

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 117 – 121

**STUDY OF SIMULTANEOUS SORPTION
OF DIVALENT CATIONS Pb, Cd, Zn WITH NATURAL ZEOLITE
FROM PHOSPHORIC-ACIDIC MEDIUM****R. M. Chernyakova, U. Zh. Dzhusipbekov, R. A. Kainbaeva, N. N. Kozhabekova,
K. E. Yermekova, G. Sh. Sultanbaeva, E. A. Tusupkaliev**JSC «Chemical Sciences Institution named after A.B. Bekturov»,
Laboratory of chemistry of fertilizers and salts, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: kymbat_e@mail.ru**Key words:** lead (II), Cd (II), zinc (II) cations, natural zeolite, phosphoric acid, sorption, desorption, removal.**Abstract.** Based on the obtained results it is followed that in order to achieve the fullest possible sorption Pb (II), Cd (II) and Zn (II) concentration there must be considered erasable phosphoric acid solution and the temperature during the process. It was revealed that only 36.5% w P₂O₅ phosphoric acid for 40-45 minutes would maximize the adsorbed simultaneously all three cations Pb (II), Cd (II), Zn (II). By varying the time and temperature of the process given the P₂O₅ concentration in the phosphoric acid (phosphoric acid solution) can be cleaned with a solution of Pb and Cd from 98-99%. To achieve the fullest possible adsorption of cations of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) concentration there must be considered erasable phosphoric acid solution and the temperature during the process.

УДК 541.13

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОДНОВРЕМЕННОЙ СОРБЦИИ
ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ Pb, Cd, Zn
ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ ИЗ ФОСФОРНО-КИСЛОЙ СРЕДЫ****Р. М. Чернякова, У. Ж. Джусипбеков, Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожабекова,
К. Е. Ермакова, Г. Ш. Султанбаева, Е. А. Тусупкалиев**

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: катионы свинца (II), кадмия (II), цинка (II), природный цеолит, фосфорная кислота, сорбция, десорбция, очистка.**Аннотация.** Исходя из полученных результатов следует, что для достижения максимально полной сорбции катионов Pb (II), Cd (II) и Zn (II) необходимо учитывать концентрацию очищаемого раствора фосфорной кислоты, время и температуру процесса. Выявлено, что только в 36,5%-ной по P₂O₅ фосфорной кислоте за 40–45 минут будут максимально полно сорбироваться одновременно все три катиона Pb (II), Cd (II), Zn (II). Варьируя время, температуру процесса и учитывая концентрацию P₂O₅ в фосфорной кислоте (фосфорно-кислом растворе) можно очищать раствор от Pb и Cd на 98-99%. Для достижения максимально полной адсорбции катионов Pb (II), Cd (II) и Zn (II) необходимо учитывать концентрацию очищаемого раствора фосфорной кислоты, время и температуру процесса.Концентрация фосфорной кислоты является важным фактором процесса. В Казахстане производится термическая фосфорная кислота (ТФК, 55-57% P₂O₅) и экстракционная фосфорная кислота (ЭФК, 19-22% P₂O₅) из фосфоритов Каратау, которые загрязнены катионами металлов,

переходящими из фосфатного сырья. Кроме того имеются кислые фосфорсодержащие стоки фосфорного и металлургического производств, также загрязненных катиона - примесями. Из-за наличия примесей применение кислот и растворов ограничено и возникает необходимость в их очистке. Большинство способов очистки концентрированных минеральных кислот основаны на применении дорогостоящих неорганических и органических реагентов, связаны с расходом электроэнергии, созданием особых условия (0°C), либо с длительностью и много стадийностью процесса [1, 2]. Экономически целесообразными являются сорбционные методы очистки, где в качестве сорбентов применяются природные осадители с сорбционными свойствами, такие как цеолиты.

Поскольку фосфорные кислоты и растворы имеют различную концентрацию по P_2O_5 , поэтому исследовано влияние концентрации P_2O_5 на сорбционную способность природного цеолита по отношению к катионам Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} в их совместном присутствии в очищаемом растворе.

