

ИЗПОЛЗВАНЕ НА МОДИФИЦИРАНИ ЗЕОЛИТИ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ЙОНИ НА ТЕЖКИТЕ МЕТАЛИ ОТ ОТПАДЪЧНИ ВОДИ

Нина Николова

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700, България
E-mail: nikolova@mail.mgu.bg

Стефан Стаменов

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700, България
E-mail: stamenov@mail.mgu.bg

Валерия Ковачева-Нинова

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700, България
E-mail: valia@staff.mgu.bg

РЕЗЮМЕ

Природните зеолити представляват ниско-стойностни йонообменни и сорбционни материали.. Експерименталната работа е свързана с установяване на възможността за пречистване на замърсени отпадъчни води чрез модифицирани зеолити. В процеса на работа е изследвано влиянието на различните параметри, като маса на зеолита, обработен с водния обем, стойността на рН на водата, размера на зеолитовите частици и модификацията на зеолитите.

Ключови думи: зеолити, модификация, промишлени отпадъчни води

ВЪВЕДЕНИЕ

Обменните йони на зеолита са относително безвредни и това ги прави много привлекателни като материали за отделянето на нежеланите йони на тежките метали от промишлените и технологичните отпадъчни води.

В допълнение, зеолита зареден с йоните на тежките метали може лесно да бъде регенериран

За провеждане на изследванията е използван суров зеолит с размер на частиците 2,0 - 0,8 mm, проба от находище "Бели пласт", Кърджали, България.

Целта на експерименталната работа бе да се изследва способността на български природни зеолити да отделят Cu^{2+} и Pb^{2+} от промишлени отпадъчни води. Също така бе изследвана кинетиката на процесите и влиянието на пречещи йони върху очистването на отпадъчни води при различни изходни концентрации на йоните на тежките метали

ИЗСЛЕДВАНЕ СПОСОБНОСТТА НА БЪЛГАРСКИ ПРИРОДНИ ЗЕОЛИТИ ЗА ОТДЕЛЯНЕ НА Cu^{2+} ОТ ОТПАДЪЧНИ ВОДИ

Направен е комплексен рентгенотермичен анализ на изходен и модифициран зеолит. Минералният състав е показан в Таблица 1.

Използвани са следните съкращения и начин на модифициране на зеолита:

Изходен Z – суров зеолит, 2,0 – 0,8 mm , проба от находище "Бели Пласт", Кърджали, България.

NaZ – Na-зеолит , единичен контакт , контактуване на зеолита с 0,1M HCl за 24h. След промиване се извличат карбонатите, глините и др. По-нататък, по правилата за привеждането на зеолита в Na-форма той контактува и с 1M NaCl за 5h. Цялата подготовка беше направена преди смилането.

SMNaZ 250 – 25g от изсушения зеолит, представляващи трите първоначални форми описани по-долу (Na), контактуват със 100ml разтвор на HDTMA с различна концентрация 250% от вътрешния катионообменен капацитет в 250ml колби за 24h поставени на клатачна машина.

SMHZ 250 – 25g от изсушения зеолит, представляващи трите първоначални форми описани по-долу (H), контактуват със 100ml разтвор на HDTMA с различна концентрация 250% от вътрешния катионообменен капацитет в 250ml колби за 24h поставени на клатачна машина.

От резултатите представени в Таблица 1 се вижда, че преобладава клиноптилолита.

Претретирането със солна киселина (HCl) увеличава отношението на Si/Al. Докато обработването с натриев хлорид (NaCl) (Sullivan, et. al., 1997; Terpen, et. al., 1995) води до нарастване на съдържанието на Na^+ и намаляване на съдържанието на Ca^{2+} в зеолита, води и до нарастване на отношението на Na^+/K^+ и на Mg^{2+}/Ca^{2+} .

Таблица 1. Минерален състав на изходен и модифициран зеолит

	Изходен Z	NaZ	SMNaZ-250	SMHZ-250
Клиноптилолит	81%	83%	89%	93%
Албит	6%	3%	5%	-
Калиев Фелдшпат	4%	6%	3%	-
Калцит	4%	-	1%	2%
Кристалит	3%	3%	1%	3%
Тридимит	-	3%	-	-
Органика	-	-	Наличие	Наличие

Адсорбцията е проведена при следните условия:

Катиони: Cu^{2+} , Pb^{2+} , като нитратни соли, неразбъркани, само един тежък метал.
 Температура: 20°C
 Ионна сила: 500ppm Na^+ и 500ppm Mg^{2+} , като нитратни соли
 Концентрация на модификатора: 5g/l
 Размер на частиците: $71\text{-}100\mu\text{m}$
 pH: Не далече от неутралната, но да се избегне утаяването на метала, което означава поне $\text{pH}=4$ за катионите
 Време на третиране: 10 min.

