

АДСОРБЦИЯ НА МАНГАН В СТАТИЧНИ И ДИНАМИЧНИ УСЛОВИЯ – ФАКТОРИ ОКАЗВАЩИ ВЛИЯНИЕ ВЪРХУ СОРБЦИОННИТЕ ПРОЦЕСИ

Невена Кехайова

Филиал - Кърджали на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски” – София, 6600 Кърджали, n.kehayova@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Манганът е един от елементите с широко разпространение в природата. Наличието на манган във високи концентрации в отпадъчни води може да доведе до сериозни последици за човешкото здраве и за околната среда. Окислителните процеси са най-простите и ефикасни методи за пречистване на води, съдържащи манганови йони. В алкална среда е възможно манганът да се утаи в карбонатна форма, която в присъствие на кислород може да се окисли до MnO_2 . Манганът и желязото обикновено се срещат заедно в екосистемата, тъй като имат сходен път на трансформация. Химичните методи за третиране на води, съдържащи манган, изискват използването на скъпи реагенти. В практиката се прилагат редица методи за третиране на води, замърсени с йони на тежките метали, като химично утаяване, йонен обмен, мембранно разделяне и адсорбция. Йонообменните и адсорбционни процеси и използването на природни зеолити като сорбенти имат предимство при отстраняване на замърсители дори при относително ниски концентрации, в сравнение с други химични и биологични процеси. Природните зеолити (клиноптилолити) са едни от перспективните естествени сорбционни материали, намиращи все по-голямо приложение при третиране на води, замърсени с йони на тежки метали. Уникалността им се състои във високата селективност към катиони. В настоящия доклад е направен преглед на основните фактори и условия, които влияят върху сорбционните процеси за имобилизацията на йони на тежките метали от природни зеолити (клиноптилолити) при статични и динамични условия. Разгледано е влиянието на някои основни параметри, като начална концентрация на металния йон, състав на течната фаза, размер на частиците, маса и вид на използвания сорбент. Разгледано е влиянието на температурата и киселинността на разтвора, както и наличието на конкурентни йони в разтвора върху процеса адсорбция. От направените проучвания стана ясно, че типът на адсорбата, рН на разтвора, концентрацията на металния йон, размерът на частиците и видът на сорбента, обикновено са най-срещаните параметри, които влияят върху адсорбцията. В някои случаи наличието на други йони във водния разтвор води до неблагоприятно въздействие върху имобилизацията на метални йони.

Ключови думи: адсорбция, тежки метали, манган, зеолит (клиноптилолит)

MANGANESE ADSORPTION UNDER STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS – FACTORS IMPACTING SORPTION PROCESSES

Невена Кехайова

University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, Branch of Kardzhali, 6600 Kardzhali, n.kehayova@abv.bg

ABSTRACT. Manganese is an element widely distributed in nature. The presence of manganese in high concentrations in wastewater can cause serious consequences for human health and the environment. Oxidation processes are the simplest and most effective methods for the treatment of water containing manganese ions. Manganese precipitation in the carbonate form is possible in basic conditions; in presence of oxygen manganese may be oxidized to MnO_2 . Manganese and iron are typically found together in the ecosystem because they have a similar way of transformation. The chemical methods for the treatment of water containing manganese require the use of expensive reagents. Several methods for treatment of water contaminated with heavy metal ions are applied in practice, such as chemical precipitation, ion exchange, membrane separation and adsorption. Ion-exchange and adsorption processes and the use of natural zeolites as sorbents have an advantage in the removal of pollutants even at relatively low concentrations compared to other chemical and biological processes. Natural zeolites (clinoptilolite) are a promising natural sorption materials finding an increasing use in the treatment of water polluted with heavy metal ions. Their uniqueness consists in their high selectivity for cations. This paper represents a review of the main factors and conditions impacting the sorption processes for immobilization of heavy metal ions by natural zeolites (clinoptilolite) under static and dynamic conditions. The paper discusses the impact of some basic parameters, such as initial metal concentration, composition of the liquid phase, grain size, mass and type of the sorbent used. The influence of temperature and acidity of the solution and the presence of competing ions into the solution on the adsorption process are also discussed. From reviewed studies it became apparent that the type of the adsorbate, pH of the solution, the metal concentration, grain size and the type of sorbent are generally the most occurring parameters that influence the adsorption. In some cases, the presence of other ions in the aqueous solution has an adverse impact on the immobilization of metal ions.

