

Adsorpcia arzénu a zinku na mechanicky syntetizovanom FeS

Alena Aláčová¹, Erika Godočiková¹, Peter Baláž¹ a Eberhart. Gock²

Adsorption of As and Zn on mechanically synthesized FeS

The wastewater containing heavy metals poses one of the main problem for the environment. The research of the heavy metals removal is oriented on the application of natural materials as well as the waste from industry and agriculture. This work presents an attempt to modify the properties of sulphide minerals by a mechanochemical route in order to enhance their capacity for the heavy metal removal. Pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ synthesized by the mechanochemical reaction of pyrite with elemental iron in the planetary mill and the eccentric mill has been tested for the Zn and a As removal from a model solution. The heavy metal ions adsorption from single metal aqueous solutions was investigated in batch adsorption – equilibrium experiments. The synthesized pyrrhotite and mixture of pyrite with elemental iron were used in the adsorption of selected heavy metal ions, i.e. Zn(II) and As(III) from stock solutions containing different amounts of these ions (25-400mg/L), pH and the sorbent concentration of 5g/L. The sorption tests have proved a positive influence of the mechanochemically synthesized pyrrhotite on the rate and efficiency of the zinc removal. The sorption capacity was 75,5 mg Zn/g and 57 mg As/g of the sorbent. In case of the eccentric mill, the formation of pyrrhotite was very small.

Key words: mechanical activation, adsorption, FeS, zinc, arsenic

Úvod

Ťažké kovy patria medzi základné skupiny znečisťujúcich látok, ktoré sa sledujú v rôznych zložkách životného prostredia. Ide o pomerne rozsiahlu skupinu kontaminantov, ktoré sa vyznačujú rozdielnymi vlastnosťami, účinkami i zdrojmi pôvodu. Predmetom svetového monitoringu sú prvky: Hg, Cd, Cr, Pb, ale aj Zn, As, Cu či Ni, ktoré sú v malom množstve v pôdach a rastlinách potrebné. Ak sa však nahromadia vo veľkom množstve, môžu pôsobiť ešte toxickšie ako prv spomenuté.

Súčasný výskum odstraňovania ťažkých kovov 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, alebo 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 mechanochemie s fundovaným teoretickým základom, ako aj so širokým záberom v aplikáčnej 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, zdrobnovaniu častíc, ako aj k efektu agregácie. Mechanická aktivácia môže byť príspevkom aj pri eliminácii toxických kovov z roztokov (Baláž, 1997). Týmto postupom je možné pripraviť sulfidy s vysokým špecifickým povrchom a vysokou aktivitou v hydrometalurgických procesoch.

Pyrit má malý ekonomický význam a väčšinou sa nachádza v zoskupení s uránom alebo zlatom. Pri získavaní uránu a zlata sa zvyčajne pyrit hromadí ako flotačný odpad. Napriek tomu sú existujúce minerálne častice pyritu vhodné pre procesy adsorpcie, v ktorých zvyšovanie špecifického povrchu obvykle pozitívne vplyva na účinnosť separácie. Tieto produkty sú vhodným lacným tuhým substrátom pre toxické kovy (Zoubolis, 1993). Aktivovaný pyrotín reaguje s iónmi kovov a vytvára menej rozpustné sulfidy, ktoré sa sorbujú na jeho povrchu. Zistilo sa, že mechanicky aktivovaný pyrotín má mimoriadne vysokú sorpčnú kapacitu pre platinové kovy (Kulebakin, 1998). Pyrotínový koncentrát bol efektívne použitý pri sorpcii Cu z roztokov.

Cieľom práce je transformovať pyrit na pyrotín mechanochemickou reakciou pyritu so železom a využiť takto pripravený sorbent pre odstránenie zinku a arzénu z modelových roztokov.

¹ Ing. Alena Aláčová, RNDr. Erika Godočiková, prof. RNDr. Peter Baláž DrSc., Ústav geotechniky SAV Košice, Watsonova 45, 043 53 Košice

² Eberhart. Gock, Institute of Mineral and Waste Processing and Dumping Technology, Technical University Clausthal, Waltherr-Nernst Strasse 9, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 14. 9. 2005)

Experimentálna časť

Pre experimenty bola použitá vzorka pyritu FeS_2 (ložisko Junin, lokalita Gloria, Peru) s následným chemickým zložením : 44,6 % Fe, 49,9 % S, 4,8 % SiO_2 , 0,7 % NZ.