В работе использовали 18-55% по P_2O_5 фосфорную кислоту. Менее концентрированные кислоты готовили из 55%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоты, марки х.ч.

Условия проведения процесса сорбции катионов свинца (II), кадмия (II) и цинка (II) были следующие: соотношение H_3PO_4 :цеолит (Т:Ж) равно 10:100, равная концентрация катионов $C_{\text{Cd}} = C_{\text{Pb}} = C_{\text{Zn}} = 0,05\%$. Температуру процесса меняли в пределах от 25 до 50°C , а время – от 5 до 90 мин.

Анализ полученных данных выявил взаимовлияние концентрации H_3PO_4 и температуры на процесс сорбции катионов Pb. Сорбционные кривые свинца в зависимости от концентрации фосфорной кислоты характеризуются наличием минимума и максимума в 25%-ной и 40-45%-ной по P_2O_5 кислотах при 38°C и 90°C (рисунок 1 а, г). Степень сорбции Pb (II) в кислотах указанной концентрации повышается. Наличие максимума и минимума на кривых сорбции ионов Pb^{2+} в зависимости от концентрации H_3PO_4 обусловлено процессами сорбции и десорбции. В 30-35%-ной по P_2O_5 кислоте сорбционные кривые свинца в интервале $57,5-77^{\circ}\text{C}$ имеют экстремальный характер с одним максимумом (рисунок 1 б, в). То есть степень сорбции свинца природным цеолитом с увеличением концентрации H_3PO_4 до 30-35%-ного содержания P_2O_5 в ней в указанном интервале температур уменьшается, а в более концентрированных кислотах снова повышается. Известно, что разбавленные минеральные кислоты образуют достаточно агрессивные среды [3] и способны

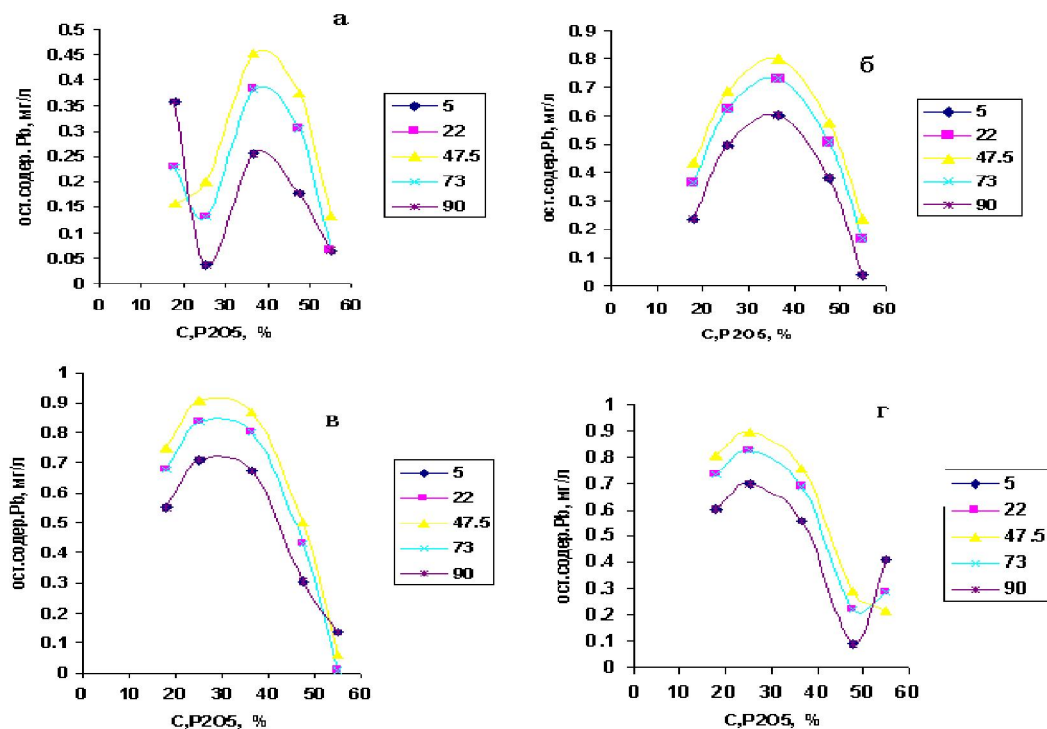


Рисунок 1 – Влияние концентрации H_3PO_4 на остаточное содержание свинца в растворе. Температура, $^{\circ}\text{C}$: 37,98 (а), 57,5 (б), 77,03 (в), 90 (г)

