

Премахване на оловни и кадмиеви йони във водни разтвори с природен зеолит (клиноптилолит): I. Термодинамика

Тодор Михалев, Иван Петров, Иван Пейчев

Removal of lead and cadmium ions in aqueous solutions of natural zeolite (clinoptilolite):

I. Thermodynamic: This study is related to issues pertaining to study the possibility of purification of aqueous solutions containing lead and cadmium ions using natural zeolite (clinoptilolite). Was used as adsorbent Bulgarian natural zeolite - clinoptilolite from Beli Plast deposit. Adsorbates used as starting model aqueous solutions of lead and cadmium. Analyses were performed ICP OES-(Inductivity Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

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 Temkin. 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 Temkin. It should be noted that other patterns of the isotherms (Langmuir and Freundlich), also describe the adsorption process.

Key words: Zeolites, structure of zeolite, synthesis of zeolite, clinoptilolite, adsorption, isotherm, Langmuir, Freundlich, Temkin.

ВЪВЕДЕНИЕ

Тежките метали са едни от основните замърсители на водите за промишлени и битови нужди. Въпреки, че съдържанието им в водите понякога е в малки количества, опасността за човешкия организъм е реална. Това довежда до необходимостта от изследване на възможностите за пречистване на отпадни и питейно-битови води от токсични тежки метали като олово и кадмий. Един от най-ефективните методи за пречистване на замърсени води от йони на тежки метали е обработка с природен зеолит (клиноптилолит). Използването на зеолити, като сорбенти много често се предпочита поради тяхната специфична структура и ниска цена. Това налага задълбочено изследване възможностите за сорбция с природни зеолити и изучаване на участващите при сорбцията процеси (адсорбция и йонообмен) [1-7].

Зеолитите представляват кристални, порести, хидратни алумосиликати на алкални и алкалоземни метали. Скелета (структурната рамка) на същите се състои от тетраедри, съдържащи предимно йони от $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, чийто ъгли образуват различни отворени структури с отрицателен заряд, които се балансират от катиони, способни да се придвижват навън или вътре в скелета. Общият отрицателен заряд на зеолитите е доказателство за наличието на обменни катиони (натриеви, калиеви или калциеви), които могат да се заменят при подходящи условия с йоните на олово, кадмий, цинк, манган и др. Фактът, че зеолитите заменят относително безвредни йони, ги прави особено подходящи за премахване на нежеланите йони на тежки метали от отпадъчни или питейни води.

Клиноптилолитът е един от най разпространените природни зеолити и има следната обща химична формула $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{8,57}\text{Ba}_{0,04}(\text{Al}_{9,31}\text{Si}_{26,83}\text{O}_{72}) \cdot 19,56\text{H}_2\text{O}$ [8]. Неговата морфология показва отворена мрежеста структура, лесно достъпна, образувана от отворени канали на 8- до 10- членни пръстени [9]. Изследвания за охарактеризиране на химичните, повърхностни и сорбционни свойства са показани от много автори [10-14]. Селективността на сорбция за клиноптилолит в натриева форма е определена от Zamzow и др. [15], и е както следва: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cs} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Hg}$. Анализирайки сорбцията на Pb(II) , Cu(II) , Fe(III) и Cr(III) на природен клиноптилолит показва, че равновесието на процеса е благоприятно за Pb(II) и неблагоприятно за Cu(II) . Както се вижда от прегледа на литературата клиноптилолитни проби от различни региони показват различно поведение в процесите на сорбция на тежки метали във водни разтвори [16-18].

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

ИЗЛОЖЕНИЕ

За целите на експеримента в качеството на адсорбенти са използвани следните моделни разтвори: стандартен разтвор за олово 2 mg/l, (изходен стандартен разтвор на Sharlau, Lead standard solution 1000 mg/l Pb (lead(II) nitrate in nitric acid 0,5 mol/l); стандартен разтвор за кадмий 2 mg/l, (изходен стандартен разтвор на Sharlau, Cadmium standard 1000 mg/l Cd (cadmium nitrate in nitric acid 0,5 mol/l).

Анализите са извършени с ICP OES-(Inductivity Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

Като адсорбент е използван природен български зеолит (клиноптилолит) от находището на с. Бели Пласт в североизточни Родопи. Химическия състав на същият в тегловни % е: SiO₂-66.6, Al₂O₃-11.41, Fe₂O₃-0.8, TiO₂-0.15, MgO-0.06, CaO-2.8, Na₂O-0.22, K₂O-2.9. Съдържанието на клиноптилолит достига 90%. Зеолита е преминал през следната предварителна обработка: смилане; пресяване (използвана е фракция 0,5-1.0 mm); изсушаване при 120 °C за 1 h; термоактивиране при 400 °C за 2 h.

Експериментите са извършени при следните условия: 100 ml от изходните моделни разтвори с първоначална концентрация - 2,0 mg/L за оловните йони и 2,05 mg/L за йоните на кадмий, количество на зеолита - 0,20 g , постоянна температура - 20° C.

Адсорбционния капацитет на сорбента 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 Pb(II) и Cd(II) йони в началото и равновесната в момента на измерване (mg/L); V - обема на моделния разтвор (L); m - масата на адсорбента (g) - 0,2 g; q_e - mg/g.