Mechanochemická syntéza FeS bola uskutočnená v planetárnom laboratórnom mlyne PULVERISETTE 6 (Fritsch, Nemecko) pri nasledovných podmienkach: guľová náplň - 50 ks guľičiek s \varnothing 10 mm, materiál guľí a mlecej komory – karbid volfrámu, mlecie prostredie - argón, navážka do mlyna – 5 g, otáčky mlyna – 500 min^{-1} , doba mletia - 0 až 60 minút a v priemyselnom excentrickom vibračnom mlyne ESM 654 (Siebtechnik, Nemecko) pri nasledovných podmienkach:

- náplň mlyna : oceľové guľičky s \varnothing 30 mm,
- mlecie prostredie - argón,
- otáčky mlyna 960 min^{-1} ,
- doba mletia 45 a 60 min.

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

RTG-difrakčné metania boli uskutočnené použitím difraktometra Philips X'Pert v režime T pri použití $\text{CuK}\alpha$ žiarenia. RTG difrakčné čiary boli identifikované porovnaním nameraných difraktogramov s údajmi JCPDS databázy.

Magnetizačnú krivku študovaného minerálu bola získaná pomocou vibračného magnetometra (VSM) vybaveného supravodivou cievkou. Meranie prebiehalo pri izbovej teplote a použití maximálneho magnetického poľa 3T.

Na prípravu modelových roztokov bol použitý As_2O_3 (p.a.) a $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Počiatočná koncentrácia roztokov bola 25-400mgL, pH = 4. Pre sorpčné testy sa použila koncentrácia sorbentu 5 gl^{-1} . Zvyškové koncentrácie Zn a As v roztokoch po sorpcii boli stanovované pomocou AAS.

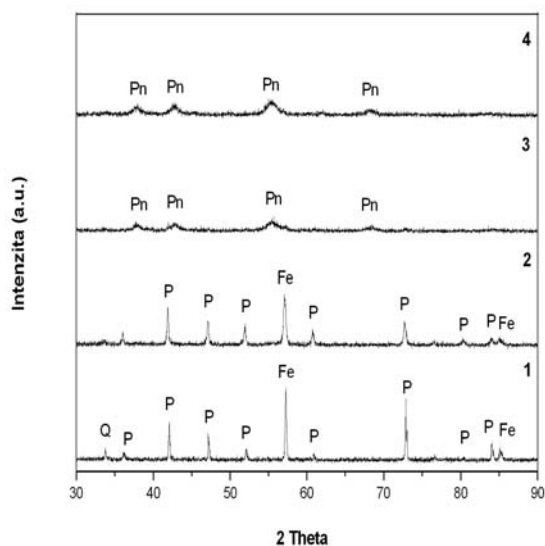
Výsledky a diskusia

Mechanochemická syntéza FeS prebiehala na základe zjednodušenej rovnice (1). Išlo o mechanochemickú redukciu pyritu elementárnym železom za vzniku pyrotínu. Reakcia prebiehala v planetárnom mlyne obr. 1.



Obr. 1. Planetárny mlyn PULVERISETTE 6 (Fritsch, Nemecko)

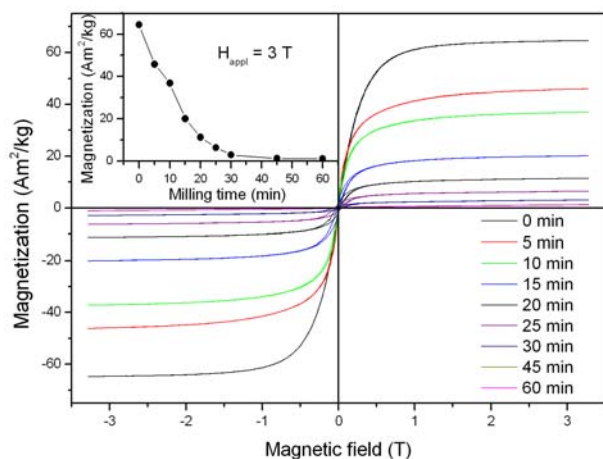
Fig. 1. Planetary mill PULVERISETTE 6 (Fritsch, Germany)



