SAT–LB-P-2-CT(R)-10

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF IRON, MANGANESE, AND AMMONIUM IONS FROM NATURAL ZEOLITE – TYPE CLINOPTILOLITE USING ULTRASOUND

Todor Mihalev, PhD
Department of Silicate Technology
Assen Zlatarov University, Burgas, BG
e-mail: rl_burgas@abv.bg

Assoc. Prof. Irena Markovska, PhD
Department of Silicate Technology
Assen Zlatarov University, Burgas, BG
e-mail: imarkovska@btu.bg

Stanka Yaneva, PhD student
Department of Silicate Technology
Assen Zlatarov University, Burgas, BG
e-mail: tania_yaneva@abv.bg

Plamen Pashev, PhD
KAI GROUP, Han Asparuh – Isperih
e-mail: pasheff@kai.bg

Fila Yovkova, PhD
Department of Silicate Technology
Assen Zlatarov University, Burgas, BG
e-mail: fila_03@abv.bg

Abstract: *A modern and innovative method of purifying contaminated wastewater and drinking water in chemical processes is the use of ultrasound. Adsorption under the influence of acoustic and electromagnetic oscillations of the medium is possible due to the electrical specificity of the zeolite surface. This will allow possibility to study and manage the adsorption of positive cations by natural zeolites. In the present study, the adsorption of several ions - iron, manganese and ammonium ions from natural zeolite, type clinoptilolite has been investigated by applying a 46 kHz ultrasound. As an ultrasonic source, an ultrasonic 500 ml bath with capacity of 50 watts, and a broadcast frequency of 46 kHz was used. A comparison has been made between absorption results both in use and without use of ultrasound. It was observed that the percentage of extraction of iron, manganese and ammonium ions from model solutions by natural zeolite, type of clinoptilolite, is as follows: for the iron ions - 41%, for the manganese ions - 41.3% and for the ammonium ions - 61%.*

The percentage of extraction of iron, manganese and ammonium ions from model solutions by natural zeolite, type of clinoptilolite, without ultrasound is as follows: for the iron ions- 65%, for manganese ions -38.6%, and for ammonium ions - 66%

A conclusion has been drawn on the role of ultrasound in extracting the individual ions.

Keywords: *Zeolite - clinoptilolite, Wastewater, Absorption, Ultrasound*

ВЪВЕДЕНИЕ

В днешно време интензивно се развиват различни области на високоенергийната химия: радиационна химия, фотохимия, лазерна химия, плазмохимия, както и на звуковата химия, изучваща химичните реакции под въздействие на акустични колебания на средата (Margulis, M.A., 1984). В тази връзка, една от иновативните техники, която се използва за пречистване на водите е третирането им с ултразвукови вълни (Doosti M.R., Kargar, R.,