Съдържанието на Na^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} в третирания разтвор беше определено на ICP-AES анализ.

Стойностите на pH бяха измерени с Metrohm E 588 pH-meter.

Всеки от експерименталните резултати беше получен като средно аритметично от данните за два паралелни опита.

Влиянието на специфичните за процеса параметри беше определено с пресмятане на екстракцията на Cu^{2+} от зеолита и промяна на тези параметри. Способността за улавяне на йоните на тежките метали от зеолита беше определена пресметната, използвайки следното уравнение:

$$\text{Извличане, \%} = [(C_0 - C_p) / C_0] * 100,$$

където C_0 и C_p са началната и равновесната концентрация на замърсителя, mg/l .

Проведени са серия паралелни опити с изходни съдържания на Cu^{2+} йони от 50 до 400mg/l без пречещи йони и в присъствие на йони с концентрации от 500mg/l , съответно на Na^+ и Mg^{2+} . Изследвана е и кинетичната крива на сорбционния процес при концентрация на Cu^{2+} - 50mg/l

без и в присъствието на пречещи йони. Резултатите от това изследване са показани в Таблица 2:

От получените резултати (Таблица 2) се вижда, че в отсъствие на пречещи йони се постига висока степен на извличане на медни йони с NaZ. Същевременно се наблюдава максимум на екстракцията (92%) при изходно съдържание на медни йони с концентрация 100mg/l , след което с повишаване на изходната концентрация до 400mg/l , степента на екстракция намалява до 48% . С увеличаване на концентрацията на мед в изходните разтвори, без пречещи йони, се увеличава и капацитета по мед, като достига $0,751\text{mMol/g}$ при 400 mg/l , изходен разтвор, която стойност е и максимално възможната за този тип зеолит.

Таблица 2. Данни за степен на екстракция и капацитет по отношение на Cu^{2+} на NaZ, със и без пречещи йони - 500ppm Na^+ и 500ppm Mg^{2+} , при различни концентрации на Cu^{2+} в изходните разтвори, mg/l .

	С пречещи йони				Без преч. йони			
	51,3	104	202	410	51,3	104	202	410
Изм р-р, mg/l Cu	51,3	104	202	410	51,3	104	202	410
Ост. конц-я, mg/l Cu	29,2	76,6	158	255	6,7	8,4	26	172
Извличане, %	43,1	26,5	21,7	37,9	86,9	91,9	87,1	58,1
Капацитет, mMol/l	0,07	0,09	0,14	0,49	0,14	0,3	0,55	0,75

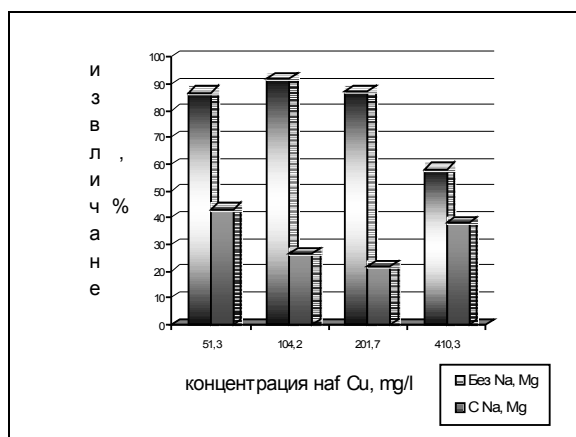
От получените резултати (Таблица 2) се вижда, че в отсъствие на пречещи йони се постига висока степен на извличане на медни йони с NaZ. Същевременно се наблюдава максимум на екстракцията (92%) при изходно съдържание на медни йони с концентрация 100mg/l , след което с повишаване на изходната концентрация до 400mg/l , степента на екстракция намалява до 48% . С увеличаване на концентрацията на мед в изходните разтвори, без пречещи йони, се увеличава и капацитета по мед, като достига $0,751\text{mMol/g}$ при 400 mg/l , изходен разтвор, която стойност е и максимално възможната за този тип зеолит.

При наличието на пречещи йони - Na^+ и Mg^{2+} , степента на екстракция значително се намалява (от 20 до 75% при различните концентрации). С увеличаване на концентрацията на мед в изходните разтвори се наблюдава обратна зависимост на екстракцията на мед спрямо същата без пречещи йони. По-високи стойности на екстракцията се получават при изходните концентрации на мед 50 и 400 mg/l , съответно 43 и 38% , а най-ниска - $21,6\%$ при 200 mg/l . При увеличаване на концентрацията на мед, при наличието на пречещи йони, се увеличава и капацитета по мед, но е значително по-нисък от съответния без пречещи йони, като достига $0,49\text{ mMol/g}$ при 400 mg/l изходен разтвор.