Obr. 2. RTG záznam vzorky $\text{FeS}_2 + \text{Fe}$, 1 - neaktivovaná 2 - aktivovaná 5 min, 3 - aktivovaná 25 min, 4 - aktivovaná 45 min. P - pyrit, Fe - železo, Pn - pyrotín, Q - kremeň

Fig. 2. XRD analysis of sample $\text{FeS}_2 + \text{Fe}$, 1 - non activated 2 - activated for 5 min, 3 - activated for 25 min, activated for 45 min P - pyrite, Fe - iron, Pn - pyrrhotine, Q - quartz

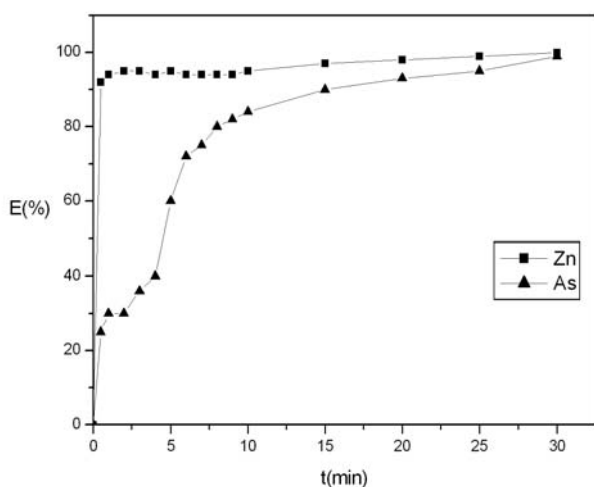
V priebehu mechanickej aktivácie došlo k nárastu špecifického povrchu z hodnoty $S_A = 0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ na $S_A = 2,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ za 45 min. Na obr. 2. je znázornená RTG kvalitatívna analýza zmesi pyritu s elementárnym železom, z ktorej môžeme vidieť, že po 45 minútach mechanickej aktivácie dochádza k úplnej konverzii pyritu na FeS. Postupná tvorba FeS ako aj zníženie magnetickej susceptibility boli overené meraním magnetizácie obr. 3. Obrázok znázorňuje magnetizačné dáta pre pozorované vzorky ako funkciu magnetického poľa. Odlišnosť v saturácii magnetizácie vzoriek mletých rôznu dobu je zapríčinená rozdielnym množstvom feromagnetických zložiek vo vzorke. Vložený obrázok naznačuje, že množstvo kovového železa vo vzorkách kontinuálne klesá s mlecím časom až do 45 min. Pri dlhších časoch mletia je magnetizácia zanedbateľná, čo indikuje, že fázy sú paramagnetické. Feromagnetický komponent (Fe) sa spotreboval na redukciu z čoho vyplýva, že mechanochemická redukcia pyritu železom bola ukončená.



Obr. 3. Magnetizačné dáta ako funkcia závislosti na indukciu magnetického poľa

Fig. 3. Magnetization data as a function of the external magnetic field induction

Obr. 4. ilustruje účinnosť sorpcie sledovaných kovov na dobu mechanickej aktivácie. Z obrázku vidieť, že lepšia účinnosť sorpcie bola dosiahnutá pre zinok, avšak po 30 minútach sorpčného testu, bola pre obidva kovy zaznamenaná približne rovnaká účinnosť sorpcie. Z literatúry (Baláž, 2000) je známe, že s povrchovým efektom hrajú dôležitú úlohu v sorpcii aj fázové zmeny, keď kompaktnú štruktúru kubického pyritu nahradzuje pyrotín, známy ako dobrý sorbent. Sorpčná schopnosť pyritu a pyrotínu bola zdokumentovaná aj v práci Bostika et al., (2003), kde sa autori zaoberali sorpciou As(III) na týchto dvoch mineráloch. Autori uvádzajú, že As (III) pri pH=4-6 sa na oboch sulfidoch silne sorbuje. Na základe tohto bolo pre naše experimenty zvolené počiatkové pH roztoku 4. V priebehu sorpčného experimentu sa pH pohybovalo v uvedenom rozpätí.

