

## ИЗУЧАВАНЕ ВЪЗДЕЙСТВИЕТО НА НИСКОЧЕСТОТНО ЗВУКОВО ПОЛЕ ВЪРХУ КАТИОННИЯ ОБМЕНЕН КАПАЦИТЕТ НА ПРИРОДЕН ЗЕОЛИТ

Валерия Ковачева-Нинова, Д. Димитрова

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

### РЕЗЮМЕ

Работата е посветена на изследване влиянието на нискочестотна звукова обработка върху природен клиноптилолит, по-точно върху сорбционните му свойства относно някои най-често срещани катиони на тежките метали в рудничните отпадни води. Направено е сравнение между катионния обменен капацитет, коефициента на разпределение и извличанията на необработен и обработен с нискочестотен звук зеолит спрямо йоните на Cu, Fe и Zn от моделни разтвори в сулфатна форма. Проследено е и влиянието на концентрацията на изследваните йони върху същите показатели.

### ВЪВЕДЕНИЕ

България е страна с ограничени водни природни дадености, поради което с особена острота стои въпроса за съхраняването и опазването им от различни вредни въздействия. От друга страна водата е най-уязвимата към замърсявания компонента на околната среда и оказва силно въздействие върху свързаните с нея флора и фауна. Ето защо, съхранението на водните запаси е свързано освен с рационалното им използване и с пречистване на отпадните битови и особено на промишлените води преди тяхното повторно използване или заустване.

Един от широко използваните методи за пречистване на отпадни води (ОВ) е адсорбционния. През последните 10-15 години интересът към зеолитите, като природен адсорбент за пречистване на отпадни води е извънредно голям. В този смисъл те са една нова суровина и областите на приложение при пречистване на ОВ до голяма степен са неизвестни за технолози и потребители.

### ОБЩИ СВЕДЕНИЯ ЗА ЗЕОЛИТИТЕ

#### 1. Зеолитови скали

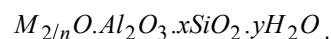
Зеолитите днес се приемат, като главни скало-образуващи минерали в променени пирокластични седименти. Поради липса на единство при употребата на названия за едни и същи скали (Алексиев Б., Джурова Ев., 1975) разработват примерна класификация, според която под зеолитови скали се означават всички седиментни скали, които съдържат над 10% зеолити. До 1980г. са установени 40 разновидности на природни зеолити и над 100 модифицирани зеолита. Находища с икономически

изгодни концентрации образуват осем зеолитни минерала-клиноптилолит, шабазит, морденит, филипсит и ерионит (слаб интерес, поради съобщения за канцерогенни прояви), фериерит и аналцимит.

#### 2. Химически състав и свойства на зеолитите

Зеолитите представляват кристални алумосиликатни минерали съдържащи метални катиони и вода. Кристалната решетка е съставена от силикатни и алуминатни тетраедри свързани помежду си по различен начин обединени от общи върхове, като образуват комплексни триразмерни кристални структури с разположени в определен ред микрокухини и канали с размери от няколко до няколко десетки микрометри.

Обобщената формула на химическия състав на зеолитите е:



където: М е катионът на алкален или алкалоземен елемент с валентност n, x варира между 2÷10, а у между 2÷7.

Алкалните и алкалоземните катиони са разположени в микрокухини и са сравнително слабо закрепени към решетката, поради което могат да бъдат обменени с други.

Според размера на кристалните пори зеолитите се делят на широко-, средно- и теснопорести т.е. "свободният диаметър" на каналите се явява основен контролиращ фактор на влизане на "външни" единици. Съизмеримостта на еквивалентния диаметър на кристалните пори на зеолитите с размера на редица молекули определя

способността селективно да ги адсорбират, а с това си свойство те се отнасят към групата на молекулните сита.

В зависимост от съотношението Si:Al зеолитите се делят на високо-, средно- и малкосилициеви, което обуславя тяхната устойчивост при различно рН.

Те притежават висока термоустойчивост, като вътрешната порьозно-кухинна структура се нарушава над 1000° С.

Природните зеолити притежават висока механична якост (3÷4.5 по Мос) и въпреки, че отстъпват на кварца могат успешно да се използват като филтруващи материали.

### 3. Разпространение на зеолитовите скали у нас

Известни са над 1000 находища в различни части на света- САЩ, Русия, Япония, Куба, Румъния, Италия, Мексико, Унгария, България и др.

За първи път у нас зеолитови скали са установени източно от гр.Кърджали, при жп спирка "Железни врата". Сега в този район се намират най-значителните находищата: "Железни врата", "Бели пласт", "Бели баир", "Голобърдо", "Мост", Лясковец" и "Перперик". Основен минерал в тези находища е клиноптилолитът. Морденит има в района на с. Малко Попово, а филипсит край с. Оброчище.

