

ИЗСЛЕДВАНЕ НА АДСОРБЦИОННИТЕ СВОЙСТВА НА ПРИРОДНИТЕ АДСОРБЕНТИ ЗЕОЛИТ И БЕНТОНИТ СПРЯМО МЕДНИ ЙОНИ

Валерия Ковачева-Нинова

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700

Нина Николова

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700

Марин Маринов

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700

РЕЗЮМЕ

Изследвана е възможността за използване на български природни адсорбенти бентонит и зеолит за пречистване на моделни разтвори от Cu^{2+} при съотношение на течна (Те) към твърда фази (Тв), Те:Тв=100:1. Намерено е, че специфичната повърхност на двата минерала играе съществена роля при адсорбцията на Cu^{2+} от моделни разтвори с концентрация по-висока от 70 mg/dm^3 . Катионния адсорбционен капацитет е най-висок при размер на частиците и за двата адсорбента $-0,071+0\text{mm}$. Описана е термодинамиката на адсорбцията с най-подходящите изотерми на поглъщане на Cu^{2+} от различни размери на частиците адсорбенти. Отчетено е, че двата природни адсорбента могат да се използват за извличане на Cu^{2+} от моделни разтвори с концентрации не по-високи от $10\text{-}20 \text{ mg/dm}^3$ с един стадий на пречистване, при време на адсорбция 5 min за достигане стандартите за питейни води. Оптималните стойности на pH при това за зеолита са в по-широки граници от 4,6 до 8, а за бентонита 4,6.

Ключови думи: зеолит, бентонит, адсорбция на медни йони, адсорбционни изотерми

ВЪВЕДЕНИЕ

Обемът на отпадните води в световен мащаб достига около $440 \text{ km}^3/\text{год}$, поради това пречистването на същите е един от най-разпространените технологични процеси. Перспективен метод за очистване на отпадни води е адсорбционният. При него адсорбентите трябва да отговарят на редица изисквания, в това число да бъдат активни, стабилни, достъпни, евтини, лесно да се регенерират и най-важното обменящите йони да са безвредни и да не предизвикват вторично замърсяване на водите. На тези изисквания отговарят природните минерали зеолит и бентонит.

Големите залежи на зеолит и бентонит край гр.Кърджали, ниската им себестойност, уникалните им йонообменни и адсорбционни свойства ги правят атрактивни за пречистване на отпадни води от йони на тежките метали.

Значителни количества руднични и дренажни води от медните минно-обогатителни предприятия "Асарел-Медет"АД и "Елаците-Мед"АД съдържат преимуществено медни йони, както и железни, цинкови, алуминиеви и др. йони в по-малки количества.

Поради това целта на изследването е: а) да се сравнят адсорбционните свойства на двата природни минерала в зависимост от размера на частиците им; б) да се намери най-подходящото уравнение описващо термодинамиката на адсорбцията; в) да се изучи кинетиката на адсорбцията при едни и същи условия за двата минерала; г) да се изследва

влиянието на pH на разтворите върху адсорбцията на медни йони от моделни разтвори.

ФИЗИКОХИМИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ЗЕОЛИТА И БЕНТОНИТА

Зеолит

Клиноптилолитовите зеолити са най-широко разпространени в СИРодопи. Клиноптилолитът е основния минерал, като неговото количество достига до 90% от състава на скалата. Едрината на зърната му варира от хилядни части на милиметъра до $0,05\text{-}0,08 \text{ mm}$. Зеолитите са изградени от (AlO_4) и (SiO_4) тетраедри, които се редуват в зърнеста триизмерна структура. Тетраедрите могат да са свързани по различен начин, но обединени от общи върхове, като по този начин се образуват комплексни кристални структури с разположени в определен ред микрокухини и канали (пори) с диаметър от молекулен порядък. Структурната формула на клиноптилолита е $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, като броя на тетраедрите в пръстените е 8 според Андроникашвили, Киров "и др." (1985). Високата селективност на зеолитите по отношение на металните катиони с големи размери се дължи на наличието в структурата им на осемчислени силициево-кислородни пръстена. Клиноптилолитът притежава следните по-важни физикохимични характеристики: добра механична якост (по Моос 3,5-4); плътност $2,16 \text{ g/cm}^3$; йонообменящ капацитет $\approx 2,16 \text{ meq/g}$.

Адсорбционната способност на зеолита спрямо йоните на тежките метали е различен. Според Obal,Rozman "et al."

(1991) адсорбционният ред по отношение на изброените метали е следния: Pb>Cu>Zn>Ni>Fe>Cr. Реда на селективност за клиноптилолита към същите йони се запазва и според Челищев, Бернштейн “и др.” (1977): $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Na^+$. Изложените данни показват, че клиноптилолитовите зеолити проявяват една добра селективност по отношение на медните йони.

Бентонит

Бентонитовите находища основно са концентрирани около гр. Кърджали. Бентонитът е глина, в която основния глинест минерал е монтморилонит. Кристалната му структура се определя от два слоя на силициеви тетраедри с вмесен между тях един слой от алуминиеви октаедри, т.е. бентонитът също е алуминиев силикат, но за разлика от зеолита притежава слоеста структура. В монтморилонитовия кристал участват различни и в различно съотношение обменни катиони- моновалентни (Na^+ , K^+ , H^+) и двувалентни (Ca^{2+} и Mg^{2+}). Обменната способност на бентонита се определя не само от вида и количеството на тези йони, но и от раздвижената кристална решетка на монтморилонита. Поради което обменът става не само по външни повърхности и срезове, но и по вътрешните повърхности. Идеалната химическа формула на монтморилонита е $[Si_8(Al_{3,34}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4]M_{0,66}.H_2O$, където М-йони на Na, Ca, H и Mg според Пиронков, Стоев “и др.” (1991). Поведението на бентонита зависи твърде много от преобладаващия обменен йон, напр. Na-бентонит ако се постави във вода увеличава обема си до 14 пъти, докато Ca-бентонит практически не набъбва. Калциевият бентонит има по-добри изразени адсорбционни и избелващи способности в сравнение с натриевия. Бентонита може да бъде използван за извличане на Pb, Cd, Cu и Zn йони от водни разтвори според Vereket, Aroguz “et al.” (1997).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Материали и методики

Природния клиноптилолит е от голямото находище “Бели пласт” в СИРодопи. Химическият състав в тегловни % е: SiO_2 -66,16%, Al_2O_3 -11,41%, Fe_2O_3 -0,8%, TiO_2 -0,15%, MgO—0,06%, CaO-2,8%, Na_2O -0,22%, K_2O -2,9%. Съдържанието на клиноптилолит е $\approx 70\%$, а пълният обменен капацитет е минимум 100mgеq/100g. съотношението на Si:Al е 5, т.е. зеолита е високосилициев и е много устойчив на кисели и основни разтвори.