Key words: adsorption, heavy metals, manganese, zeolite (clinoptilolite)

Въведение

Повечето йони на тежките метали, като Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и др. са силно токсични и не са биоразградими (Moreno et al., 2001; Sprynskyy et al., 2006; Bailey et al., 1999), което налага тяхното отстраняване от замърсени води, за да отговарят на все по-строгите стандарти за качеството на околната среда.

Манганът е един от елементите с най-голямо разпространение в природата. Двувалентният манган е добре разтворим във водни разтвори при ниско рН, т.е. в кисела среда, което го прави много подвижен и нараства възможността му за миграция в дренажните води. Манганът е елемент, който въпреки променливата си валентност при окислителни трансформации, не отделя енергия, която може да поддържа автотрофен метаболизъм. Микроорганизмите, които могат да окисляват двувалентното

желязо чрез прекисен механизъм, обикновено могат да окисляват и манган (Ангелов, 2009).

Конвенционалните методи за отстраняване на манганови йони от отпадъчни води обикновено изискват използването на силни окислителни като калиев перманганат, хлор, озон и др. Недостатък на тези методи е генерирането на други замърсители и токсични вещества в пречиштаната вода (Teng et al., 2001). Традиционното химично утаяване е най-икономичният метод, но неефективен за разредени разтвори. Йонообменът и обратната осмоза са ефективни методи, но с високи експлоатационни разходи (Teng et al., 2001).

Адсорбцията и йонообменът са най-често прилаганите и използвани методи при пречистване на води, замърсени с йони на тежките метали. Като сорбенти се използват сорбционни материали с висока специфична повърхност. Основната им характеристика е тяхната активност (поглъщателна способност или адсорбционен капацитет) (Асенов, 1977).

Природните зеолити (клиноптилолити) са едни от най-перспективните естествени сорбционни материали, намиращи все по-голямо приложение при третиране на води, замърсени с йони на тежките метали. Катионообменният им капацитет зависи от първоначалния катионен състав, тъй като не всички катионни в структурата му са достъпни за катионообмен (Langella et al., 2000).

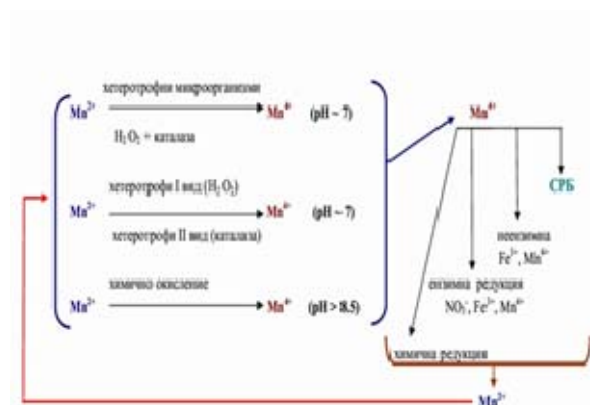
До момента много изследователска дейност е фокусирана върху кинетиката на сорбционните процеси, термодинамиката и факторите, оказващи влияние върху адсорбционните свойства, както и механизмите на понататъшното модифициране на сорбентите, с цел увеличаване на активността им и афинитета им към даден замърсител (Mumpton et al., 1977).

В настоящия доклад е направен кратък преглед на основните зависимости и фактори, оказващи влияние върху протичането на процеса адсорбция, като начална концентрация на металния йон, състав на течната фаза, рН на средата, температурата, размер на частиците и вид на използвания сорбент.