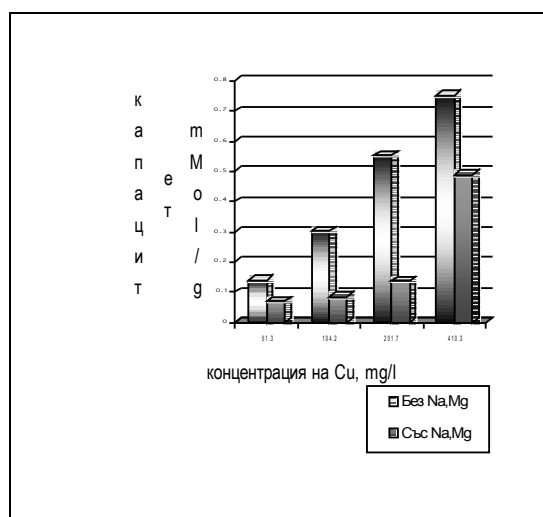
На Фигура 2 е дадена зависимостта на капацитета на зеолита от концентрацията на медни йони в изходния разтвор.

Обяснение на получените зависимости от Фигура 1 и Фигура 2, за значителното намаление на степента на

екстракция, може да се търси в присъствието на пречещи йони в сравнително високи концентрации.



Фигура 1. Зависимост на степента на екстракция от концентрацията на медни йони в изходния разтвор.

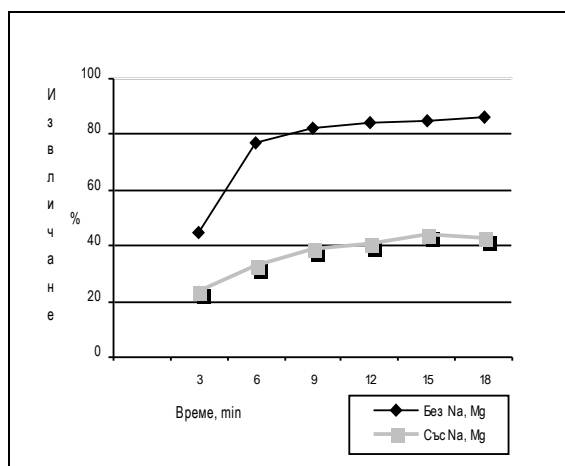


Фигура 2. Зависимост на капацитета на зеолита от концентрацията на медни йони в изходния разтвор

От една страна, променяйки йонната сила на разтвора те влияят върху активността на йонитите и конкурират йонно-обменния процес на медните йони с катионите от структурата на зеолита, както и причината за промяната в двойния дифузен слой на частиците на сорбента.

Проведени са опити за определяне на кинетичната крива на екстракция при изходна концентрация на мед – 50mg/l, в и без присъствие на йоните на натрия (Na^+) и магnezия (Mg^{2+}), (Фигура 3).

Както се вижда на Фигура 3 максималната степен на екстракция и в двата случая се достига при време на ретриране до 10 минути.



Фигура 3. Кинетика на екстракцията на Cu^{2+} . Начална концентрация на Cu^{2+} - 50 mg/l, без и при наличие на 500ppm Na^+ и 500ppm Mg^{2+}

ИЗСЛЕДВАНЕ КИНЕТИКАТА НА ПРОЦЕСИТЕ И ВЛИЯНИЕТО НА ПРЕЧЕЩИ ЙОНИ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯ НА Cu^{2+} И Pb^{2+} ПОД 50 mg/l

Селективността на зеолитите към катионите в йонообменните реакции е определена от типа на зеолита, разстоянието между местата на анионите, катионния радиус и катионната енергия на хидратация на йоните, която е необходима, за да бъдат преместени. Данните за радиусите и енергията на хидратация за изследваните катиони са представени в Таблица 3:

Таблица 3. Йонни радиуси и енергия на хидратацията за някои катиони.