Природният бентонит е от находище Енчер, Кърджалийско. Химическият състав на средна проба в тегловни % е следния: SiO_2 -52,7%, Al_2O_3 -15,9%, Fe_2O_3 -4,5%, MgO-3,5%, CaO-4,3%, Na_2O -0,9%, K_2O -1,1%. Съдържанието на CaO и MgO е съответно повече от 1% и 2,5%, а съотношението $Na_2O:CaO$ е много малко. Това говори, че набъбващото свойство на бентонита във вода няма да се прояви. Плътноста на бентонита е опитно определена и е 2,03 g/cm³.

За извършване на експериментите бяха използвани три класи природни минерали съответно за зеолита:

-2,0+1,0; -1,0+0,071 и -0,071+0 mm, а за бентонита: +0,315; -0,315+0,071 и -0,071+0 mm. Опитите са проведени с моделни разтвори на $CuSO_4.5H_2O$, като необходимите концентрации на Cu йони са получавани с разреждане с дестилирана вода. Контактът между природните адсорбенти и разтворите е осъществен в статични условия с помощта на клатачна машина CITRON, 150 min⁻¹, в съотношение Те:Тв= 100:1 за всички опити. Катионният адсорбционен капацитет (КАК) спрямо Cu йони за трите класи адсорбенти е определян при време на контакт 24 часа, като в първите 2 часа е използвана клатачната машина. Използвана е компютърна програма “CURVE FIT 424”, даваща възможност от 24 типа уравнения да се избере най-добрия модел описващ адсорбционните изотерми на Cu^{2+} за трите класи адсорбенти. Експериментите са извършени при температура 17 °C. Стойностите на pH на разтворите са определяни с Metrohn E588 pH-mV метър и са моделирани с разтвори на H_2SO_4 и NaOH. Концентрацията на Cu йони в разтворите е определяна с ICP-AES анализ.

КАК на природните адсорбенти спрямо Cu йони е изчислен по формулата:

$$КАК = \left(\frac{c_1 - c_2}{m \cdot 1000} \right) \cdot V \text{ или } КАК = \frac{c}{m} \cdot \frac{V}{1000}$$

където, c_1 - концентрация на елемента в изходния разтвор, mg/dm³; c_2 - остатъчна концентрация на елемента в разтвора, mg/dm³; c - количество адсорбирано вещество, mg/dm³; V- обем на изследвания разтвор, dm³; m- тегло на сух сорбент, g; КАК- катионен адсорбционен капацитет, mgelm/g сорбент.

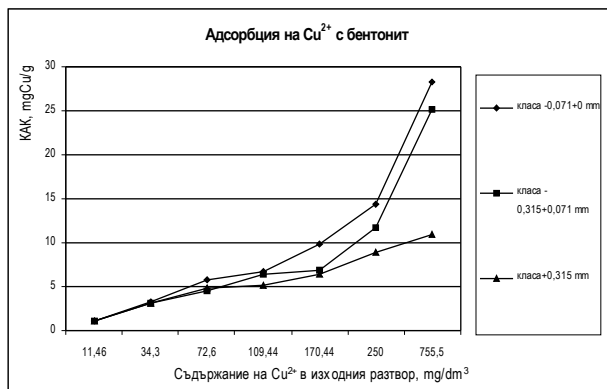
ПОЛУЧЕНИ РЕЗУЛТАТИ

Влияние на размера на частиците на адсорбентите върху техния КАК спрямо Cu йони

За влиянието на размера на бентонитовите и зеолитовите частиците върху адсорбцията на Cu йони се съди по стойността на КАК, постигнат при време на контакт 24 часа. Счита се, че за това време е постигнато пълно равновесие между твърдата и течната фази. За целта 1g от три различни класи зеолит и бентонит контактува с 100 cm³ моделен разтвор на $CuSO_4.5H_2O$ с различна концентрация на Cu^{2+} .

На фиг.1 е показано влиянието на размера на частиците бентонит, а на фиг.2 на зеолит, върху КАК в зависимост от концентрацията на Cu йони в изходните разтвори. Фиг.1 и 2 показват, че при по-ниските съдържания на Cu йони в изходните разтвори (до 72,6 mg/dm³), едрината на частиците адсорбент не оказват съществено влияние върху КАК. Но, с повишаване съдържанието на Cu йони в изходните разтвори, КАК на двата минерала расте с намаляване едрината на частиците им, т.е. с увеличаване на специфичната им повърхност. Сравнявайки данните от графиките на двата минерала, наблюдаваме по-висок КАК

на зеола спрямо бентонита и за трите класи, при концентрации на Cu йони по-високи от $72,6 \text{ mg/dm}^3$. При изходни концентрации на Cu^{2+} до $10\text{-}20 \text{ mg/dm}^3$ в разтворите след адсорбцията са получени остатъчни концентрации на $\text{Cu}^{2+} < 0,2 \text{ mg/dm}^3$. Това показва, че двата минерала могат да бъдат използвани за пречистване на води съдържащи такива количества Cu^{2+} с един стадий на пречистване. При това ще се постигат стандарти за съдържание на мед в отпадни води ($< 0,2 \text{ mg/dm}^3$), при които те могат да бъдат зауставани в реки и открити водоеми.