Биогеохимичен кръговрат на мангана

В природата Mn^{2+} се окислява до Mn^{4+} , като огромна част от трансформациите са биологични и се извършват от различни хетеротрофни микроорганизми. Фигура 1 представя биохимичния кръговрат на мангана в природата (Nealson, 1983). Хетеротрофните микроорганизми действат чрез прекисен механизъм, като при развитието си, за сметка на органичен субстрат, секретират водороден перексид (H_2O_2), който е силно токсичен за тях. За да се предпазят от токсичното действие на мангана, като защитен механизъм микроорганизмите секретират H_2O_2 и ензима каталаза. Едни микроорганизми могат сами да осъществяват този механизъм, а при други се наблюдава симбиоза от организми (единият секретира водороден перексид, а другият – каталаза). Mn^{4+} е слабо разтворим и

пада като утайка, което води до понижаване на съдържанието му в екосистемата.



Фиг. 1. Биогеохимичен кръговрат на мангана (Nealson, 1983)

Окислителните процеси са най-простите и ефикасни начини за пречистване на води, съдържащи манганови йони. Възможна е и хидроокисна преципитация на мангана, след като бъде окислен до 3 или 4 валентна форма. Тъй като $MnO(OH)$ е нестабилен, след време се окислява до по-стабилния пиролузит (MnO_2), върху чиято повърхност се адсорбира Mn^{2+} . В алкална среда е възможно манганът да се утаи в карбонатна форма, която в присъствие на кислород може да се окисли до MnO_2 (Ангелов, 2009).

Третиране на води, замърсени с манган чрез прилагането на различни сорбционни технологии

Модифицирани синтетични зеолити, получени от отпадъчна въглищна пепел (Moreno et al., 2005), са успешно прилагани за третиране на кисели руднични води. В потока на третираните води се установяват съдържания на Zn, Cu, Pb, Cd и Fe под 0,1 mg/l, като по отношение на мангана крайните достигнати концентрации са под 0,8 mg/l.

При други изследвания, като много подходящи за води, съдържащи Mn^{2+} и Cd^{2+} , се предлагат различни модифицирани естествени глини (Bosco et al., 2006).

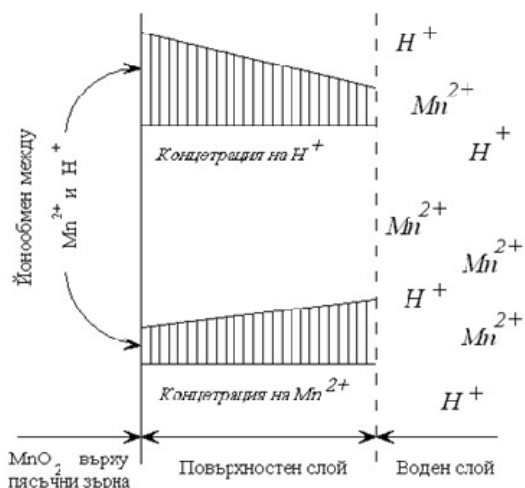
В практиката се прилагат основно две стандарти процедури за отстраняване на замърсители от отпадъчни води, използвайки зеолити като сорбенти - "Batch" процеси - в статични условия и колонни процеси.

При статични условия, адсорбентът се подава в отпадъчната вода в раздробен вид, след което се отделя от пречиштената вода чрез утаяване и филтриране. Тъй като адсорбентът губи своята адсорбционна способност е необходимо да се добавя нов в пречиштаната вода. При т.нар. "Batch" процеси се използва определено количество естествен (модифициран) зеолит, поставен в контакт със синтетичен разтвор или реалната проба от пречиштаната вода за определено време. Този тип процеси обикновено се провеждат при постоянна температура и хидродинамични условия. Пълното отстраняване на тежки метали изисква по-голяма продължителност на третиране и по-

висока доза сорбент (зеолит). Максималното задържане на метали обикновено се постига в началното на процеса, при рН на суспензията в неутралния диапазон (рН = 6-8) (Shoumkova, 2011). Установено е, че важни параметри в този случай са скоростта на разбъркване и времето на контакт твърда фаза/течност. По-дългото време на контакт води до повишаване алкалността на разтвора, което от своя страна улеснява остряването на метални йони (например за Mn^{2+} и Fe^{3+}) чрез утаяване като неразтворими хидрооксиди върху повърхността на зеолита. Йоните на тежките метали върху зеолитната повърхност могат да бъдат частично генерирани и рециклирани (Shoumkova, 2011).