активировать минеральное сырье [4, 5]. Поэтому в 22%-ной по P_2O_5 и концентрированной фосфорной кислотах природный цеолит подвергается активации вследствие чего увеличивается его сорбционная способность по отношению к катионам $Pb(II)$ [6]. Не исключено, что появление минимумов и максимумов на сорбционных кривых связано с сорбцией наряду с ионами Pb присутствующих в кислоте катионов $Cd(II)$ и $Zn(II)$.

Максимально высокая степень сорбции катионов Pb в 22%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте достигается при $38^\circ C$ за 90 минут и составляет 98,7%, а в 55% по P_2O_5 кислоте за 22 минуты и K_{pb} равна 97,4%.

Как видно из рисунка 2 на остаточное содержание катионов кадмия в H_3PO_4 после сорбции природным цеолитом оказывает одновременно влияние концентрация P_2O_5 , время контакта сорбента с очищаемым раствором и температура процесса. При этом характер кривых для каждого из сорбируемых катионов в пределах исследуемых температур схож между собой. Сорбционные кривые ионов Cd^{2+} от концентрации фосфорной кислоты носят практически прямолинейный характер. Остаточное содержание катионов кадмия (II) с увеличением концентрации P_2O_5 в фосфорной кислоте повышается во всем исследуемом интервале времени при $25^\circ C$ (рисунок 2 а). Причем наиболее интенсивное увеличение Cd^{2+} в кислоте происходит в интервале времени от 47 до 90 минут.