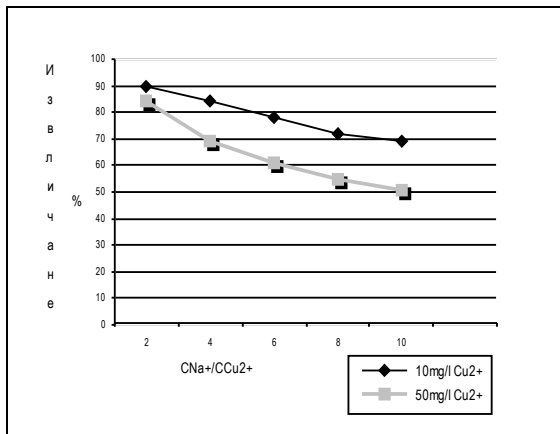
Йон	Йонен радиус, Å	Енергия на хидратация, KJ/mol
Ca^{2+}	0,99	-1577
Cd^{2+}	1,03	-1807
Cu^{2+}	0,8	-2100
Mg^{2+}	0,65	-1921
Pb^{2+}	1,21	-1481

Природната вода, основна част от производствената вода, следователно съдържа натрий (Na^+) и магnezий (Mg^{2+}). Средните концентрации за България са 50 – 100mg/l и респективно: 20 – 50mg/l.

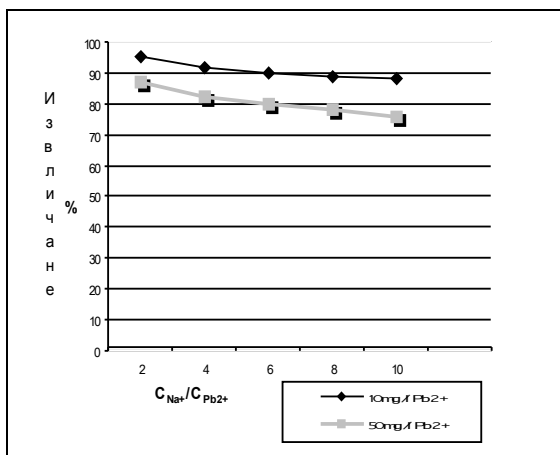
Влиянието на Na^+ и Mg^{2+} , присъстващи при екстракцията на Cu^{2+} и Pb^{2+} , в настоящата работа беше изследвано при едновременно добавяне на Na^+ и Mg^{2+} към съответния разтвор, в концентрации даващи съотношението на $C_{\text{Na}^+} / C_{\text{Me}^{2+}} = 1-8$ и $C_{\text{Mg}^{2+}} / C_{\text{Me}^{2+}} = 1$

Влиянието на наличието на Na^+ , в различни концентрации при отделянето на тежките метали е показано на Фигура 4 и Фигура 5.

Както може да се види от Фигура 4 и Фигура 5, колкото е по-голямо отношението $C_{Na^+} / C_{Me^{2+}}$, толкова е по-явно намаляването на екстракцията на тежките метали. Понижаването на екстракцията в присъствие на Na^+ може да бъде обяснено с конкурентния йонен обмен на Na^+ . Това произтича от намаляването на местата в зеолита, които са достъпни за йоните на тежките метали.



Фигура 4. Извличане на Cu^{2+} в присъствие на Na^+



Фигура 5. Извличане на Pb^{2+} в присъствие на Na^+

Въпреки, че присъствието на натрий в различни концентрации оказва отрицателно влияние върху екстракцията на медта, то е в малка степен при концентрации на натрий близки до реалните (около 100mg/l) в изходни разтвори при ниски концентрации на мед – 10 и 50mg/l. Степента на екстракция намалява от 90 % до 69 % при разтвори с 10mg/l мед и от 88 % до 69 % при 50mg/l мед.

Още по-слабо е пречещото им влияние по отношение на оловото, където степента на екстракция намалява от 95 % до 88 % при разтвори с 10mg/l олово и от 87 % до 82 % при 50 mg/l олово.

Таблица 4 представя влиянието на Mg^{2+} в концентрации, мг/л, равни на концентрациите отговарящи на тези в разтвор на йони на тежките метали. Това количество на Mg^{2+} е в рамките на концентрациите, които се срещат често в природните води.

Таблица 4 Извличане на тежки метали в присъствие на Mg^{2+}

Ион, Конц-я mg/l	Извличане, %	Извличане, едноконпонентен p-p %
Pb, 10	93,6	95,7
Pb, 50	88,1	94,5
Cu, 10	81,1	87,8
Cu, 50	84,2	88,2

Както се вижда от Таблица 4 влиянието на Mg^{2+} при тези концентрации е незначително и намалява степента на екстракция на медта и на оловото, при различните им концентрации, от 3 до 6 %. Намалената екстракция на Cu^{2+} и Pb^{2+} от зеолита в присъствието на Mg^{2+} може да се обясни с повишения афинитет на клиноптилолита към Mg^{2+} йони.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

NaZ, произведен от природния зеолит от кърджалийското находище, може да се използва за отстраняване на Cu^{2+} и Pb^{2+} от отпадъчни води в присъствието на Mg^{2+} в концентрации подобни на тези намиращи се в природната вода.

