

ПРЕМАХВАНЕ НА МЕДНИ И НИКЕЛОВИ ЙОНИ ВЪВ ВОДНИ РАЗТВОРИ ОТ ПРИРОДЕН ЗЕОЛИТ

Т. Михалев, Ив. Петров, Ив. Чомаков
Университет „Проф. д-р Ас. Златаров”
8010 Бургас, България, e-mail: rl_burgas@abv.bg
Катедра „Технология на материалите и материалознание”

REMOVAL OF COPPER AND NICKEL IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF NATURAL ZEOLITE

T. Mihalev, Iv. Petrov, Iv. Chomakov
Prof. Dr. Ass. zlatarov University
8010 Burgas, Bulgaria, e-mail: rl_burgas@abv.bg
Department Material Science

ABSTRACT

This study is related to issues pertaining to study the possibility of purification of aqueous solutions containing copper and nickel ions using natural zeolite (clinoptilolite). To this end, the work is considered the adsorption kinetics of natural zeolite on model aqueous solution containing copper and nickel ions, and the various factors influencing the adsorption processes.

Was used as adsorbent Bulgarian natural zeolite - clinoptilolite from Beli Plast deposit in northeastern Rhodopes. Adsorbates used as starting model aqueous solutions of nickel and copper. Analyses were performed Photometer "VEGA 400", Nickel test-photometric and Copper test - photometric.

Were built adsorption isotherms of the studied ions from simulants of zeolite. To analyze the data obtained isotherms using three models of most popular isotherms: Langmuir, Freundlich and Tempkin. It is important to find a suitable model can well describe the adsorption study and make a guess on how a mechanism solutes interact with adsorbent. This case applies to the linearized isotherms and thus it becomes possible to calculate the critical constants of adsorption. On which model best describes the studied isotherms judged by the evaluation of the resulting straight line with a correlation coefficient of - R².

Thus, in the studies adsorption is best described by isotherms Tempkin and Langmuir. It should be noted that other patterns of the isotherms (Freundlich), also better describe the adsorption process.

Key words: *Zeolite A, synthetics zeolites, sol-gel, structure of zeolite, synthesis of zeolite,*

Замърсяването на водите с тежки метали доведе до необходимостта от изследване на възможностите за пречистване на питейните и отпадни води от метали с токсично действие върху живите организми. Един от най-ефикасните методи за пречистване на замърсени води от тежки метали на медни и никелови йонни е адсорбцията им с природен зеолит (клиноптилолит) /1,7-9/. Използването на зеолити, като сорбенти много често се предпочита поради тяхната специфична структура, която позволява селективност на участващите процеси (адсорбция и йонообмен) /10-14/.

Настоящото изследване е свързано с въпроси, отнасящи се до проучване възможността за пречистване на водни разтвори, съдържащи медни и никелови йони използвайки природен зеолит (клиноптилолит). За тази цел в работата се разглежда кинетиката на адсорбция на природен зеолит върху моделни водни разтвори съдържащи медни и никелови йони, както и различните фактори влияещи на процесите на адсорбция.

Като адсорбент е използван природен български зеолит - клиноптилолит от находище Бели Пласт в североизточни Родопи. Химическия състав на продукта в масови % е:

SiO₂-66,60, Al₂O₃-11,41, Fe₂O₃-0,80, TiO₂-0,15, MgO-0,06, CaO-2,8, Na₂O-0,22, K₂O-2,9. Съдържанието на клиноптилолита достига 90%. За целите на експеримента зеолита е преминал през следната обработка - смилане с мелница, пресяване през вибрационно сито модел „Retsch”, изсушаване при 120 °C за 2 h в сушилня , термоактивиране при 400 °C за 2 h в муфелна пещ. Използвана е фракция 0,5-1.0 mm.

Като адсорбати са използвани изходни моделни водни разтвори на никел и мед. Анализите са извършени с Photometer ”VEGA 400”, Nickel test- photometric и Copper test – photometric.

Адсорбционния капацитет на сорбента (q_e , mg/g) се изчислява по формула (1).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \cdot V \quad (1)$$

Където:

C_o и C_e - са концентрациите на Ni(II) и Cu(II) йони в началото и равновесната в момента на измерване (mg/L); C_o за Ni(II) – 2.03 mg/L; C_o за Cu(II) – 2.05 mg/L.

