

Modifikácia sorpčných vlastností kalcitu mechanickou aktiváciou

Andrea Aláčová¹ a Peter Baláž¹

Modification of Calcite Properties by Mechanical Activation

This work presents the results of changes of CaCO₃ properties for zinc sorption from ZnSO₄ solution and effect of mechanical activation on the sorption. The mechanical activation was performed in a planetary mill Pulverisette 6 (Fritch, Germany). Specific surface area, amorphization, and scanning electron spectroscopy (SEM) have been studied. The initial concentration of zinc solution was 25mg l⁻¹ and pH value was 2. The influence of pH value and working temperature was also observed. The experimental results proved that mechanical activation exert an influence on changes of specific surface area and amorphization of calcite. The mechanical activation has a positive influence on the rate and effect of zinc solution. 88% of zinc sorption was determined for the sample mechanically activated 60 minutes. Calcite is an effective sorbent for Zn removal from water solutions.

Key words: mechanical activation, adsorption, calcite, zinc

Úvod

Odpadové vody s obsahom ťažkých kovov predstavujú vážny problém pre životné prostredie (Bailey et al., 1999). Hlavným zdrojom ťažkých kovov v prostredí je antropogénne pôsobenie, ako je atmosferický spád, priemyselná činnosť, spaľovanie fosílnych palív a ich derivátov (uhlie, benzín), exhaláty z dopravy a pod. (Beneš, Fabiánová, 1987).

Súčasný výskum možností odstraňovania ťažkých kovov z odpadových vôd je orientovaný na aplikáciu prírodných materiálov, ako aj odpadov z priemyslu a poľnohospodárstva, ktoré môžu predstavovať cenovo prístupné sorbenty (Bailey et al., 1999). Medzi najviac testované sorbenty ťažkých kovov patria: zeolity, karbonáty, íly, rašelina, oxidy a oxihydroxidy železa a pod.

Existujú rôzne metódy úpravy vôd znečistených ťažkými kovmi a to precipitácia, iónová výmena, či adsorpcia, ale výber metódy je v prvom rade založený na koncentrácii kovu a nákladoch na úpravu. V súčasnosti adsorpcia predstavuje efektívnu a ekonomicky prijateľnú metódu pre odstraňovanie ťažkých kovov z odpadových vôd.

Mechanická aktivácia tuhých látok v zariadeniach intenzívneho mletia tvorí súčasť modernej vednej disciplíny mechanochémie s fundovaným teoretickým základom, ako aj so širokým záberom v aplikačnej oblasti. Tu možno spomenúť modifikáciu vlastností materiálov, zvýšenie aktivity a regenerácie katalyzátorov, či prípravu technologicky vyspelých materiálov. Jej účinkom dochádza k tvorbe nových povrchov, porušeniu kryštálovej štruktúry minerálov, zdrobňovaniu častíc, ako aj k efektu agregácie. Mechanická aktivácia môže byť vhodná aj pri eliminácii toxických kovov z roztokov (Baláž, 1997).

Kalcit je jedným z vôbec najrozšírenejších minerálov na zemskom povrchu. Environmentálne aplikácie využívajú predovšetkým neutralizačnú schopnosť a prítomnosť významných biogénnych prvkov Ca a Mg v štruktúre dolomitu a kalcitu. Uplatnenie nachádzajú nielen pri odsírovaní spalín v tepelných elektrárnach, neutralizácii acidifikovaných pôd a vôd a pri čistení pitných a odpadových vôd (Aláčová, 2003). Využitie kalcitu ako sorbentu ťažkých kovov bolo prezentované aj v práci (Garcia et al., 2002), kde autor zistil, že zinok na povrchu CaCO₃ precipitoval vo forme Zn₅(OH)₆(CO₃)₂.

Materiál a experimentálne metódy

Pre experimenty bola použitá vzorka kalcitu CaCO₃ (ložisko Ostrá, Hnúšť'a). Chemickou analýzou boli zistené obsahy: 51,58 % CaO, 1,53 % SiO₂, 0,15 % Fe₂O₃, 0,12 % Al₂O₃, 0,35 % MgO.

Mechanická aktivácia

Mechanická aktivácia vzoriek bola realizovaná v planetárnom mlyne PULVERISETTE 6 (Nemecko) pri nasledovných podmienkach: guľová náplň - 50 ks guľičiek s \varnothing 10 mm, materiál guľí a mlecej komory - karbid volfrámu, mlecie prostredie - vzduch, doba mletia - 0 až 60 minút, navážka do mlyna - 5 g, otáčky mlyna - 500 min⁻¹.