### 4. Използване на зеолити при пречистване на отпадни промишлени води.

Пречистването на ОВ е един от най-разпространените технологични процеси, ето защо е така голям изследователския интерес за използването на природни зеолити в качеството на филтруващи (Тарасевич, Кравченко и др. 1985; Тарасевич и др. 1982), йонообменящи (Стоев, 1991; Поляков и др. 1979), адсорбционни (Komarneni, 1985; Papachristou et al. 1993) и каталитични (Xiao et al. 1998; Corma et al. 1994) материали.

Клиноптилолита показва висока киселиноустойчивост и достатъчна устойчивост към действието на основите (Поляков и др. 1979; Barrer et al. 1964), от друга страна омекотява пречистената вода (Kovacheva et al. 1995).

През последните години за повишаване на йонообменния капацитет на зеолитите, те се модифицират с разтвори на различни вещества, съдържащи йони, които се настаняват в кристалните пори и притежават по-голям афинитет към йоните на ОВ (Papachristou et al. 1993; Bowman et al. 1994).

Става ясно, че използването на зеолити и търсенето на методи за повишаване на сорбционната му способност е много актуално направление при пречистването на ОВ.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Изследванията са насочени към изучаване на физическо въздействие върху сорбционните свойства на зеолита и

по-точно нискочестотно звуково поле, с цел повишаване катионния обменен капацитет на природен зеолит.

### 1. Характеристика и показатели на зеолита.

За извършване на експериментите е използван зеолит от "Бентонит"АД - гр.Кърджали със следните характеристики:

#### 1.1. Химически състав на зеолита (табл.1).

Таблица 1. Химически състав на зеолита

#### 1.2. Съдържание на замърсяващи елементи (табл.2).

Таблица 2. Замърсяващи елементи в зеолита

#### 1.3. Качествени показатели на зеолита:

- съдържание на клиноптилолит - 70%;
- сума на обменните йони К, Na, Са, Mg (определена по NH<sub>4</sub> с използване на NH<sub>4</sub>Cl), т.е. пълен обменен сорбционен капацитет (ПОСК) - min 100 mgeq/100g;
- влага - max 10%.

### 2. Определяне на ПОСК относно Cu, Zn и Fe йони от моделни сулфатни разтвори

Първоначално са определени сорбционните показатели при постигане на пълно равновесие между сорбент и изследваните елементи от разтворите.

**2.1. Методика на провеждане на експериментите:** Три проби от 5g зеолит класа 0.8-2.5 mm се поставят в плоскодънни колби и всяка една от тях се залива с моделен разтвор с концентрация 1 g/l от CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> и FeSO<sub>4</sub> в съотношение течно:твърдо=10:1. Контактът между разтвор и зеолит се осъществява посредством клатачна машина CITRON при обороти 150 min<sup>-1</sup> в продължение на 1.5 часа, след което колбите се оставят в покой за достигане на равновесие до 72 часа.

Изходната и остатъчната концентрация на Cu, Zn и Fe йони в моделните разтвори е определяна, чрез спектрометър с индуктивно свързана плазма ICP в mg/l.

**2.2. Определяне на ПОСК, извличане “ε” и коефициент на разпределение “κ”.** Посочените сорбционни показатели са определяни по следните формули:

$$\text{ПОСК} = \left( \frac{c_1 - c_2}{m \cdot 1000} \right) \cdot V; \quad \varepsilon = \left( \frac{c_1 - c_2}{c_1} \right) \cdot 100, \%;$$

$$\kappa = \left( \frac{c_1 - c_2}{c_1} \right) \cdot \frac{V}{m};$$

където:  $c_1$  - концентрация на елемента в изходния разтвор, mg/l;

$c_2$  - остатъчна концентрация на елемента в разтвора, mg/l;

$V$  - обем на изследвания разтвор, ml;

$m$  - тегло на сух сорбент, g;

ПОСК - пълен обменен сорбционен капацитет, mgelm/g сорбент;

$\varepsilon$  - извличане на елемента, %;

$\kappa$  - коефициент на разпределение.

**2.3. Резултати от проведените опити.** Получените сорбционни показатели на зеолита спрямо изследваните елементи са представени в табл.3.

Таблица 3. Сорбционни показатели на зеолита спрямо Cu, Zn и Fe йони от моделни разтвори.

**3. Сравнение между катионен обменен капацитет (КОК) на зеолит необработен и обработен с нискочестотен звук, спрямо Cu, Zn и Fe йони от моделни сулфатни разтвори.**

**3.1. Методика на провеждане на експериментите.**

Зеолит с тегло 5g се поставя в плоскодънна чаша с дестилирана вода с обем 200 ml и се подлага на нискочестотна звукова обработка при амплитуда 0.4 mm и честота 30 Hz за време 15 минути. Апаратурата за създаване на нискочестотното звуково поле е детайлно описана в (Kovatcheva et al. 1995), като главна част на системата представлява звуковия излъчвател потопен в плоскодънна чаша с дестилирана вода. За да се извърши сравнение необработения зеолит се поставя за същото време в чаша с дестилирана вода със същия обем. След което двата зеолита се филтурват и се поставят в 50 ml моделен разтвор с концентрация 1g/l от  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  или  $\text{FeSO}_4$ . Адсорбцията се извършва с помощта на клатъчна машина CITRON при обороти  $150 \text{ min}^{-1}$  и време от 5 до 45 минути.

