlivou metodou ICP-MS. Vzorky pocházející z experimentů 1% S-nZVI byly ředěny 250x, vzorky z 5% S-nZVI 1250x do 50ml plastových zkumavek.

Vzorky z jednoho experimentu byly vždy měřeny hromadně, a to maximálně do 3 dnů po ukončení experimentu.

Každý experiment byl proveden 3x za stejných podmínek po stejný časový úsek.

3.2.5 Stanovení rozpuštěného Fe, S a Na

Ke stanovení koncentrace rozpuštěného železa a sodíku byla použita metoda atomové absorpční spektroskopie s elektrotermickou atomizací. Měření železa probíhalo při vlnové délce 248,3 nm, měření sodíku při vlnové délce 589,0 nm.

Ke stanovení koncentrace rozpuštěné síry byla použita hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Jako reference sloužil materiál obsahující síru s koncentrací $1\,000 \pm 0.002 \text{ g L}^{-1}$ and $10 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$. Sledovaným izotopem byla ^{34}S a ^{45}Sc , které sloužilo jako vnitřní standard.

3.2.6 Analýza sraženiny

Pro identifikaci sraženiny vzniklé v prvních hodinách sulfidace nanočástic nulamocného železa byla použita rentgenová prášková analýza (XRD). Pro tento experiment byla vybrána suspenze používající koncentrovanější roztok Na_2S s následným 5% obsah síry.

Začátek experimentu probíhal identicky jako u předchozích experimentů – vytvoření roztoku sulfidu sodného, jeho převedení k nZVI částicím a následná dispergace. Suspenze však byla ponechána v původní skleněné nádobě a třepána po dobu 25 minut na horizontální třepačce.

Po uplynutí tohoto času byla suspenze postavena na magnet. Vzniklý čirý supernatant byl postupně zfiltrován přes 0,1 μm filtry. Vzorky pak byly na 4 dny uschovány v ledničce, kde sraženiny postupně zrály.

Pátý den byly sraženiny odseparovány od supernatantu v centrifuze nastavené na 5 min na 10 000 otáček. Následně bylo odebráno co nejvíce supernatantu, ale ne všechno, aby se sraženiny nedostaly do kontaktu se vzduchem. Ty pak byly 2x promyty minimem ethanolu a nakonec i se zbytkem ethanolu převedeny do keramické misky. Ta byla vložena do přechodové komory gloveboxu, kde byla sraženina pod inertní atmosférou vysušena od ethanolu a zbytkové vody.

Miska byla dále přemístěna dovnitř gloveboxu, odkud byla sraženina převedena na bezdifrakční křemíkovou destičku. Nachystaný vzorek byl překryt Kaptonovou folií a destička zajištěna plastovým kroužkem, čímž byla sraženina připravena na měření pomocí RTG práškové difrakce. Ta byla provedena ještě téhož dne.

Difrakční záznam byl měřen v rozsahu úhlů $5 - 105^\circ 2\theta$. Sraženina byla nejdříve změřena 3x v 15 minutách, a jelikož nedocházelo ke strukturní změně vzorku, měření

probíhalo ještě další hodinu. To vedlo k získání difraktogramu s lepším poměrem signál-šum.

3.2.7 Geochemické modelování – speciace

Vstupní soubor pro výpočet speciace zahrnuje naměřenou hodnotu pH, teplotu, a hodnotu redoxního potenciálu v podobě pe , což je obdoba pH, kdy¹⁹

$$pe = -\log a_{e^-} \quad (20)$$

Tuto hodnotu získáme přepočtem podle vzorce¹⁹

$$E[V] = 0,059 \cdot pe \quad (21)$$

kde E je hodnota redoxního potenciálu ve voltech. Tento vztah platí pro 25°C.

Dalšími vstupními daty jsou hodnoty koncentrace rozpuštěného Fe, S a Na, zadávané v jednotkách mg/l. A jelikož databáze nezahrnuje minerál greigite (Fe_3S_4), jehož přítomnost v systému je možná, také se zahrne do vstupního souboru. Ukázka vstupu pro výpočet speciace v čase 15 min pro 1% S-nZVI suspenzi je uvedena v příloze.

3.2.8 Inverzní geochemické modelování

Pro inverzní geochemické modelování je vstup objemnější. Nejprve jsou zadány dva soubory dat z odlišných časových okamžiků ve stejném stylu jako pro speciaci, a dále se vypíše specifika inverzního modelování. Důležitými parametry jsou nejistota zadaných dat a určení některých fází jako rozpuštěné nebo vysrážené, jak bylo zjištěno předchozí speciací.

Modelování bylo prováděno postupně po časových úsecích, tedy první šlo o modelování z času 15 min do 1 hod, dále od 1 hod do 3 hod a tak dále.

Ukázka vstupu pro inverzní geochemické modelování z času 15 min do 1 hod pro 1% S-nZVI suspenzi je uvedena v příloze.

3.2.9 Eh-pH diagramy

Tento typ diagramů se konstruuje pro rozpuštěné látky ve zkoumaném systému. Diagram obsahuje volné ionty, např. železa, jeho vodné komplexy a minerální fáze. Pole, do kterého padnou naměřené hodnoty Eh a pH, udává, jaká bude dominantní forma dané látky v tomto systému.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

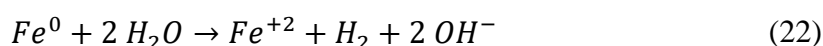
Veškeré grafy nacházející se v této části práce reprezentují průměrné hodnoty ze tří opakování měření daných veličin. Jednotlivé data jsou pak uvedeny v příloze.

4.1 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů

4.1.1 Vývoj pH v průběhu sulfidace

Graf vývoje pH porovnávající rozdíly mezi suspenzí nemodifikovaných nZVI částic, nZVI částic s 1% obsahem síry a nZVI částic s 5% obsahem síry je uveden níže na obrázku č. 5.

U křivky vývoje pH pro suspenzi nemodifikovaných nanočástic nulamocného železa lze vidět postupné stoupání od hodnoty 8,8, které je ze začátku strmější. Je patrné, že suspenze nZVI částic tvoří dosti zásadité prostředí. To je v důsledku reakce s vodou, kdy nZVI částice redukují vodík a samy se oxidují na ionty Fe^{+2} za současného uvolnění hydroxidových iontů podle rovnice č. 22:²



Hodnota pH destilované vody bez přítomnosti nZVI částic činila 5,2.

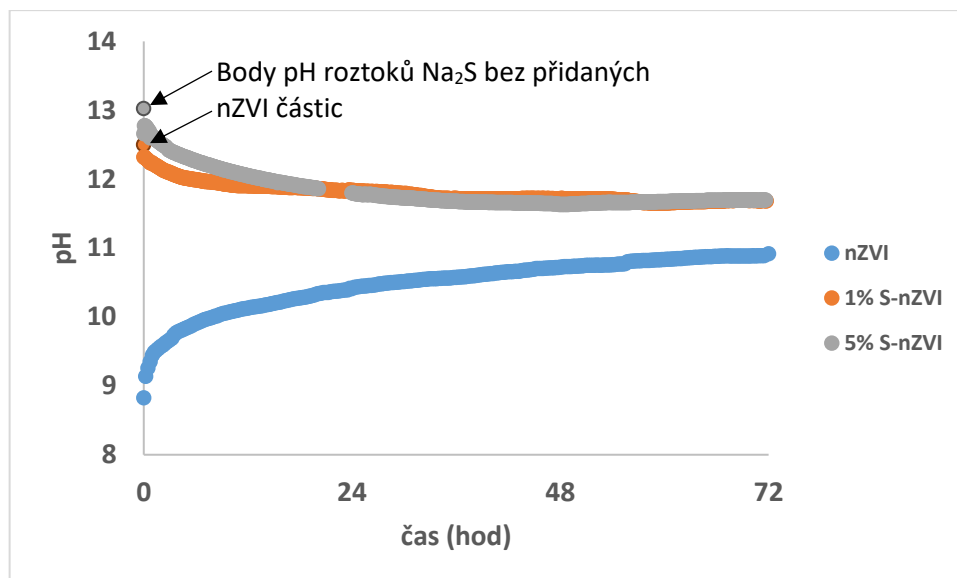
Primárním rozdílem mezi vývojem pH suspenze nZVI částic v destilované vodě a suspenze nZVI částic v roztoku Na_2S je jeho opačný průběh – v roztoku sulfidu pH klesá, zatímco u suspenze nZVI částic v destilované vodě roste.

U vývoje pH nanočástic nulamocného železa v roztoku sulfidu sodného je ze začátku patrné strmější klesání, které se po 24 hodinách téměř ustaluje na hodnotě 11,6, a to při použití obou koncentrací síry. Je patrné, že vyšší počáteční koncentrace síry tedy znamená vyšší alkalitu suspenze pouze v prvních hodinách sulfidace.

pH roztoku čistého Na_2S pro 1% zastoupení síry mělo hodnotu 12,5 a pro 5% zastoupení síry 13,0, v grafu označeno experimentálním bodem s tmavým ohraničením.

Při prvním opakování experimentu s 5% zastoupením síry multimetr přestal měřit v časovém rozmezí 20:15 – 23:20. Tato vada se projevila tak, že při tvoření grafu pH z průměrných hodnot všech opakování vznikl v tomto časovém úseku skok. Proto byla zmíněná oblast z grafu vypuštěna, a na zbytek časové osy byl použit graf z průměrných hodnot ze všech 3 opakování.

Jednotlivá měření jsou uvedena v příloze (obrázek p1, p2 a p3).



Obrázek č. 5: Graf vývoje pH v suspenzi nemodifikovaných nZVI částic (modrá křivka), suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry (oranžová křivka) a suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry (šedá křivka)

4.1.2 Vývoj redoxního potenciálu v průběhu sulfidace

Graf vývoje oxidačně-redukčního potenciálu porovnávající rozdíly mezi suspenzí nemodifikovaných nZVI částic, nZVI částic s 1% obsahem síry a nZVI částic s 5% obsahem síry je uveden níže na obrázku č. 6.

