

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 112 – 116

**STUDY OF SORPTION OF DIVALENT CATIONS  
WITH NATURAL ZEOLITE FROM ACIDIC MEDIUM**

**U. Z. Jussipbekov<sup>1</sup>, Hamdi Temel<sup>2</sup>, R. M. Chernyakova<sup>1</sup>, M. Zh. Kussainova<sup>3</sup>,  
R. A. Kaiynbayeva, N. N. Kozhabekova, K. Y. Yermekova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> JSC «Chemical Sciences Institution named after A. B. Bekturov»,  
Laboratory of chemistry of fertilizers and salts, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Education, University of Dicle, Diyarbakir, Turkey,

<sup>3</sup> Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: marzhan.zhan.84@mail.ru

**Key words :** lead (II), Cd (II), zinc (II) cations, natural zeolite, phosphoric acid, sorption, desorption

**Abstract.** The effect of temperature on the process of simultaneous sorption Pb (II), Cd (II), Zn (II) in phosphoric acid was studied. The interference temperature and concentration of phosphoric acid in the process of sorption was revealed. It was found that the temperature rise initiates desorption of Pb and Zn cations in dilute acids and cations Cd - in the entire range of concentrations of phosphoric acid. Analysis of the results showed that at 22 °C more fully adsorbed cations Cd and Zn 18-25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), and all the cations (Cd, Zn, Pb) - 36.5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> acid by, while at 90 °C simultaneously sorbed cations Cd, Zn and Pb in concentrated H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

УДК 541.13

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ  
С ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ ИЗ КИСЛОЙ СРЕДЫ**

**У. Ж. Джусипбеков<sup>1</sup>, Хамди Темаль<sup>2</sup>, Р. М. Чернякова<sup>1</sup>, М. Ж. Кусаинова<sup>3</sup>,  
Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожабекова, К. Е. Ермекова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup> Университет Диджле (Dicle), Диярбакыр, Турция,

<sup>3</sup> Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан.

**Ключевые слова:** катионы свинца (II), кадмия (II), цинка (II), природный цеолит, фосфорная кислота, сорбция, десорбция

**Аннотация:** Исследовано влияние температуры на процесс одновременной сорбции катионов Pb (II), Cd (II), Zn (II) в фосфорной кислоте. Выявлено взаимовлияние температуры и концентрации фосфорной кислоты на процесс сорбции катионов. Установлено, что повышение температуры инициирует процесс десорбции катионов Pb и Zn в разбавленных кислотах, а катионов Cd – во всем исследуемом интервале концентраций фосфорной кислоты. Анализ полученных результатов показал, что при 22°C наиболее полно сорбируются катионы Cd и Zn в 18-25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (по P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), а все катионы (Cd, Zn, Pb) – в 36,5% по P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кислоте, в то время как при 90°C одновременно сорбируются катионы Cd, Zn и Pb в концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

В настоящее время существуют различные методы очистки фосфорных кислот от тяжелых металлов с использованием как органических, так и неорганических реагентов [1-3]. Одним из наиболее эффективных методов очистки фосфорных кислот от катионов тяжелых металлов является сорбционный метод с использованием природных алюмосиликатов, в частности цеолитов.

Цеолиты кислотоустойчивы и термоустойчивы, не канцерогенны, так как содержание токсичных элементов в минерале не превышает  $0,001 \text{ мг/г}$  цеолита для мышьяка, свинца и ртути, что делает их перспективными сорбентами в различных средах [4, 5].

Поскольку температура процесса оказывает существенное влияние на процесс сорбции ряда катионов [6-8], то в данной работе исследовано ее влияние на процесс катионов тяжелых металлов в модельной системе « $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – цеолит».

Процесс сорбции катионов свинца (II), кадмия (II) и цинка (II), осуществляли при постоянных значениях соотношения  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :цеолит (Т:Ж) равном 10:100 и концентрации катионов:  $C_{\text{Cd}} = C_{\text{Pb}} = C_{\text{Zn}} = 0,05\%$ . Температуру процесса меняли в пределах от 25 до  $50^\circ\text{C}$ , время – от 5 до 90 мин. и  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  по  $\text{P}_2\text{O}_5$  – от 18-55%.

