

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Badanie właściwości sorpcyjnych bentonitów przetwarzanych w zakładzie produkcyjnym „CERTECH” w Niedomicach

Determination of sorption properties of bentonites processed in “CERTECH” production facility in Niedomice

Michał Buda, Błażej Grabski, Oskar Hensler, Daniel Siwiec

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Celem niniejszej pracy było zbadanie sorpcji wybranych metali ciężkich (cynk, kadm, ołów i miedź) w bentonitach produkowanych w firmie CERTECH zlokalizowanej w Niedomicach. Zbadane materiały to zarówno komercyjna wersja bentonitów dostępna na rynku, jak i półprodukty powstałe na różnych etapach przeróbki materiału. W pracy przedstawiono charakterystykę próbek, sposób przygotowania ich do badań oraz procedurę analityczną. Skorzystano z techniki anodowej strippingowej woltamperometrii różnicowej z wykorzystaniem elektrody rtęciowej o kontrolowanym wzroście kropli jako elektrody pracującej. Wszystkie z badanych próbek wykazały zdolności sorpcyjne, jednak nie wykazano zależności pomiędzy stopniem przerobienia materiału a jego zdolnością sorpcyjną.

ABSTRACT: The aim of this study was to investigate the sorption of chosen heavy metals (zinc, cadmium, lead and copper) by bentonites produced in CERTECH located in Niedomice. The investigated materials include both the commercial bentonites available for purchase and semi-finished products from different stages of the material processing. The study includes the characterisation of the samples, sample preparation and the analytical procedure. The chosen method was anodic differential-pulse stripping voltammetry with controlled growth mercury drop electrode as the working electrode. All of the investigated samples demonstrated good sorption properties, although no relation between the sorption and stage of material processing was determined.

Słowa kluczowe: bentonit, woltamperometria, metale ciężkie, CERTECH,

1. Wstęp

Bentonit jest osadową skałą ilastą, składającą się głównie z montmorylonitu. Jego skład oraz struktura skutkują szerokim zakresem korzystnych właściwości, m. in. bardzo dobrą sorpcją. Ze względu na to bentonity stosowane były już w starożytności, choć większość współczesnych zastosowań pojawiło się po roku 1900 [1], co poskutkowało znacznym wzrostem zapotrzebowania rynkowego na ten surowiec. Firma CERTECH, odpowiedzialna za dostarczenie próbek, ma szerokie doświadczenie w pracy z tym materiałem, prowadząc jego wydobywanie i obróbkę od ponad 25 lat [2]. Podczas produkcji wyrobów bentonitowych, poddawany jest on aktywacji oraz opcjonalnie granulowaniu w celu nadania pożądanych właściwości użytkowych. Gotowy produkt może być wykorzystany w przemyśle górniczym, metalurgicznym, budowlanym, spożywczym, petrochemicznym, a także w farmacji oraz przy produkcji pasz.

W pracy oznaczano sorpcję wybranych metali ciężkich (cynku, kadmu, ołowiu i miedzi) przez bentonity. Wybraną metodą instrumentalną była woltamperometria.

Woltamperometria polega na rejestracji zależności natężenia prądu od przyłożonego napięcia [3]. Woltamperometria wykorzystuje układ trzech elektrod: elektrody pracującej, elektrody odniesienia oraz elektrody pomocniczej. Badane procesy elektrochemiczne zachodzą na elektrodzie pracującej, której rolę często pełni elektroda rtęciowa. Wartości prądu na elektrodzie pracującej mierzone są względem elektrody odniesienia, której potencjał pozostaje stały przez cały okres prowadzenia

analizy. Celem stosowania elektrody pomocniczej jest zapewnienie stabilnego, niezmiennego potencjału na elektrodzie odniesienia [4].

2. Charakterystyka pobranych próbek

Próbki pobrane zostały w dniu 18.10.2022 r. w siedzibie zakładu CERTECH zlokalizowanego w Niedomicach, ul. Fabryczna 36. Przedstawiają one przetwarzany w zakładzie bentonit na czterech etapach produkcji. Ich charakterystykę przedstawiono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Pobrane próbki.