¹ Andrea Aláčová, Peter Baláž, Ústav geotechniky SAV Košice, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzovaná revidovaná verzia dodaná 15. 11. 2004)

Špecifický povrch a amorfizácia

Špecifický povrch študovaných vzoriek, bol stanovený metódou nízko-teplotnej adsorpcie dusíka na prístroji Gemini 2360 (Micromeritics, USA).

Stupeň porušenia štruktúry (amorfizácia) kalcitu bol hodnotený metódou RTG difraktometrie. Na výpočet amorfizácie A bol použitý vzťah

$$A = \left(1 - \frac{U_0}{I_0} \frac{I_x}{U_x} \right) 100 \quad [\%] \quad (1)$$

kde U_0 , resp. U_x sú pozadia neaktivovanej (referenčnej), resp. aktivovanej vzorky, I_0 , resp. I_x sú integrálne intenzity RTG – difrakčných línii neaktivovanej (referenčnej), resp. aktivovanej vzorky.

Elektrónová mikroskopia

Morfológia povrchu použitých karbonátových vzoriek bola skúmaná riadkovacím elektrónovým mikroskopom REM BS 300 (Tesla, ČR).

Sorpčný experiment a vplyv teploty

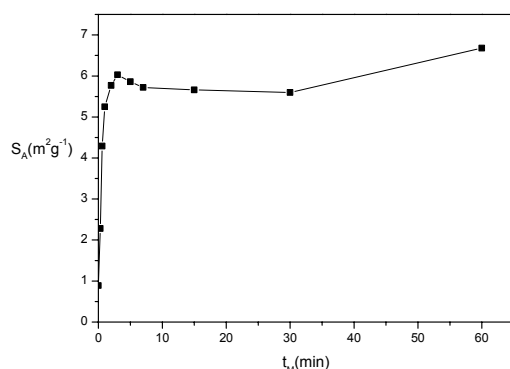
Na prípravu modelového roztoku bol použitý $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Počiatočná koncentrácia roztoku zinku bola 25 mg.l^{-1} , $\text{pH} = 2$. Pre sorpčné testy bola použitá koncentrácia sorbentu 5 g.l^{-1} . Zvyškové koncentrácie Zn v roztokoch po sorpcii boli stanovované pomocou AAS.

Teplotná závislosť bola meraná pre vybranú vzorku a danú koncentráciu. Roztok s adsorbentom bol miešaný skleneným miešadlom po dobu 30 minút. Pracovnú teplotu pri experimentoch zabezpečoval termostat (25 , 35 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Výsledky a diskusia

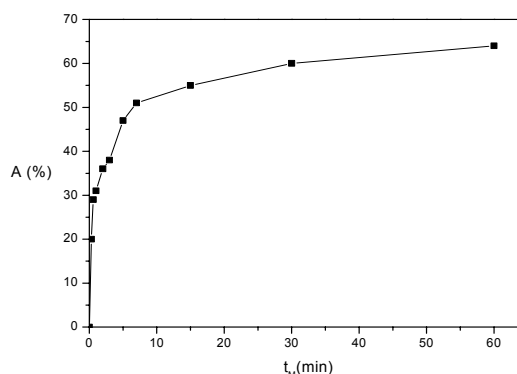
Závislosť špecifického povrchu S_A od času mechanickej aktivácie t_M je znázornená na obr. 1. Na základe priebehu závislosti môžeme konštatovať, že veľkosť špecifického povrchu S_A danej vzorky narastá s časom mechanickej aktivácie. Maximálna hodnota špecifického povrchu $S_A = 6,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pre interval $t_M = 0 - 30 \text{ min}$. bola zaznamenaná po 3 min. mechanickej aktivácie. Pri vyšších časoch mletia veľkosť špecifického povrchu nepatrne klesá a následne znovu narastá. Stagnácia veľkosti špecifického povrchu je spôsobená zhlukovaním častíc a vytváraním agregátov.

Na obr. 2 je znázornená závislosť amorfizácie A na čase mechanickej aktivácie. Z priebehu tejto závislosti je vidieť paralelný nárast amorfizácie so vzrastajúcim časom mechanickej aktivácie. Amorfizácia dosahuje maximálnu hodnotu $A = 64 \%$. Veľkosť častíc danej vzorky s časom mechanickej aktivácie klesala. Zmeny morfológie povrchu mechanickeho aktivovaného kalcitu je možné ilustrovať metódou rastovacej elektrónovej mikroskopie (REM). Na obrázkoch 3 a 4 sú zobrazené REM snímky kalcitu neaktivovaného (obr. 3) a mechanickeho aktivovaného 15 minút (obr.4), kde už môžeme pozorovať zdobňovanie a následné zhlukovanie častíc, ktoré má za následok zmenšenie špecifického povrchu.