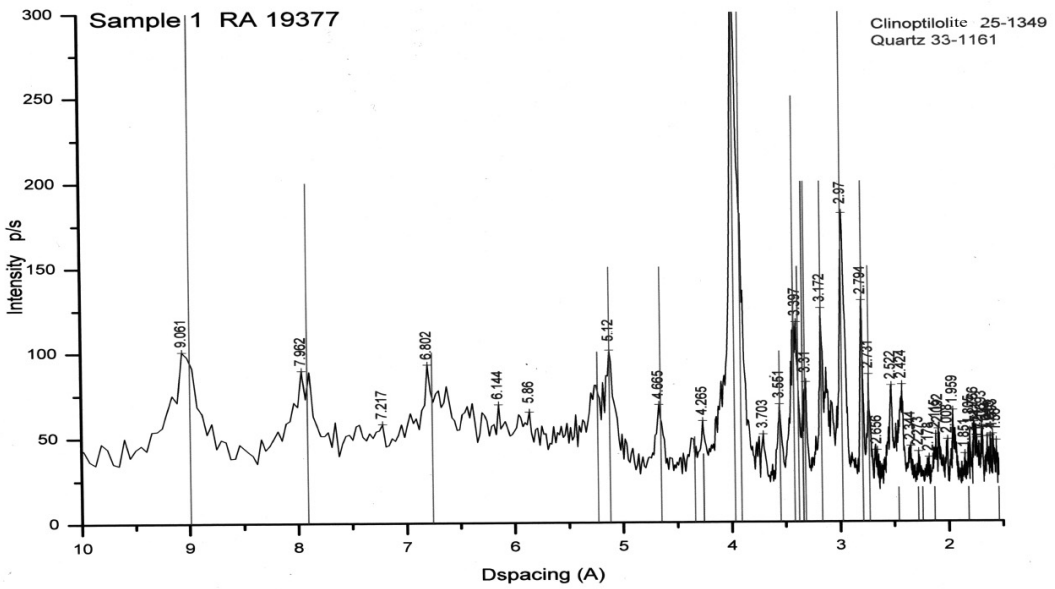
Sayadi, M.H., 2012.). Замърсяването на питейните води с тежки метали и тяхното пречистване със зеолити е един от актуалните проблеми свързан с опазването на околната среда и човешкото здраве, който е обект на сериозни проучвания (Mihalev,T., Petrov, I., 2012; Markovska, I., Mihalev. T., Georgiev, D., 2016). Един преспективен метод в това отношение се явява използването на ултразвуково и електромагнитно облъчване за адсорбцията на тежки метали от зеолитни адсорбенти. Адсорбцията под въздействието на звукови и електромагнитни трептения на средата е възможна и практически целесъобразна поради електрическата специфика на зеолитната повърхност. Това ще даде възможност да се изучи и управлява адсорбцията на положителните катиони при поглъщането им с природни зеолити.

Третирането със зеолитни адсорбенти вече успешно се прилага за пречистване на отпадни води (Mihalev, T., Markovska, I., Yaneva, S., 2016).

ИЗЛОЖЕНИЕ

Адсорбент

Като адсорбент е използван природен зеолит тип клиноптилолит от находището в с. Бели Пласт намиращо се в североизточни Родопи. За определяне на фазовия състав на зеолита е направен РФА. Данните от проведения анализ са показани на фиг. 1.



Фиг.1 Дифрактограма на природен зеолит, тип клиноптилолит

От фиг. 1 се вижда, че в дифрактограмата се появяват само пикове на минералите клиноптилолит $[(Na,K,Ca)_6(Si,Al)_{36}O_{72}.20H_2O]$ и малки примеси от кварц. Направеният количествен анализ показа, че изследваната проба съдържа 98 % клиноптилолит $[(Na,K,Ca)_6(Si,Al)_{36}O_{72}.20H_2O]$ и 2 % кварц SiO_2.

Зеолитът е подложен на следната обработка, с цел използването му за експериментални цели:

- смилане с мелница модел „Retsch”,
- пресяване - през вибрационно сито модел „Retsch”,
- изсушаване при 120 ^oC за 2 h в сушилня модел “J.P.SELECTA,s.a.”,
- термоактивиране при 400 ^oC за 2 h в пещ модел “Carbolite CSF 1100”.

Така обработения зеолит се използва за целите на експеримента.

Адсорбати

В качеството на адсорбати са използвани стандартни разтвори за манган, желязо и амоний.

- стандартен разтвор за манган ~ 2 mg/l, (изходен стандартен разтвор на "Scharlau". Manganese, standard solution 1000 mg/l Mn for AA (Manganese nitrate in nitric acid 0,5 mol/l /).

- стандартен разтвор за желязо ~2 mg/l, (изходен стандартен разтвор на MERCK, Iron standard solution traceable to SRM from NIST $Fe(NO_3)_3$ in HNO_3 0,5 mol/l – 1000 mg/l Fe).