U křivky vývoje oxidačně-redukčního potenciálu pro suspenzi nemodifikovaných nZVI částic lze vidět prudký pokles z hodnoty $-330,9$ mV, který se asymptoticky blíží hodnotě -650 mV. Je tedy vidět, že nulamocné železo redukuje vodík z vody a zároveň se oxiduje za tvorby oxidů a hydroxidů železa ve vyšších oxidačních stavech.

Počáteční hodnota samotné destilované vody byla $+258,6$ mV.

Křivka vývoje oxidačně-redukčního potenciálu pro suspenzi s 1% obsahem síry ze začátku velmi prudce klesla. Rozdílem od křivky suspenze nZVI částic je krátkodobé zvýšení ORP hodnot hned na začátku sulfidace. Ve 40. minutě bylo dosaženo lokálního minima $-771,2$ mV, a poté ORP postupně stoupalo až na $-755,6$ mV v čase 2 hodiny 55 minut. Od této doby hodnoty fluktovaly okolo hodnoty -770 mV. Vzhledem k suspenzi nZVI částic v destilované vodě se tedy ORP pohybovalo o asi 100 mV níže. To znamená silnější redukční podmínky suspenze obsahující rozpuštěné sulfidy.

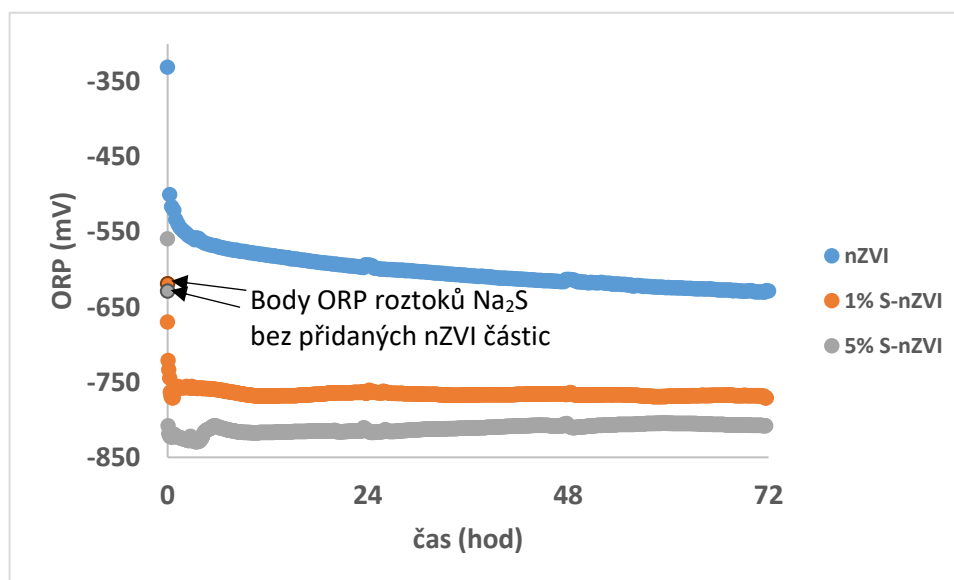
Počáteční hodnota ORP roztoku Na_2S před přidáním nanočástic železa byla $-619,0$ mV, v grafu vyznačeno experimentálním bodem s tmavým orámováním.

Graf vývoje oxidačně-redukčního potenciálu v suspenzi s 5% obsahem síry vykazuje několik odlišných chování od grafu pro 1% suspenzi. Prvním je delší doba klesání hodnot na začátku sulfidace, která je sice jen ze začátku velmi strmá, ale probíhá až do 3 hod 30 min, kdy dosáhne hodnoty -829,3 mV. Křivka následně vystoupá k hodnotě -808,2 mV (5 hod 40 min), dále mírně poklesne a pak opět mírně roste.

Celý tento proces se děje kolem hodnot těsně pod -800 mV, což je průměrně o 30 mV níže než u 1% suspenze. Také počáteční hodnota oxidačně-redukčního potenciálu roztoku Na₂S, -628,9 mV, je o 10 mV níž v porovnání s roztokem Na₂S použitým pro přípravu materiálu s 1% zastoupením síry.

Tedy při použití vyšší koncentrace síry byla získána suspenze se silnějšími redukčními účinky.

Jednotlivá měření jsou uvedena v příloze (obrázek č. p4, p5 a p6).



Obrázek č. 6: Graf vývoje ORP v suspenzi nemodifikovaných nZVI částic (modrá křivka), suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry (oranžová křivka) a suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry (šedá křivka)

4.2 Vývoj koncentrací rozpuštěných látek

4.2.1 Vývoj koncentrace rozpuštěného Fe

Graf vývoje koncentrace rozpuštěného železa porovnávající rozdíly mezi suspenzí nemodifikovaných nZVI částic, nZVI částic s 1% obsahem síry a nZVI částic s 5% obsahem síry je uveden níže na obrázku č. 7.

Z křivky vývoje koncentrace rozpuštěného železa pro suspenzi nemodifikovaných nZVI částic je patrné, že tyto hodnoty prudce klesají a již po 3 hodinách se ustalují

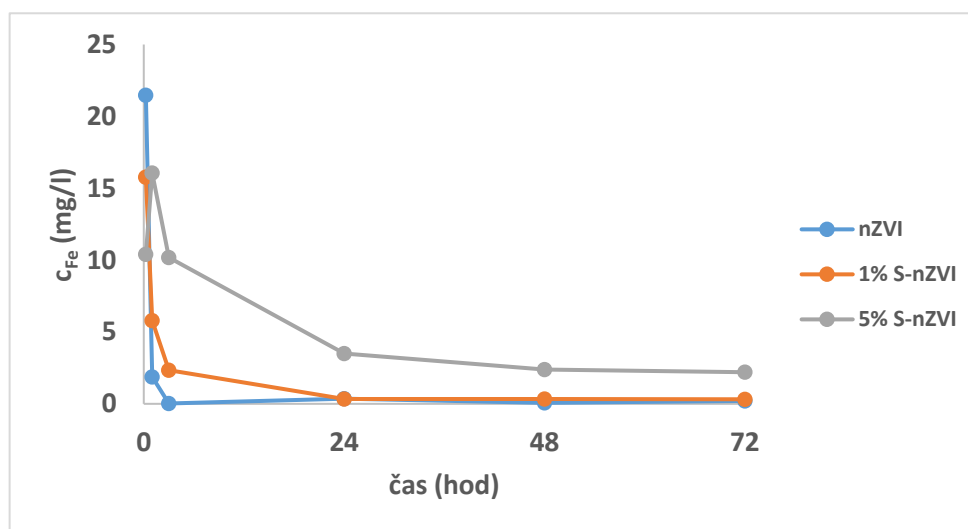
prakticky na nule. To znamená, že veškeré rozpuštěné formy železa, které vznikly reakcí nulamocného železa s vodou, byly v krátké době opět vysráženy za tvorby nerozpustných oxidů a hydroxidů železa, např. na nerozpustný hydratovaný oxid železnatý, jehož přítomnost v alkalické oblasti je běžná.¹⁶

Pro křivku označující suspenzi s 1% obsahem síry byl opět patrný strmý pokles v prvních 3 hodinách po přípravě suspenze následovaný ustálením nízké hodnoty kolem 0,3 mg/l. Tedy opět dochází k vytvoření nerozpustných oxidů a hydroxidů železa a zároveň k tvorbě předpokládaného sulfidu železnatého.

U křivky označující suspenzi s 5% obsahem síry je rozdíl od ostatních materiálů takový, že první naměřená hodnota, tedy hodnota v čase 15 min, neodpovídá nejvyšší koncentraci. Té bylo dosaženo v čase 1 hod, odkdy koncentrace prudce klesla přibližně ke stejné hodnotě, která byla naměřena při 15 minutách, a poté klesla ještě více k hodnotě 2 mg/l, na níž se ustálila. Tedy ne všechno rozpuštěné železo bylo spotřebováno srážením se sulfidy, přestože bylo k dispozici více rozpuštěné síry než v případě přípravy materiálu s 1% obsahem síry.

Nárůst 2. hodnoty (v čase 1 hod), který byl pozorován u všech 3 opakování experimentu, je pravděpodobně způsoben remobilizací ze sraženin vzniklých v prvních momentech sulfidace, které se znovu začaly tvořit ve 3 hodinách.

Jednotlivé experimentální hodnoty jsou uvedeny v příloze (tabulka č. p1, p2 a p3).



Obrázek č. 7: Graf vývoje koncentrace rozpuštěného železa v suspenzi nemodifikovaných nZVI částic (modrá křivka), suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry (oranžová křivka) a suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry (šedá křivka)

4.2.2 Vývoj koncentrace rozpuštěné S

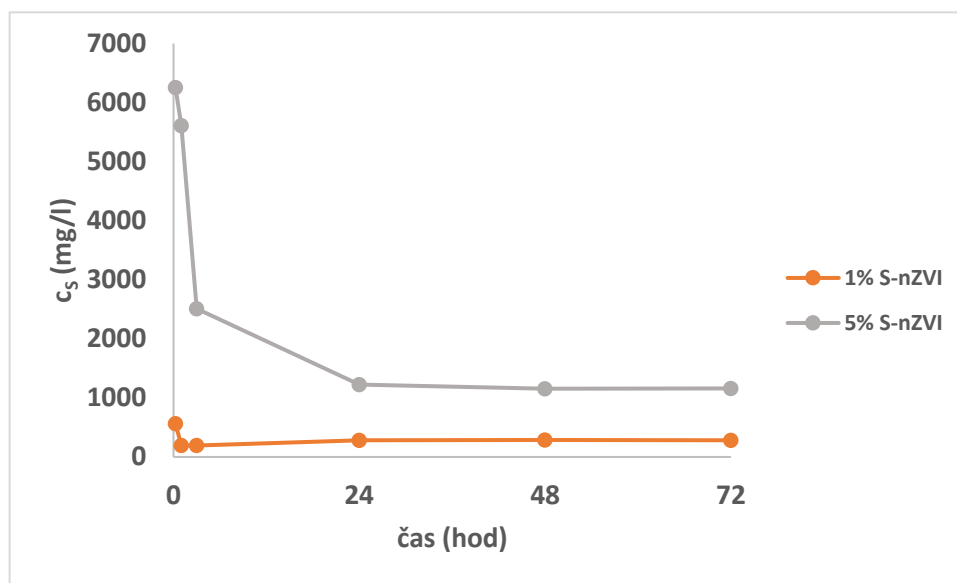
Graf vývoje koncentrace rozpuštěné síry porovnávající rozdíly mezi suspenzí nemodifikovaných nZVI částic, nZVI částic s 1% obsahem síry a nZVI částic s 5% obsahem síry je uveden níže na obrázku č. 8.