При адсорбция в динамични условия замърсената вода преминава през филтър с адсорбиционен филтрационен материал. След определено време се намалява адсорбиционната способност на сорбента, като в пречистената вода се появява остатъчно замърсяване (Асенов, 1977). При прилагането на колонните процеси влияние върху динамиката на усвояване на метални катиони от зеолита, оказват главно фактори като температура, рН на разтвора, скоростта на потока, първоначалната концентрация на отстранявания метален йон, предварителната обработка на разтвора, както и наличието на конкуриращи йони в пречистваната вода. Свойствата на използвания адсорбент също оказват влияние, като размер на частиците, наличие на примеси и замърсявания в зеолитната проба.

Динамичното адсорбиционно автокаталитично обезманганяване е високо ефективен метод (Diem & Stumm, 1984), при който протичат няколко основни процеса като обменна адсорбция на Mn^{2+} с H^+ ; адсорбция на мангановите двувалентни комплексни съединения и автокаталитично окисляване на адсорбирания Mn^{2+} под действието на разтворения кислород. На фигура 2 е представена схема



Фиг. 2. Схематично представяне на концентрациите на Mn^{2+} и H^+ в граничния дифузионен слой около пясъчните зърна (Diem & Stumm, 1984)

на остатъчен манган във височина на филтърен слой при адсорбиционно филтриране чрез оманганен пясък. При обменната адсорбция мангановите и водородните катиони се движат в противоположна посока върху водната обвивка на зърната. Скоростта им на дифузия се определя

от градиента на концентрацията им в граничния воден слой. Непосредствено в обменната зона двата процеса са взаимосвързани (фиг.2). От значение е съотношението между мангановите и водородните катиони, свободната повърхност на мангановия оксид, както и обменното количество на мангана и водорода за единица време на единица повърхност (Ангелов, 2009).

Основни параметри, влияещи при протичането на процеса адсорбция

Адсорбиционният капацитет на сорбента и кинетиката на задържане от течната фаза зависи от няколко физико-химични фактора, свързани както със сорбента, така и с характеристиките на течната фаза, включително рН на разтвора, първоначалната концентрация на металния йон в разтвора, наличието на други катиони, йонна сила, температура, типа на течната фаза, вида на минерала, размер на частиците му, предварителната обработка и скоростта на разбъркване.

Първоначална концентрация на металния йон

Началната концентрация на металните йони в течната фаза оказва значително влияние върху протичането на процеса на адсорбция. В повечето случаи увеличаването на първоначалната концентрация води до нарастване на количеството адсорбиран метал за единица маса от адсорбента (Coruh and Ergun, 2009; Erdem et al., 2009; Ijagbemi et al., 2009).

Редица изследвания документират влиянието на първоначалната концентрация на метални йони върху имобилизацията на различни йони на тежките метали, с използването на зеолити (клиноптилолити) от различни находища (Shoumkova, 2011).

Установено е, че увеличаването на първоначалната концентрация на Ni^{2+} йони води до повишаване равновесната концентрация в твърдата фаза за естествен и химически третиран клиноптилолит, като същевременно се намалява ефективността на отстраняване (Coruh and Ergun, 2009).