Фигура 1. Влияние на размера на бентонитовата частица върху КАК спрямо Cu^{2+} от моделни разтвори на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Термодинамика на адсорбцията на Cu^{2+} от природните адсорбенти бентонит и зеолит

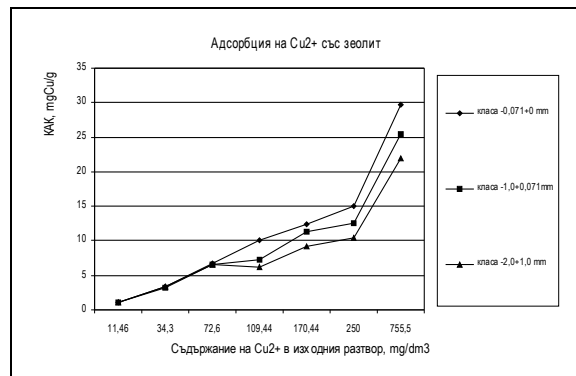
Както адсорбцията, така и десорбцията зависят основно от термодинамичните параметри, температура и концентрация на адсорбтива и от състоянието на повърхността на адсорбента. При дадена температура и установено адсорбционно равновесие, количеството трайно адсорбиран адсорбат зависи само от концентрацията на адсорбтива. Тази зависимост между количеството адсорбирано вещество и концентрацията на адсорбтива се изразява посредством адсорбционната изотерма. Адсорбционните изотерми на поглъщане на Cu^{2+} от природните адсорбенти при 17°C са намерени с помощта на компютърна програма "CURVE FIT-424". От 24 типа уравнения са избрани най-подходящите, описващи адсорбцията на Cu^{2+} от различни класи бентонит и зеолит. Избраните уравнения дават най-висок коефициент на корелация (r) на зависимостта:

$$y=f(c_2),$$

където, y е количество адсорбирано вещество (c) отнесено спрямо 1g бентонит или зеолит за време на контакт 24 часа, mgCu/g

$$y=c/m;$$

c_2 е равновесна концентрация на Cu^{2+} , достигната след 24 часа, mg/dm^3 .



Фигура 2. Влияние на размера на зеолитовата частица върху КАК спрямо Cu^{2+} от моделни разтвори на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Адсорбционни изотерми на Cu^{2+} поглънати от бентонит:

за класа $-0,071+0 \text{ mm}$

$$y = \frac{c}{m} = 2,5378 + 0,1204 \cdot c_2 - 1,3929 \cdot 10^{-4} c_2^2;$$

$$(r = 0,9941)$$

или

$$y = \frac{c}{m} = 2,2839 \cdot 1,0009 c_2 \cdot c_2^{0,3386};$$

$$(r = 0,9922)$$

за класа $-0,315+0,071 \text{ mm}$

$$y = \frac{c}{m} = 3,7899 + 4,2935 \cdot 10^{-2} \cdot c_2 - \frac{0,1069}{c_2^2};$$

$$(r = 0,9902)$$

или

$$y = \frac{c}{m} = 1,9826 \cdot 1,0016 c_2 \cdot c_2^{0,2775};$$

$$(r = 0,9896)$$

за класа $+0,315 \text{ mm}$

$$y = \frac{c}{m} = 1,9928 \cdot 0,9999 c_2 \cdot c_2^{0,2671};$$

$$(r = 0,9826)$$

или

$$y = \frac{c}{m} = 1,9936 \cdot c_2^{0,2664};$$

$$(r = 0,9826)$$

Адсорбционни изотерми на Cu^{2+} поглънати от зеолит:
за класа $-0,071+0 \text{ mm}$

$$y = \frac{c}{m} = \exp \left[1,4841 - \frac{0,1769}{c_2} + 0,2958 \ln(c_2) \right],$$

$$(r = 0,9845)$$

или

$$y = 3,0068 \cdot c_2^{0,3882};$$

$$(r = 0,9745)$$

за класата $-1,0+0,071 \text{ mm}$

$$y = \frac{c}{m} = 2,4115 \cdot c_2^{0,3706};$$

$$(r = 0,9827)$$

или

$$y = \frac{c}{m} = 2,4170 \cdot 1,00007 c_2^{0,3672};$$

$$(r = 0,9844)$$

за класата $-2,0+1,0$ mm

$$y = 3,0191 \cdot 1,00096 c_2^{0,2307};$$

$$(r = 0,9840)$$

или

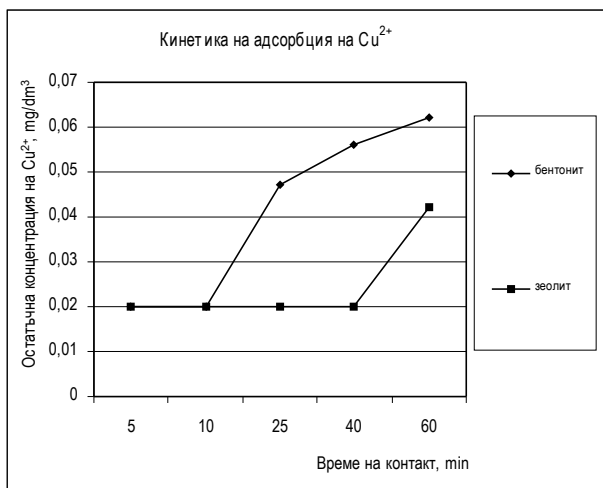
$$y = \frac{c}{m} = 6,0039 + 2,9925 \cdot 10^{-2} \cdot c_2 - \frac{0,1490}{c_2^2};$$

$$(r = 0,9907)$$

Кинетика на адсорбция на Cu^{2+} от природните адсорбенти бентонит и зеолит

За изучаване кинетиката на адсорбция на Cu^{2+} е избрана класата $-0,071+0$ mm и за двата адсорбента. Концентрацията на Cu^{2+} в изходните моделни разтвори е $11,46 \text{ mg/dm}^3$. Експериментите са проведени при температура 17°C и pH на разтворите $4,62$. Времето на контакт между твърдата и течната фази е съответно: $5, 10, 25, 40$ и 60 min при разбъркване с 150 min^{-1} . Изборът на съдържанието на Cu^{2+} в изходните разтвори е на базата на постигнатата остатъчна концентрация $<0,2 \text{ mgCu/dm}^3$ за всички преработени разтвори с един стадий на пречистване и за двата адсорбента. Постигнатата остатъчна концентрация ($<0,02 \text{ mgCu/dm}^3$), отговаря на изискванията на Българските стандарти за питейни води ($<0,05 \text{ mgCu/dm}^3$) и изпускане на отпадни води от минно-обогатителните предприятия в реките и откритите водоеми ($<0,2 \text{ mgCu/dm}^3$).