Екстракцията на Cu^{2+} и Pb^{2+} от природния зеолит намалява, ако концентрациите на Na^+ в отпадъчните води са по-високи от тези на йоните на тежките метали, подложени на очистване.

Намаляването очевидно е по-малко за разтвор съдържащ Pb^{2+} в ниски концентрации.

Изискванията, които са заложили в българските стандарти, за промишлени отпадни води, може да се постигнат от едностадийен процес, при начална концентрация на Pb^{2+} или Cu^{2+} - 10mg/l, и с двустадийен процес за първоначална концентрация – 50mg/l.

ЛИТЕРАТУРА

- Sullivan, E.J., Hunter, D.B., Bowman, R.S., 1997. Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-mode atomic force microscopy and high-resolution thermogravimetric analysis. "Clays and Clay Minerals", Vol. 45, No. 1, 42-53.
- Teppen, Brian J., Hunter, Douglas B., Bertsch, Paul M, 1995. Modeling Organic Modification Of A Natural Zeolite Surface – Chicago, IL, "Preprint Extended Abstract" Presented before the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, August 20 –24.

*Препоръчана за публикуване от
катедра "Минерални технологии" на МТФ*

USING OF MODIFIED ZEOLITES FOR PURIFICATION OF HEAVY METALS IONS FROM WASTEWATER

Nina Nikolova

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria
E-mail: nikolova@mail.mgu.bg

Stefan Stamenov

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria
E-mail: stamenov@mail.mgu.bg

Valeria Kovacheva-Ninova

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria
E-mail: valia@staff.mgu.bg

ABSTRACT

Natural zeolites represent low-cost exchange and sorbent materials. The influence of different parameters, such as zeolite's mass to treat water volume, water's pH value, zeolite particles size and zeolite's modification has been investigated. The goal of the experiments was investigation of the ability of Bulgarian natural zeolite to remove heavy metal ions from wastewater.

Key words: zeolite, modification, industrial waste water

INTRODUCTION

Zeolite exchangeable ions are relatively harmless and makes them attractive native materials for removing undesirable heavy metal ions from industrial and processing effluent water. In addition, zeolite loaded with heavy metal ions can be easily regenerated.

Mine-supplied zeolite (2-0.8 mm) (run-off-mine) sample from Beli Plast deposit, Kardzhali, Bulgaria, was using for experiments. The goal of the experiments was investigation of the processes kinetics and influence of the obstructive ions upon the purification of waste water in different initial concentrations of heavy metals ions.

INVESTIGATION OF THE ABILITY OF BULGARIAN NATURAL ZEOLITE TO REMOVE Cu^{2+} FROM WASTE WATER

A complex X-Ray Thermal analysis was made of initial and modified zeolites. The mineralogical composition is shown on Table 1.

Table 1. Mineralogical composition of initial and modified zeolites.

	Initial Z	NaZ	SMNaZ 250	SMHZ 250
Clinoptilolite	81%	83%	89%	93%
Albite	6%	3%	5%	-
Potassium feldspar	4%	6%	3%	-
Calcite	4%	-	1%	2%
Cristobalite	3%	3%	1%	3%
Tridymite	-	3%	-	-
Organic matter	-	-	Available	Available

The following abbreviations and ways of zeolite modifying are used:

Initial Z- Mine-supplied zeolite (2-0.8 mm) (run-off-mine) sample from Beli Plast deposit, Kardzhali, Bulgaria

NaZ - Na-zeolite single contact (i.e. NaZ) – Contacting the zeolite with 0.1M HCL for 5 hours. After 4 washes with tap water (about 40-45 % of mass of zeolite is lost) (since carbonates, clays etc. are leached). Further on in order to render the zeolite into Na form it was contacted in same manner with 1 M NaCl for 24h. All the conditioning was done before grinding.

SMNaZ 250 -25 grams from the dried zeolite representing the three initial forms described above (Na) were contacted with 100 ml of HDTMA solution with different concentration 250 % of the external CEC in 250 ml flasks for 24 hours under a shaking machine action.

SMHZ 250- 25 grams from the dried zeolite representing the three initial forms described above (H) were contacted with 100 ml of HDTMA solution with different concentration 250 % of the external CEC in 250 ml flasks for 24 hours under a shaking machine action.

Clinoptilolite was found to be the predominant material (Table 1).

Pretreatment with HCl increases to some extent Si/Al.

Treatment with NaCl causes an increase in Na^+ and a decrease in Ca^{2+} concentrations in zeolite, leading to an increase of the ratios Na^+/K^+ and Mg^{2+}/Ca^{2+} (Teppen, et. al., 1995; Sullivan, et. al., 1997).