Важно за изследване на процеса на адсорбция е се определи и анализира най подходящият модел за твърдо-течни термодинамични условия. За целта са използвани 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 части 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:

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

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 на 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 капацитета на адсорбция, а $1/n$ е показател на енергията или интензивността на реакция. Параметрите на модела на изотермата на Freundlich са посочени на таблица 1.

Изотермата на Temkin, 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):

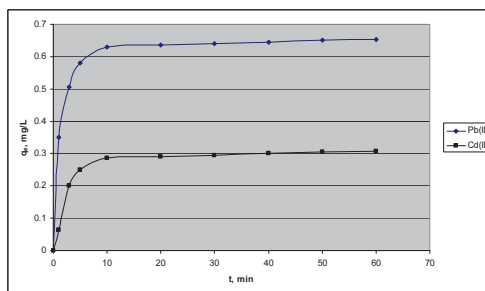
$$q_e = \frac{RT}{b} \ln AC_e \quad (5)$$

Уравнение (5) може да бъде линеаризирано като:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (6)$$

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

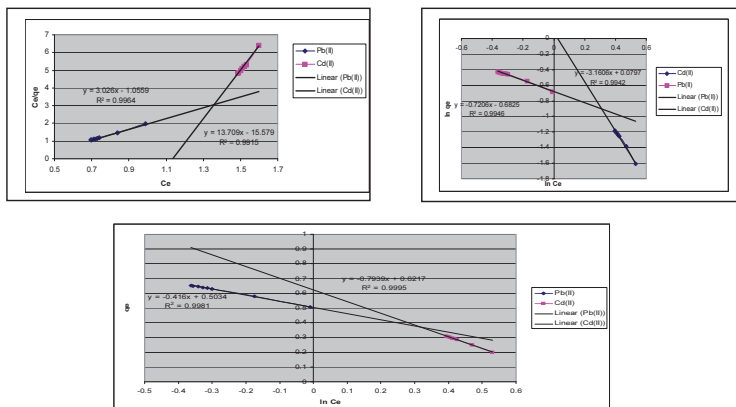
Ефектът от времето на контакт е показан на фиг.1. Установено е, адсорбирането на изследваните йони е с различна скорост. В началото скоростта е висока като тя намаля с времето докато се постигне равновесие.



Фиг. 1. Ефект на времето на контакт на оловните и кадмиеви 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 Pb(II) и Cd(II) йони при началото на контакт с адсорбента (природен зеолит) се адсорбират с по-голяма скорост.

За анализиране на данните от получените изотерми се използваха три модела с най-популярни изотерми: на Langmuir, Freundlich и Temkin. 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 . На фиг. 2 да представени линеализираните изотерми на Langmuir, Freundlich и Temkin при адсорбция на моделните разтвори с природен зеолит. Най-добри параметри на адсорбция на Pb(II) и Cd(II) йони се получиха при използване на модела на Temkin.



Фиг.2. Линианизирани изотерми на Langmuir, Freundlich и Temkin за изследваните йони

Таблица 1. Параметри на адсорбция

Изотермични модели	Параметри на адсорбция	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	q_{\max} , -The maximum monolayer adsorption capacity of the adsorbent (mg g^{-1}).	0.880	0.330
	K_L , -The Langmuir adsorption constant (L g^{-1}).	2.87	1.98
	R_2	0.9964	0.9915
Freundlich	K_F , - Affinity Factor (Lg^{-1})	0.503	1.08
	$1/n$	1.38	3.16
	R_2	0.9946	0.9942
Temkin	A (K_T), (L g^{-1})	0.27	0.45
	B	0.41	0.79
	R_2	0.9981	0.9995

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получените експериментални резултати се ползваха за моделиране на процеса на адсорбция. За тази цел са използвани модели на Langmuir, Freundlich и Temkin. Получените резултати се посочват на таблица 1.

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

- Установи се, че оловните йони при началото на контакт с адсорбента (природен зеолит) се адсорбират с по-голяма скорост в сравнение с кадмиевите йони.

- Премахването на метални йони от водни разтвори се осъществява чрез адсорбция и йонообменни процеси.

- Моделите на Langmuir, Freundlich и Temkin, са доказани като подходящи модели за обяснение на явленията на адсорбция. При проведените изследвания адсорбцията на оловни и кадмиеви йони се описва най-добре с изотермите на Temkin.

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]. Georgiev D., 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]. Brunner G. "Quantitative zeolite topology, can help to recognize erroneous structures and to plan syntheses", Zeolites. vol. 13, Issue 2, pp. 88-91, February 1993.

[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. Bochereau, 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

[15]. Zamzow M., B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren, D. E. Shanks, "Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites". Separation science and technology. vol. 25 (13-15), pp.1555-1569, October, 1990

[16]. Sposito G., "Derivation of the Freundlich equation for ion exchange in soils." Soil Science Society of America Journal, vol. 44, pp. 652-654, June 1980.

[17]. Sparks D., Environmental Soil Chemistry. Academic Press, New York, 1995, pp. 45-49.

[18]. Shaheen S., "Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece." Geoderma, vol. 153, pp. 61-68, October, 2009.

За контакти:

Докторант Тодор Михалев, Катедра "Технология на материалите и материалознание", Университет "Проф. Д-р Асен Златаров", Бургас, тел.: 056717347, e-mail: rl_burgas@abv.bg

Докладът е рецензиран