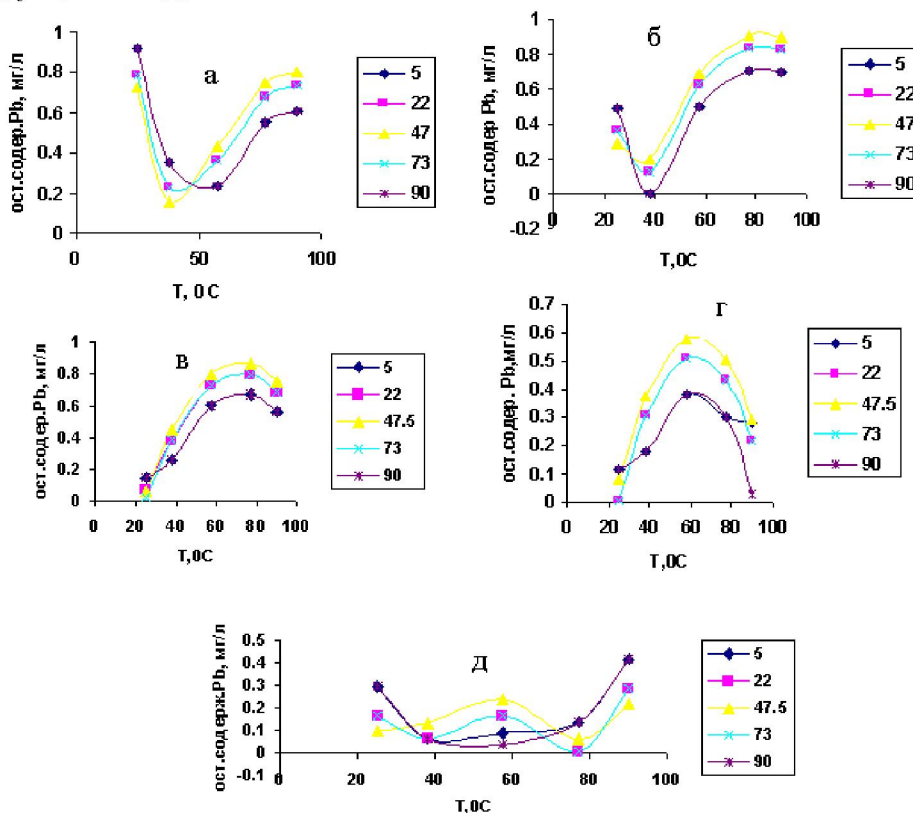


Рисунок 1 – Влияние температуры на остаточное содержание свинца в растворе.  
Концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по  $\text{P}_2\text{O}_5$ , %: 18 (а); 25,4(б); 36,5 (в); 47,6 (г); 55(д)

Как видно из рисунка 1 температура процесса сорбции катионов  $\text{Pb}^{2+}$  взаимосвязана с концентрацией фосфорной кислоты. Кинетические кривые сорбции свинца в зависимости от температуры в разбавленной фосфорной кислоте (18-25% по  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) носят экстремальный характер и имеют четко выраженный минимум в области  $40\text{-}50^\circ\text{C}$  (рисунок 1 а, б). Наибольшая степень сорбции свинца достигается при указанных температурах. Например, при  $40^\circ\text{C}$  в 25,4%-ной по  $\text{P}_2\text{O}_5$  фосфорной кислоте степень ее очистки составляет (99,1-99,7)%. Наличие минимума на кривой сорбции катионов свинца обусловлено процессом их десорбции из сорбента в очищаемый раствор. Процесс сорбции катионов  $\text{Pb}$  протекает по схеме сорбция  $\rightarrow$  десорбция. То есть повышение температуры инициирует процесс их десорбции. Кривые зависимости остаточного содержания катионов  $\text{Pb}$  (II) от температуры в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с концентрацией 36-48%  $\text{P}_2\text{O}_5$  характеризуются наличием максимума в области  $60\text{-}70^\circ\text{C}$  (рисунок 1 в, г). Минимальное содержание свинца в растворе с указанной концентрацией  $\text{P}_2\text{O}_5$  достигается при 22 и  $90^\circ\text{C}$ . Так при 22 и  $90^\circ\text{C}$  в фосфорной кислоте с  $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 47,6\%$  за 22 минуты кислота очищается соответственно на 99,9 и 65,4%.

