

Э.Л. Зонхоева, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник  
Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

УДК 544:553.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОВЫМ ТУФОМ

*Методом планирования эксперимента исследовано извлечение ионов меди, цинка и свинца из смешанных водных растворов природным цеолитовым туфом. Выбрана математическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные.*

**Ключевые слова:** сорбция, природные цеолиты, металлы, планирование эксперимента.

E.L. Zonkhoeva, Cand. Sc. Chemistry, Senior Researcher

## EXPERIMENT DESIGN METHOD OF METAL IONS EXTRACTION FROM MIXED SOLUTIONS BY NATURAL ZEOLITE TUFF

*The method of experiment design was used to investigate the extraction of ions of copper, zinc and lead from mixed aqueous solutions by natural zeolite tuff. The mathematical model that adequately describes the experimental data is selected.*

**Key words:** sorption, natural zeolites, metals, design of experiments.

Извлечение ионов металлов из смешанных растворов представляет собой достаточно распространенную задачу, которую приходится решать как в аналитических, так и в технологических целях. Одним из перспективных регенерационных методов является сорбционный, применение которого позволяет не только получать очищенную воду, но и извлекать из нее примеси, что ведет к уменьшению потерь ценных компонентов и повышению рентабельности предприятий. Использование для этих целей дешевого, доступного природного сорбента – цеолитового туфа – внесет определенный вклад в удешевление технологического процесса.

Природные цеолиты относятся к большому классу водных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов и имеют кристаллическую структуру каркасного строения, содержащую обменные катионы и молекулы воды. Восемь минералов природных цеолитов образуют крупные месторождения: это клиноптилолит, морденит, шабазит, эрионит, филлипсит, ломонтит, анальцим, ферьерит. Из них наибольший практический интерес представляют клиноптилолитовое и морденитовое месторождения. В Забайкалье имеются крупные месторождения цеолитов – Холинское, Шивыртуйское, Бадинское, Могзонское, Мухор-Талинское с общим запасом 1395 млн. т.

Высококремнистые цеолиты, к которым относится клиноптилолит, обладают групповой селективностью к ионам кадмия, меди и цинка при невысоких степенях обмена в отличие от ионов свинца, к которым они проявляют высокую селективность в широком интервале содержания металла в фазе сорбента [1, 2].

В данной работе для исследования извлечения ионов металлов из 3-компонентной системы использован один из методов планирования многофакторных экспериментов – метод симплексных решеток [3], основанный на зависимости «состав – свойство». Важным свойством метода является композиционность, т.е. способность включать в себя планы низших порядков. Зависимость «состав – свойство» для трехкомпонентной системы отображается в координатах правильного треугольника, на сторонах которого откладывают доли компонентов  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ . Условием применения способа является ограничение:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1.$$

Процесс сорбции можно описать в виде математической модели:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n, t).$$

Для 3-компонентной системы математическая модель записывается в виде полиномиального уравнения с неизвестными коэффициентами:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2$$

Приведенный полином представляется функцией:

$$Y = f(X, \beta),$$

где  $Y$  – переменная состояния объекта исследования;

$X$  – матрица факторов;

$\beta$  – матрица коэффициентов.

Схема активного эксперимента включает в себя измерение функции отклика исследуемой системы при поочередном варьировании одного из факторов при постоянстве других и применима к простым системам [4].

Физико-химические закономерности в сложных гетерогенных процессах бывают зачастую неизвестны, тогда прибегают к эмпирическим моделям, основанным на аппроксимации экспериментальных данных. По результатам эксперимента определяются вид математического описания и значения коэффициентов уравнения регрессии. Поскольку экспериментальные данные являются случайными величинами, то они обрабатываются методом регрессионного анализа. Регрессионный анализ позволяет установить конкретный вид уравнения регрессии по результатам эксперимента, вычислить коэффициенты регрессии, определить их значимость и проверить адекватность уравнения регрессии [5]. В статистическом анализе эмпирических моделей оценку коэффициентов регрессии проводят методами наименьших квадратов (МНК), значимости коэффициентов регрессии с помощью t-критерия Стьюдента, адекватности уравнения регрессии с использованием F-критерия Фишера.