Проведено е изследване за имобилизацията на манганови йони от природен зеолит (клиноптилолит) в синтетичен разтвор, съдържащ йони на Mn^{2+} в концентрации 10, 25, 50, 75 и 100 mg/l. При начална концентрация на Mn^{2+} - 10 mg/l и при стойности на рН 3.0, 5.0 и 7.0 след 180 min бяха отчетени съответно 96.2, 97.6 и 99% адсорбирани йони на мангана. При начална концентрация на манган - 100 mg/l за същия период от време тези стойности са по-ниски, съответно 84, 88 и 91 %. Беше установено, че ефективността на отстраняване на манган от третираните разтвори е най-висока от 97% до 99% при пречистването на води, съдържащи йони на Mn^{2+} в концентрации 10 и 25 mg/l.

Друго изследване относно адсорбцията на Zn^{2+} йони от природен зеолит показва, че ефективността на адсорбция се понижава с повишаване на концентрацията на металния йон (Erdem et al., 2009).

Състав на течната среда

Проучването на адсорбцията на метални йони от различни сорбенти във водни разтвори би могло да не отразява истинското поведение на сорбента при сложни течности, които се третират. Това означава, че адсорбцията трябва да се оценява в течността, където действително се извършва процес на адсорбция (Vieira dos Santos, 2007).

При наличието на лиганди, например, в пречистваната вода, ефективността на адсорбента е по-ниска, което би могло да се дължи на конкуренцията между лигандите и металните йони за свободните места на повърхността на адсорбента (Yang et al., 2009; Langella et al., 2009). Това води до намаляване на концентрацията на разтворимия метален катион, достъпен за адсорбиране от използвания адсорбент.

pH на средата

Киселинността на средата, измервана чрез pH на разтвора, оказва значително влияние върху степента на йонизация, поведението на металния йон и свойствата на повърхността на сорбента (Dimirkou, 2007; Lin and Yang, 2002; Ansari et al., 2011).

pH на средата е един от най-важните параметри, влияещи върху степента на дисоциация (Yang, 1999). Различните видове йони на тежките метали, доминиращи във водния разтвор при различно pH, се различават по своя заряд и възможността да бъдат адсорбирани от сорбента. Активността (действието) на функционалните групи на адсорбента е силно повлияна от pH на разтвора.

В алкална среда разтворимостта на металните йони намалява, позволявайки да се получи утаяване, което може да усложни сорбционните процеси (Vijayaraghavan, 2008). Ето защо е важно, когато се изследва поведението на даден адсорбент при високи стойности на pH да се определи концентрацията на разтворения метал преди добавянето на адсорбента (Malamis and Katsou, 2013).

При лабораторно изследване върху имобилизацията на Mn^{2+} от естествен чилийски зеолит е установено, че алкалността на разтвора влияе значително върху скоростта на адсорбция на Mn^{2+} , като най-добри резултати за имобилизация се получават при pH 6-6.8 (Taffarel and Rubio, 2009). Получените кинетични и термодинамични данни показват, че имобилизацията на Mn^{2+} върху повърхността на зеолита е в резултат от няколко реакции, като йонообмен, хемисорбция и адсорбция. Максималният адсорбционен капацитет на Mn^{2+} йони във воден разтвор е 1.12 meq/g (Taffarel and Rubio, 2009).

Установено е, че най-голям капацитет на имобилизация на Ni^{2+} от естествен и модифициран зеолит (клиноптилолит) се наблюдава в границите на pH от 7.0 до 8.0, процентът на адсорбция е също по-висок и стабилен при pH от 4.0 до 6.0 (Coruh and Ergun, 2009).

Температура

Температурата е пряко свързана с кинетичната енергия на металните йони в разтвора. Вследствие на повишаването ѝ, се увеличава скоростта на дифузия на

сорбата (Malamis and Katsou, 2013) и кинетичната енергия, което от своя страна улеснява достъпа на метални йони (Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+}) до активните адсорбционни места (Goyal et al., 2003). Повишаването на повърхностната активност на сорбента, води до по-висок афинитет към задържането на металните йони (Goyal et al., 2003).