В более концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (55% по  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) на сорбцию катионов  $\text{Pb}$  оказывают влияние температура и продолжительность процесса (рисунок 1 д). Кривые остаточного содержания свинца

от температуры также носят экстремальную зависимость. Однако на кривых, полученных в интервале от 47 до 90 минут, имеется максимум при 58°C и минимум при 78°C. В указанном интервале времени сорбция свинца протекает практически сразу после внесения цеолита в кислоту, с повышением температуры до 58°C идет его десорбция из цеолита в раствор, а в интервале 58-78°C цеолит снова проявляет сорбционные свойства по отношению к катионам Pb (II). При более высокой температуре от 78 до 90°C происходит выход Pb (II) (десорбция) из цеолита в раствор кислоты. Процесс его сорбции протекает по схеме сорбция → десорбция → сорбция → десорбция. То есть, высокая температура инициирует процесс десорбции свинца из сорбента в фосфорнокислый раствор. До 22 минут и при 90 минутах на кривых сорбции проявляется минимум при 58°C, что соответствует максимальной степени очистки кислоты от свинца ( $K_{Pb} = 79\%$ ). Оптимальной температурой сорбции катионов  $Pb^{2+}$  в разбавленной фосфорной кислоте (18-25% по  $P_2O_5$ ) будет 40-50°C, в 36-48% по  $P_2O_5$  фосфорной кислоте – 22 и 90°C, а в концентрированной  $H_3PO_4$  (55%  $P_2O_5$ ) - 58°C для 22 и 90 минут, а в интервале от 47 до 90 минут – 22 и 78°C.

Кинетические кривые сорбции катионов Cd от температуры носят экстремальный характер с минимумом при 45-55°C (рисунок 2). Остаточное содержание кадмия в очищаемом растворе во всем исследуемом интервале времени и для всех концентраций фосфорной кислоты с повышением температуры до указанного значения уменьшается и с дальнейшим ростом температуры увеличивается. Процесс сорбции катионов  $Cd^{2+}$  протекает по схеме сорбция → десорбция. Повышение температуры свыше 45-55°C инициирует процесс десорбции катионов кадмия, то есть уменьшает степень их сорбции. Так, степень сорбции кадмия (II) при 40°C в 25%  $H_3PO_4$  (по  $P_2O_5$ ) за 73 минуты составляет 99,8%, при 60°C - 89,3%, при 90°C - 55,9%. Оптимальной температурой процесса сорбции катионов Cd является 45-55°C.