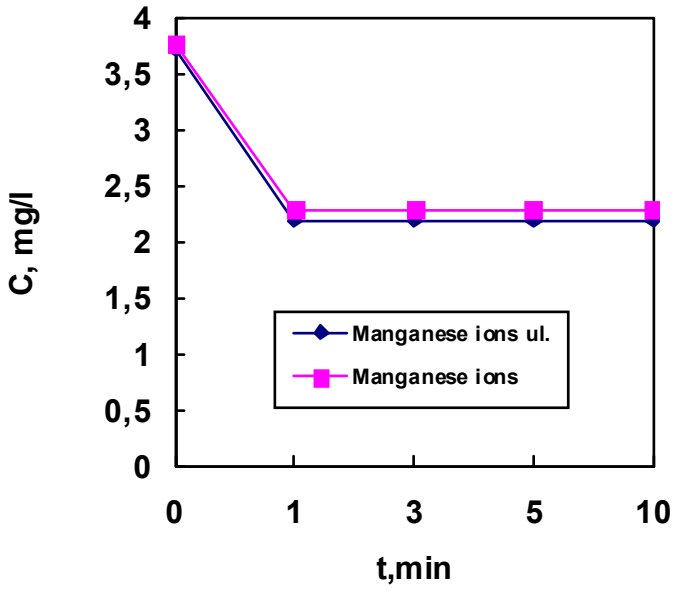
- стандартен разтвор за амоний ~ 2 mg/l, (изходен стандартен разтвор на Ammonium, standard solution 1000 mg/l NH_4^+.

Експериментът е извършен като от изходния стандартен разтвор на железни, манганови и амониеви йони с концентрация 1000 mg/l се вземат съответните аликвотни количества разтвор и се приготвят работни стандартни разтвори с концентрация ~2mg/l.

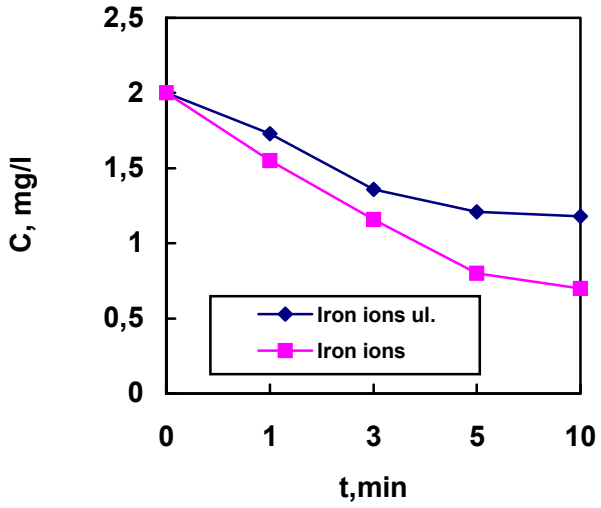
Ултразвук

Като източник на ултразвук е използвана ултразвукова вана с вместимост 500 ml, мощност 50 W и излъчвана фабрична честота 46 kHz. Преди началото на експеримента ултразвуковата вана се напълва до марката с дейонизирана вода и се настройва дигиталния брояч за времената съответно една, три, пет и десет минути.