На фиг.3 е показана кинетиката на адсорбция на Cu^{2+} , като зависимост между остатъчна концентрация и време на контакт.

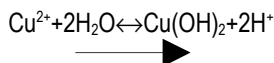


Фигура 3. Кинетика на адсорбция на Cu^{2+} от бентонит и зеолит

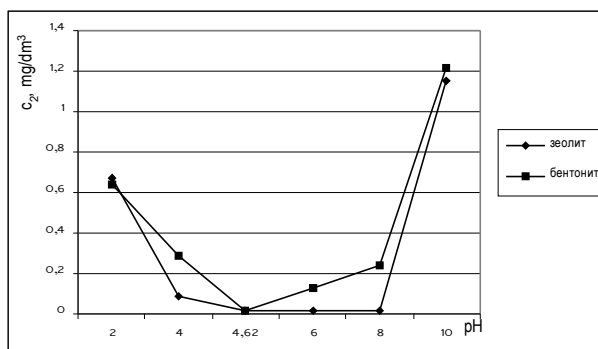
Както се вижда от фигурата, кинетиката на адсорбция на Cu^{2+} е много бърза и за двата минерала и са достатъчни 5 min за достигане на остатъчна концентрация $<0,02 \text{ mg/dm}^3$. След 10 -та min се наблюдава незначителна десорбция на медните йони от бентонита, а при зеолита след 40 -та min. Може да се направи заключение, че адсорбцията на Cu^{2+} е стабилна и за двата минерала при посочените условия.

Влияние на pH на разтвора върху адсорбцията на Cu^{2+} от бентонит и зеолит

Експериментите са извършени при следните условия: температура 17°C ; изходна концентрация на Cu^{2+} в разтворите $11,46 \text{ mg/dm}^3$; pH - $2, 4, 4,62, 6, 8, 10$; време на контакт 5 min и размер на частиците бентонит и зеолит $-0,071+0$ mm. Ниските стойности на pH са постигнати, чрез подкисляване с разтвор на H_2SO_4 , а по-високите от $4,62$ с разтвор на NaOH . Влиянието на pH на разтворите върху адсорбцията на Cu^{2+} е показано на фиг.4. Проследено е изменението на остатъчните концентрации на Cu^{2+} във функция от pH на разтворите. От фигурата се вижда, че остатъчната концентрация след протичане на адсорбцията започва да намалява с увеличаване на pH на разтворите. За зеолита тя е най-ниска при pH от $4,62$ до 8 ($c_2 < 0,02 \text{ mg/dm}^3$), а за бентонита от $4,62$ до 6 (c_2 от $0,02$ до $0,13 \text{ mg/dm}^3$). Това се дължи на факта, че освен процеса адсорбция протича и преципитация на Cu^{2+} при $\text{pH} > 5$, в резултат на изместване на равновесието на реакцията на дясно:



И за двата адсорбента се наблюдава увеличаване на остатъчната концентрация на Cu^{2+} при $\text{pH} > 8$, което вероятно се дължи на частичната им десорбция от адсорбентите и наличието на неадсорбиран $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ в разтвора.



Фигура 4. Влияние на pH на разтворите върху адсорбцията на Cu^{2+} .

Оптималната стойност на pH на разтворите при адсорбцията на Cu^{2+} от зеолит е в по-широки граници от $4,62$ до 8 , а от бентонит е в по-тесни граници от $4,62$ до 6 . Резултатите показват, че зеолита притежава по-добри адсорбционни качества от бентонита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Българските природни адсорбенти зеолит и бентонит могат да бъдат използвани за извличане на Cu^{2+} с концентрация между 10-20 mg/dm^3 в отпадните води, при извършване на един стадий на пречистване и при съотношение $T_e:T_v=100:1$. Двата природни минерала притежават добри адсорбционни свойства по отношение на Cu^{2+} с лек превес на зеолита.
2. Специфичната повърхност на природните адсорбенти при концентрации на Cu^{2+} в разтворите до 70 mg/dm^3 не играе съществена роля върху адсорбцията. При по-високи концентрации редът на адсорбция в зависимост от размера на частиците зеолит е $-0,071+0>+1,0-2,0>-1,0+2,0$ mm , а на бентонит е $-0,071+0>+0,071-0,315>+0,315$ mm .
3. Термодинамиката на адсорбционния процес при различни размери на частиците на двата адсорбента е описана с най-подходящите адсорбционни изотерми, получени с помощта на компютърна програма "CurveFit 424".
4. Адсорбционният процес при съдържание на Cu^{2+} между 10-20 mg/dm^3 и рН на водите 4,6 е много бърз. Времето на контакт е не повече от 5 min за достигане стандарта за питейни води по съдържание на Cu^{2+} , които е 0,05 mg/dm^3 .
5. При адсорбция със зеолит, диапазона на рН на отпадните води със съдържание на Cu^{2+} между 10-20

mg/dm^3 е широк от 4,6 до 8, за достигане стандартите за питейни води. Времето на адсорбция е 5 min за достигане остатъчни концентрации на Cu^{2+} под 0,02 mg/dm^3 . При адсорбция със бентонит за същото време на контакт, стандартите за питейни води се достигат при рН 4,6, а при рН от 4,6 до 8 се достигат стандарти за изпускане на отпадни води съдържащи Cu^{2+} в реките и откритите водоеми.