Концентрациите на изследваните елементи в моделните разтвори е определяна, както беше посочено по-горе, чрез ICP в mg/l.

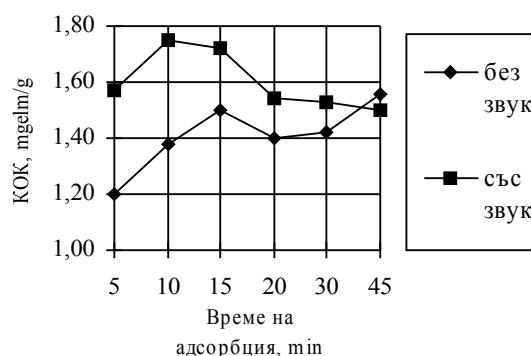
**3.2. Резултати от проведените експерименти.**

а) КОК на необработен и обработен зеолит относно  $\text{Cu}^{2+}$

Концентрациите, извличанията и коефициентите на разпределение на  $\text{Cu}^{2+}$  са дадени в табл.4, а КОК на фиг.1.

Както се вижда от табл.4 и фиг.1 сорбционните показатели на обработен със звук зеолит до 30-та минута са по-високи спрямо необработен зеолит по отношение на Cu йони. Най-висока сорбция се постига до 10-та минута, като звуковата обработка на зеолита повишава КОК с 1.3 пъти и се достига 75.43% от пълния сорбционен КОК на Cu йони спрямо 59.48% на същия при необработен зеолит.

Таблица 4. Сорбционни показатели на неозвучен и озвучен зеолит спрямо  $\text{Cu}^{2+}$  от моделен разтвор.



Фигура 1. Катионен обменен капацитет на необработен и обработен със звук зеолит спрямо Cu йони от разтвор на  $\text{CuSO}_4$ .

б) КОК на необработен и обработен зеолит относно  $\text{Fe}^{2+}$

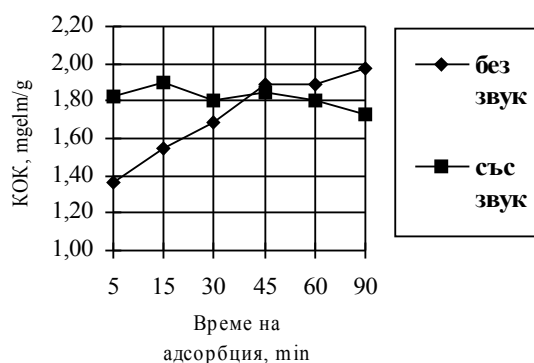
Сорбционните показатели извличане и коефициент на разпределение спрямо  $\text{Fe}^{2+}$  са показани в табл.5, а КОК на фиг.2.

Отново сорбционните показатели на звуково обработен зеолит са по-високи до 30-та минута, спрямо Fe йони от сулфатен моделен разтвор. Най-висока сорбция с озвучен зеолит се постига до 15-та минута, като звуковата обработка повишава 1.2 пъти КОК и се достига 77.4% от пълния сорбционен КОК на Fe йони спрямо 63.3% при необработен зеолит.

в) КОК на необработен и обработен зеолит относно  $Zn^{2+}$ .

Стойностите на сорбционните показатели извличане и коефициент на разделяне спрямо Zn йони са показани в табл.6, а на КОК на фиг.3.

Таблица 5. Сорбционни показатели на неозвучен и озвучен зеолит спрямо  $Fe^{2+}$  от моделен разтвор.

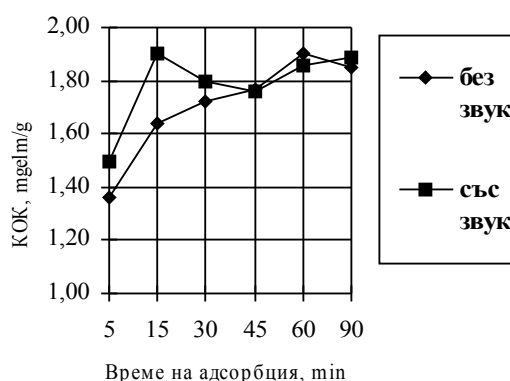


Фигура 2. Катионен обменен капацитет на необработен и обработен със звук зеолит спрямо Fe йони от разтвор на  $FeSO_4$ .