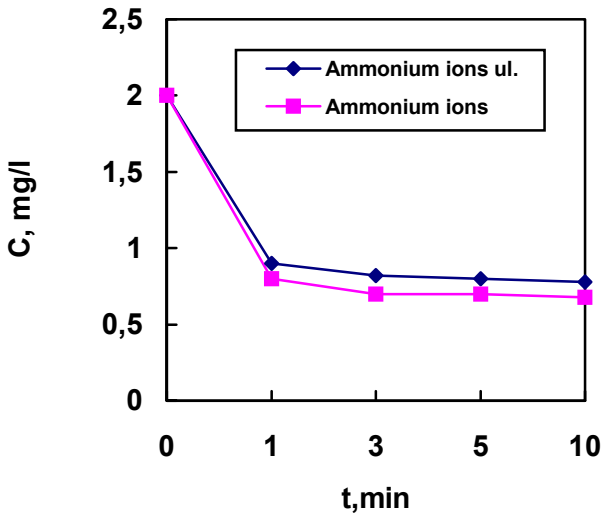
Експериментът е извършен като се претеглят 0,20 g термоактивиран зеолит, с точност до втория знак на техническа везна модел „Sartorius". След което в чаша от 150 ml се смесват адсорбент (зеолит 0,20 g) и адсорбат (100 ml от ~2mg/l стандартен разтвор на железни, амониеви и манганови йони), като разтворът ръчно се разбърква с пусната ултразукова вана Извършва се прекъсване на адсорбцията съответно при една минута, три минути, пет минути и десет минути. Прекъсването става като разтворът от адсорбента и адсорбата се филтрира под вакум с филтър - 0,45 µm Разтворът от сорбата получен при една, три, пет и десет минути посредством прилагане и без прилагане на ултразвук се анализира с ICP-OES Analysis (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). На фиг. 2, 3 и 4 в графичен вид са представени получените експериментални резултати от поглъщането на манганови, железни и амониеви йони при и без използване на ултразвук.



Фиг. 2 Поглъщане на манганови йони при прилагане на ултразвук
и без прилагане на ултразвук



Фиг. 3 Поглъщане на железни йони при прилагане на ултразвук
и без прилагане на ултразвук



Фиг.4 Поглъщане на амониеви йони при прилагане на ултразвук и без прилагане на ултразвук

Определянето на процента на извличане на отделните йони при прилагане на ултразвук от 46 kHz и без прилагане на ултразвук става по следната формула:

% на извличане = ($C_н$ - $C_{кр}$)/$C_н$ 100, %,

където:

$C_н$ - начална концентраця на йоните в моделния разтвор в mg/l

$C_{кр}$ – крайната концентрация на йоните в моделния ратвор в mg/l

Експерименталните резулатати показват, че:

- за железните йони, процентът на извличане е съответно: при прилагане на ултразвук - 41% , без ултразвук - 65%.

- за мангановите йони процентът на извличане е съответно: при прилагане на ултразвук - 41,3% , без ултразвук - 38,6%.

- за амониевите йони процентът на извличане е съответно: при прилагане на ултразвук - 61% , без ултразвук 66 %.

ИЗВОДИ

От направените експерименти може да се направят следните изводи:

Процентът на извличане от моделните разтвори на железни, манганови и амониеви йони от природния зеолит тип клиноптилолит под въздействието на ултазвук от 46 кHz за железните йони е 41%, за мангановите йони е 41,3%, за амониевите йони е 61%.

Процентът на извличане от моделните разтвори на железни, манганови и амониеви йони от природния зеолит тип клиноптилолит без ултразвук за железните йони е 65%, за мангановите йони е 38,6%, за амониевите йони е 66%

При третиране на моделните разтвори с ултразвук с честота 46 кHz могат да се направят следните констатации: при железните йони, извличането намалява с 24%, при мангановите йони се увеличава с 2,7 %, а при амониевите извличането намалява с 5 %.

REFERENCES

Doosti M.R., R. Kargar, M.H. Sayadi, (2012), *Water treatment using ultrasonic assistance: A review*, Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences, 2(2): 96-110

Margulis, M.A., (1984), *Osnovi na zvukova himia*, Moskva, Visha shkola

Mihalev, T., Petrov, I., (2012), *The Removal of Heavy Metal Ions by Synthetic Zeolites: A Review*, Proceedings, University of Ruse, vol. 51, book 9.1, 79-84.

Markovska, I., Mihalev, T., Georgiev, D., *Study on the adsorption properties of natural zeolite type clinoptilolite and synthetic zeolite "L" towards manganege and iron ions*, Oxidation communication, №4-II, p 3443-3450.

Mihalev, T., Markovska, I., Yaneva, S., (2016), *Wastewater treatement with natural zeolite of the clinoptilolote type*, Proceedings of University of Russe "Angel Kanchev", vol. 55, serie.10.1, p. 390-394. ("The best paper")