ЛИТЕРАТУРА

- Андроникашвили, Т.Г., Киров, Г.Н., Филизова, Л.Д., Природные цеолиты, Химия, 1985, -22 с.
- Bereket, G., Aroguz, A., Ozel, M., Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II) and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, J.colloid.Appl.Sci., 187, 338-343 (1997).
- Obal, M., Rozman, S., Jader, R., Kolenc, M., Osojnik, A., Kov.zvit.tehcnol., 1991, -26, №1-2, p.234-239.
- Пиронков, Ст.К., Стоев, Ст., Начева, Л., Маринова, С., Нерудни изкопаеми. Технологичен и икономически преглед, Техника, 1991.
- Челищев, Н.Ф., Бернштейн, Б.Г., Смола, В.И., Использование природных цеолитов для извлечение мислых газов, редких и цветных металлов из промышленных отходов, М., ВЕЭМС, 1977, -55 с.

INVESTIGATION THE ADSORPTION PROPERTIES OF THE NATURAL ADSORBENTS ZEOLITE AND BENTONITE TOWARDS COPPER IONS

Valeria Kovatcheva-Ninova

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700

Nina Nikolova

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700

Marin Marinov

University of Mining and
Geology "St. Ivan Rilski"
Sofia 1700

ABSTRACT

The possibilities for using Bulgarian natural adsorbents bentonite and zeolite is have been investigated for purification of model solution of Cu^{2+} at correlation of liquid to solid phase, $v:m=100:1$. It has been found out, that the specific surface of the both minerals takes leading part at the adsorption of Cu^{2+} from model solutions with concentration higher than 70 mg/dm^3 . The cation adsorption capacity is highest at size of the particles of both adsorbents $-0,071+0 \text{ mm}$. The thermodynamics of adsorption has been described with the most appropriate isotherms of uptake of Cu^{2+} from different particle sizes adsorbents. It has been reported, that the two natural adsorbents can be used to remove Cu^{2+} from model solutions with concentrations not higher than $10\text{-}20 \text{ mg/dm}^3$ with one stage of purification at adsorption time 5 min for reaching the Bulgarian standards for drinking waters. Under these conditions the optimum values of pH for the zeolite are in a wider interval from 4,6 to 8 and for the bentonite 4,6.

Key words: zeolite, bentonite, adsorption of copper ions, adsorption isotherms

INTRODUCTION

In world-wide scale the volume of waste water reaches about $440 \text{ km}^3/\text{year}$. Due to that purification is one of the most wide spread technological processes. A perspective method for purification of waste water is adsorption. Using this method the adsorbents have to answer to number of requirements to be active, stable, accessible, cheap, easy to regenerate and most important is that the exchange ions should be harmless and should not provoke secondary water pollution. The natural minerals zeolite and bentonite respond to these requirements.

The big deposits of zeolite and bentonite near the town of Kurdjali, their low self value and their unique ion exchange and adsorption properties, make them attractive for purification of wastewater from ions of heavy metals.

Considerable amounts of mine and drain waters from the copper mines and mineral dressing enterprises "Asarel-Medet" and "Elazite-Med" contain mainly copper ions as well as iron, zinc, aluminium and other ions in lower quantities.

Due to that the aim of the research is: a) to compare the adsorption properties of both natural minerals depending on the size of their particles; b) to find the most appropriate equation describing the thermodynamics of the adsorption; c) to investigate the kinetics of adsorption under the same conditions for both minerals; d) to examine the influence of pH of the solutions on the adsorption of Cu ions from model solutions.

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF ZEOLITE AND BENTONITE

Zeolite

The clinoptilolite zeolites are most wide-spread in NE Rodopi. The main mineral is a clinoptilolite and its amount

reaches up to 90% from the composition of the rock. The size of its grains vary from a thousand part of the millimeter up to $0.05\text{-}0.08 \text{ mm}$. The zeolites are built from (AlO_4) and (SiO_4) tetrahedrons, which alternate in grainy three-dimensional structure. The tetrahedrons can be connected in different ways, unified by common tops. Complex crystal structures with situated in determinate order micro-pores and canals with diameter in molecular order are formed in this way. The structural formula of clinoptilolite is $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ and the number of the tetrahedrons in the ring is 8 according to Andronikashvili, Kirov "et al." (1985). The high selection of zeolite with respect to metal cations with large dimensions is due to the existence in the structure of eight numerical siliceousoxygen rings. The clinoptilolite possess the following more important physicochemical characteristics: good mechanical strength (3,3-4 by Moos), density $2,16 \text{ g/cm}^3$, ion exchange capacity $\approx 2.16 \text{ mgeq/g}$.

The adsorption ability of the zeolite is different in comparison with the ions of the heavy metals. According to Obal, Rozman "et al." (1991) the adsorption order with respect to the counted metals is following: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cr}$. The selectivity order of the same ions for the clinoptilolite can be also observed in the work of Chelischev, Bernshtein "et al." (1977): $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Na}^+$. The exposed data show that the clinoptilolite zeolite reveal good selectivity with respect to the copper ions.

Bentonite

The bentonite deposits mainly are concentrated around Kurdjali town. The bentonite is clay in which basic clay mineral is the montmorillonite. The crystal structure of montmorillonite is determined by two layers of siliceous tetrahedrons with an inserted layer of aluminium octahedrons between them, i.e. the bentonite is also aluminium silicate but in contrast to zeolite possesses bedded structure. In the montmorillonite crystal different exchangeable cations take part - monovalence (Na^+ ,

K⁺, H⁺) and divalence (Ca²⁺ и Mg²⁺). The exchanging ability of the bentonite is determined not only by the kind and the quantity of these ions, but also by the stirred crystal lattice of montmorillonite. The ideal chemical formula of montmorillonite is [Si₈(Al_{3,34}Mg_{0,66})O₂₀(OH)₄]M_{0,66}·H₂O, where M-ions of Na, Ca, H and Mg according to Pironcov, Stoev "et al." (1991). The behavior of bentonite depends very much on the predominate exchange ion, for example, if we put Na-bentonite in water it increases his volume up to 14 times, while Ca-bentonite practically does not swell. In comparison to Na-bentonite the Ca-bentonite has better adsorption and discolouring properties. The bentonite can be used for removing Pb, Cd, Cu and Zn ions from water solutions according to Bereket, Aroguz "et al." (1997).