Determination of Na^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} concentrations in treated solution was made with an ICP-AES analysis. Values of pH were measured with a Metrohm E 588 pH-mV-meter.

Each experimental result was obtained by averaging the data from two parallel experiments.

Adsorption procedure is carried out in following conditions:

Cations: Cu^{2+} , Pb^{2+} as nitrate salts.;

No mixture, just one heavy metal.

Temperature:	20 °C
Ion strength:	Cations 500ppm of Na ⁺ and 500ppm of Mg ²⁺ as nitrate salts.
Concentration of BA:	5 g (dry weight)/l.
Particle size:	71-100 µm.
pH:	Not too far from neutrality
Treatment time:	10 min

The influence of a specific process parameter was determined by calculating Cu²⁺ extraction by zeolite and changing that parameter. Uptake efficiency was calculated using the equation (1):

$$\text{Extraction, \%} = [(C_o - C_{eq}) / C_o] \times 100, \quad (1)$$

where C_o and C_{eq} are the initial and the equilibrium concentration of pollutant, mg/l.

Series of parallel experiments were made with initial contents of Cu²⁺ ions from 50 to 400 mg/l without obstructive ions and in the presence of ions with concentrations from 500 mg/l respectively of Na⁺, Mg²⁺ -Table 2.

The kinetic curve of sorption process is investigated in concentration of Cu²⁺ - 50 mg/l without and in the presence of obstructive ions Figure 3.

Table 2. Data for extent of the extraction of Cu²⁺ of NaZ with and without obstructive ions: Na⁺ - 500 mg/l and Mg²⁺ - 500 mg/l in different concentrations of Cu²⁺ in the initial solutions, mg/l

From the results obtained (Table 2) is obvious that in the absence of obstructive ions, a high extent of extraction of copper ions with NaZ is achieved.

At the same time a maximum of extraction (92 %) is observed in initial content of copper ions with concentration 100 mg/l, after which with increasing of the initial concentration up to 400 mg/l the extraction extent decreases to 48%. With increasing of the copper concentration in initial solutions without obstructive ions, capacity of the copper is increased too, reaching at 400 mg/l initial solution -0,751

mMol/g, which value is the maximum possible for this type of zeolites.

In the presence of obstructive ions – Na⁺ and Mg²⁺, the extraction extent decreases significantly (from 20 to 75% at different concentrations) (.Figure 1) With increasing of copper concentration in the initial solutions, a reverse dependence of the copper extraction is observed in relation to the same without obstructive ions. Higher values of extraction are obtained in copper initial concentrations 50 и 400 mg/l, respectively 43 and 38%, and the lowest at 200 mg/l – 21,6%.

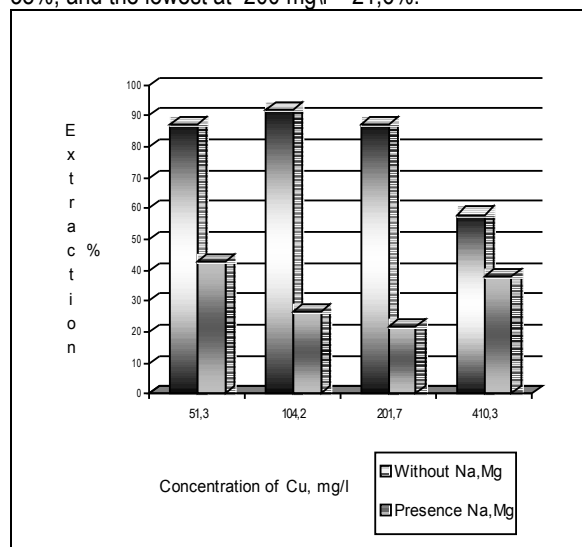


Figure 1. Dependence of the extraction extent from the copper ions concentration in the initial solution

With increasing of copper concentration in the presence of obstructive ions the capacity of copper is increased too(.Figure 2), but is significantly lower from the respective without obstructive ions, reaching at 400 mg/l initial solution –0,49 mMol/g.

Explanation of the dependence obtained, as well as the significant decrease of extraction extent, could be found in the presence of obstructive ions in comparatively high concentrations. On the one hand changing the solution ion power they influence upon the activity of the ions and compete the ion-exchange process of the copper ions with cations from the zeolite structure and causes change in the diffusive double layer of sorbent particles.

Experiments for determination of extraction kinetic curve at copper initial concentration – 50mg/l, with and without presence of sodium and magnesium ions were carried out Figure 3.

As it can be seen on the Figure 3, the maximum extraction extent in both cases is achieved at treating time 10 min.