Получените резултати показват, че сорбцията на Zn йони от звуково обработен зеолит отново е по-висока до 30-та минута в сравнение с необработен зеолит. Най-висока сорбция се постига с озвучен зеолит до 15-та минута, докато същите стойности се постигат при 60-та минута с неозвучен. В 15-та минута КОК на обработен зеолит е 1.2 пъти по-висока в сравнение с необработен, при това се

постига 64.2% от пълния сорбционен КОК на изследвания елемент за озвучен зеолит спрямо 55.4% за неозвучен.

Таблица 6. Сорбционни показатели на неозвучен и озвучен зеолит спрямо  $Zn^{2+}$  от моделен разтвор.



Фигура 3. Катионен обменен капацитет на необработен и обработен със звук зеолит спрямо Zn йони от разтвор на  $ZnSO_4$ .

**4. Сравнение между сорбционни показатели на неозвучен и озвучен зеолит, спрямо Cu, Zn и Fe йони при намаляване на концентрациите им в моделните сулфатни разтвори.**

**4.1. Методика на провеждане на експериментите.** Методиката на провеждане на експериментите е същата както т.3.1 при време на адсорбция 30 минути.

**4.2. Резултати от проведените експерименти.** Сорбционните показатели при намаляване на концентрацията на  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  в моделните разтвори са показани в табл.7.

Резултатите от табл.7 показват еднакви тенденции и за трите елемента. С намаляване на концентрациите на елементите в изходните моделни разтвори се увеличава тяхното извличане, както и коефициента на разпределение, но намалява стойността на КОК. Тази тенденция се запазва и при сорбция с озвучен зеолит. Това потвърждава факта, че природния зеолит като сорбент е подходящ за пречистване на средно и слабо замърсени отпадни води.

## ИЗВОДИ

Въз основа на извършената експериментална работа могат да се направят следните изводи:

1. Подтвърждава се, че клиноптилолитовите зеолити успешно могат да се използват за пречистване на Cu, Fe и Zn йони от средно и слабо замърсени ОВ.

2. Установена е възможността за интензифициране на сорбционната способност на зеолит, чрез обработката му с нискочестотен звук.

3. Установено е, че положителното влияние на нискочестотното звуково поле върху сорбционните показатели на зеолита е в рамките на 30-45 минути след обработката и филтрацията му.

4. Достигнатият КОК за 15 минутна сорбция от озвучен зеолит спрямо трите изследвани елемента Cu, Fe и Zn е средно 1.2 пъти по висок от неозвучен, а коефициента на разпределение 1.55 пъти. При това се достига 75.43%, 77.4% и 64.2% от пълния сорбционен КОК на озвучен зеолит спрямо 59.48%, 63.3% и 55.4% на неозвучен съответно за Cu, Fe и Zn йони.

5. Необходимо е много по-малко време за достигане на едни и същи стойности на КОК от озвучен зеолит в сравнение с неозвучен. Стойностите на КОК на озвучен зеолит за 10-15 минутна сорбция се достигат от неозвучен за 30 и повече минути, т.е. времето на сорбция се съкращава 2 и повече пъти.

6. Стойностите на КОК намаляват с намаляване на концентрациите на изследваните Cu, Fe и Zn йони в моделните разтвори и това се запазва и при използването на озвучен зеолит, но сорбционните показатели са по-високи.

Таблица 7. Сорбционни показатели на зеолит в зависимост от концентрациите на  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в сулфатни моделни разтвори.

## ЛИТЕРАТУРА

Alexiev B., Djourova G. 1975. "On the origin of zeolite rocks", *Compt.rend Acad.Bulg.,Sct 28, №4*, 517-520.  
Тарасевич Ю.И., Кравченко В.А. и др. 1985. Промышленное использование клиноптилолитов для загрузки скорых водопроводных фильтров, *Геология, Физико-химические свойства и применение природных цеолитов*. Тбилиси: Меуниереба, 349-351.  
Тарасевич Ю.И., Руденко Г.Г., Кравченко В.А. и др. 1982. Опыт использования цеолит и зированного туф для

очистки цветных и среднумутных вод поверхностных водоемов. *Украины*, 4, №2, 169-172.  
Стоев С. 1991. Нерудни изкопаеми, технология и икономически преглед, *Техника*.  
Поляков Б.Е., Тарасевич Ю.И., Медведев М.И. и др. 1979. Ионообменная сорбция аммония и калия клиноптилолитом и разработка технологии их извлечения из сточных вод, *Химия и технология воды*, 1, №2, 19-24.  
Komarneni S. 1985. Heavy metal removal from aqueous solutions by tomernogites and zeolites, *Nucl. and Chem. Waste Manag.*, 5, №4, 247-280.