EXPERIMENTAL STUDIES

Materials and methods

The natural clinoptilolite is from a big deposit "Beli Past" in NE Rodopi. The chemical composition by weight % is: SiO₂-66,16%, Al₂O₃-11,41%, Fe₂O₃-0,8%, TiO₂-0,15%, MgO—0,06%, CaO-2,8%, Na₂O-0,22%, K₂O-2,9%. The content of clinoptilolite is ≈70%, and the full exchange capacity is minimum 100 meq/100g. The correlation of Si:Al is 5, i.e. the zeolite is highly siliceous and is very stable to acid and basic solutions.

The natural bentonite is from deposit "Encher" near the town of Kardjali. The chemical composition of average probe by weight % is the following: SiO₂-52,7%, Al₂O₃-15,9%, Fe₂O₃-4,5%, MgO-3,5%, CaO-4,3%, Na₂O-0,9%, K₂O-1,1%. The content of CaO and MgO is respectively more than 1% and 2,5% and the correlation Na₂O:CaO is very little. This shows that the swelling property of bentonite in water will not be demonstrated. The density of bentonite is experimentally determined and it is 2,03 g/cm³.

Three classes of natural minerals have been used for the accomplishment of the experiments: for zeolite -2,0+1,0; -1,0+0,071; -0,071+0 mm; and for the bentonite: +0,315; -0,315+0,071; -0,071+0 mm. The experiments have been carried out with model solutions of CuSO₄·5H₂O. The necessary concentrations of Cu ions are obtained by dilution with distilled water. The contact between the natural adsorbents and the solutions is realized in static conditions with the help of shaking machine CITRON, 150 min⁻¹, in correlation liquid:solid, v:m=100:1 for all experiments.

The cation adsorption capacity (CAC) for three classes adsorbents towards Cu ions was determined during 24 hours, while in the first two hours a shaking machine is used.

The computer program "CURVE FIT 424" was used giving possibilities from 24 types equations to choose the best model describing the adsorption isotherms of Cu²⁺ for the three classes of adsorbents. The experiments were realized at the temperature of 17 °C. The pH values of the solutions were determined with Metrohm E588 pH-mV meter and were modeled with solutions of H₂SO₄ and NaOH. The concentration of Cu ion in solutions was determined by ICP-AES analysis.

CAC of the natural adsorbents towards Cu ions was calculated using the formula:

$$CAC = \left(\frac{c_1 - c_2}{m \cdot 1000} \right) \cdot V \text{ or } CAC = \frac{c}{m} \cdot \frac{V}{1000}$$

where, c₁ is the concentration of the element in initial solution, mg/dm³; c₂ is the equilibrium concentration of the element in solution, mg/dm³; c is the quantity adsorbed substance, mg/dm³; V is the volume of investigated solution, dm³; m is the weight of dry sorbent, g; CAC is cation exchange capacity, mgelm/g sorbent.

RESULTS AND DISCUSSION

Influence of the adsorbents particle size upon their CAC towards Cu

The value of CAC shows the influence of the bentonite and zeolite particle size upon the adsorption of Cu ions, reached during the time of contact 24 hours. It is considered, that during that time full equilibrium between the solid and the liquid phases is reached. For this purpose 1g from three different classes of zeolite and bentonite contact with 100 cm³ model solution of CuSO₄·5H₂O with different concentration of Cu²⁺.

The influence of the bentonite particle sizes is showed in fig.1 and of the zeolite in fig.2 on CAC depending on the concentration of Cu ions in the initial solutions. Fig.1 and fig.2 show that at the lower contents of Cu ions in the initial solutions (up to 72,6 mg/dm³) the size of adsorbent particles does not influence essentially on CAC. But, with raise of the content of Cu ions in the initial solutions, CAC of both minerals raises with decreasing their particle sizes, i.e. with increasing their specific surface.

Comparing the dates from the figures of both minerals one can observe higher CAC of the zeolite towards the bentonite for the three classes at concentrations of Cu ions higher than 72,6 mg/dm³. At the initial concentrations of Cu²⁺ in the solutions up to 10-20 mg/dm³, after adsorption are obtained remaining concentrations of the same ions <0,2 mg/dm³. That shows, that both minerals can be used for purification of waters, containing this quantity Cu²⁺ with one stage of purification. Moreover, the standards of Cu content are achieved in waste waters (<0,2 mg/dm³), at which they can be released into rivers and into open-air reservoirs.

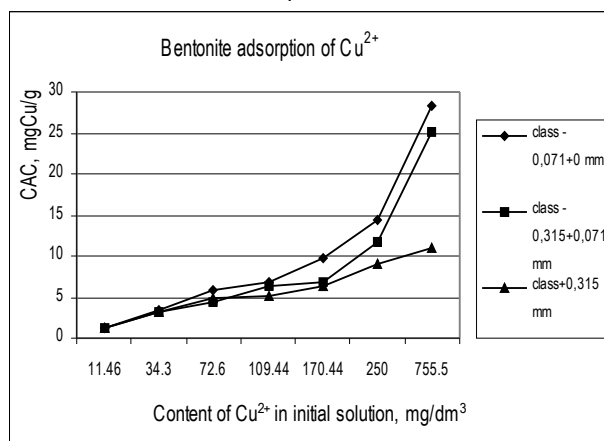


Figure 1. Influence of bentonite particles size on CAC towards Cu^{2+} from model solutions of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Thermodynamics of the copper adsorption from the natural adsorbents bentonite and zeolite