Low extraction extent - (below 50%) at the presence of obstructive ions – Na⁺ and Mg²⁺(above 500mg/l) at initial solutions with copper concentration above 50 mg/l does not give a reason for their effective using as BA for purification of industrial waste water.

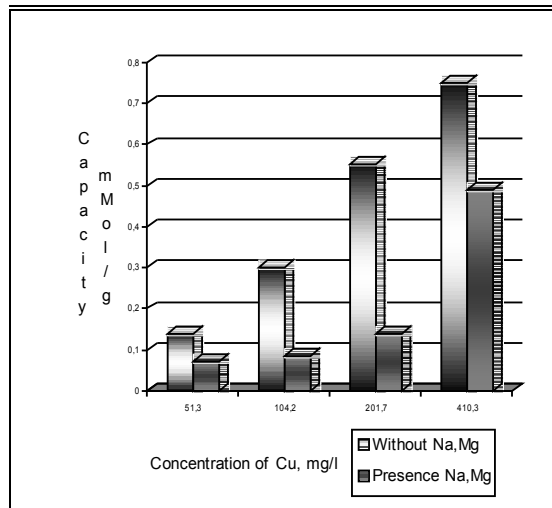


Figure 2. Dependence of the of zeolites capacity from the copper ions concentration in the initial solution

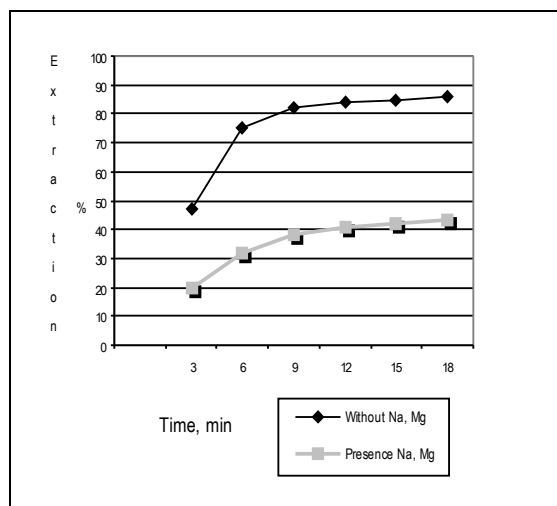


Figure 3. Kinetics of Cu²⁺ extraction. concentration of Cu²⁺-50mg/l without and in presence of Na⁺ and Mg²⁺ - 500mg/l

INVESTIGATION OF PROCESS KINETICS AND THE INFLUENCE OF OBSTRUCTIVE IONS AT Cu²⁺ AND Pb²⁺ CONCENTRATIONS BELOW 50 mg/l

Zeolites' cation selectivity in ion-exchange reactions is determined by the type of zeolite, distance between anionic sites, cationic radii and cationic hydration energy of ions to be removed. Data on radii and hydration energy for cations investigated are presented in Table 3.

Table 3. Radii and energy of hydration for some cations:

Ion	Ionic radius, A	Energy of hydration, KJ/mol
Ca ²⁺	0,99	-1577
Cd ²⁺	1,03	-1807
Cu ²⁺	0,80	-2100
Mg ²⁺	0,65	-1921
Pb ²⁺	1,21	-1481

Natural water, consequently the main part of industrial wastewater, contains Na and Mg, but the average concentrations of them for example in Bulgarian water are 50-100mg/l and 20-50mg/l, respectively. That is why, the influence of Na and Mg presence on the extraction of Cu and Pb was investigated during the simultaneous addition of Na and Mg to Cu solution, in concentrations giving ratios of $C_{Na^+}/C_{Me^{2+}} = 1-8$ and $C_{Mg^{2+}}/C_{Me^{2+}} = 1$.

The influence of Na⁺ presence (in different concentrations) on heavy metals removal is presented in Figure. 4 – 5.