- Papachristou P., Haralambous J., Loizidou M., Spyrellis N. 1993. Studies on the nickel removal from aqueous solutions. *J. Environ. Sci. health*, A28(1), 135-142.
- Xiao F., Zheng S., Sun J., Yu R., Qiu S. and Xu R. 1998. Dispersion of Inorganic Salts into Zeolites and Their Pore Modification. *J. Catal.*, 176, 474-487.
- Corma A., Fornes V., Navarro M. and Perez-Pariente J. 1994. *J. Catal.*, 148, 569.
- Barrer R.M., Makki M.B. 1964. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Canad. J.Chem.*, 42, №6, 1481-1487.
- Kovacheva V., Kovachev K. et al. 1995. Efficient purification of effluent mine water from toxicants by electrochemical treatment and mineral sorbents. *6<sup>th</sup> Balkan conference of Mineral Processing*, September 18-21, Ohrid, Macedonia, 266-272.
- Bowman R.S., Haggerty M. 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo zeolite. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 452-458.
- Kovacheva V., Parlapanski M., Metodiev M. 1995. Sono-electrochemical treatment of waste water, in: *Contact'95*, vol.2, Sofia, p.40.

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

## STUDIES THE IMPACT OF LOW-FREQUENCY ACOUSTIC FIELD UPON CATION EXCHANGE CAPACITY OF NATURAL ZEOLITE

Valeria Kovatcheva-Ninova, D. Dimitrova

University of Mining and Geology  
"St. Ivan Rilsky"  
1700 Sofia  
Bulgaria

### ABSTRACT

*The work is dedicated to investigation of the influence of low-frequency acoustic treatment upon natural clinoptilolite. More precisely upon their sorption properties regarding some commonly meet heavy metal cations in the mine waste waters. A comparison is made between the cation exchange capacity, the coefficient of distribution and the recovery of no treated and treated with low-frequency sound zeolite towards the ions of Cu, Fe and Zn from model solutions in sulphate forms. The influence of the ions concentration upon the same indexes is investigated.*

### INTRODUCTION

Bulgaria is a country with limited availability of natural waters because of that with special stays a question for the water preservation and conservation from different damaging effects. From the other hand, the water is the vulnerablest component towards contamination of environment and exerts strong influence on related flora and fauna. That's why the preservation of the water supplies is connected besides with the rational usage but with purification of domestic waste waters and especially industrial waters before their over again using or joining with river courses.

One of the wide used methods for waste waters purification is adsorptional. In the last 10-15 years the interest in the zeolites as natural adsorbent for waste waters purification is exceptionally great. In this context they are a new raw material and the field of application for waste waters purification to a certain extent are unknown for technologists and

### SUMMARY FOR THE ZEOLITES

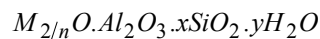
#### 1. Zeolite rocks

The zeolites today are accepted as main rock formed minerals in modified piroclastic sediments. Because of lack of unified system in the usage of names for one and the same rocks (Alexiev and Djourova, 1975) develop exemplary classification according which under zeolites rocks are marked all sediment rocks containing over 10% the zeolites. Until 1980 year 40 variety of natural and over 100 modified zeolites are established. A deposits with economically significant concentrations form eight zeolite minerals - clinoptilolite, shabazite, mordenite, filipsite, erionite (low interest because of cancer behavior), ferrierite and analcimate.

#### 2. Chemical composition and property of the zeolites.

The zeolites represent crystal aluminium silicate minerals containing metal cations and water. The crystal lattice is composed of silicate and aluminate tetrahedryties bounded in between at different manner and united by common peaks.

These tetrahedrites form three-dimensional complex crystal structures with disposed in fixed order microcavities and channels with dimensions from several to several of microns. The generalized formula of zeolite chemical composition is:



where: M is the cation of alkali or alkali-earth element with valence n, x vary between 2÷10, and y between 2÷7.

The alkali and alkali-earth cations are disposed in microcavities and are relatively low fixed to the lattice, that's why they could be exchanged with others.

The zeolites are divided according to crystal pore size into wide-, middle- and narrow porosity i.e. "the free diameter" of the channels appears to be the basic controlling factor at entering of "outside" units. The commensurability of equivalent diameter of the zeolite crystal pores with dimension of series molecules define the ability for their selective adsorptions and with this property they are related to the group of the molecular sieves.

Based upon the correlation Si:Al the zeolites are divided into high-, middle- and less silica which determine their stability at different pH values.

They possess high thermostability, like internal pore-cavity structure break over 1000° C.

The natural zeolites have high mechanical strength (3÷4.5 at Mos) and although behind quartz in this regard they may be successful utilized as filtration materials.

#### 3. Occurrence of the zeolite rocks in our country.

Over 1000 deposit are known in different parts of the world- USA, Russia, Japan, Cuba, Romania, Italy, Mexico, Hungary, Bulgaria and etc.

In our country zeolite rocks are established for the first time eastern from Kardjali town, at railway station "Jelezni vrata".