The adsorption such as desorption depends mainly on the thermodynamic parameters, temperature and concentration of adsorbative and on the condition of the adsorbent surface. The quantity of strongly adsorbed adsorbate depends only on the concentration of adsorbative, at certain temperature and established adsorption equilibrium. This dependence between the quantity adsorbed substance and the concentration of adsorbative is expressed by the adsorption isotherm. The adsorption isotherms of Cu^{2+} uptake from natural adsorbents were obtained with the help of computer program "CURVE FIT-424" at temperature 17 °C. From 24 types of equations the most suitable were chosen, describing the Cu^{2+} adsorption from different classes of bentonite and zeolite. The chosen equations give highest coefficient of correlation (r) of the dependence: $y=f(c_2)$,

where y is the quantity adsorbed substance (c) related to 1g bentonite or zeolite for contact time 24 hours, mgCu/g $y=c/m$;
 c_2 is equilibrium Cu^{2+} concentration, reached after 24 hours, mg/dm³.

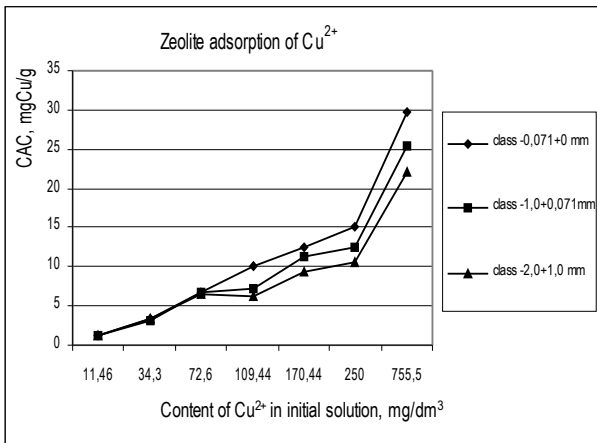


Figure 2. Influence of zeolite particles size on CAC towards Cu^{2+} from model solutions of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Adsorption isotherms of Cu^{2+} uptake of bentonite:

for class -0,071+0 mm

$$y = \frac{c}{m} = 2,5378 + 0,1204 \cdot c_2 - 1,3929 \cdot 10^{-4} \cdot c_2^2 ;$$

$$(r = 0,9941)$$

or

$$y = \frac{c}{m} = 2,2839 \cdot 1,0009 \cdot c_2^{0,3386} ;$$

$$(r = 0,9922)$$

for class -0,315+0,071 mm

$$y = \frac{c}{m} = 3,7899 + 4,2935 \cdot 10^{-2} \cdot c_2 - \frac{0,1069}{c_2^2} ;$$

$$(r = 0,9902)$$

or

$$y = \frac{c}{m} = 1,9826 \cdot 1,0016 \cdot c_2^{0,2775} ;$$

$$(r = 0,9896)$$

for class +0,315 mm

$$y = \frac{c}{m} = 1,9928 \cdot 0,9999 \cdot c_2^{0,2671} ;$$

$$(r = 0,9826)$$

or

$$y = \frac{c}{m} = 1,9936 \cdot c_2^{0,2664} ;$$

$$(r = 0,9826)$$

Adsorption isotherms of Cu^{2+} uptake of zeolite:

for class -0,071+0 mm

$$y = \frac{c}{m} = \exp \left[1,4841 - \frac{0,1769}{c_2} + 0,2958 \ln(c_2) \right] ;$$

$$(r = 0,9845)$$

or

$$y = 3,0068 \cdot c_2^{0,3882} ;$$

$$(r = 0,9745)$$

for class -1,0+0,071 mm

$$y = \frac{c}{m} = 2,4115 \cdot c_2^{0,3706} ;$$

$$(r = 0,9827)$$

or

$$y = \frac{c}{m} = 2,4170 \cdot 1,00007 \cdot c_2^{0,3672} ;$$

$$(r = 0,9844)$$

for class -2,0+1,0 mm

$$y = 3,0191 \cdot 1,00096 \cdot c_2^{0,2307} ;$$

$$(r = 0,9840)$$

or

$$y = \frac{c}{m} = 6,0039 + 2,9925 \cdot 10^{-2} \cdot c_2 - \frac{0,1490}{c_2^2} ;$$

$$(r = 0,9907)$$

Kinetics of Cu^{2+} adsorption by the natural adsorbents bentonite and zeolite

Class -0,071+0 mm for both adsorbents was chosen for studying the kinetics of Cu^{2+} adsorption. The concentration of Cu^{2+} in the initial model solutions is 11,46 mg/dm³. The experiments were carried out at temperature 17 °C and pH of the solutions 4,62. The contact time between the solid and the liquid phases is accordingly: 5, 10, 25, 40 and 60 min at shaking with 150 min⁻¹. The selection of the content of Cu^{2+} in the initial solutions is based on the achieved remaining concentration <0,2 mgCu/dm³ for all treated solutions with one stage of purification for both adsorbents. The achieved remaining concentration (<0,02 mgCu/dm³) responds to the requirements of Bulgarian standards for potable waters (<0,05 mgCu/dm³) and releasing of waste waters from mines and

mineral dressing enterprises into rivers and into open-air reservoirs ($<0,2 \text{ mgCu/dm}^3$).

The kinetics of Cu^{2+} adsorption is shown in fig.3, as relation between remaining concentration and contact time.

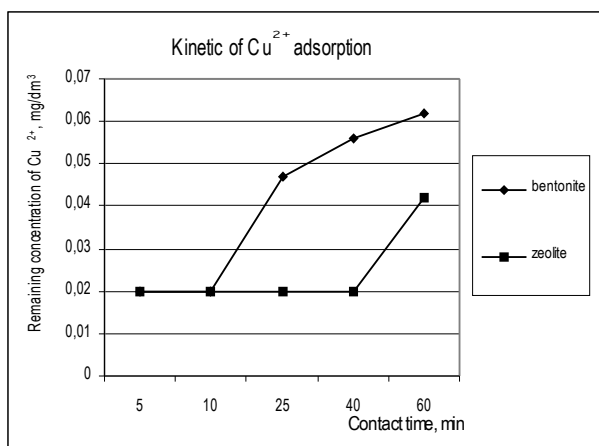


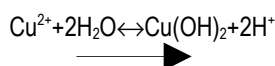
Figure 3. Kinetics of Cu^{2+} adsorption by bentonite and zeolite.