Според изследване на (Rajic et al., 2010) при остраняването на Ni^{2+} и Zn^{2+} йони от отпадъчна вода, с използването на природен зеолитен туф, повишаването на температурата от 25°C до 65 °C води до почти три пъти увеличаване на адсорбцията, т.е процесът е ендотермичен и спонтанен. Това би могло да се дължи на нарастването на активните места, поради промяната в размера на порите и повишената скорост на дифузия (Rajic et al., 2010). В друго проучване относно имобилизацията на манганови йони от сръбски модифициран зеолит (клиноптилолит) се установява, че максималната адсорбция на Mn^{2+} се постига при pH=6.0 (Rajic et al., 2009).

Размер на частиците и вида на сорбента

Частиците с по-малък диаметър се характеризират с голяма специфична повърхност, като така се повишава капацитетът на адсорбция и за по-кратко време се достига до равновесие в системата твърдо/течно. Намаляването на размера на частиците се очаква да благоприятства кинетиката на адсорбция (Malamis and Katsou, 2013).

Изследването, например, по отношение имобилизацията на Ni^{2+} от водни разтвори показва, че химическата обработка на естествен зеолит с HCl и NaCl повишава адсорбционния му капацитет. Третирването със солна киселина и натриев хлорид може да премахне финните прахови частици от повърхността на клиноптилолита като порите в кристалната му структура стават достъпни за обмен с металните йони. Капацитетът на адсорбция е значително повлиян от промяната на pH, в резултат от алкална и киселинна обработка на природния зеолит (Coruh and Ergun, 2009).

При изследване кинетиката и термодинамика на отстраняване на Ni^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} йони с използването на третиран зеолит (клиноптилолит) с NaOH, NaCl и CH_3COONa се установява, че значително се увеличава имобилизацията на Ni^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} йони от водни разтвори, докато третирването със солна киселина има отрицателен ефект върху процеса (Panayotova, 2001a; Panayotova and Panayotov, 2001b).

Съотношение "маса на адсорбента / обем течност"

Масата на адсорбента във водния разтвор също оказва влияние върху протичането на адсорбцията, тъй като тя определя наличието на активните места. Повишаването на количеството на твърдата фаза води до увеличаване на специфичната повърхност на адсорбента, което от своя страна води до нарастване броя на свързващите места за същия обем на течността, като така се увеличава и количеството на отстраняваните метални йони (Esposito et al., 2001). Вследствие на това обаче количеството адсорбиран метал за единица маса намалява.

Взаимодействията между минералните частици са от особено важно значение, когато масата на адсорбента в

течната фаза е по-голяма и може да доведе до блокиране на някои адсорбционни места, намалявайки ефективността на адсорбция (Sen et al., 2011).

В случаи на ниски съотношения твърда фаза / течност, металните йони във водния разтвор не се адсорбират само върху повърхността на сорбента, но проникват и във вътрешността му. Поради това, въпреки че броят на адсорбционните места на единица маса от адсорбент, следва да останат постоянни, независимо от масата на адсорбента, с увеличаването на размера на адсорбента в даден обем воден разтвор се намалява броят на наличните адсорбционни места за единица маса адсорбент, намалявайки специфичната повърхност на сорбента (Gupta et al., 2006).

Наличие на конкурентни йони във водния разтвор

Намаляването на ефективността на сорбента зависи от неговата селективност и афинитет към съответния йон, в сравнение с конкурентните йони, както и от йонните свойства и съответната концентрация за всеки йон (Malamis and Katsou, 2013).

Показателите, оказващи влияние върху ефективността на адсорбента са свързани с характеристиките на сорбента, свойствата на металните йони и характеристиките на течната среда (Yang et al., 1999).

Металните йони, които имат по-малък хидратен йонен радиус по-лесно достигат до минералната повърхност и се разпространяват (дифузират) по-лесно вътре в порите на сорбента. От друга страна, наличието на йони с по-голям йонен радиус, води до по-бързо насищане на адсорбционните места в кристалната решетка на адсорбента (Malamis and Katsou, 2013).