Для исследования зависимости отклика от относительного содержания компонентов в трехкомпонентной смеси при постоянном значении суммы переменных применяются тернарные графики [6]. Для их построения используется зависимость переменных в треугольной системе координат на плоскости (тернарные диаграммы рассеяния или линии уровня) или в пространстве (тернарные трехмерные диаграммы рассеяния или поверхности).

Целью данной работы являлось применение симплекс-решетчатого планирования эксперимента (плана Шеффе) для извлечения ионов тяжелых металлов из их смеси природными цеолитсодержащими туфами.

Объектами исследований служили клиноптилолитсодержащий туф Холинского месторождения, растворы нитратов меди, цинка, свинца. Содержание цеолита в туфе составляло 70%, остальное количество было представлено кварцем, кристобалитом. Цеолитсодержащую породу измельчали, отбирали фракцию зерен 1-2 мм, отмучивали от пыли и высушивали при комнатной температуре. Определение ионов цинка, кадмия, меди проводилось атомно-абсорбционным методом. Соотношение твердой и жидкой фаз было равно 1:10, время контакта раствора смеси металла с сорбентом – 10 сут.

Входным параметром для данной системы являлась концентрация металлов, а выходным – емкость цеолитсодержащего туфа, т.е. количество извлеченного металла. Обработка данных эксперимента, расчеты моделей проводились с помощью табличного процессора Excel. Термины и определения использованы согласно [6].

Условия проведения опытов и расположение опытных точек в симплексной системе координат приведены в таблице. В план включены также координаты проверочных точек для проверки модели на адекватность. Для выбора уравнения регрессии рассчитывались линейная модель и модели высших порядков [7]:

Модель 1:

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3. \tag{1}$$

Модель 2:

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (2)$$

Модель 3:

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2$$

Модель 4:

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (3)$$

Модель 5:

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (4)$$

Модель 6:

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2 \quad (5)$$

Модель 7:

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2, \quad (6)$$

где значения коэффициентов регрессии при слагаемых равны:

для всех моделей  $\beta_1 = y_1, \beta_2 = y_2, \beta_3 = y_3,$

для 2-й модели  $\beta_{123} = 27y_{123} - 9(y_1 + y_2 + y_3),$

для 5-й модели:  $\beta_{123} = 3[9y_{123} - 4(y_{12} + y_{13} + y_{23}) + (y_1 + y_2 + y_3)],$

для всех моделей:  $\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2,$

$\beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3,$

$\beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3,$

для 3-й модели:  $\beta_{1123} = 32(3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233} - y_1),$

$\beta_{1223} = 32(3y_{1223} - y_{1123} - y_{1233} - y_2),$

$\beta_{1233} = 32(3y_{1233} - y_{1123} - y_{1223} - y_1),$

для 6-й модели:

$\beta_{1123} = 32(3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233}) + 8(y_2 + y_3 - y_1 + y_{23} - 3y_{12} - 3y_{13})$

$\beta_{1223} = 32(3y_{1223} - y_{1123} - y_{1233}) + 8(y_1 + y_3 - y_2 + y_{13} - 3y_{23} - 3y_{12}),$

$\beta_{1233} = 32(3y_{1233} - y_{1123} - y_{1223}) + 8(y_1 + y_2 - y_3 + y_{12} - 3y_{13} - 3y_{23}),$