Na rozdíl od koncentrace rozpuštěných forem železa u křivky vývoje rozpuštěné síry nebyl pozorován pokles koncentrace v průběhu experimentu k nulovým hodnotám.

Po 3 hodinách od přípravy suspenze s 1% obsahem síry dosáhla koncentrace rozpuštěné síry minima kolem 200 mg/l a poté vzrostla a ustálila se na hodnotě 284 mg/l. Počáteční úbytek rozpuštěných forem síry podporuje hypotézu, že sraženina vznikající v prvních hodinách měření obsahuje síru.

U suspenze s 5% obsahem rozpuštěné síry koncentrace síry v prvních 3 hodinách prudce klesla, a od 24 hod se ustálila kolem hodnoty 1180 mg/l. To značí, že veškerá sulfidace nZVI částic se odehrála v prvních 24 hodinách od začátku reakce, a že většina síry byla zainkorporována do nerozpustných produktů sulfidace.

Jednotlivé experimentální hodnoty jsou uvedeny v příloze (tabulka č. p4 a p5).



Obrázek č. 8: Graf vývoje koncentrace rozpuštěné síry v suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry (oranžová křivka) a suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry (šedá křivka)

4.2.3 Vývoj koncentrace rozpuštěného Na

Graf vývoje koncentrace rozpuštěného sodíku porovnávající rozdíly mezi suspenzí nemodifikovaných nZVI částic, nZVI částic s 1% obsahem síry a nZVI částic s 5% obsahem síry je uveden níže na obrázku č. 9.

U suspenze s 1% obsahem síry poněkud nižší hodnota koncentrace rozpuštěného sodíku po 15 minutách od přípravy suspenze indikuje, že sodík může být zčásti zainkorporován do vznikající sulfidické slupky na povrchu nZVI částic. Na snímcích z HRTEM (nepublikovaná data J. Filipa a kol., viz obrázek č. p7 v příloze) u nanočástic železa z počátku sulfidace lze pozorovat vyšší zastoupení sodíku na povrchu nZVI částic, což je v souladu s touto teorií. Část sodíku, který je přítomen jako kation, může být také adsorbován z důvodu záporně nabitého povrchu při extrémně vysokém pH. Většina sodíku nicméně zůstává po celou dobu sulfidace rozpuštěna.

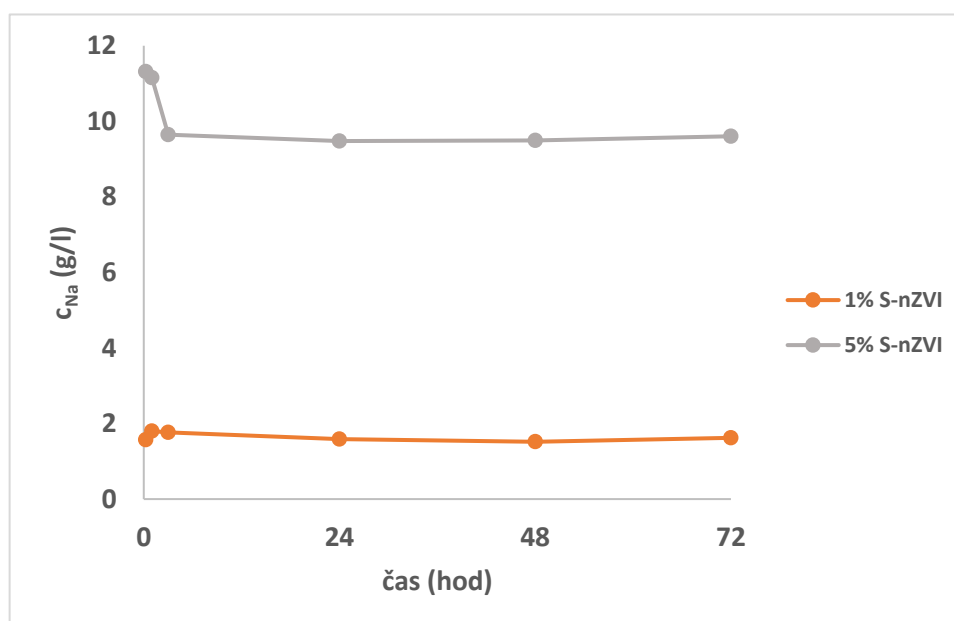
U křivky pro suspenzi s 5% obsahem síry vidíme výraznější klesání koncentrace rozpuštěného sodíku, které ustalo po 24 hodinách, odkdy koncentrace nepatrně rostla.

V porovnání s grafem vývoje koncentrace rozpuštěného sodíku u suspenze s 1% obsahem síry je změna koncentrace řádově větší (jednotky g/l oproti desetinám g/l v předchozím případě).

Růst koncentrací po 48 hodinách (u 1% suspenze) a po 24 hodinách (u 5% suspenze) je vždy o 0,2 g/l.

Hlavním rozdílem však je, že u suspenze s 5% obsahem síry nedochází k vystoupení koncentrace zpět na hodnotu v 1 hodině, jak tomu bylo u 1% obsahu síry, avšak koncentrace sodíku zůstává nižší. To napovídá tomu, že u 5% suspenze je více sodíku stabilněji zabudováno do nerozpustných produktů sulfidace.

Jednotlivé experimentální hodnoty jsou uvedeny v příloze (tabulka č. p6 a p7).



Obrázek č. 9: Graf vývoje rozpuštěného sodíku v suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry (oranžová křivka) a suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry (šedá křivka)

4.3 Analýza sraženiny

Černá sraženina izolovaná po 25 minutách od začátku sulfidace za použití 5% obsahu síry byla analyzována pomocí rentgenové práškové difrakce.

RTG difrakční záznam bylo složité interpretovat z důvodu přítomnosti poměrně širokých, málo intenzivních peaků. Ty mohou indikovat přítomnost složité směsi NaFeS_2 (čemuž napovídá i literatura²³), disulfidu železa markazitu (FeS_2) a popř. dalších různě stechiometrických sulfidů železa a produktů oxidace železa. Další komplikací při interpretaci RTG difrakčního záznamu bylo překrytí vzorku Kaptonovou folií (pro zamezení oxidace vzorku v průběhu měření), která se v difrakčním záznamu projevila jako výrazné široké maximum okolo $23^\circ 2\theta$ (obrázek č. p8).

Difraktogram s přiřazenými fázemi je uveden v příloze (obrázek č. p9).

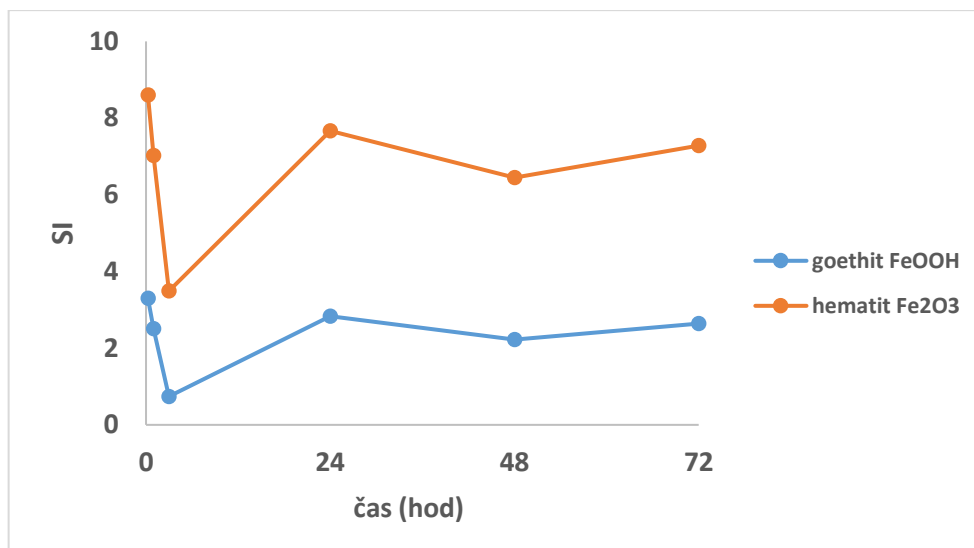
4.4 Geochemické modelování

4.4.1 Speciace

Z výsledků speciace byly vytvořeny grafy vývoje saturačních indexů srážejících se minerálů v závislosti na čase sulfidace. Je však důležité poznamenat, že program využívá pouze termodynamická data, tedy nebere v úvahu kinetiku reakcí. Tedy kladná hodnota saturačního indexu nemusí nutně znamenat přítomnost dané fáze v reálu.

Podle toho, zdali program počítal i s rozpuštěným CO_2 v soustavě, byly hodnoty saturačních indexů mírně odlišné (většinou šlo o snížení hodnot SI, pouze u greigitu a pyritu došlo k jejich zvýšení, viz. příloha obrázky č. p10, p11 a p12). Avšak jelikož se po většinu času experimentu jednalo o uzavřenou soustavu, která se snaží napodobit podmínky podzemní vody, hodnoty bez rozpuštěného CO_2 jsou pro tuto práci relevantnější.