Първоначалната концентрация на конкурентните катиони в течната фаза също влияе върху адсорбцията на йони на тежките метали. Наличието на метали с по-висока първоначална концентрация във водния разтвор обикновено е съпроводено от по-висока адсорбция, поради конкурентните си предимства в сравнение с други метали, които присъстват в разтвора. Други фактори, оказващи влияние върху конкурентната адсорбция са валентността, енергията на хидратация, йонният потенциал, параметри, които могат да определят реда на селективност на сорбента към имобилизацията на йони на тежките метали (Malamis and Katsou, 2013).

При изследване адсорбцията на клиноптилолит относно имобилизацията на Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} йони от кисели руднични води (Motsi et al., 2009) е установено приблизително 80%, 95% и 99% адсорбиране на съответно Mn^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} йони от едноконпонентни разтвори. Само адсорбцията на Fe^{3+} йони не се повлиява от наличието на конкурентни йони във водния разтвор, което се дължи може би на механизма му на утаяване при пречистването (Motsi et al., 2009). Наличието на други катиони във водния разтвор в някои случаи оказват отрицателно влияние върху протичането на процеса на адсорбция (Wang et al., 2006).

Предидни изследвания показват незначително влияние на Ca^{2+} и Mg^{2+} йони при задържането на Cu^{2+} (Panayotova, 2001a), но присъствието на Ca^{2+} в концентрации, равни или по-високи от концентрацията на Zn^{2+} намалява извличането на Zn^{2+} от отпадъчните води (Panayotova and Panayotov, 2001b). Присъствието на тези конкурентни йони (Ca^{2+} и Mg^{2+} йони) намалява значително усвояването на Cd^{2+} от отпадъчни води (Panayotova, 2000).

Заклучение

Прилагането на адсорбцията като метод за третиране на води, замърсени с йони на тежки метали, е разгледано от редица автори. В литературата се споменават редица проучвания, относно въздействието на някои параметри върху процеса на адсорбция и влиянието им върху адсорбционния капацитет на използвания сорбент.

От разгледаните проучвания и анализи, се вижда, че типът на адсорбата, киселинността на средата (pH на разтвора), концентрацията на металния йон, размерът на частиците и видът на адсорбента, обикновено са най-срещаните параметри, които влияят върху протичането на процеса адсорбция. Температурата на системите също оказва значително влияние върху адсорбционния ефект.

Типът и видът на адсорбента оказват влияние върху осъществяването на процеса адсорбция и задържането на метални йони от водни разтвори. Обикновено химичната и/или термична обработка на сорбционния материал, води до повишаване на адсорбционния капацитет, а в някои случаи може да се наблюдава и обратното.

Наличието на други катиони във водния разтвор в някои случаи оказват отрицателно влияние върху протичането на процеса на адсорбция.

Благодарности:

Работата е изготвена с финансовата подкрепа на Ф „НИ“ – договори по Наредба № 10, договор ФК-014/2015.

Литература

- Ангелов, А., Дисертация - *Пречистване на руднични води от манган чрез скални филтри*, 2009, с.16-20.
- Асенов, А., Кънчев, А., Данчев, Р., Дядовски, И. *Просеци и съоръжения за пречистване на отпадъчни води*, 1977.с. 150-151, 1977,с. 328-336.
- Ansari, M.I., F. Masood, A. Malik, *Bacterial biosorption: a technique for remediation of heavy metals in microbes and microbial technology*, Agricultural Environmental Applications, Springer, New York, 2011.
- Bailey, J. Trudy, T.J. Olin, M.R. Bricka, D.D. Adrian *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*.
- Bosco S. M., Jimenez, R. S. and Carvalho, W.A., 2006. *Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays*, *Adsorption* 12:133–146.
- Coruh, S., O.N. Ergun, *Ni²⁺ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: kinetic and isotherm studies*, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28 (2009) 162-172.