As we see in the figure, the kinetics of Cu^{2+} adsorption is very fast for both minerals and 5 min are sufficient for reaching the remaining concentration $<0,02 \text{ mg/dm}^3$. An insignificant desorption of the copper ions from the bentonite were observed after the 10th min and from the zeolite after the 40th min. A conclusion can be made, that the Cu^{2+} adsorption is stable for both minerals under the indicated conditions.

Influence of pH of solution on the Cu^{2+} adsorption from bentonite and zeolite

The experiments were realized at the following conditions: temperature 17°C ; initial concentration of Cu^{2+} in the solutions $11,46 \text{ mg/dm}^3$; pH- 2, 4, 4,62, 6, 8, 10; contact time 5 min and size of the bentonite and zeolite particles $-0,071+0 \text{ mm}$.

The low values of pH are reached by acidification with H_2SO_4 solution and the higher than 4,62 with a solution from NaOH. The influence of pH of the solutions upon the adsorption of Cu^{2+} is indicated in fig. 4. The change of the remaining concentrations of Cu^{2+} in function from pH of the solutions has been followed. It can be seen from the figure, that the remaining concentration begins to decrease, increasing the pH of the solutions after the process of adsorption. For the zeolite it is lowest at pH from 4,62 to 8 ($c_2 < 0,02 \text{ mg/dm}^3$) and for the bentonite from 4,62 to 6 (c_2 from 0,02 to $0,13 \text{ mg/dm}^3$). It is due to the fact, that besides the process of adsorption there also runs precipitation of Cu^{2+} at $\text{pH} > 5$ as a result of the removal of the reaction equilibrium to the right:



An increase of the Cu^{2+} remaining concentration at $\text{pH} > 8$ for both adsorbents was observed, which was probably due to their partial desorption from the adsorbents and the presence of unadsorbed $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ in solution.

The optimum pH value of the solutions at Cu^{2+} adsorption for zeolite is in wider range from 4,62 to 8 and for bentonite it is in more narrow range from 4,62 to 6. The results show that the zeolite has better adsorption qualities than bentonite.

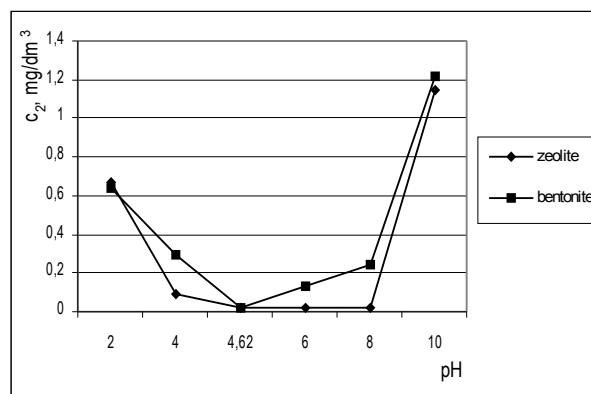


Figure 4. Influence of pH of the solutions on the Cu^{2+} adsorption.

CONCLUSION

- The Bulgarian natural adsorbents zeolite and bentonite can be used for recovering Cu^{2+} with concentration between $10\text{-}20 \text{ mg/dm}^3$ in waste water, completing in one stage of purification by correlation liquid:solid=100:1. Both natural minerals have good adsorption properties towards Cu^{2+} with little superiority of zeolite.
- The specific surface of the natural adsorbents does not play a significant role on the adsorption at concentrations of Cu^{2+} in the solutions up to 70 mg/dm^3 . At higher concentrations the order of adsorption, according to the size of the particles of zeolite, is $-0,071+0 > +1,0-2,0 > -1,0+2,0 \text{ mm}$ and of bentonite is $-0,071+0 > +0,071-0,315 > +0,315 \text{ mm}$.
- The thermodynamics of the adsorption process at different sizes of the particles of both adsorbents was described by the most appropriate adsorption isotherms, obtained with the help of the computer program "CurveFit 424".
- The adsorption process at content of Cu^{2+} between $10\text{-}20 \text{ mg/dm}^3$ and pH of the solutions 4,6 is vary fast. The contact time is not more than 5 min for reaching the standard for potable waters, according to the content of Cu^{2+} , which is $0,05 \text{ mg/dm}^3$.
- At adsorption with zeolite, the pH range of the waste waters containing Cu^{2+} between $10\text{-}20 \text{ mg/dm}^3$ is wide from 4,6 to 8, for reaching the standards of potable waters. The time of adsorption is 5 min for achieving remaining concentration of Cu^{2+} below $0,02 \text{ mg/dm}^3$. At adsorption with bentonite for the same contact time, the standards for potable waters are reached at pH 4,6. At pH value from 4,6 to 8 are reached the standards for releasing waste waters containing Cu^{2+} in rivers and open reservoirs.

REFERENCES

- Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D. 1985. Prirodnie zeoliti, Himia, -p. 22.
- Bereket, G., Aroguz, A., Ozel, M., Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II) and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, J.colloid.Appl.Sci., 187, 338-343 (1997).
- Obal, M., Rozman, S., Jader, R., Kolenc, M., Osojnik, A., Kov.zvit.tehno. 1991. -26, №1-2, p.234-239.
- Pironkov, St.K., Stoev, St., Nacheva, L., Marinova, S. 1991. Nerudni izkopaemi. Tehnologichen I ikonomicheski pregled, Tehnika.
- Chelischev, N.F., Bernshtein, B.G., Smola, V.I. 1977. Ispolzovanie prirodni zeolitov dlia izvlechenia mislih gazov, redkih I zvetnih metallov iz promishlenih othodov, M., VEEMS, -p. 55.