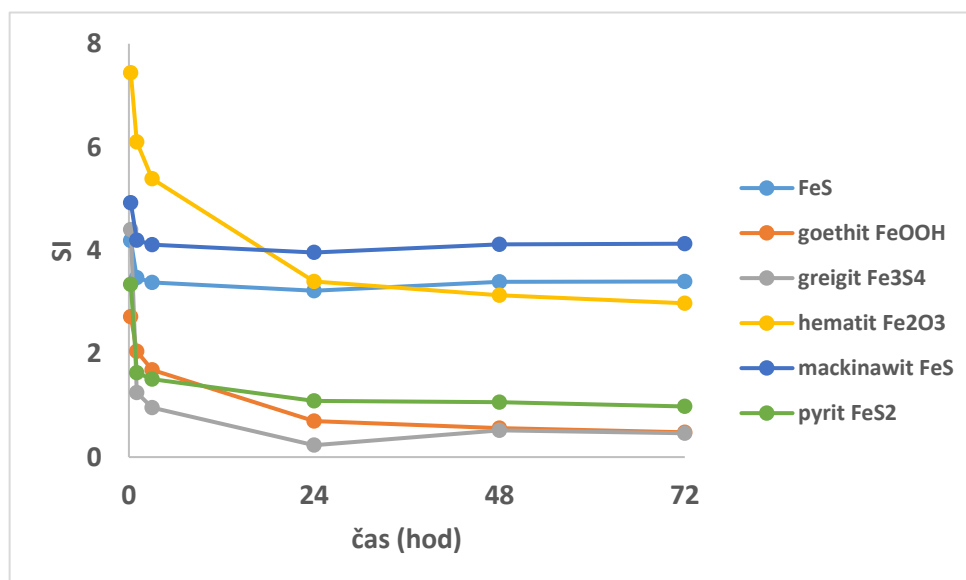
Z grafu vývoje saturačních indexů pro suspenzi nemodifikovaných nanočástic železa (obrázek č. 10) lze vyčíst, že jediné minerály, které by se měly srážet, jsou goethit (FeOOH) a hematit (Fe_2O_3). Vysrážení krystalické fáze hematitu je však nepravděpodobné z kinetických důvodů.



Obrázek č. 10: Graf vývoje SI v suspenzi nemodifikovaných nZVI částic pro goethit (modrá křivka) a hematit (oranžová křivka)

U suspenze nZVI částic s 1% obsahem síry (obrázek č. 11) by mělo docházet navíc ke srážení několika druhů sulfidů, a to převážně FeS. Tento minerál je polymorfní a může se vyskytovat buď ve formě krystalické, která se nazývá mackinawit, anebo amorfni FeS.

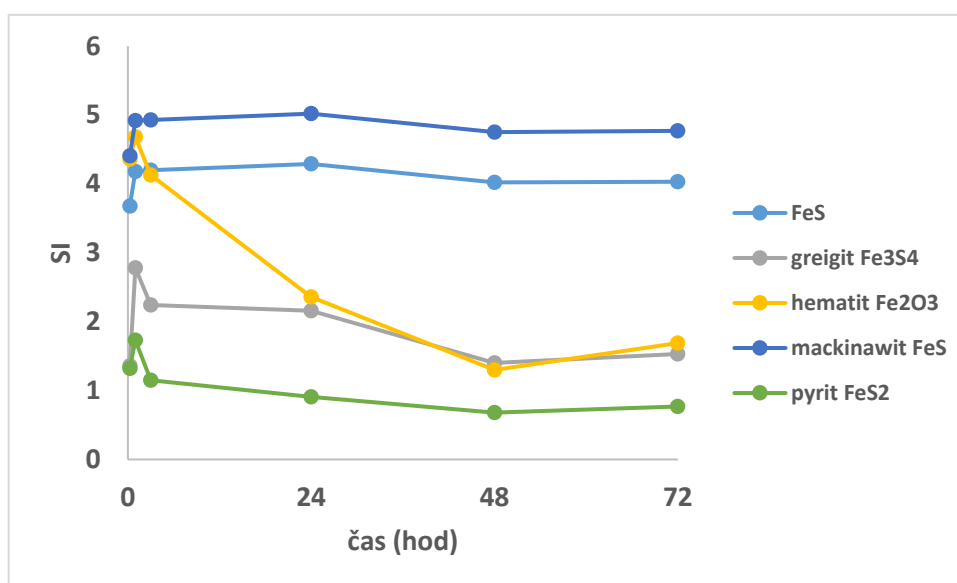
Postupné klesání saturačních indexů těchto fází a jejich ustálení v čase 24 hodin koreluje s grafem vývoje koncentrace rozpuštěného Fe, která po 24 hodinách od začátku sulfidace klesla téměř k nule, kde se ustálila.



Obrázek č. 11: Graf vývoje SI v suspenzi nZVI částic s 1% obsahem S pro amorfni FeS (světle modrá křivka), goethit (oranžová křivka), greigit (šedá křivka), hematit (žlutá křivka), mackinawit (tmavě modrá křivka) a pyrit (zelená křivka)

Graf vývoje saturačních indexů pro suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry (obrázek č. 12) se liší převážně faktem, že druhá experimentální hodnota, tedy hodnota v 1 hodině od začátku sulfidace, je pro všechny srážející se fáze nejvyšší. Jelikož v tomto bodě došlo ke zvýšení koncentrace rozpuštěného železa, docházelo pravděpodobně k jeho remobilizaci ze sraženin a k adsorpci sodíku, jehož koncentrace v těchto bodech naopak klesá.

Nejvyšší hodnoty saturačních indexů nesou po celou dobu experimentu krystalický mackinawit a amorfní FeS, stejně jako při použití nižší koncentrace síry.



Obrázek č. 12: Graf vývoje SI v suspenzi nZVI částic s 5% obsahem S pro amorfní FeS (světle modrá křivka), greigit (šedá křivka), hematit (žlutá křivka), mackinawit (tmavě modrá křivka) a pyrit (zelená křivka)

4.4.2 Inverzní geochemické modelování

Inverzní geochemické modelování u suspenze nZVI částic s 1% obsahem síry potvrzuje speciací předpokládané vysrážení krystalického mackinawitu, amorfního FeS a v menším množství i pyritu v první hodině sulfidace (tabulka č. 2). Maximum vysrážení je na začátku experimentů a vysrážené množství minerálů dále řádově klesá.

Vzhledem k navrhované přítomnosti pyritu nebo dokonce greigitu v geochemických modelech se předpokládá, že vysrážená fáze není úplně stechiometrická v poměru 1Fe:1S, ale obsahuje o něco více síry.

Tabulka č. 2: Tabulka vývoje koncentrací pevných fází mackinawitu, pyritu a FeS v čase sulfidace

čas (hod)	mackinawit FeS (mmol/l)	pyrit FeS ₂ (mmol/l)	FeS (mmol/l)
1	-3,9974000	-0,0000648	-3,9974000
3	-0,1233600	-0,0000059	-0,1233600
24	-0,0358800	-0,0000017	-0,0358800
48	-0,0002157	-	-0,0002157
72	-0,0552423	-	-0,0552423

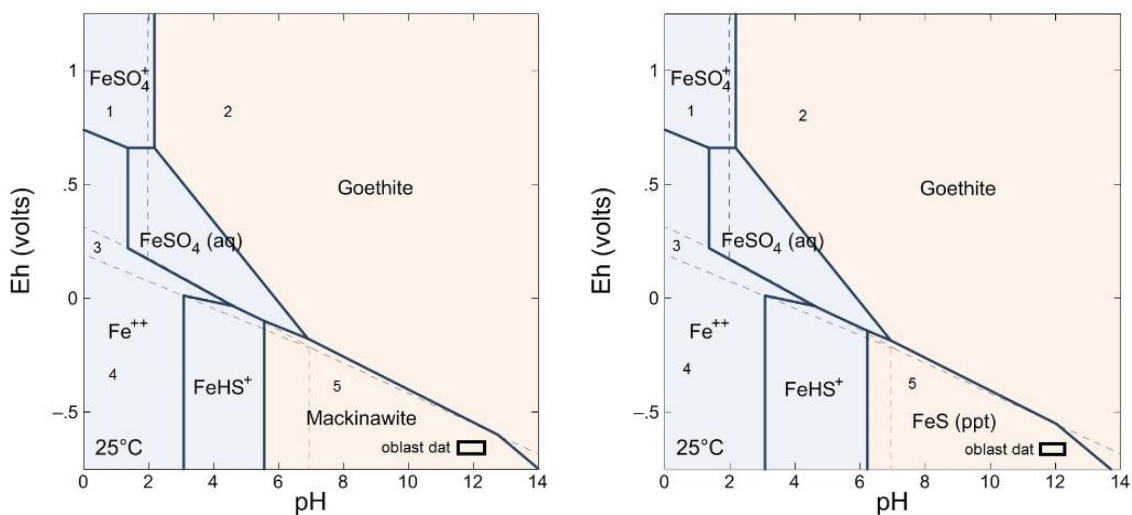
4.4.3 Eh-pH diagramy

U níže vložených Eh-pH diagramů (obrázky č. 13, 14) jsou plnou čarou vyznačena pole stability pro různé formy výskytu železa v takových formách, jak je v daných polích specifikováno, zatímco čerchované čáry značí pole stability různých forem síry (1 – HSO₄⁻, 2 – SO₄⁻², 3 – S⁰, 4 – H₂S (aq), 5 – HS⁻). U síry převažuje výskyt HS⁻, takže nemůže docházet k její volatilizaci ve formě sulfanu H₂S.