Now in this region are situated the considerablest deposits: "Jelezni vrata", "Beli plast", "Beli bair", "Goloburdo", "Most", "Liaskovez" and "Perpelik". Clinoptilolite is a basic mineral in this deposits. Mordenite is found in regions around Malko Popovo village and filpsite around Obrochishte village.

#### 4. Zeolite usage for industrial waste waters purification.

The purification of waste waters is one of the most widely distributed technological processes, that's way research interest is so big for the usage of natural zeolites as materials for filtration (Tarasevich, Kravchenko et al. 1985; Tarasevich et al. 1982), ion exchanging (Stoev, 1991; Poliakov et al. 1979), adsorption (Komarneni, 1985; Papachristou et al. 1993) and catalyzes (Xiao et al. 1998; Corma et al. 1994) materials.

The clinoptilolite shows high acid resistance and sufficient stability to the action of the basis (Poliakov et al. 1979; Barrer et al. 1964), from the other hand it softens the purified water Kovacheva et al. 1995).

During the last years for increasing of zeolite ion exchange capacity they are modified with solutions of different substances containing ions which settle in crystal pores and possess higher affinity to the waste water ions (Papachristou et al. 1993; Bowman et al. 1994).

It is getting clear that the usage of zeolite and the search of methods for increasing their sorbtional capacity is very actual direction for waste waters purification.

### EXPERIMENTAL

The investigations are aiming to study the effect of physical impact upon the sorbtion properties of the zeolites and more precise low-frequency acoustic field with the objective to increase cation exchange capacity of natural zeolite.

#### 1. Zeolite characterization and indexes.

For accomplishment of experiments was used a zeolite from enterprise "Bentonite"-Kardjali town with following characteristics:

##### 1.1. Chemical composition - table 1

Table 1. Zeolite chemical composition.

##### 1.2. Content of impurity elements - table 2

Table 2. Impurity elements in the zeolites.

##### 1.3. Zeolite quantity indexes

- Clinoptilolite content- 70%;
- Sum of exchange ions K, Na, Ca, Mg (defined by  $\text{NH}_4$  with usage of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), i.e. total exchange sorption capacity (TESC)- min 100 mgeq/100g;
- Humidity- max 10%.

#### 2. Determination of TESC as regard to Cu, Fe and Zn ions from model sulphate solutions

The sorptional indexes during achievement of total equilibrium between sorbent and the investigated elements from the solutions were determinated.

**2.1. Methods of experiments.** Three samples of 5g zeolite, class 0.8-2.5 mm are placed in Bunsen flask and each one of them is filled with model solution with concentration 1g/l of  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{FeSO}_4$  in liquid:solid ratio 10:1. The contact between the solution and zeolite is realized through shaking machine CITRON at  $150 \text{ min}^{-1}$  during 1.5 h, after that the flasks are left for reaching equilibrium for 72 h.

The initial and remaining concentration of Cu, Fe and Zn ions from model solutions is determinated by spectrometer with inductive coupled plasma, ICP in mg/l.

**2.2. Determination of TESC, recovery "ε" and coeficient of distribution "κ".** The indicated sorbtional indexes are determined by the following formulae:

$$\text{TESC} = \left( \frac{c_1 - c_2}{m \cdot 1000} \right) \cdot V;$$

$$\varepsilon = \left( \frac{c_1 - c_2}{c_1} \right) \cdot 100, \%; \quad \kappa = \left( \frac{c_1 - c_2}{c_1} \right) \cdot \frac{V}{m};$$

where:

- $c_1$ - initial concentration of the element in solution, mg/l;
- $c_2$ - remaining concentration of the element in solution, mg/l;
- $V$ - volume of solution, ml;
- $m$ - weight of dry sorbent, g;
- TESC- total exchange sorption capacity, mgelm/g sorbent;
- ε- recovery of the element, %;
- κ- distribution coefficient.

**2.3. The obtained results.** The obtained sorption indexes of zeolite regarding the investigated elements are shown at table 3.



Table 3. Zeolite sorptional indexes regarding Cu, Fe and Zn ions from model solutions.

*CuSO<sub>4</sub> solution.*

As we seen from table 4 and fig.1 the sorptional indexes of treated with sound zeolite up to 30<sup>th</sup> minute are higher in comparison to untreated zeolite regarding Cu ions. Highest sorption is achieved up to 10<sup>th</sup> minute, as the acoustic treatment of zeolite increases CEC with 1.3 times and reaches 75.43% from TESC of Cu ions towards 59.48% for untreated zeolite.

Table 4. Sorptional indexes of untreated and treated zeolite regarding Cu<sup>2+</sup> from model solution.

### 3. Comparison between cation exchange capacity (CEC) of untreated and treated zeolite with low-frequency sound, regarding Cu, Fe and Zn ions from model sulphate solutions.