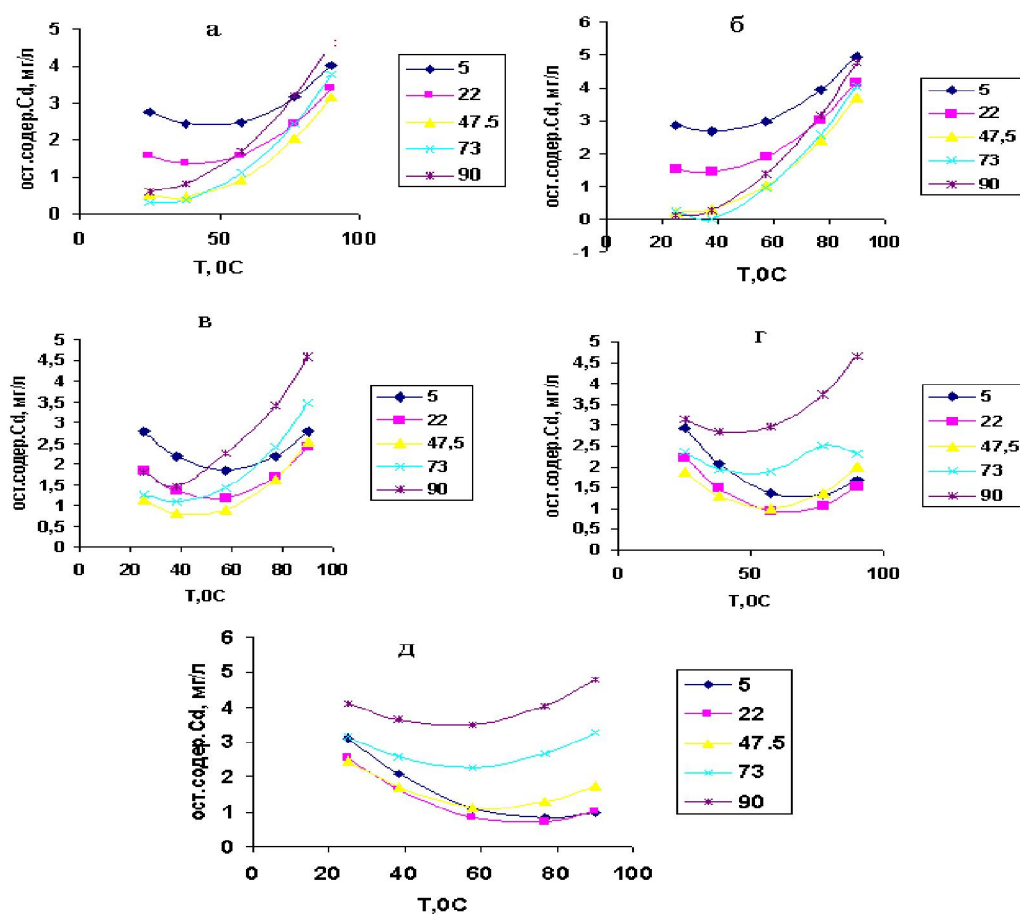


Рисунок 2 – Влияние температуры на остаточное содержание кадмия в растворе. Концентрация  $H_3PO_4$  по  $P_2O_5$ , %: 18 (а); 25,4(б); 36,5 (в); 47,6 (г); 55(д)

Кинетические кривые сорбции катионов Zn (II) от температуры имеют прямолинейный характер, однако их направление определяется концентрацией фосфорной кислоты. Так, остаточное содержание катионов Zn находится в прямой зависимости от температуры в 18-37% по  $P_2O_5$  фосфорной кислоте (рисунок 3 а-в), но в обратной в 47-55% по  $P_2O_5$  кислоте (рисунок 3 г, д). Исходя из полученных результатов следует, что в разбавленных фосфорных кислотах повышение температуры уменьшает сорбционную способность природного цеолита по отношению к катионам Zn, также как и в случае со свинцом (рисунок 1 а,б).

В концентрированной  $H_3PO_4$  повышение температуры оказывает наоборот положительный эффект на сорбционную способность природного цеолита по отношению к катионам цинка. Максимально высокая степень сорбции катионов Zn (II) наблюдается при  $22^\circ C$  в 18-37%  $H_3PO_4$  (по  $P_2O_5$ ) и при  $90^\circ C$  в 47-55%  $H_3PO_4$  (по  $P_2O_5$ ). Например, при  $22^\circ C$  за 22 минуты в 25%  $H_3PO_4$  (по  $P_2O_5$ )  $K_{Zn} = 99,5\%$ , а в 55%  $H_3PO_4$  (по  $P_2O_5$ ) –  $70,1\%$ . Оптимальной температурой является:  $22^\circ C$  и  $90^\circ C$  соответственно для 18-37% 47,6-55% по  $P_2O_5$  фосфорных кислот.