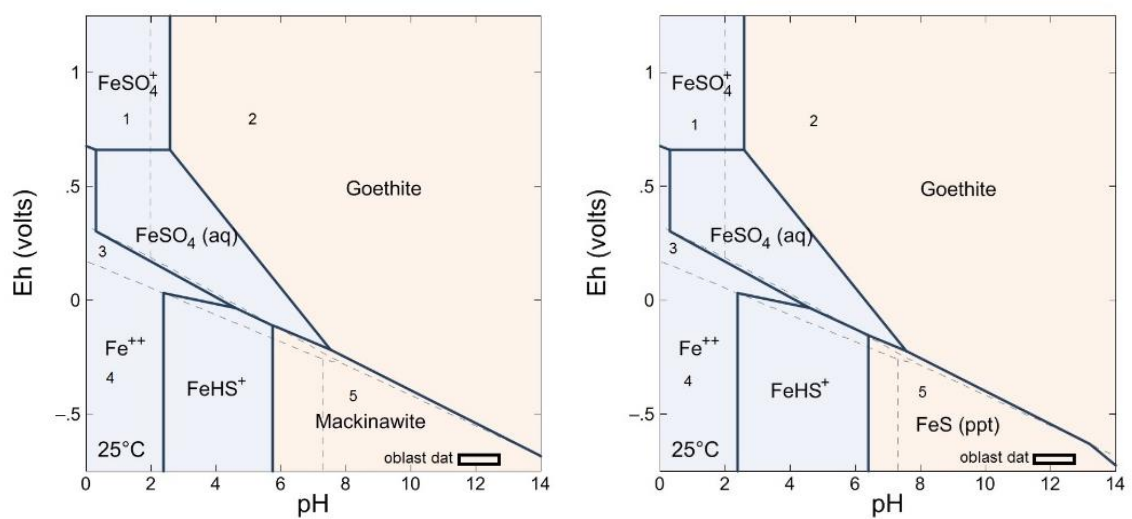
Modrá pole v diagramech značí přítomnost rozpuštěných forem a růžová jsou pole vysrážených minerálů. Pokud data padnou do pole minerálů, měly by tyto fáze být z termodynamického hlediska stabilní.

U obou dvojic diagramů si lze povšimnout, že pole pro krystalický mackinawit jsou vždy o něco větší než pole pro amorfni FeS, a to z důvodu nižší rozpustnosti krystalické fáze oproti fázi amorfni. Zároveň platí, že pole pro vysrážené minerály jsou o něco větší u roztoků s 5% obsahem síry než u roztoků s 1% obsahem síry. Formování krystalických fází ale může být omezeno kinetickými faktory, takže se většinou nejprve sráží amorfni fáze a krystalická fáze z nich následně vzniká rekrystalizací.

Uvedené Eh-pH diagramy dávají podobné výsledky jako předcházející geochemické modely, a to výskyt krystalického mackinawitu FeS a amorfniho FeS.



Obrázek č. 13: Eh-pH diagramy pro sulfidované nanočástice nulamocného železa s 1% obsahem síry; čísla v grafu označují výskyt různých forem síry - 1 – HSO_4^- , 2 – SO_4^{2-} , 3 – S^0 , 4 – $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, 5 – HS^-



Obrázek č. 14: Eh-pH diagramy pro sulfidované nanočástice nulamocného železa s 5% obsahem síry; čísla v grafu označují výskyt různých forem síry - 1 – HSO_4^- , 2 – SO_4^{2-} , 3 – S^0 , 4 – $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, 5 – HS^-

5 ZÁVĚR

Experimenty provedené v této bakalářské práci umožňují popsat mechanismus sulfidace nanočástic nulamocného železa v prvních 72 hodinách od počátku reakce z pohledu vývoje fyzikálně-chemických parametrů.

U všech sledovaných parametrů dochází k největším změnám v prvních 3 hodinách. Většina sulfidace tedy proběhne hned v počátečních momentech reakce. Veškeré parametry se ustálí maximálně po 24 hodinách od začátku sulfidace.

Dosaženými výsledky byl prokázán odlišný vývoj pH pro suspenzi nemodifikovaných nZVI částic v destilované vodě, kdy dochází k růstu pH (k hodnotě 11), a pro suspenzi nZVI částic obsahujících rozpuštěnou síru, kdy pH klesá (k hodnotě 12). Sulfidací totiž dochází k výměně dříve naadsorbovaných OH^- iontů za HS^- , a následné redoxní reakci, čímž vzniká FeS a uvolňují se H^+ ionty, tedy dochází k poklesu pH.

Naměřený vývoj ORP potvrzuje, že při použití sulfidovaných nZVI částic je získána suspenze o silnějších redukčních účincích, než jaké má suspenze nemodifikovaných nZVI částic v destilované vodě. Tyto účinky jsou tím výraznější, čím vyšší koncentrace síry byla k sulfidaci použita.

U vývoje koncentrací rozpuštěných prvků Fe, S a Na byl v prvních 3 hodinách pozorován pokles, což naznačuje vysrážení nerozpustných produktů sulfidace obsahujících železo a síru, případně i naadsorbované sodné ionty (patrnější při použití vyšší koncentrace počátečního roztoku Na_2S).

Vysrážení sloučenin obsahujících železo a síru potvrzují také vývoj saturačních indexů získaných speciací, inverzní geochemické modelování a Eh-pH diagramy, které dále specifikují, o jaké fáze by se mohlo jednat. Pravděpodobně nejde o stechiometrický Fe_1S_1 sulfid, jako jsou amorfni FeS nebo krystalický mackinawit, ale o sulfid s vyšším obsahem síry. To vychází z geochemických modelů, které naznačují přítomnost složitějších sulfidů jako jsou greigit Fe_3S_4 anebo pyrit FeS_2 .

Tato práce přispěla k pochopení vzniku a charakteru sulfidické slupky na nZVI částicích, kterou lze jen velmi obtížně charakterizovat pomocí instrumentálních technik, zejména rentgenové práškové difrakce.

6 SUMMARY

The experiments performed in this bachelor thesis enabled to describe the process of sulfidation of zero-valent iron nanoparticles in the first 72 hours of the reaction from the point of view of evolution of physico-chemical parameters.

The most pronounced changes in all examined parameters took place in the first 3 hours. Therefore, dominant part of sulfidation happens right after beginning of this reaction. All parameters stabilize in 24 hours after the beginning of sulfidation.

Results achieved from measuring evolution of pH demonstrate different trend in suspension of non-modified nZVI particles in distilled water, where pH rises (towards the value 11), and in suspensions of nZVI particles containing dissolved sulphur, where pH decreases (towards the value 12). This happens because sulfidation is exchange of previously adsorbed OH^- ions for HS^- ions and consecutive redox reaction creating FeS layer and freeing H^+ ions resulting in decrease of pH.

Measured evolution of ORP confirms that sulfidated nZVI particles create suspension with stronger redox effect than a suspension of non-modified nZVI particles in distilled water. This effect is even stronger when higher content of sulphur is used for sulfidation.

The evolution of concentrations of dissolved species of Fe, S and Na shows a decrease in the first 3 hours. This implies precipitation of insoluble products of sulfidation composed of iron and sulphur, and possibly of even adsorbed sodium ions (more probable when higher concentration of initial solution of Na_2S was used).

Precipitation of compounds containing iron and sulphur is also confirmed by the evolution of saturation indices obtained by speciation, inverse geochemical modelling and Eh-pH diagrams. These results further specify which phases precipitate. It is probably not a stoichiometric Fe_1S_1 sulphide, such are amorphous FeS or crystalline mackinawite, but a sulphide with higher content of sulphur. This information was derived from geochemical models which suggest the presence of more complex sulphides like greigite Fe_3S_4 or pyrite FeS_2 .

This thesis contributed to understanding of the formation and character of created sulphidic shell on nZVI particles, which is difficult to describe by instrumental techniques, especially X-ray powder diffraction.

7 SEZNAM LITERATURY

- (1) Stefaniuk, M.; Oleszczuk, P.; Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* **2015**, Č. November.
- (2) Filip, J.; Karlický, F.; Marušák, Z.; Lazar, P.; Černík, M.; Otyepka, M.; Zbořil, R. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (25), 13817–13825.
- (3) Soukupova, J.; Zboril, R.; Medrik, I.; Filip, J.; Safarova, K.; Ledl, R.; Mashlan, M.; Nosek, J.; Cernik, M. Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface and site application. *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 813–822.
- (4) Phenrat, T.; Liu, Y.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. Adsorbed Polyelectrolyte Coatings Decrease Fe(0) Nanoparticle Reactivity with TCE in Water: Conceptual Model and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (5), 1507–1514.
- (5) Fan, D.; Lan, Y.; Tratnyek, P. G.; Johnson, R. L.; Filip, J.; O'Carroll, D. M.; Nunez Garcia, A.; Agrawal, A. Sulfidation of Iron-Based Materials: A Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (22), 13070–13085.
- (6) Hansson, E. B.; Odziemkowski, M. S.; Gillham, R. W. Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 3767–3783.
- (7) Fan, D.; Anitori, R. P.; Tebo, B. M.; Tratnyek, P. G.; Lezama Pacheco, J. S.; Kukkadapu, R. K.; Engelhard, M. H.; Bowden, M. E.; Kovarik, L.; Arey, B. W. Reductive Sequestration of Pertechnetate (99TcO_4^-) by Nano Zerovalent Iron (nZVI) Transformed by Abiotic Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 5302–2310.
- (8) Gong, Y.; Gai, L.; Tang, J.; Fu, J.; Wang, Q.; Zeng, E. Y. Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles. *Sci. Total Environ.* **2017**, *595*, 743–751.
- (9) Rajajayavel, S. R. C.; Ghoshal, S. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron. *Water Res.* **2015**, *78*, 144–153.
- (10) Han, Y.; Yan, W. Reductive Dechlorination of Trichloroethene by Zero-valent Iron Nanoparticles: Reactivity Enhancement through Sulfidation Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (23), 12992–13001.