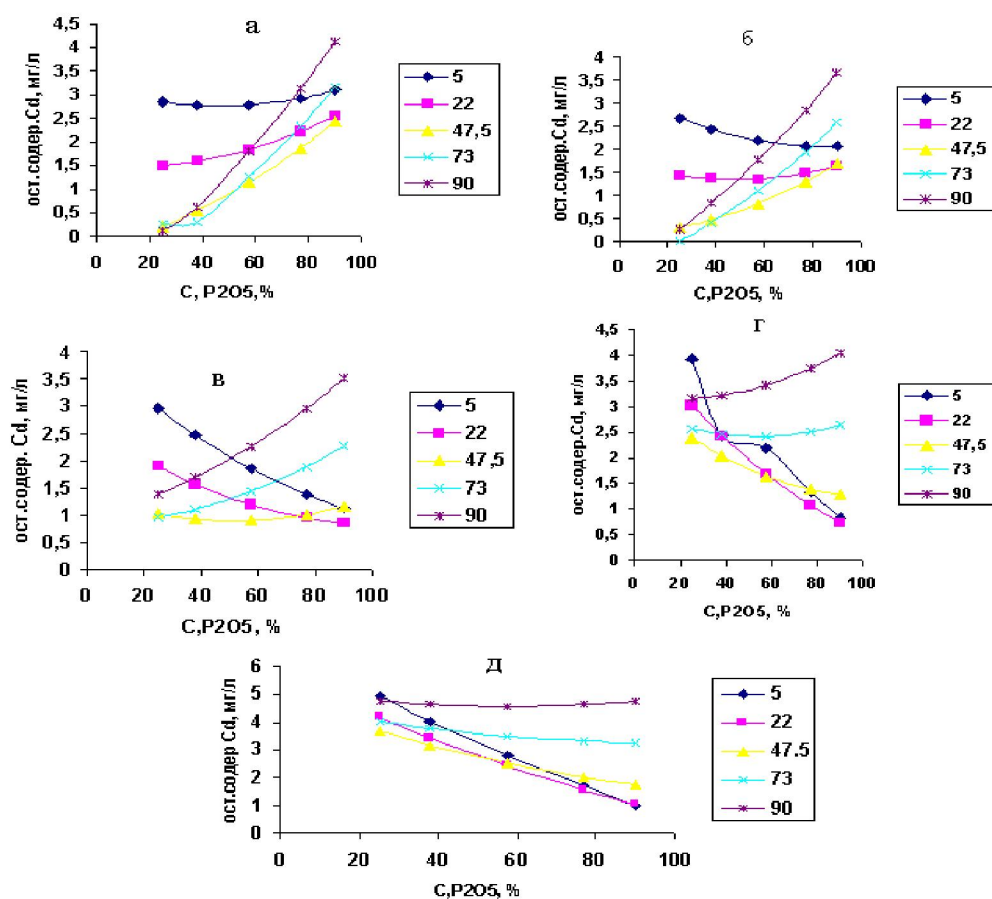


Рисунок 2 – Влияние концентрации H_3PO_4 на остаточное содержание кадмия в растворе. Температура, $^\circ C$: 25 (а), 28 (б), 40 (в), 52 (г), 60 (д)

Повышение концентрации P_2O_5 в кислоте с одновременным увеличением температуры до $40^\circ C$ способствует уменьшению концентрации катионов Cd^{2+} в растворе в интервале времени от 5 до 22 минут (рисунок 2 б, в). Данная зависимость усиливается при 52 и $60^\circ C$ и расширяется интервал времени снижения содержания кадмия в кислоте до 48 минут (рисунок 2 г, д).

На остаточное содержание кадмия практически не оказывает влияние концентрация P_2O_5 при $60^\circ C$ в интервале 73-90 минут (рисунок 2 д).

Наиболее полное извлечение катионов Cd^{2+} из разбавленной фосфорной кислоты (до 25% по P_2O_5) природным цеолитом протекает при низкой температуре (до 30°C) в интервале от 47 до 90 минут, степень их сорбции (K) достигает (99,9-99,7)%. В концентрированной H_3PO_4 (55% и выше по P_2O_5) высокая степень сорбции кадмия (K = 65-80%) достигается в условиях нагрева (40-60°C) за 5-22 минуты.

Кинетические кривые сорбции катионов Zn^{2+} в зависимости от концентрации P_2O_5 (рисунок 3) носят аналогичный характер сорбционным кривым для Cd (рисунок 2), но при этом являются более прямолинейными.