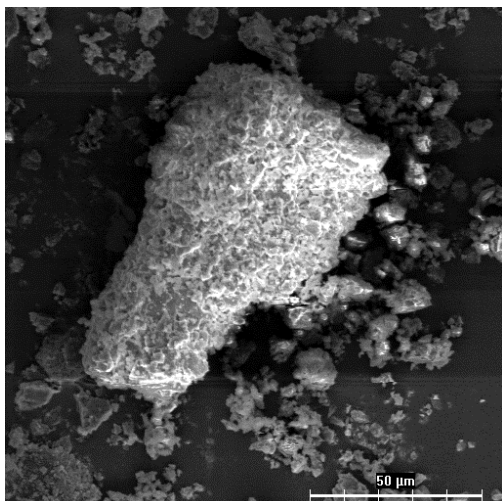
Obr. 1. Závislosť špecifického povrchu S_A vs. čas mechanickej aktivácie t_M

Fig. 1. Dependence of specific surface area S_A vs. time of mechanic activation t_M

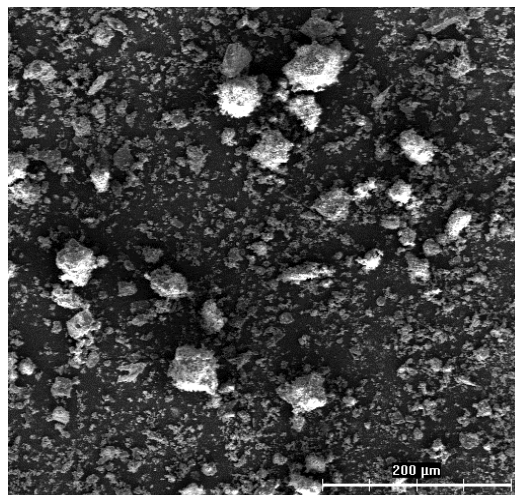


Obr. 2. Závislosť amorfizácie A vs. čas mechanickej aktivácie t_M

Fig. 2. Dependence of amorphization A vs. time of mechanical activation t_M

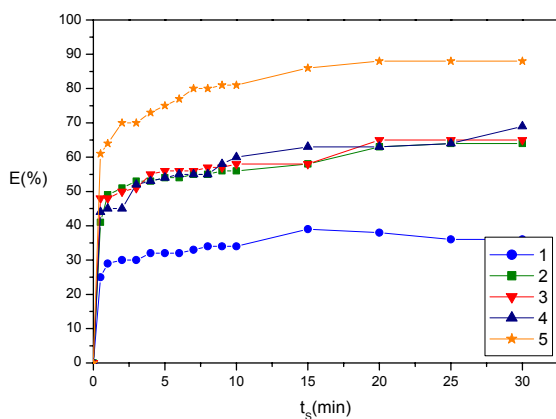


Obr. 3. REM snímka neaktivovanej vzorky kalcitu
Fig. 3. Scanning electron micrographs SEM of non-activated sample of calcite



Obr. 4. REM snímka vzorky kalcitu mechanicky aktivovaného 15 min.
Fig. 4. Scanning electron micrographs SEM of mechanically activated calcite for 15 minutes.

Pozorované zmeny špecifického povrchu a amorfizácie mechanicky aktivovaného kalcitu slúžili ako východisko pre výber podmienok realizácie sorpčných testov, pričom sa aj sledoval sa tiež účinok pH a teplotná závislosť.

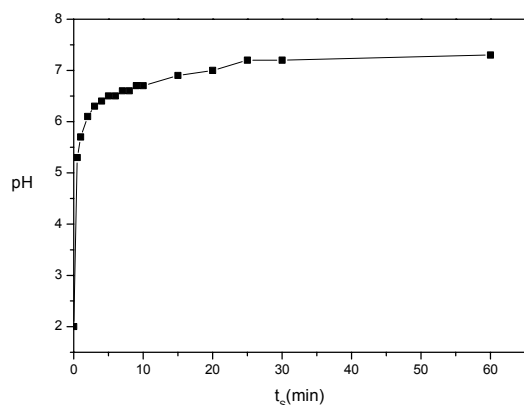


Obr. 5. Účinnosť sorpcie E od času sorpcie t_s , čas mechanickej aktivácie 1 – 0min., 2 – 0,6min., 3 – 3min., 4 – 15min., 5 – 60min.

Fig. 5. Efficiency of sorption E vs. sorption time t_s , time of mechanical activation 1 – 0min., 2 – 0,6min., 3 – 3min., 4 – 15min., 5 – 60min.