- (11) Fan, D.; O'Brien Johnson, G.; Tratnyek, P. G.; Johnson, R. L. Sulfidation of nano zerovalent iron (nZVI) for improved selectivity during in-situ chemical reduction (ISCR). *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (17), 9558–9565.
- (12) Gong, Y.; Tang, J.; Zhao, D. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review. *Water Res.* **2016**, *89*, 309–320.
- (13) Hansson, E. B.; Odziemkowski, M. S.; Gillham, R. W. Influence of Na₂S on the degradation kinetics of CCl₄ in the presence of very pure iron. **2008**, *98*, 128–134.
- (14) Li, D.; Zhu, X.; Zhong, Y.; Huang, W. Abiotic transformation of hexabromocyclododecane by sulfidated nanoscale zerovalent iron: Kinetics, mechanism and influencing factors. *Water Res.* **2017**, *121*, 140–149.
- (15) Cao, Z.; Liu, X.; Xu, J.; Zhang, J.; Yang, Y.; Zhou, J.; Xu, X.; Lowry, G. V. Removal of Antibiotic Florfenicol by Sulfide-Modified Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (19), 11269–11277.
- (16) Pitter, P. *Hydrochemie*, 4. aktualiz.; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009.
- (17) Appelo, C. A. J.; Postma, D. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 3rd editio.; A. A. Balkema, Rotterdam/Brookfield, 2005.
- (18) Sráček, K. *Zaklady hydrogeologie*; 2003.
- (19) Šrámek, O.; Černík, M.; Vencelides, Z. *Applications of Geochemical and Reactive Transport Modeling in Hydrogeology*, First Edit.; Palacký University, Olomouc, 2013.
- (20) Atkins, P.; de Paula, J. *Fyzikální chemie*, 9th editio.; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013.
- (21) Zhu, J.; Xian, H.; Lin, X.; Tang, H.; Du, R.; Yang, Y.; Zhu, R.; Liang, X.; Wei, J.; Teng, H. H.; et al. Surface structure-dependent pyrite oxidation in relatively dry and moist air: Implications for the reaction mechanism and sulfur evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, *228*, 259–274.
- (22) At, V.; As, V. pH Measurement Electrode Basics. s 4.
- (23) Taylor, P.; Shoesmith, D. W. The nature of green alkaline iron sulfide solutions and the preparation of sodium iron(III) sulfide, NaFeS₂. *Can. J. Chem.* **1978**, *56*:2797-2802.

8 PŘÍLOHY

Vstup pro výpočet speciace pro 1% S-nZVI suspenzi v 15 minutách:

TITLE speciation 1% S-nZVI 15 min

SOLUTION

-pH 12.302

-temp 25

-pe -12.620

-units mg/l

-redox pe

Fe 15.78

S 562.809

Na 1575

PHASES

Greigite

$\text{Fe}_3\text{S}_4 + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+2} + 4\text{HS}^-$

log_k -45.035

EQUILIBRIUM_PHASES

CO2(g) -3.5 10

END

Vstup pro inverzní geochemické modelování pro 1% S-nZVI suspenzi z období
15 min – 1 hod:

TITLE inverse geochemical modelling 1% S-nZVI 15 mins-1 hour

SOLUTION 1 (15 mins)

pH 12.302

temp 25

pe -12.620

units mg/l

redox pe

Fe 15.78

S 562.809

Na 1575 charge

END

SOLUTION 2 (1 hod)

pH 12.230

temp 25

pe -12.859

units mg/l

redox pe

Fe 5.784

S 196.875

Na 1800 charge

END

PHASES

Fe

$\text{Fe} + 2.0\text{H}_2\text{O} = 1.0\text{Fe}^{++} + 2.0\text{OH}^- + \text{H}_2$

log_k 0

$\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$

$\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 + 12.0\text{H}^+ = 4.0\text{Fe}^{++} + 2.0\text{Fe}^{+++} + 1.0\text{CO}_3^{2-} + 12.0\text{H}_2\text{O}$

log_k -376

INVERSE_MODELING

-solutions 1 2

-uncertainty 0.6

-balances

pH 0.1

Na charge

-phases

Fe diss

Mackinawite precip

FeS(ppt) precip

#Fe(OH)3(a)

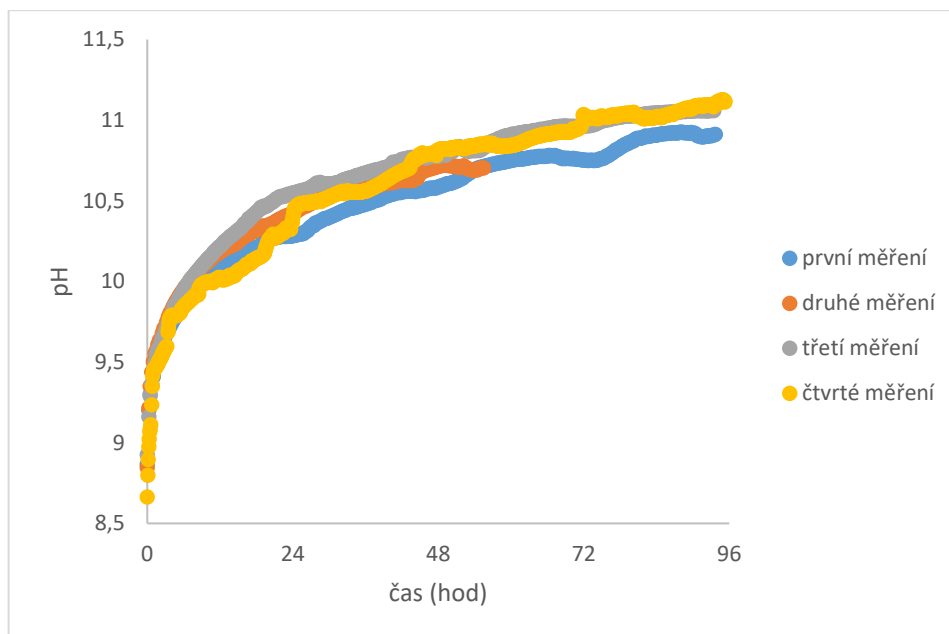
#Sulfur precip

Pyrite precip

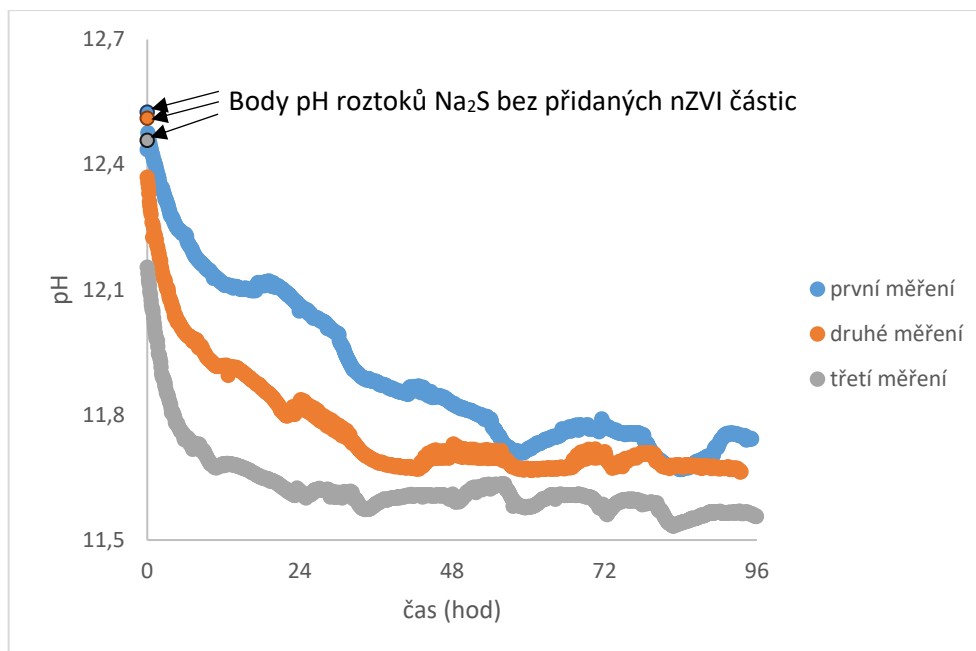
#Fe6(OH)12CO3 #precip

#CO2(g)