Numer próbki	Opis	Wygląd
1	Bentonit surowy – niepoddany przetworzeniu	Nieregularne bryły materiału, barwa ciemnoszara, wilgotny i miękki w dotyku
2	Bentonit granulowany	Drobne granulki barwy jasnoszarej
3	Bentonit granulowany poddany aktywacji	Drobne granulki, barwa ciemniejsza niż w przypadku granulek bentonitu nieaktywowanego
4	Bentonit aktywowany mielony	Jasnoszary proszek

Pobrane próbki przedstawiono na **Rysunku 1**.



Rysunek 1. Pobrane próbki.

3. Przebieg doświadczenia

Procedura oznaczenia wybranych metali ciężkich za pomocą woltamperometrii jest procesem wieloetapowym. Obejmuje on przygotowanie, roztworów wzorcowych metali ciężkich, roztworów próbek, dobranie parametrów pomiaru woltamperometrycznego, wykonanie oznaczeń oraz interpretację wyników. Wykaz użytego sprzętu laboratoryjnego umieszczono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Sprzęt laboratoryjny.

Sprzęt	Opis
Statyw elektrodowy	M164D, producent MTM ANKO
Analizator elektrochemiczny	M161E, producent MTM ANKO, oprogramowanie EA Pro
Pipety automatyczne	Różne zakresy pojemności, producent Eppendorf
Mieszadło magnetyczne	MS11, producent Wigo
Waga analityczna	Producent: Radwag
Szkło laboratoryjne	Zlewki 50 ml, naczynko woltamperometryczne,
Pozostałe	Probówki Eppendorfa, element mieszający do mieszadła magnetycznego, plastikowe łódeczki do odważania próbek

3.1. Przygotowanie próbek

Przygotowano roztwór metali ciężkich. W tym celu dodano po 50 μl wzorca Cu, Cd, Zn oraz Pb o stężeniu 1000 mg/l do kolby 100 ml i uzupełniono wodą destylowaną. W finalnym roztworze stężenie każdego metalu wynosiło 0.5 mg/l.

W celu zbadania zdolności sorpcyjnych poszczególnych frakcji bentonitu przygotowano serię próbek do analizy. Obejmowały one cztery rodzaje bentonitu opisane w tabeli 1 oraz dwie ślepe próby – wodę destylowaną oraz roztwór metali ciężkich o znanym stężeniu w wodzie destylowanej. Odważono po 0.2 g każdej frakcji bentonitu i umieszczono naważkę w opisanych zlewkach o pojemności 50 ml. Do zlewek dodano po 10 ml wcześniej przygotowanego roztworu metali ciężkich, umieszczono we wnętrzu element mieszający, a następnie ustawiono zlewki na mieszadle magnetycznym i rozpoczęto mieszanie. Parametry mieszania: prędkość obrotowa: 200 obr/min, czas mieszania: 45 minut, czas sedimentacji: 60 minut.

Celem usunięcia części stałej z powstałej zawiesiny, próbki poddano procesowi dwukrotnego wirowania. Parametry wirowania w obu etapach były identyczne: czas 10 min, prędkość 14500 obr/min. Po zakończonym procesie mieszania pobrano po 1 ml roztworu z każdej zlewki i umieszczono go w probówkach „Eppendorf” a następnie poddano pierwszemu etapowi wirowania. Następnie przeniesiono za pomocą pipety po 0.5 ml roztworu znad osadu z dna do probówek typu „Eppendorf” i ponownie poddano wirowaniu. Po zakończeniu wyjęto probówki i umieszczono je na statywie w celu zapobiegnięcia zmaczenia roztworu.

3.2. Przebieg oznaczania stężeń metali ciężkich z wykorzystaniem woltamperometrii

Analizę przeprowadzono techniką anodowej stripingowej różnicowej woltamperometrii impulsowej (DP ASV). Jej parametry umieszczono w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Parametry pomiaru.