**3.1. Methods of experiments.** A zeolite with 5g weight is placed in glass with distilled water with volume 200 ml and is subjected to low frequency acoustic treatment at amplitude 0.4 mm and frequency 30 Hz for time 15 min. The apparatus for creating of low frequency field is described in details (Kovatcheva et al. 1995), main part of the system is the acoustic emitter immersed into cup with distilled water. For comparison untreated zeolite is put in glass with distilled water with the same volume for the same time. After that both zeolites are filtrated and are put in 50 ml model solution with concentration 1 g/l of CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> or FeSO<sub>4</sub>. The adsorption is realized with help of shaking machine CITRON at 150 min<sup>-1</sup> time from 5 to 45 minutes.

The concentration of investigated elements in the model solutions is determined as was mentioned above by ICP, in mg/l.

#### 3.2. The obtained results

a) CEC of untreated and treated zeolite regarding Cu ions

The concentrations, recovery and distribution coefficient of Cu<sup>2+</sup> are shown in table 4 and CEC in figure 1.

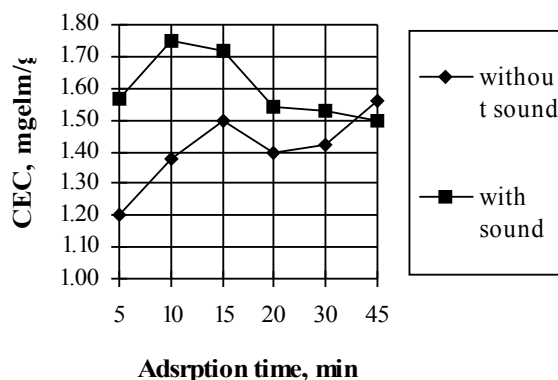


Figure 1. Cation exchange capacity of untreated and treated zeolite with sound regarding Cu ions from

b) CEC of untreated and treated zeolite regarding Fe ions

The concentrations, recovery and coefficient of distribution of Fe<sup>2+</sup> are shown in table 5 and CEC in figure 2.

Again the sorptional indexes of treated with sound zeolite are higher up to 30<sup>th</sup> minute in comparison to untreated zeolite regarding Fe ions. Highest sorption is achieved up to 15<sup>th</sup> minute as the acoustic treatment of zeolite increases CEC with 1.2 times and reaches up to 77.40% from TESC of Fe ions towards 63.30% for untreated zeolite.

Table 5. Sorptional indexes of untreated and treated zeolite regarding Fe<sup>2+</sup> from model solution.

5 c) CEC of untreated and treated zeolite regarding Zn ions

The concentrations, recovery and coefficient of distribution of  $Zn^{2+}$  are shown in table 6 and CEC in figure 3.

The obtained results again show that the sorption of Zn ions by acoustically treated zeolite is higher up to 30<sup>th</sup> minute in comparison to untreated. Highest sorption is obtained up to 15<sup>th</sup> minute with treated zeolite while the same values are reached at 60<sup>th</sup> minute for untreated. CEC of the treated zeolite is 1.2 times higher in 15<sup>th</sup> minute in comparison to untreated and 64.2% of TSEC is obtained in comparison to 55.4% for untreated.

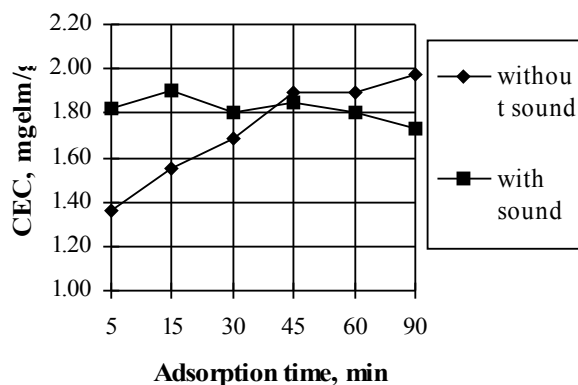


Figure 2.. Cation exchange capacity of untreated and treated zeolite with sound regarding Fe ions from  $FeSO_4$  solution.

6

Table 6. Sorptional indexes of untreated and treated zeolite regarding  $Zn^{2+}$  from model solution.

4. Comparison between sorption indexes of untreated and treated zeolite regarding Cu, Fe and Zn ions when their concentration decreases in the model sulphate solutions.

4.1. **Methods of experiments.** The methods of the experiments are the same as in point 3.1. at adsorption time 30 minutes.

4.2. **The obtained results.** The sorptional indexes are shown in table 7 at decreasing of the  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  concentration.

The results from table 7 show identical tendencies for the three elements. With decreasing of the element concentration in initial model solutions, their recovery increases as well as the distribution coefficient, but the value of CEC decreases. This tendency is similar for treated zeolite. This fact confirms that the natural zeolite as sorbent is suitable for purification of low and medium contaminated waste water.