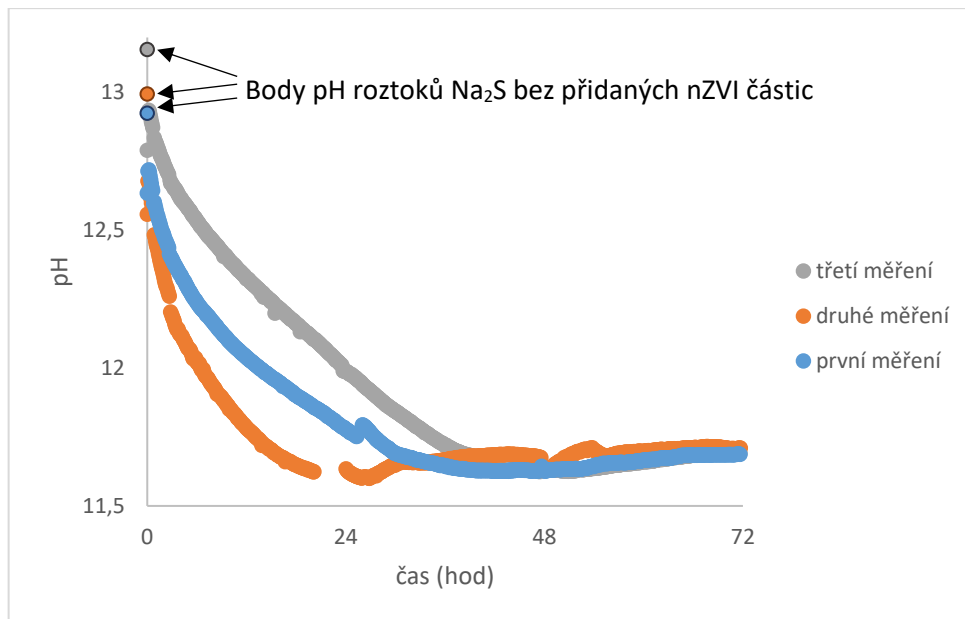
END



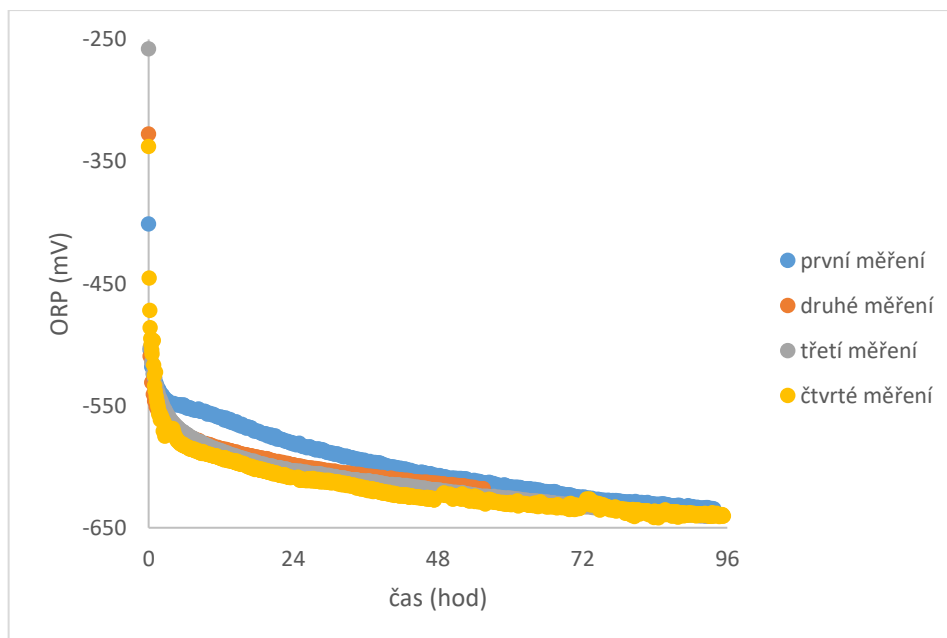
Obrázek č. p1: Graf vývoje pH pro suspenzi nZVI částic; měření bylo zopakováno 4x, jelikož při druhém opakování Multimetr přestal měřit v hodnotě 55 hod 30 min



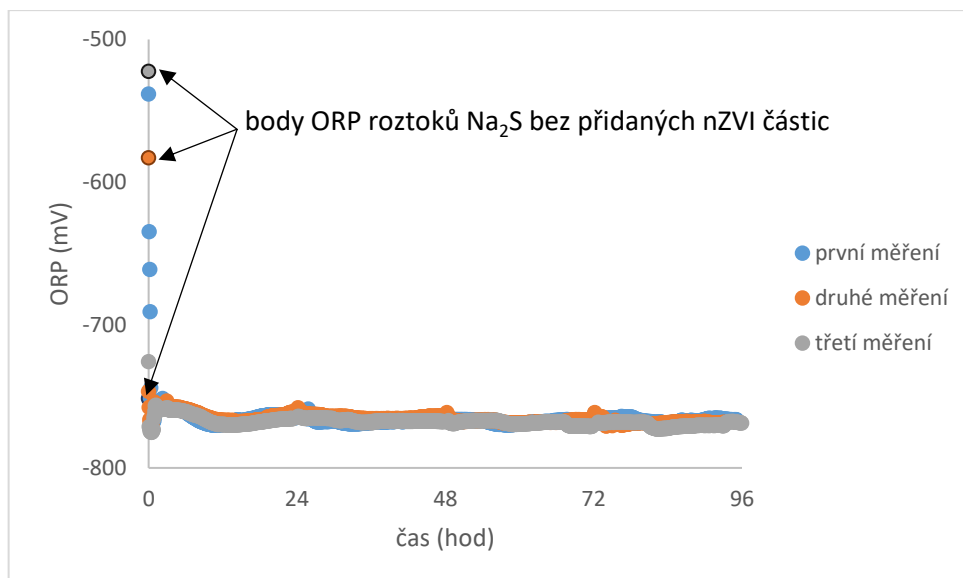
Obrázek č. p2: Graf vývoje pH pro suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry



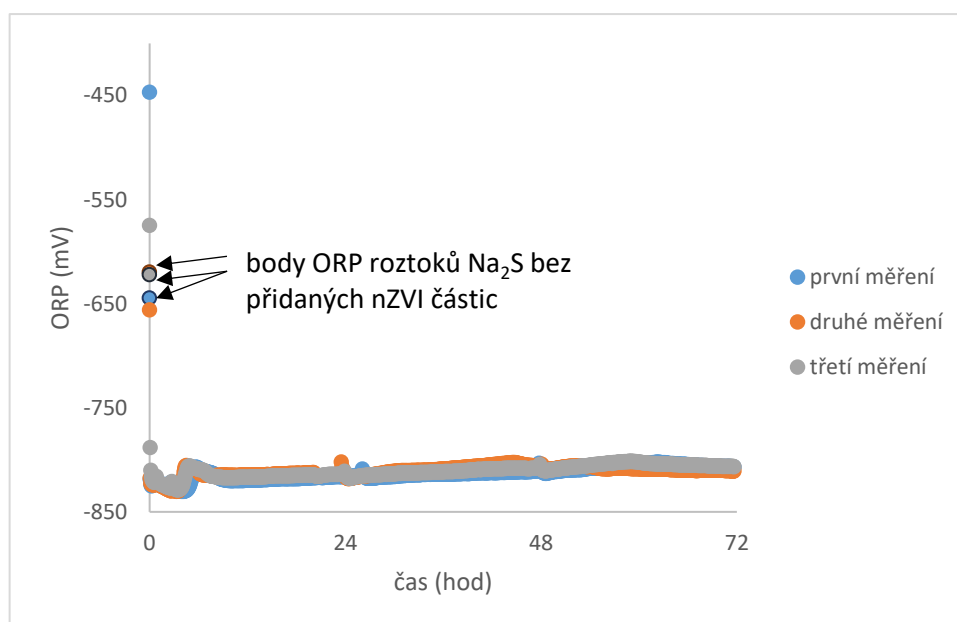
Obrázek č. p3: Graf vývoje pH pro suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry



Obrázek č. p4: Graf vývoje ORP pro suspenzi nZVI částic; měření bylo zopakováno 4x, jelikož při druhém opakování Multimetr přestal měřit v hodnotě 55 hod 30 min



Obrázek č. p5: Graf vývoje ORP pro suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry



Obrázek č. p6: Graf vývoje ORP pro suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry

Tabulka č. p1: Naměřené experimentální hodnoty koncentrace rozpuštěného železa v suspenzi nZVI částic; měření probíhalo jen jednou, nebylo cílem této práce, pouze pro porovnání

c_{Fe} (mg/l)	t (hod)
21,480	0,25
1,875	1
0,024	3
0,351	24
0,067	48
0,214	72
0,151	96

Tabulka č. p2: Naměřené experimentální hodnoty koncentrace rozpuštěného železa v suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry; u prvního měření chybí hodnota v čase 1 hod

1. měření	2. měření	3. měření	t (hod)
c_{Fe} (mg/l)	c_{Fe} (mg/l)	c_{Fe} (mg/l)	
69,350	14,670	16,890	0,25
-	10,600	0,969	1
33,710	2,419	2,272	3
2,123	0,258	0,434	24
4,165	0,290	0,379	48
6,736	0,282	0,349	72
9,652	0,259	0,431	96

Tabulka č. p3: Naměřené experimentální hodnoty koncentrace rozpuštěného železa v suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry

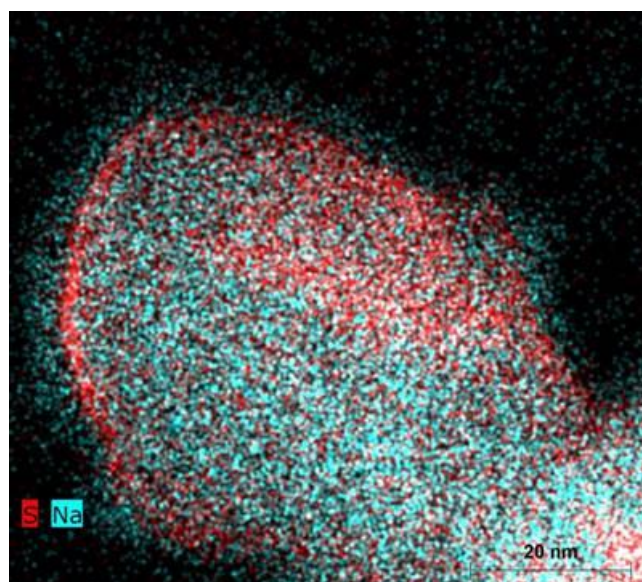
1. měření	2. měření	3. měření	t (hod)
c_{Fe} (mg/l)	c_{Fe} (mg/l)	c_{Fe} (mg/l)	
8,327	8,490	14,400	0,25
6,692	16,490	15,620	1
10,050	10,130	10,380	3
4,473	3,431	2,574	24
2,918	2,737	1,483	48
2,803	2,315	1,481	72

Tabulka č. p4: Naměřené experimentální hodnoty koncentrace rozpuštěné síry v suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry; u prvního měření chybí hodnota v čase 1 hod

1. měření	2. měření	3. měření	
c_s (mg/l)	c_s (mg/l)	c_s (mg/l)	t (hod)
614,362	509,052	565,015	0,25
-	214,481	179,269	1
229,000	184,788	165,600	3
324,813	282,950	243,910	24
328,030	278,915	250,400	48
331,574	256,914	252,974	72
334,337	282,499	246,306	92

Tabulka č. p5: Naměřené experimentální hodnoty koncentrace rozpuštěné síry v suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry

1. měření	2. měření	3. měření	
c_s (mg/l)	c_s (mg/l)	c_s (mg/l)	t (hod)
6666,380	5308,234	6794,598	0,25
6257,227	5311,886	5267,655	1
3115,197	2466,359	1947,016	3
1307,733	1288,733	1085,071	24
1178,226	1216,073	1071,671	48
1230,054	1194,882	1058,977	72