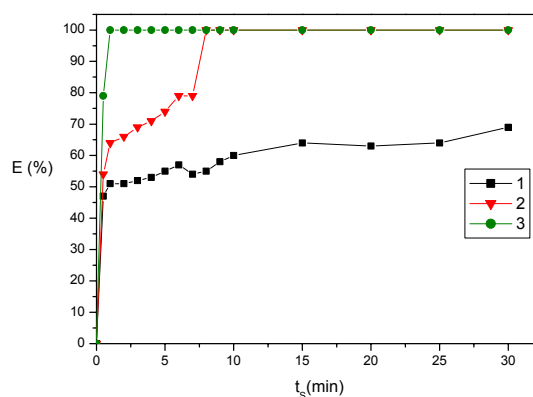
Obr. 5. ilustruje účinnosť sorpcie od doby mechanickej aktivácie. V porovnaní s neaktivovanou vzorkou bol zaznamenaný v priebehu 60 minút nárast účinnosti sorpcie o 53 % a to z hodnoty 35 % na 88 %. Priebeh sorpcie bol hlavne ovplyvnený veľkosťou špecifického povrchu. Obr. 6 ilustruje zmenu pH vzorky mechanicky aktivovanej 60 minút po dobu sorpcie 30 minút. Hodnota pH dosiahla v priebehu 30 minút sorpčného testu hodnotu 7,3 čo je pH, pri ktorom sa Zn ešte vyskytuje v iónovej forme a nedochádza k jeho precipitácii (Baes et al., 1986).

Na obr.7 sú zobrazené krivky závislosti účinnosti sorpcie Zn na vzorke mechanicky aktivovanej 15 minút pri troch rôznych teplotách. Z tohto obrázku je vidieť, že s nárastom teploty dochádza k nárastu účinnosti sorpcie, teda aj k nárastu adsorbovaného množstva Zn na povrchu kalcitu. Vychádzajúc z poznatkov Habashiho (1993), ktorý uvádza, že v priebehu fyzikálnej adsorpcie dochádza k poklesu adsorbovaného množstva s nárastom teploty a naopak pri chemickú adsorpciu adsorbované množstvo s teplotou narastá, môžeme konštatovať, že v našom prípade sa jedná o chemickú adsorpciu.



Obr. 6. Závislosť zmeny pH roztoku vs. čas sorpcie t_s , vzorka mechanicky aktivovaná 60 minút.

Fig. 6. Dependence of pH solution vs. sorption time t_s , sample mechanically activated 60 min.



Obr. 7. Vplyv teploty na účinnosť sorpcie Zn E, čas sorpcie $t_s = 30$ minút, 1 - 25°C, 2 - 35°C, 3 - 50°C, vzorka mechanicky aktivovaná 15 min.

Fig. 7. Influence of temperature on the sorption efficiency of Zn E, sorption time $t_s = 30$ minutes, 1 - 25°C, 2 - 35°C, 3 - 50°C, sample mechanically activated for 15 min.

Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme vysloviť nasledovné závery:

1. Mechanická aktivácia vplyva na zmeny veľkosti špecifického povrchu a amorfizácie vzorky kalcitu.
2. Mechanická aktivácia kalcitu má pozitívny vplyv na účinnosť sorpcie Zn z modelového roztoku. Účinnosť 88 % bola dosiahnutá na vzorke mechanicky aktivovanej 60 minút.
3. Na základe teplotných experimentov môžeme konštatovať, že v prípade kalcitu sa jedná o chemickú adsorpciu.
4. Kalcit bol hodnotený ako vhodný prírodný materiál pre sorpciu zinku.

Práca vznikla s finančným príspevkom agentúry VEGA (grant 2/2103/22) a v rámci projektu APVT 20-018402. Autori zároveň vyslovujú poďakovanie Štefánii Repčákovej za technickú pomoc a doc. RNDr. J. Briančinovi, CSc., za REM merania.

Literatúra - References

- Aláčová, A.: Mechanochemické postupy prípravy sorbentov na báze nerastných surovín, *Doktorandská dizertačná práca, Košice, 2003.*
- Baes, Ch., F., Mesmer, R., E.: The hydrolysis of Cations, *Krieger publishing company, Malabar, Florida, USA, 1986.*
- Bailey, S., E. et al.: A review of potentially low – cost sorbents for heavy metals., *Wat. Res. 33, 1999, No. 11.*
- Baláž, P.: Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie, *Veda, Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1997.*
- Beneš, S., Fabiánová, J.: Pôrodné obsahy, distribúcie a klasifikácie prvků v pôdach., *Praha, 1987.*
- Garcia –Sánchez, A., Álvarez – Ayuso, E.: Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite., *Application to purification of industrial wastewaters, Minerals Engineering 15, 2002.*
- Habashi, F.: A Textbook of Hydrometallurgy., *Metallurgie Extractive Quebec, Enr., Kanada, 1993.*