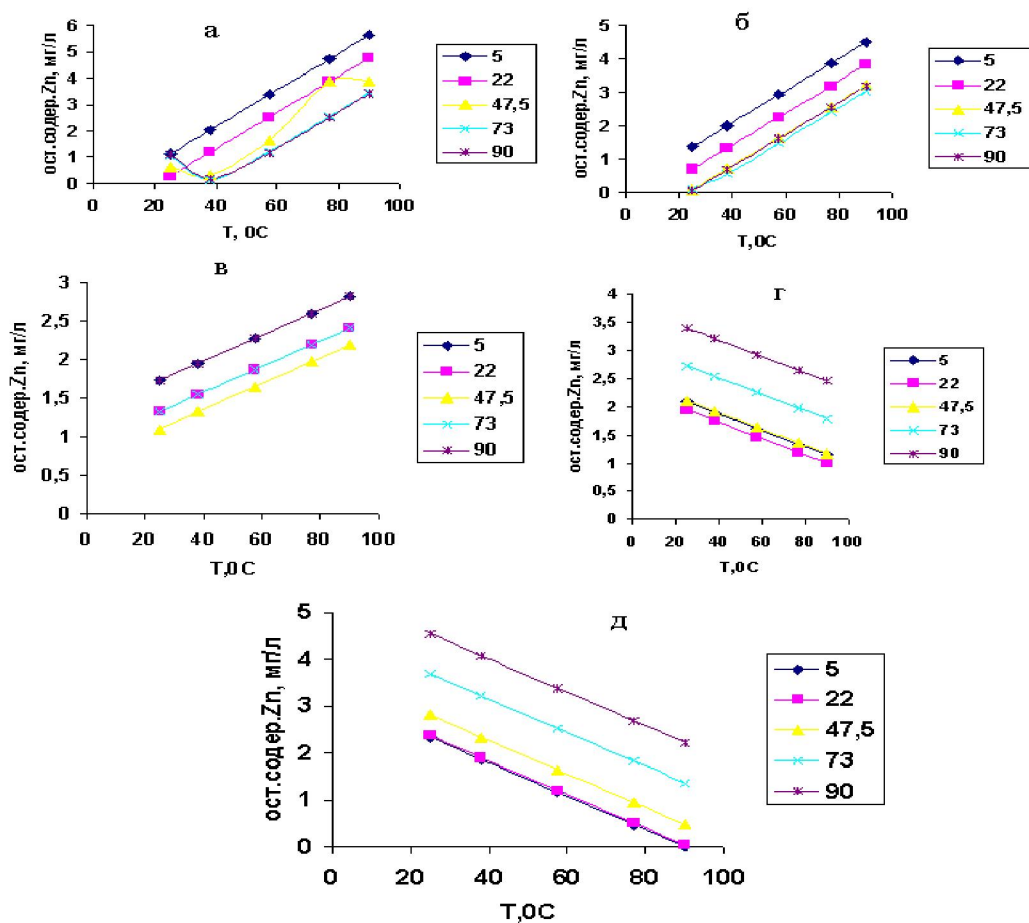


Рисунок 3 – Влияние температуры на остаточное содержание цинка в растворе.  
Концентрация  $H_3PO_4$  по  $P_2O_5$ , %: 18 (а); 25,4(б); 36,5 (в); 47,6 (г); 55(д)