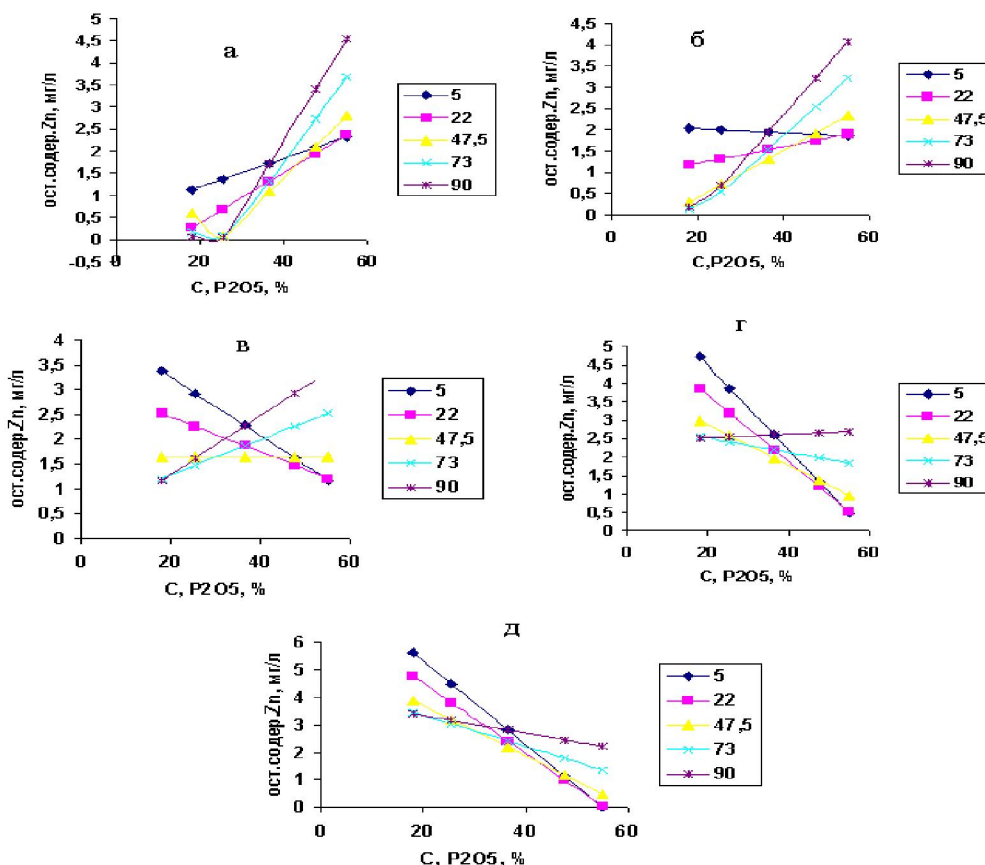


Рисунок 2 – Влияние концентрации H_3PO_4 на остаточное содержание цинка в растворе. Температура, °C: 18 (а), 25,4 (б), 36,5 (в), 47,6 (г), 55 (д)

Полученные результаты позволяют варьировать условия процесса очистки и выбирать оптимальные условия максимально полной и одновременной сорбции, например двух катионов или всех катионов. Например, степень очистки в 55%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте при 77°C за 15 минут от Cd равна 73%, Zn - 93%, Pb - 92%. В 36%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте при 40°C за 40 минут степень очистки от Cd составляет 90,5%, Zn - 79%, Pb- 95%. В 22%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте при 22°C за 90 минут кислота очищается от Cd на 98,9%, Zn – на 98,0%, Pb – на 94,7%.

Если учесть, что цинк относится к микроэлементам, то в случае получения удобрений из фосфорных кислот желательно его оставить в кислоте. Например, процесс можно проводить при 20°C в 36,5%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте в течение 90 минут, K_{Zn} составляет 65,6%, K_{Cd} - 83,0% и K_{Pb} - 97,4%. В этих условиях свинец и кадмий достаточно полно сорбируются природным цеолитом, а 34,4% цинка остается в фосфорной кислоте.

Таким образом, на основании проведенных исследований оптимальными условиями очистки от катионов Pb^{2+} 22%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоты являются 38°C и 90 минут процесса, а концентрированной 55% по P_2O_5 фосфорной кислоты - 38°C и 22 минуты. Оптимальными условиями очистки от катионов Cd^{2+} 22% по P_2O_5 фосфорной кислоты являются температура 25°C

и 48 минут, 55%-ной по P_2O_5 кислоте - 40°C и 48 минут процесса. Оптимальными условиями сорбции катионов Zn^{2+} в 22%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте будет 20°C и 22 минут, а в 55%-ной (по P_2O_5) H_3PO_4 - 48°C и 15 минут. Исходя из полученных результатов следует, что для достижения максимально полной сорбции катионов Pb (II), Cd (II) и Zn (II) необходимо учитывать концентрацию очищаемого раствора фосфорной кислоты, время и температуру процесса. Следует отметить, что только в 36,5%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте за 40-45 минут будут максимально полно сорбироваться одновременно все три катиона Pb (II), Cd (II), Zn (II).