Potencjał początkowy E_p [mV]	Potencjał końcowy E_k [mV]	Potencjał schodka E_s [mV]	Amplituda impulsu E_d [mV]	Czas wyczekiwania = czas próbkowania ($T_w = T_p$) [ms]	Potencjał zateżenia [mV]	Czas zateżenia [s]
-1300	-50	4	30	10	-1300	10

Przebieg oznaczania stężeń metali ciężkich w każdej z próbek był identyczny. Wykorzystano metodę dodatku wzorca. Do naczynka woltamperometrycznego odmierzone 4.45 ml wody

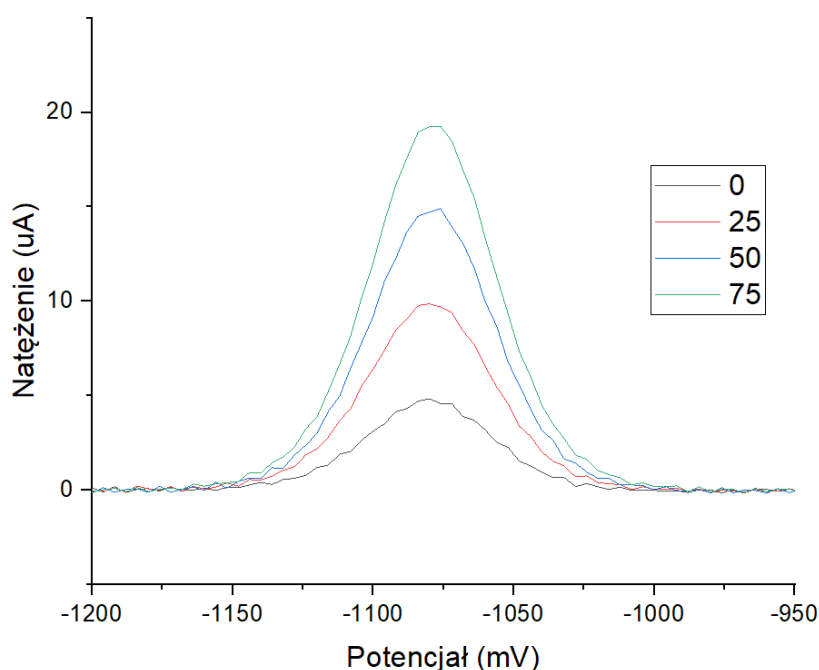
destylowanej, 500 μl 1M KCl oraz 50 μl roztworu próbki. Trzykrotnie wykonano pomiar i zarejestrowano krzywe woltamperometryczne. Następnie dodano po 25 μl każdego roztworu wzorca (w przypadku próbek 3 i 4, po 10 μl) Ponownie zarejestrowano krzywe. Następnie ponownie dodano roztwory wzorca i powtórzono pomiar, Czynności powtarzano, tak aby zarejestrować krzywe przy 0, 1, 2 oraz 3 dodatkach wzorca (0, 25, 50, 75 μl).

3.3. Opracowanie wyników

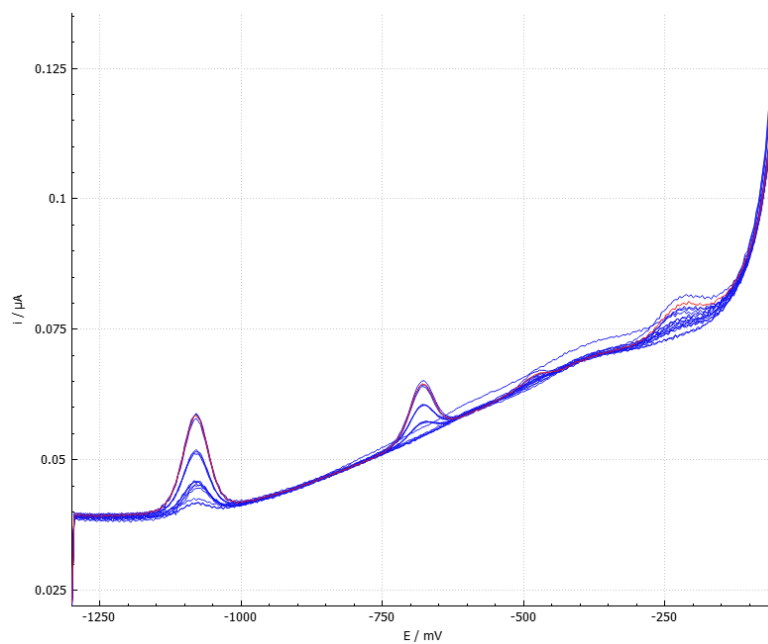
Wyniki pomiarów opracowywano z wykorzystaniem oprogramowania EAQt. Przebieg opracowywania wyników obejmował następujące etapy:

- Uśrednienie krzywych – z trzech pomiarów
- Odjęcie tła wygenerowanego według wielomianu trzeciego stopnia dla każdego z badanych analitów
- Obliczenie stężeń metali ciężkich z wykorzystaniem funkcji programu EAQt
- Interpretacja wyników –spełnienie kryterium współczynnika korelacji ($r \geq 0.995$)

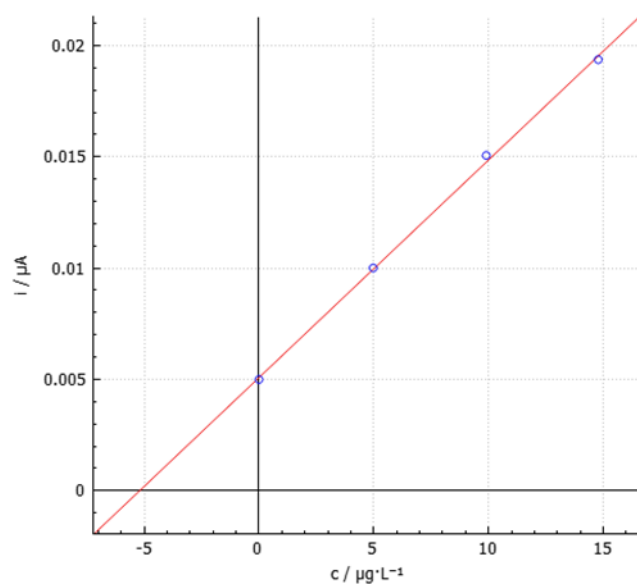
Na poniższych rysunkach przedstawiono przykładowe krzywe zarejestrowane w trakcie pomiarów oraz wykres kalibracji wygenerowany w programie OriginPro 2021 podczas obliczania stężeń.



Rysunek 2. Woltamogramy DP ASV po odjęciu tła, dla dodatków wzorca (0, 25, 50, 75 μl) – Cynk, próbka nr 1.



Rysunek 3. Woltamogram uzyskany w wyniku serii pomiarów.



Rysunek 4. Wykres kalibracji wykonany na podstawie krzywych z Rysunku 2.

Tabela 4. Dane krzywej kalibracji.

Współczynnik korelacji	0.9995
Równanie krzywej	$0.000978 (\pm 0,000023) \cdot c + 0.00511 (\pm 0.00021)$
Stężenie [$\mu\text{g/l}$]	5.22 ± 0.31

Analogiczne pomiary wykonano dla wszystkich próbek. Ich wyniki zamieszczono w Tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki pomiarów.

Próbki	Zawartość jonów metali ($\mu\text{g/l}$)			
	Cynk	Kadm	Ołów	Miedź
Woda destylowana (ślepa próba 1)	4.60 ± 0.34	0.25 ± 0.06	0.35 ± 0.14	4.48 ± 0.25
Roztwór metali ciężkich (ślepa próba 2)	11.73 ± 0.36	5.76 ± 0.41	7.03 ± 0.42	18.21 ± 0.11
1. Bentonit surowy	5.22 ± 0.31	0.47 ± 0.33	1.10 ± 0.90	2.20 ± 0.58
2. Bentonit granulowany	1.79 ± 0.83	-0.50 ± 1.20 < LoQ	1.68 ± 0.04	8.00 ± 0.11
3. Bentonit granulowany aktywowany	4.28 ± 0.36	0.44 ± 0.27	< LoD	0.30 ± 0.11
4. Bentonit mielony	7.12 ± 0.39	0.60 ± 0.15	< LoD	15.03 ± 0.45