Анализ полученных результатов показал, что при  $22^\circ C$  наиболее полно сорбируются катионы Cd и Zn в 18-25%  $H_3PO_4$  (по  $P_2O_5$ ), а все катионы (Cd, Zn, Pb) - в 36,5% по  $P_2O_5$  кислоте, в то время как при  $90^\circ C$  одновременно сорбируются катионы Cd, Zn и Pb в концентрированной  $H_3PO_4$ . То есть можно выбирать температуру сорбции, при которой природный цеолит либо сорбирует все катионы, или проявляет избирательную сорбционную способность по отношению к тому или иному катиону и сорбирует их в большем или меньшем количестве.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Альков, Н. М. Поверхностно-активные вещества и флокулянты в объектах окружающей среды. Методы концентрирования, определения и удаления. – Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет», 2011. – 107 с.
- [2] Потапова А.И., Бектуров А.Б., Жекеев М.К., Джурумбаев А.И. Очистка фосфорной кислоты методом экстракции органическими растворителями // Изв. АН Каз ССР. Сер. хим. – 1985. – № 6. – С. 9-15.
- [3] Жекеев М.К., Евдокимова С.А., Сраждинова Г.Л., Хачиян С.В., Потапова А.И. Очистка термической фосфорной кислоты от примесей металлов // Сб. Фосфорная промышленность. – М., 1983. – № 6. – С. 12.
- [4] Евтюхов С.А. Изучение сорбционных свойств природных алломосиликатов (глина, суглинок, супесь, цеолит) // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76. – С. 1455-1457.
- [5] Мартынова Т.М., Межевич Н.Е. Очистка сточных вод от нефтепродуктов природными цеолитами // Журн. «Энергоснабжение и водоподготовка». – 2002. – № 4. – С. 17-22.
- [6] Султанбаева Г.Ш. Разработка технологии очистки шламовой фосфорной кислоты цеолитом: Дис. ... к.х.н., 16.09.07. – Алматы, 2007. – 144 с.
- [7] Кожобекова Н.Н. Очистка технической серной кислоты цеолитом. дис. ... к. х.с., 15.11.10. – Алматы, 2009. – 150 с.
- [8] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Наука, 1976. – 320 с.

REFERENCES

- [1] Alykov N.M. Surfactants and flocculants in the environment. Methods of concentration, detection and removal. Astrakhan: Univ. house "Astrakhan University", 2011. 107 p. (in Russ.).
- [2] Potapov A.I., Bekturov A.B., Zhekeev M.K., Dzhurumbaev A.I. *Math. Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Ser. him*, **1985**, 6, 9-15 (in Russ.).
- [3] Zhekeev M.K., Evdokimov S.A., Srazhdinova G.L., Khachian S.V., Potapov A.I. *Phosphoric industry*, Moscow, **1983**, 6, 12 (in Russ.).
- [4] Evtuyuhov S.A. *Zhurn. prikl. himii*, **2003**, 76, 1455-1457 (in Russ.).
- [5] Martynov T.M., Mezhevich N.E. *Power supply and water treatment*, **2002**, 4, 17-22 (in Russ.).
- [6] Sultanbaeva G.S. Development of technology for purification of phosphoric acid zeolite slurry: Dis. ... k.h.n., 16.09.07. Almaty, 2007. 144 p. (in Russ.).
- [7] Kozhabekova N.N. Purification of the technical sulfuric acid zeolite. dis .... to. HS, 15.11.10. Almaty, 2009. 150 p (in Russ.).
- [8] D. Breck Zeolite molecular sieves. M.: Nauka, 1976. 320 p. (in Russ.).

ЭКВАЛЕНТТІ КАТИОНДАРДЫ ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДА ТАБИҒИ ЦЕОЛИТПЕН  
СОРБЦИЯЛАНУЫН ЗЕРТТЕУ

Ө. Ж. Жүсіпбеков<sup>1</sup>, Хамди Темаль<sup>2</sup>, Р. М. Чернякова<sup>1</sup>, М. Ж. Құсайынова<sup>3</sup>,  
Р. А. Қайынбаева, Н. Н. Қожабекова, Қ. Е. Ермекова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Қазақ-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан.

<sup>2</sup> Диджле (Dicle) Университеті, Диярбақыр, Түркия.

<sup>3</sup> А. Б. Бектуров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

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

**Аннотация.** Фосфор қышқылында бір мезгілде Pb (II), Cd(II), Zn (II) сорбциялану процесіне температураның әсері зерттелінді. Сорбция процесінде фосфор қышқылының кедергілер температурасы мен концентрациясы анықталынды. Сұйытылған фосфор қышқылдарында Pb және Zn шоғырлануы барлық диапазонында – температураның өсуі, ал Cd катиондары фосфор қышқылының концентрациясының барлық интервалда десорбцияға алып келеді.

Поступила 03.04.2015г.