V - обема на моделния разтвор (L); за Ni(II) и Cu(II) - 0.1 L.

m - масата на адсорбента (g) – 2 g..

Най-характерното за изследванията изотермата на процеса на адсорбция е да се тълкува адекватно. Много модели са били предложени от изследователите, за да се обясни кинетиката и равновесието на адсорбцията. Най-често използваните модели на изотерма за твърдо-течни адсорбции са моделите на изотерми на Langmuir, Freundlich и Temkin /2-6/.

Изотермата на Langmuir се основава на монослойна адсорбция (с постоянна топлина на адсорбция за всички обекти) на активните часи на адсорбента и тя се изразява чрез следното уравнение:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2)$$

Линейната форма на това уравнение придобива вида:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Където:

q_e - Равновесен адсорбционен капацитет (mg g^{-1});

C_e - Равновесна катионна концентрация на катиона в разтвора (mg L^{-1});

q_{\max} - Максимален адсорбционен (монослоен) капацитет на адсорбента (mg g^{-1});

K_L - Адсорбционна константа на Langmuir (L mg^{-1}).

Изотермата на Freundlich дава връзката и свойства на равновесие между течната и твърда фаза, въз основа на т. н. многослойна адсорбция (хетерогенна повърхност). Линейно уравнение на изотермата на Freundlich е както следва:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Където:

q_e е равновесен адсорбционен многослоен капацитет (mg/g),

C_e е концентрацията на катиона в равновесие (mg/l),

K_F и n са константи на Freundlich.

Стойността на K_F може да се приема като относителен показател за капацитет на адсорбция, а $1/n$ е показател на енергията или интензивността на реакция. Параметрите на

модела на изотермата на Freundlich за температури 293, 313 и 328 K, са посочени на таблица 1.

Изотермата на Tempkin, който смята, че ефектите от топлината на адсорбция на всички молекули в слоя ще намаляват линейно с покритие поради взаимодействието на адсорбата и адсорбента, се дава от уравнение (5):

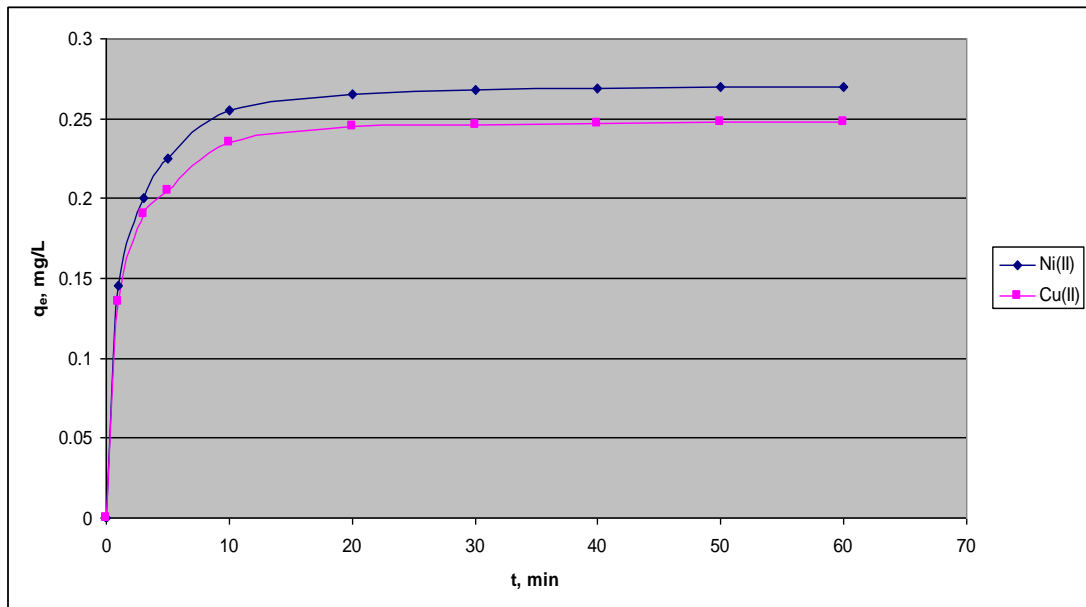
$$q_e = \frac{RT}{b} \ln AC_e \quad (5)$$

Уравнение (5) може да бъде линеаризирано като:

$$q_t = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln A + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (6)$$

Тук $RT/b = B$ ($J \text{ mol}^{-1}$), който се явява като константа на Tempkin, свързана с топлината на сорбция. $R(8,314, J \text{ mol}^{-1} K^{-1})$ е универсална газова константа и T (K) е абсолютната температура.