Najsłabszą sorpcję zaobserwowano dla cynku. Jedyny zadowalający wynik dla tego metalu osiągnął bentonit granulowany, w którym zanotowano ponad sześciokrotny spadek stężenia (sorpcja około 85% jonów cynku). Najsłabszą sorpcję tego metalu wykazał bentonit mielony, który jest produktem dostępnym komercyjnie. Doszło do sorpcji jedynie 39% jonów cynku.

Kadm silnie uległ procesowi sorpcji dla wszystkich badanych próbek. Dla każdego z badanych rodzajów bentonitu doszło do sorpcji około 90% początkowych jonów kadmu obecnych w roztworze, uzyskując stężenie tych jonów zbliżone do tego, które oznaczono dla wody wodociągowej. Podobnie dobre wyniki osiągnięto dla ołowiu: bentonit surowy i granulowany dobrze sorbowały jony Pb^{2+} (odpowiednio 84% i 76%), natomiast dla próbek bentonitu granulowanego aktywowanego i mielonego uzyskane wartości znajdowały się poniżej poziomu detekcji.

Wyniki uzyskane dla miedzi wykazują silną rozbieżność. Bentonit mielony (dostępny komercyjnie i najsilniej przetworzony) wykazuje znikomą sorpcję jonów miedzi, gdyż uzyskane dla niego stężenie jest zbliżone do stężenia otrzymanego w badaniu wody z dodatkiem wzorca. Wyniki dla pozostałych próbek znacznie różnią się między sobą i ciężko wykazać jakąkolwiek zależność.

4. Wnioski

Przeprowadzane badania pozwalają stwierdzić, że każda z badanych próbek bentonitu posiada dobre właściwości sorpcyjne metali ciężkich. Dla każdego z oznaczanych metali można zauważyć znaczny spadek jego stężenia w stosunku do roztworu odniesienia. Warto zaznaczyć krótki czas przeprowadzenia doświadczenia: proces sorpcji trwał poniżej 2 godzin. Nie wykazano, natomiast, zależności przędzy stopniem przetworzenia bentonitu a jego właściwościami sorpcyjnymi metali ciężkich.

Sorpcja metali ciężkich zależna jest od badanego metalu. Badane bentonity (w szczególności bentonit mielony) słabo adsorbowały cynk, natomiast kadm i ołów zostały w znacznej większości zaadsorbowane z roztworu.

Analiza sorpcji miedzi wykazała silne rozbieżności między badanymi próbkami. Wątpliwe jest, by próbki w tak różny sposób adsorbowały miedź. Sygnał pochodzący od jonów Cu^{2+} znajduje się blisko końca zakresu potencjałów, które można badać w stosowanym systemie badawczym i częściowo pokrywa się z potencjałem utleniania rtęci. Mogło to prowadzić do zniekształcenia sygnału uzyskanego od tych jonów.

Tak różnicowana i w niektórych przypadkach niezadowalająca sorpcja mogła mieć swoje źródło w czasie prowadzenia procesu. Nie można wykluczyć możliwości silniejszej sorpcji metali ciężkich przez bentonity jeśli proces byłby prowadzony przez dłuższy okres czasu. Niemniej niniejsza

publikacja potwierdziła występowanie właściwości sorpcyjnych metali ciężkich w bentonitach, mimo iż nie jest to ich głównym zastosowaniem.

Literatura

- [1] Eisenhour D. D., Brown R. K. „Bentonite and its impact on modern life”, Elements 2009
- [2] <https://www.certech.com.pl/bentonit-dla-przemyslu/>
- [3] Szczepaniak W. „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005
- [4] <https://www.ossila.com/en-pl/pages/cyclic-voltammetry#three-electrode-system>