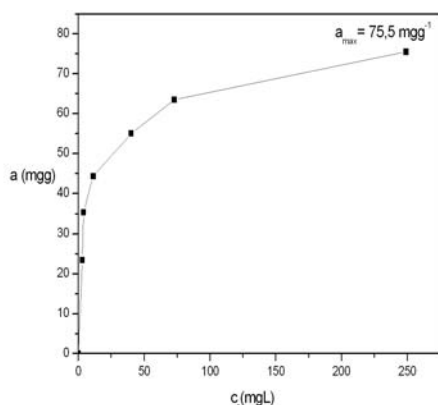


Obr. 4. Účinnosť sorpcie As a Zn na mechanochemicky syntetizovanom FeS (45 min)

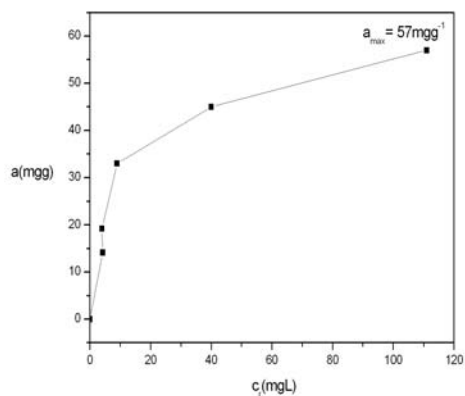
Fig. 4. Efficiency of As and Zn sorption on the mechanochemically synthesized FeS (45 min)

Obrázky 5 a 6 zobrazujú nárast adsorbovaného množstva pre zinok a arzén. Sorpčná kapacita mechanochemicky pripraveného FeS je pre zinok $75,5 \text{ mgg}^{-1}$, pre arzén dosiahla hodnotu 57 mgg^{-1} .

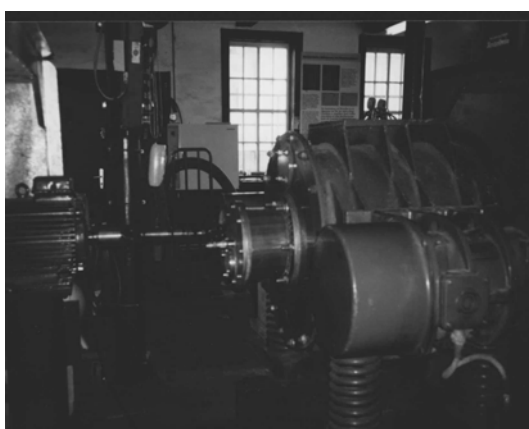
Možnosť mechanochemickej syntézy pyrotínu bola tiež verifikovaná v priemyselnom vibračnom mlyne (obr. 7.). Na základe RTG analýz (obr. 8.) vzoriek mletých 45 a 60 minút jemožné konštatovať, že mletím v tomto mlyne dochádza k redukcii pyritu na pyrotín len v minimálnom množstve. V priebehu mechanickej aktivácie však dochádza k aktivácii vzorky, zmene špecifického povrchu z $S_A = 0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ na $S_A = 1,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ s minimálnou tvorbou nového produktu pyrotínu. Aj v tomto prípade bola sledovaná účinnosť sorpcie kovu na takto aktivovanej vzorke. Aj napriek tomu, že k mechanochemickej redukcii pyritu na pyrotín nedochádza, bola overená možnosť sorpcie na mechanicky aktivovanom pyrite. Pre tieto testy bol zvolený arzén ako toxický prvok. Obrázok 9 zaznamenáva účinnosť sorpcie arzénu na neaktivovanej a mechanicky aktivovanej vzorke 60 min. v ESM. Zo závislosti je vidieť, že neaktivovaná vzorka vykazovala účinnosť sorpcie približne 10 % na rozdiel od vzorky mechanicky aktivovanej 60 min., ktorá po 30 minútach sorpčného testu dosiahla 100 % účinnosť sorpcie arzénu.



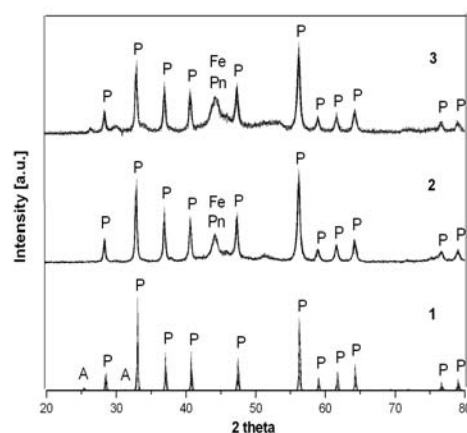
Obr. 5. Množstvo Zn adsorbované FeS (45min)
Fig. 5. Zinc uptake by FeS (45min)