Ефектът от времето на контакт е показан на фиг.1. Установено е, адсорбирането на изследваните йони е с различна скорост. В началото скоростта е висока като тя намаля с времето докато се постигне равновесие.

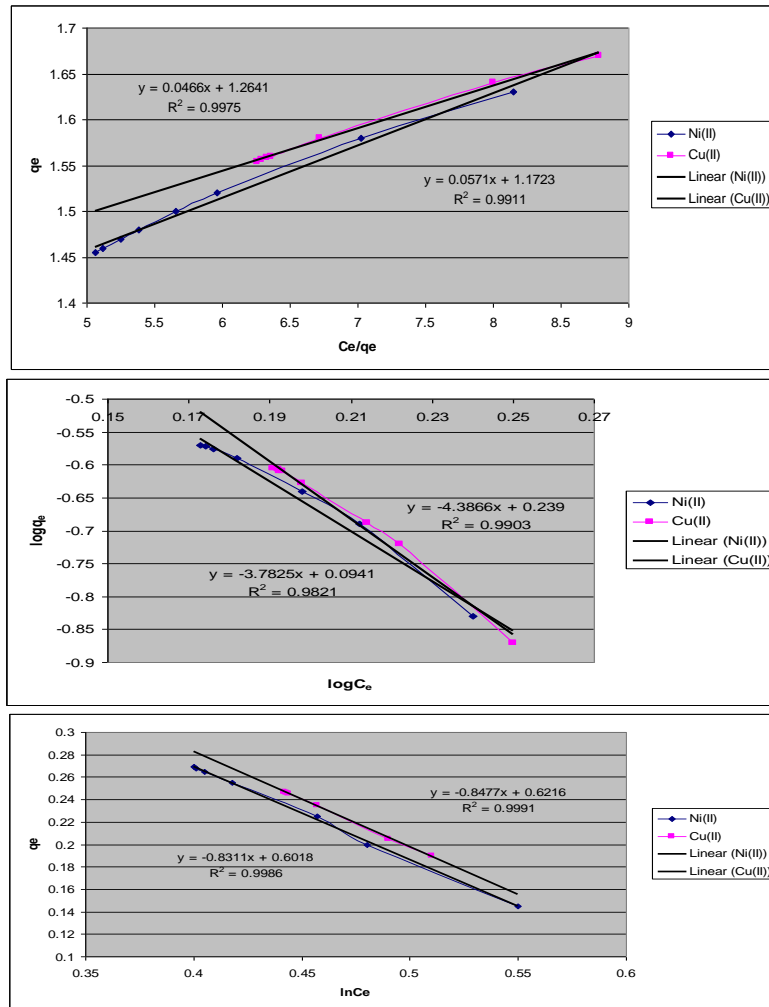


Фиг. 1. Ефект на времето на контакт на никеловите и медни йони във воден разтвор с природен зеолит (200mg)

Построени са изотермите на адсорбция на изследваните йони от моделните водни разтвори от зеолита. Установи се, че Ni(II) и Cu(II) йони при началото на контакт с адсорбента (природен зеолит) се адсорбират с по-голяма скорост в сравнение с амониевите и мангановите йони.

За анализиране на данните от получените изотерми се използваха три модела с най популярни изотерми: на Langmuir, Freundlich и Tempkin. Изключително важна първа стъпка в случая е да се намери подходящ модел, който може добре да опише изследваната адсорбция и да се направи предположение по какъв начин и механизъм разтворените вещества си взаимодействат с адсорбента. В случая се прилага линеализиране на изотермите и по този начин става възможно да се пресмятат важни константи за адсорбцията. По това

кой модел най добре описва изследваните изотерми се съди по оценката на получената права линия с коефициент на корелация - R_2 .