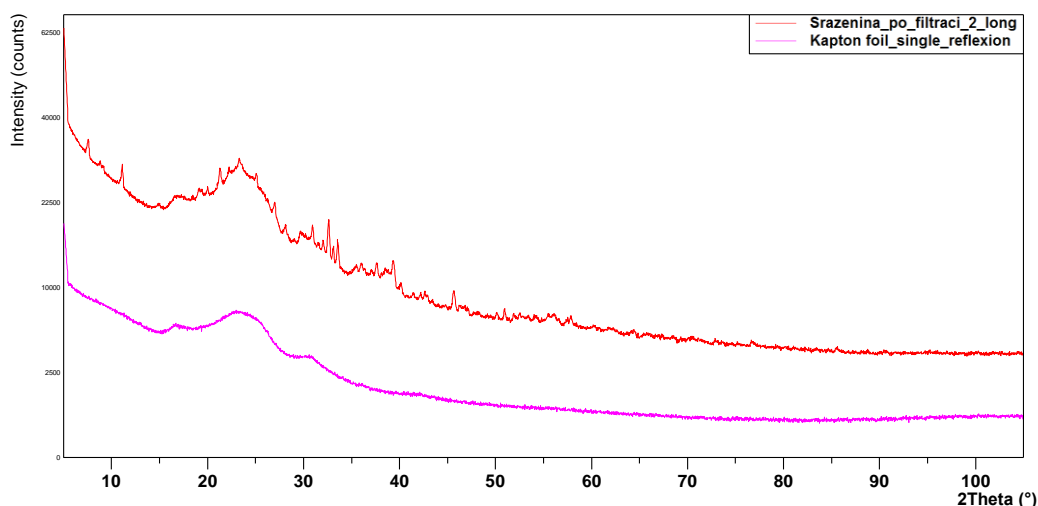
Obrázek č. p7: HRTEM snímek nanočástic nulamocného železa pokryté sírou a sodíkem

Tabulka č. p6: Naměřené experimentální hodnoty koncentrace rozpuštěného sodíku v suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry

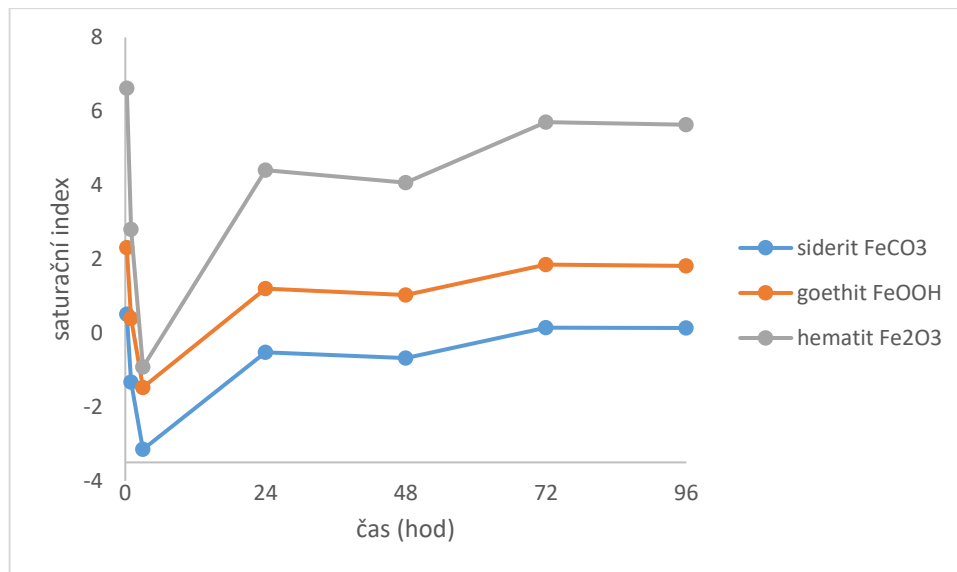
1. měření	2. měření	3. měření	
c_{Na} (g/l)	c_{Na} (g/l)	c_{Na} (g/l)	t (hod)
1,709	1,572	1,443	0,25
1,819	1,853	1,729	1
4,546	1,799	1,729	3
2,249	1,597	1,571	24
1,686	1,447	1,417	48
1,625	1,734	1,512	72
2,155	1,775	1,403	92

Tabulka č. p7: Naměřené experimentální hodnoty koncentrace rozpuštěného sodíku v suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry

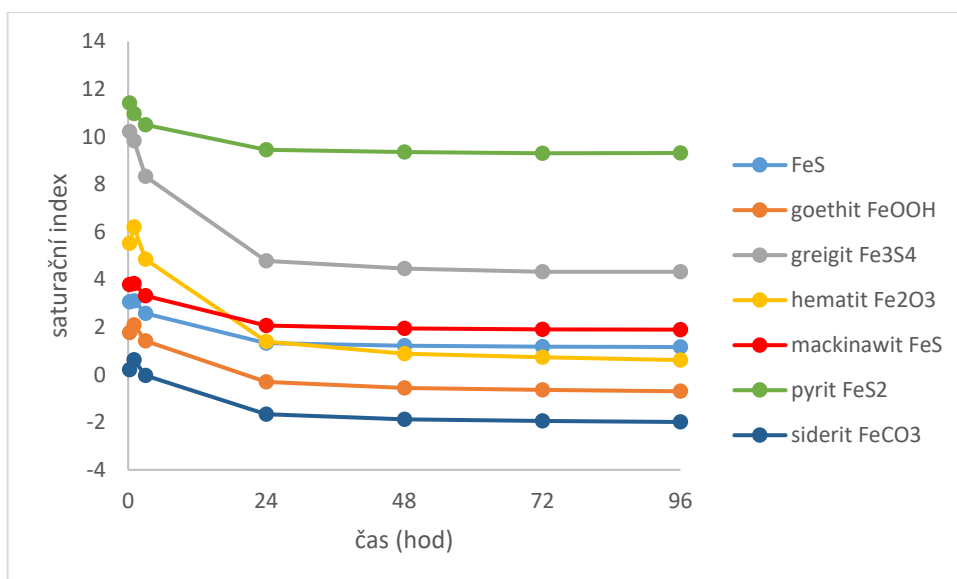
1. měření	2. měření	3. měření	
c_{Na} (g/l)	c_{Na} (g/l)	c_{Na} (g/l)	t (hod)
12,1	11,57	11,06	0,25
11,73	11,57	10,17	1
9,758	9,541	6,963	3
9,665	9,227	9,54	24
9,874	9,062	9,538	48
9,652	10,4	8,751	72



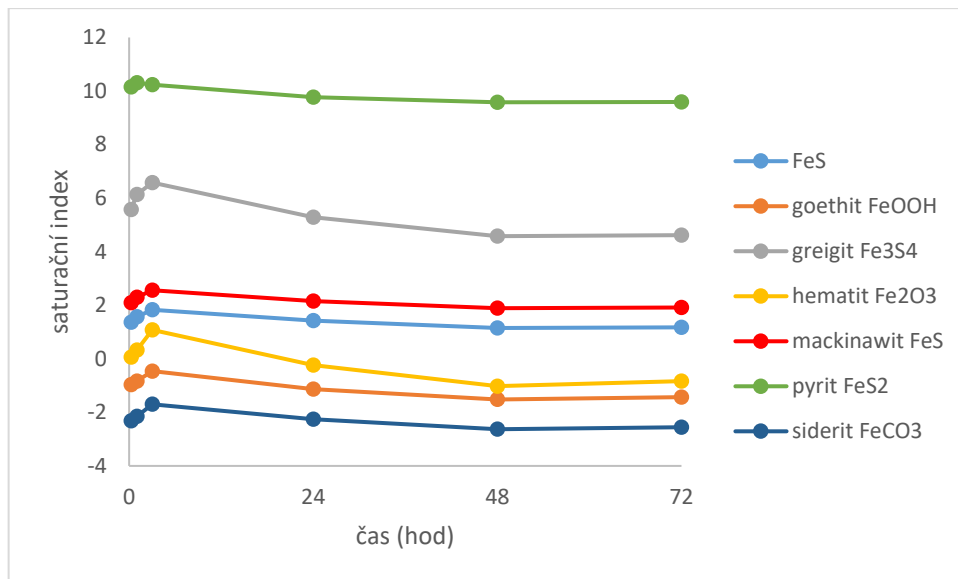
Obrázek č. p8: RTG difrakční záznam sraženiny vzniklé po 25 minutách sulfidace nZVI částic za použití vyšší koncentrace sulfidu (červená křivka) a jeho porovnání se záznamek samotné Kaptonové folie (růžová křivka), která byla použita k ochranění vzorku v průběhu měření před oxidací vzdušným kyslíkem



Obrázek č. p10: Graf vývoje saturačních indexů v suspenzi nemodifikovaných nZVI částic při kalkulacích uvažujících rozpuštěný CO₂; vývoj SI sideritu (modrá křivka), goethitu (oranžová křivka) a hematitu (šedá křivka)



Obrázek č. p11: Graf vývoje saturačních indexů v suspenzi nZVI částic s 1% obsahem síry při kalkulacích uvažujících rozpuštěný CO₂; vývoj SI amorfního FeS (světle modrá křivka), goethitu (oranžová křivka), greigitu (šedá křivka), hematitu (žlutá křivka), mackinawitu (červená křivka), pyritu (zelená křivka) a sideritu (tmavě modrá křivka)



Obrázek č. p12: Graf vývoje saturačních indexů v suspenzi nZVI částic s 5% obsahem síry při kalkulacích uvažujících rozpuštěný CO₂; vývoj SI amorfního FeS (světle modrá křivka), goethitu (oranžová křivka), greigitu (šedá křivka), hematitu (žlutá křivka), mackinawitu (červená křivka), pyritu (zelená křivka) a sideritu (tmavě modrá křivka)