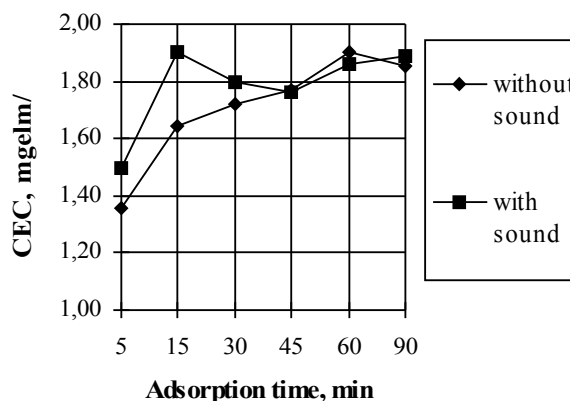


Figure 3. Cation exchange capacity of untreated and treated zeolite with sound regarding Zn ions from  $ZnSO_4$  solution.

CONCLUSIONS

On the basis of the investigation work the following conclusions are made:

1. It is confirmed that the clinoptilolite zeolites could be successfully utilized for purification of Cu, Fe and Zn ions from low and medium contaminated waste waters.
2. The possibility for intensification of the sorptional ability of zeolite is established by their treatment with low frequency sound.
3. The positive influence of acoustic field upon the sorption indexes is within the framework of 30-45 minute after treatment and filtration.
4. The reached CEC for 15 minute sorption with treated zeolite towards the three investigated elements Cu, Fe and Zn is around 1.2 times higher in comparison to untreated as well as for distribution coefficient 1.55

times. It is reaching for treated zeolite 75.43%, 77.40% and 64.2% from TESC against 59.48%, 63.30% and 55.40% for untreated respectively for Cu, Fe and Zn ions.

5. Less time is required for reaching same CEC values for treated zeolite in comparison to untreated. The CEC value is reached for 10-15 minutes sorption from treated zeolite towards 30 and more minutes for untreated i.e. the time of sorption is reduced two and more times.
6. The CEC values decrease with decreasing of the studied concentrations of Cu, Fe and Zn ions in model solutions. This remains the same when treated zeolite is used, but the sorptional indexes are higher.

Table 7. The zeolite sorption indexes depending on the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in model sulphate solutions.

#### REFERENCES

Alexiev B., Djourova G., 1975. "On the origin of zeolite rocks", *Compt.rend Acad.Bulg.*, Sct 28, №4, 517-520.

Tarasevich J.I., Kravchenko V.A. at al. 1985. *Promishlenoe ispolzovanie klinoptilolitov dlia zagruzki skorih vodoprovodnih filtrov*, Geologia, Fiziko-himicheskie svoistva i primenenie prirodni tseolitov, Tbilisi: Meuniereba, 349-351, (in Russian).

Tarasevich J.I., Rudenko G.G., Kravchenko V.A. at al. 1982. *Opit ispolzovania tseolit I zirovannogo tuf dlia ochistki tsvetnih I srednemutnih poverhnostnih vodoemov Ukraine*, 4, №2, 169-172, (in Russian).

Stoev S. 1991. *Nerudni izkopaemi, tehnologia i ikonomicheski pregled*, Tehnika, (in Bulgarian).

Poliakov B.E., Tarasevich J.I., Medvedev M.I. at al. 1979. *Ionoobmennai sorbtsia amonia i kalia klinoptilitom i razrabotka tehnologii ih izvlechenia iz stochnih vod*, Himia i tehnologia vodi, 1, №2, 19-24, (in Russian).

Komarneni S. 1985. Heavy metal removal from aqueous solutions by tomermogites and zeolites, *Nucl. and Chem. Waste Manag.*, 5, №4, 247-280.

Papachristou P., Haralambous J., Loizidou M., Spyrellis N. 1993. Studies on the nikel removal from aqueous solutions. *J. Environ. Sci. health*, A28(1), 135-142.

- Xiao F., Zheng S., Sun J., Yu R., Qiu S. and Xu R. 1998. Dispersion of Inorganic Salts into Zeolites and Their Pore Modification. *J. Catal.*, 176, 474-487.
- Corma A., Fornes V., Navarro M. and Perez-Pariente J. 1994. *J. Catal.*, 148, 569.
- Barrer R.M., Makki M.B. 1964. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Canad. J.Chem.*, 42, №6, 1481-1487.
- Kovacheva V., Kovachev K. et al. 1995. Efficient purification of effluent mine water from toxicants by electrochemical treatment and mineral sorbents. *6<sup>th</sup> Balkan conference of Mineral Processing*, September 18-21, Ohrid, Macedonia, 266-272.
- Bowman R.S., Haggerty M. 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo zeolite. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 452-458.
- Kovacheva V., Parlapanski M., Metodiev M. 1995. Sono-electrochemical treatment of waste water, in: *Contact'95*, vol.2, Sofia, p.40.

*Recommended for publication by Department  
of Mineral Processing, Faculty of Mining Technology*