Фиг.2. Линенизирани изотерми на Langmuir, Freundlich и Tempkin за изследваните йони
 На фиг. 2 да представени линеанизирани изотерми на Langmuir, Freundlich и Tempkin при адсорбция на моделните разтвори с природен зеолит

Таблица 1. Параметри на адсорбция

Изотермични модели	Ni(II)	Cu(II)
Langmuir q_{max} , -The maximum monolayer adsorption capacity of the adsorbent ($mg\ g^{-1}$). K_L , -The Langmuir adsorption constant ($L\ mg^{-1}$). R_2	17.50 0.048 0.9911	21.45 0.0368 0.9975
Freundlich K_F , - Affinity Factor $(mg/gm(Lg^{-1})^{1/n})$ R_2	1.21 0.9821	1.75 0.9903
Tempkin K_T , ($L\ mg^{-1}$) B R_2	2.1 0.83 0.9986	2.2 0.84 0.9991

Получените експериментални резултати се ползваха за моделиране на кинетиката на процеса на адсорбция. За тази цел са използване кинетичните модели на Langmuir, Freundlich и Tempkin . Получените резултати се посочват на таблица 2.

На основата на това изследване, могат да бъдат направени следните заключения:

- Установи се, че никеловите йони при началото на контакт с адсорбента (зеолит) се адсорбират с по-голяма скорост в сравнение с медните йони.
- Премахването на метални йони от водни разтвори се осъществява чрез адсорбция и йонообменни процеси.
- Моделите на Langmuir, Freundlich и Tempkin, са доказани като подходящи модели за обяснение на явленията на адсорбция. Така при проведените изследвания адсорбцията се описва най-добре с изотермите на Tempkin и Langmuir.

Литература

1. Нинова М., И. Петрова, Углеродние сорбенти и их применения в клинической медицине, ФЭН НАУКА, No 5, (8), 2012.
2. Georgiev, D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, The Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions on Synthetic Zeolite NaA, World Academy of Science Engineering and Technology, Issue 64 April 2012, Paris, France, 751-755, pISSN 2010- 376X, eISSN 2010-3778.
3. Georgiev, D., B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov and D. Stanev, **A Kinetic Study on the Adsorption of Cd(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions on Zeolite NaA**, World Academy of Science Engineering and Technology, Issue 59 November 2011, Venice, Itali, 2650-2653, pISSN 2010- 376X, eISSN 2010-3778.
4. Georgiev, D., B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov and D. Stanev, Investigation on the crystal structure of Zeolite NaA and modelling the sorption kinetic of Cu(II) ions from Aqueous solution, Book of ISIC18 international symposium on industrial Crystallization, Zurich, 2011, 260-262.
5. Georgiev, D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Second-order kinetic model for the sorption of Cu(II) ions in aqueous solutions of Zeolite NaA, Advanced Materials Research Vols. 560-561 (2012) pp 1174-1177 © (2012) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.560-561.1174.
6. D. Georgiev, B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov, Pseudo second-order kinetic model for the sorption of Cu(II) ions in aqueous solutions of Zeolite NaA, Proceedings, University of Ruse, 2011, vol. 50, book 9.1, 148-153.
7. Guixia Zhao, Xilin Wu, Xiaoli Tan, Xiangke Wang, Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review, The Open Colloid Science Journal, 4, pp. 19 - 31 (2011).
8. Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J. Colloid. Interface. Sci., 280, 309-314 (2004).
9. Ninova M., I. Petrova, SORPTION OF EXOGENOUS TOXINS, "Science & Technologies, v. 1, No. 4, 2011, pp. 77-80.
10. Ho, Y.S., Wang, C.C., 2004. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. Process Biochem. 39 (6), 759-763.
11. Oren, A.H. and A. Kaya, 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites. Hazard. Mater., B131: 59-65.
12. Singh, B., B.J. Alloway and F.J.M. Bocheau, Cadmium sorption behavior of natural and synthetic zeolites. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 31, 2000, 2775-2786.
13. Trgo, M. and J. Peric, 2003. Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions. J. Colloid Interface Sci., 260: 166-175.
14. Xueyuan Gu, Les J. Evans, Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto Fithian illite Journal of Colloid and Interface Science Vol.307, 2007 pp. 317-325.