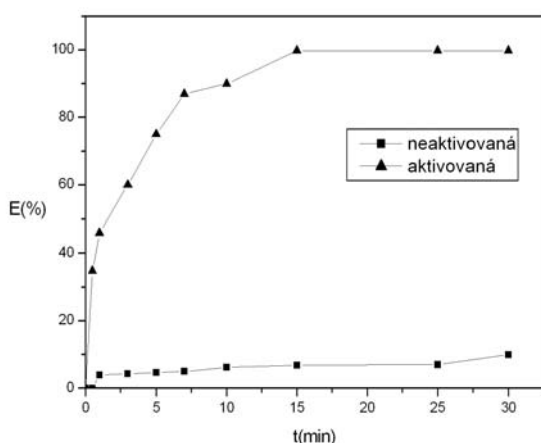
Obr. 6. Množstvo Zn adsorbované FeS (45min)
Fig. 6. Arsenic uptake by FeS (45min)



Obr. 7. Priemyselný excentrický vibračný mlyn ESM 654 (Siebtechnik, Nemecko)
Fig. 7. Industrial eccentric vibrating mill ESM 654 (Siebtechnik, Germany)



Obr. 8. RTG záznam vzorky FeS_2+Fe , 1 - neaktivovaná, 2 - aktivovaná 45 min, 3 - aktivovaná 60 min, ESM P - pyrit, Fe - železo, Pn - pyrotín A - anhydrid
Fig. 8. XRD analysis of sample FeS_2+Fe , 1 - non activated, 2 - activated for 45 min, 3 - activated for 60 min, ESM P - pyrite, Fe - iron, Pn - pyrrhotine, A - anhydrite



Obr. 9. Účinnosť sorpcie As na mechanochemicky mletej vzorke FeS_2+Fe (60 min, ESM)
Fig. 9. Efficiency of As sorption on the mechanochemically milled sample of FeS_2+Fe (60 min, ESM)

Záver

V práci sú popísané výsledky experimentov, ktoré boli dosiahnuté pri štúdiu aplikovateľnosti mechanochemicky pripraveného pyrotínu v planetárnom mlyne, alebo mechanicky aktivovanej zmesi pyritu so železom pre sorpciu As a Zn z modelového roztoku. Výsledky potvrdili, že v prípade planetárneho mlyna dochádza k úplnej transformácii pyritu na pyrotín už v priebehu 45 minút mletia. V prípade vibračného

mlyna k úplnej konverzii však nedošlo. Sorpčná kapacita mechanochemicky pripraveného FeS bola 75,5 mg Zn/g a 57 mg As/g sorbenta. Účinnosť sorpcie dosiahla pre obidva kovy takmer 100 %.

Keďže v prípade excentrického vibračného mlyna došlo k tvorbe FeS len z malej časti, pokúsili sme sa na takto aktivovanej vzorke zrealizovať sorpčný experiment. Výsledky preukázali veľmi dobrú sorpčnú schopnosť danej zmesi.

Práca vznikla s finančným príspevkom agentúry VEGA (grant 2/5151/5) a APVT (projekt 20-018402). Autori príspevku zároveň vyslovujú poďakovanie Štefánii Repčákovej za technickú pomoc, RNDr. Ivanovi Škorvánkovi, CSc. za magnetizačné merania a Ing. Carlosovi Villachicovi za poskytnutie vzoriek pyritu.

Literatúra - References

- Bailey, SE. et al.: A review of potentially low – cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.* 33, 1999, No. 11, p. 2469 – 2479.
- Baláž, P.: Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie, *Veda, Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1997.*
- Zoubolis, A. I., Kydros, K. A.. Arsenic (III) and arsenic (V) removal from solutions by pyrite fines. *Sep. Science Technol.* 28, 1993, p. 2449-2463.
- Kulebakin, V.G.: Primenenije mechanochemiji v gidrometalurgičeskich procesach, Novosibirsk, *Nauka, Sibirskoje otdelenije, 1998.*
- Baláž, P.: Extractive Metallurgy of Activated Minerals, *Elsevier, Amsterdam, 2000.*
- Bostik, C., B., Fendor, S.: Arsenic sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂), *Geochim.Cosmochim.Acta* 67, 2003, p. 909-921.