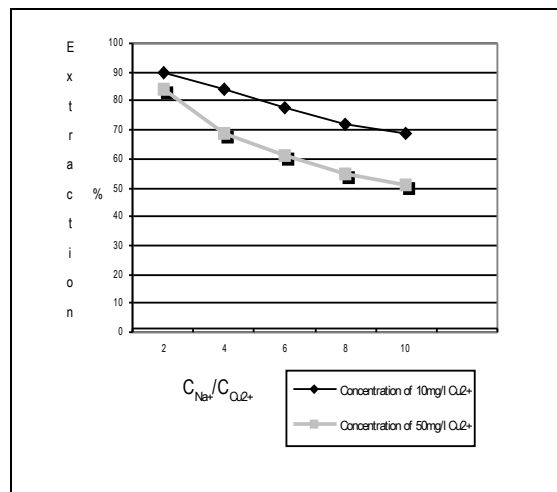


Figure 4. Extraction of Cu²⁺ in the presence of Na⁺

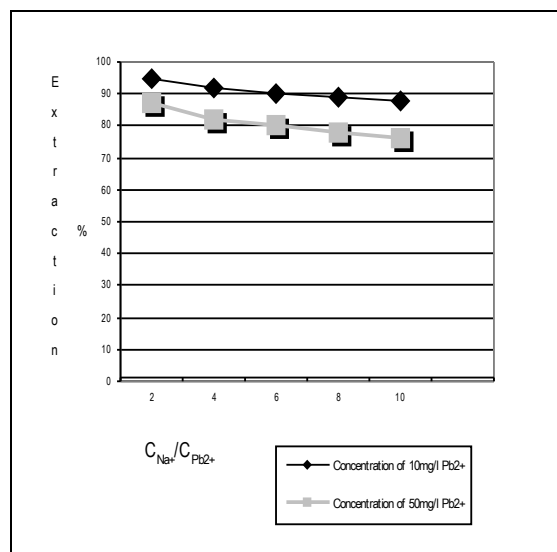


Figure 5. Extraction of Pb²⁺ in the presence of Na⁺

As it can be seen from the figures, the higher is the ratio $C_{Na^+}/C_{Me^{2+}}$, the more pronounced is the decrease in heavy metals' extraction.

The decrease in heavy metal's extraction in the presence of Na⁺ can be explained by competing ion-exchange of Na⁺. This results in the decrease of the sites of zeolite available to heavy metal ions.

Although the presence of Na⁺ in different concentrations has a negative influence upon the copper extraction, it is in a small extent in sodium concentrations close to the real (about 100

mg/l) in initial solutions in low copper concentrations - 10 and 50 mg/l. The extraction extent decreases from 90 % to 69 % in solutions with 10 mg/l copper and from 88 % to 69 % at 50 mg/l copper.

Still lower is their obstructive influence with regard to lead, where the extraction extent decreases from 95 % to 88 % in initial solutions with 10 mg/l lead and from 87 % to 82 % at 50 mg/l lead.

Table 4 presents the influence of Mg^{2+} in concentrations, equal to concentrations of corresponding heavy metal ions in solution on the extraction of heavy metal ions. These Mg^{2+} amounts are in range of concentrations most often met in natural water.

Table 4. Extraction of heavy metal ions in presence of Mg^{2+} in concentrations, equal to concentrations of corresponding heavy metal ions in solution.

Metal ion, Concentration mg/l	Extraction, %	Extraction, % from single metal ions solutions
Pb, 10	93,6	95,7
Pb, 50	88,0	94,5
Cu, 10	81,1	87,8
Cu, 50	84,2	88,2

As it can be seen from Table 4, magnesium influence in these concentrations is negligible and it decreases the extent of copper and lead extraction at their different concentrations from 3 up to 6 %.

The decrease observed for Cu^{2+} and Pb^{2+} extraction by zeolite in the presence of Mg^{2+} could be explained by the higher affinity of clinoptilolite to Mg^{2+} ions.

CONCLUSIONS

NaZ producing from natural zeolite from Kardjali deposit can be applied to remove Pb^{2+} and Cu^{2+} from wastewater in the presence of Mg^{2+} in concentrations similar to those found in natural water. Extraction of Cu^{2+} and Pb^{2+} by natural zeolite is decreased, if Na^+ concentrations in wastewater are higher than concentrations of heavy metal ions to be removed. The decrease is less pronounced for solution containing Pb^{2+} in low concentrations. Requirements of Bulgarian standards for industrial wastewater can be met by a one-stage process for an initial Pb^{2+} or Cu^{2+} concentration of 10 mg/l, and by a two-stage process for an initial concentration of 50 mg/l.

Extraction of Cu^{2+} by zeolite from neutral wastewater has proved to be as effective as Cu^{2+} removal by precipitation of copper hydroxide. Contacting with 2 mol/l NaCl solution can easily regenerate loaded zeolites.

REFERENCES

- Sullivan, E.J., Hunter, D.B., Bowman, R.S., 1997. Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-mode atomic force microscopy and high-resolution thermogravimetric analysis. "Clays and Clay Minerals", Vol. 45, No. 1, 42-53.
- Teppen, Brian J., Hunter, Douglas B., Bertsch, Paul M, 1995. Modeling Organic Modification Of A Natural Zeolite Surface – Chicago, IL, "Preprint Extended Abstract" Presented before the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, August 20 –24.