- Diem, D. and Stumm W., 1984. *Is dissolved manganese (+2) ion being oxidized by oxygen in the absence of manganese bacteria or surface catalysts*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1571-1573.
- Dimirkou, A. *Uptake of Zn²⁺ ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples*, *Water Res.* 41 (2007) 2763-2773.
- Erdem, B., A. Ozcan, O. Gok, A.S. Ozcan, *Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions*, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 418-426.
- Esposito, A., F. Pagnanelli, F. Veglio, *pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems*, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 307-313.
- Goyal, N., S.C. Jain, U.C. Banerjee, *Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals*, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 311-319.
- Gupta, S.S., K.G. Bhattacharyya, *Adsorption of Ni(II) on clays*, *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 21-32
- Ijagbemi, C.O., M.-H. Baek, D.-S. Kim, *Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions*, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 538-546.
- Langella, A., M. Pansini, P. Cappelletti, B. De Gennaro, M. De Gennaro, C. Colella, *NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy*, *Micropor. Mesopor. Mater.* 37 (2000) 337
- Lin, C.Y., D.H. Yang, *Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash*, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 37 (2002) 1509-1522.343.
- Malamis, S., Katsou, E., *A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms*, *Journal of Hazardous Materials* 252-253, 2013: p.1-416.
- Moreno, N., Xavier Querol, Carles Ayora, *Utilization of zeolites synthesised from coal fly ash for the purification of Acid Mine Waters*, 2001.
- Motsi, T.; Rowson, N. A.; Simmons, M. J. H. *Int. J. Miner. Process.* 2009, 92, 42-48.
- Nealson K.H. *The microbial manganese cycle*. In: Krumbein WE, ed. *Microbial geochemistry*. Oxford, Blackwell, 1983, p. 191 -221 Mumpston FA. *Natural Zeolites. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. F.A. Mumpston ed. Mineralogical Society of America Short Course Notes 1977;4:pp. 1-17.
- Panayotova M. *Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite*, *Waste Management* 21 (2001a) 671-676.
- Panayotova M., Panayotov V., *Kinetics and thermodynamics of uptake of zinc and lead by natural and modified zeolite*, *Proc. of 9th BMPC*, Eds. G. Önal, S. Atak, A. Güney, M. Çelik, A. Yüce, Istanbul, Turkey, 617-622, 2001b.
- Panayotova, M. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2000, 35, 1591-1601.
- Rajic, N., D. Stojakovic, M. Jovanovic, N.Z. Logar, M. Mazaj, V. Kaucic, *Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite*, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1524-1532.
- Rajic, N.; Stojakovic, D.; Jevtic, S.; Logar, N. Z.; Kovac, J.; Kaucic, V. *J. Hazard. Mater.* 2009, 172, 1450-1457
- Sen, T.K., D. Gomez, *Adsorption of zinc (Zn²⁺) from aqueous solution on natural bentonite*, *Desalination* 267 (2011), p.286-294.
- Shoumkova, A., *Zeolites for water and wastewater treatment: An overview*, Australian Institute of High Energetic Materials – All rights reserved, (ABN: 68 126 426 917), 2011, p.10.
- Sprynskyy, M., B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namiesnik, *Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite*, *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 21-28.
- Taffarel, S. R.; Rubio, J. *Miner. Eng.* 2009, 22, 336-343.
- Teng et al., 2001 Z. Teng, J. Yuan Huang, K. Fujita, *Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water* *Desalination*, 139,(1-3)(2001), pp. 411-418.
- Vieira dos Santos, A.C., J.C. Masini, *Evaluating the removal of Cd(II) Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite*, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 167-174.
- Vijayaraghavan, K., Y.-S. Yun, *Bacterial biosorbents and biosorption*, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 266-291.
- Wang, J., C. Chen, *Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisiae: a review*, *Biotechnol. Adv.* 24 (2006) 427-451.
- Yang, J., B. Volesky, *Modeling the uranium-proton ion exchange in biosorption*, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4079-085.

Статията е рецензирана от проф. Маринела Панайотова и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.