Варьируя время, температуру процесса и учитывая концентрацию P_2O_5 в фосфорной кислоте (фосфорно-кислом растворе) можно очищать раствор Pb и Cd на 98-99%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Левин Б.В., Гриневич А.В., Мопшкова В.И. и др. Современное состояние и перспективы развития производства очищенной фосфорной кислоты в России // Тр. НИУИФ. – М.: Химия, 2004. – С. 119-129.
- [2] Кочетков С.П., Лембриков В.М., Ильин А.П. и др. Методы активации процессов дегидратации и дефторирования ЭФК // Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50, № 3. – С. 79-83.
- [3] Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1974. – Ч. II. – 1546 с.
- [4] Чернякова Р.М. Физико-химическое исследование природных фосфатов активированных слабой соляной кислотой // Известия МН-АН РК. Сер. хим. – 1998. – № 4. – С. 126-133.
- [5] Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Станкулов С.У., Серазетдинов Д.З., Кабрахимова А.А., Джусипбеков У.Ж. Исследование процессов растворения твердых фаз низкосортного фосфатного сырья, обработанного соляной кислотой. Сообщение 4. Растворение в экстракционной фосфорной кислоте // Известия МОН РК. Сер. хим. – 2000. – № 4. – С. 123-128.
- [6] Султанбаева Г.Ш., Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. Сорбция железа, алюминия из шламовой фосфорной кислоты активированным цеолитом // Химический журнал Казахстана. – 2007. – № 3. – С. 267-272.

REFERENCES

- [1] Levin B.V., Hrynevych A.V., Moshkova V.I. *Chemistry*, **2004**. 51, 119-129, (in Russ.).
- [2] Kochetkov S.P., Lembrikov V.M., Ilyin A.P. *Chemistry and Chemical Engineering. technology*, **2007**. 50, 79-83. (in Russ.).
- [3] Posin M.E. Technology of mineral salts. L: Chemistry, 1974. 1546 (in Russ.).
- [4] Chernyakova R.M. *News MN-AN RK. Ser. chem.*, **1998**. 4, 126-133. (in Russ.).
- [5] Dzhusipbekova G.B., Chernyakova R.M., Stankulov S.U., Serazetdinov D.Z., Kabrahimova A.A., Dzhushipbekov U.ZH. *Proceedings of the MES. Ser.him*, **2000**. 4, 123-128 (in Russ.).
- [6] Sultanbaeva G.S., Dzhusipbekova G.B., Chernyakova R.M., Dzhushipbekov U.ZH. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2007**. 3, 267-272. (in Russ.).

ЭКВАЛЕНТТІ КАТИОНДАРДЫ Pb , Cd , Zn ФОСФОР ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДА БІР МЕЗГІЛДЕ ТАБИҒИ ЦЕОЛИТПЕН СОРБЦИЯЛАНУЫН ЗЕРТТЕУ

Р. М. Чернякова, Ө. Ж. Жүсіпбеков, Р. А. Қайынбаева, Н. Н. Қожабекова,
Қ. Е. Ермакова, Г. Ш. Сұлтанбаева, Е. А. Түсіпқалиев

А. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қорғасын (II), кадмий (II), цинка (II) катиондарының сорбциясы, табиғи цеолит, фосфор қышқылы, сорбция, десорбция.

Аннотация. Алынған нәтижелердің негізінде мүмкіндігінше сорбциялық Pb (II) қол жеткізу үшін, Cd (II) және Zn (II) концентрациясы процесі кезінде өшіретін фосфор қышқылы ерітіндісі мен температура қарастырылуы тиіс. 40-45 минут P_2O_5 фосфор қышқылы W тек 36,5 % мезгілде сорып, барлық үш катиондары Pb (II), Cd (II), Zn (II) барынша деп анықталды. Фосфор қышқылы (фосфор қышқылы ерітіндісі) бойынша P_2O_5 концентрациясы 98–99 %-дан Pb және Cd ерітіндісімен сүртуге болады. берілген процесінің уақыты мен температурасын түрлі арқылы. Pb (II), Cd (II) и Zn (II) катиондарының максималды толық адсорбциялануына жету үшін процесінің температурасы мен уақытты, фосфор қышқылы тазартқышының концентрациясын ескерген жөн.

Поступила 03.04.2015г.