для 7-й модели:

$$\beta_{1123} = 32(3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233}) + \frac{8}{3}(6y_1 - y_2 - y_3) - 16(y_{12} + y_{13}) - \frac{16}{3}(5y_{1112} + 5y_{1113} - 3y_{1222} - 3y_{1333} - y_{2223} - y_{2333}),$$

$$\beta_{1223} = 32(3y_{1223} - y_{1123} - y_{1233}) + \frac{8}{3}(6y_2 - y_1 - y_3) - 16(y_{12} + y_{23}) - \frac{16}{3}(5y_{1222} + 5y_{2223} - 3y_{1112} - 3y_{2333} - y_{1113} - y_{1333}),$$

$$\beta_{1233} = 32(3y_{1233} - y_{1123} - y_{1223}) + \frac{8}{3}(6y_3 - y_1 - y_2) - 16(y_{13} + y_{23}) - \frac{16}{3}(5y_{1333} + 5y_{2333} - 3y_{1113} - 3y_{2223} - y_{1112} - y_{1222}),$$

$$\gamma_{12} = \frac{8}{3}(-y_1 + 2y_{1112} - 2y_{1222} + y_2),$$

$$\gamma_{13} = \frac{8}{3}(-y_1 + 2y_{1113} - 2y_{1333} + y_3),$$

$$\gamma_{23} = \frac{8}{3}(-y_2 + 2y_{2223} - 2y_{2333} + y_3),$$

$$\delta_{12} = \frac{8}{3}(-y_1 + 4y_{1112} - 6y_{12} + 4y_{1222} - y_2),$$

$$\delta_{13} = \frac{8}{3} (-y_1 + 4y_{1113} - 6y_{13} + 4y_{1333} - y_3),$$

$$\delta_{23} = \frac{8}{3} (-y_2 + 4y_{2223} - 6y_{23} + 4y_{2333} - y_3).$$

Таблица

Матрица планирования извлечения Cu ( $x_1$ ), Zn ( $x_2$ ), Pb ( $x_3$ ) из смеси цеолитовыми туфами Холинского месторождения

№	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Вид модели							Y
				1	2	3	4	5	6	7	
1	1	0	0	+	+	+	+	+	+	+	$y_1$
2	0	1	0	+	+	+	+	+	+	+	$y_2$
3	0	0	1	+	+	+	+	+	+	+	$y_3$
4	0,5	0,5	0				+	+	+	+	$y_{12}$
5	0,5	0	0,5				+	+	+	+	$y_{13}$
6	0	0,5	0,5				+	+	+	+	$y_{23}$
7	0,25	0,75	0							+	$y_{1222}$
8	0,25	0	0,75							+	$y_{1333}$
9	0	0,25	0,75							+	$y_{2333}$
10	0,75	0,25	0							+	$y_{1112}$
11	0,75	0	0,25							+	$y_{1113}$
12	0	0,75	0,25							+	$y_{2223}$
13	0,5	0,25	0,25			+			+	+	$y_{1123}$
14	0,25	0,5	0,25			+		+	+	+	$y_{1223}$
15	0,25	0,25	0,5			+			+	+	$y_{1233}$
16	0,33	0,33	0,33		+						$y_{123}$

Подстановкой значений коэффициентов в уравнения регрессии (1-6) найдены расчетные значения откликов в экспериментальных точках. Получены уравнения регрессии следующего вида:

$$\hat{Y} = 0,1496x_1 + 0,1521x_2 + 0,1484x_3;$$

$$\hat{Y} = 0,1496x_1 + 0,1521x_2 + 0,1484x_3 + 0,288 x_1x_2x_3;$$

$$\hat{Y} = 0,1496x_1 + 0,1521x_2 + 0,1484x_3 + 0,4064 x_1^2 x_2 x_3 + 0,16x_1 x_2^2 x_3 + 0,3808x_1x_2 x_3^2;$$

$$\hat{Y} = 0,1496x_1 + 0,1521x_2 + 0,1484x_3 + 0,0074x_1x_2 + 0,0148x_1x_3 + 0,0206x_2x_3;$$

$$\hat{Y} = 0,1496x_1 + 0,1521x_2 + 0,1484x_3 + 0,0074x_1x_2 + 0,0148x_1x_3 + 0,0206x_2x_3 + 0,1689x_1x_2x_3;$$

$$\hat{Y} = 0,1496x_1 + 0,1521x_2 + 0,1484x_3 + 0,0074x_1x_2 + 0,0148x_1x_3 + 0,0206x_2x_3 - 0,9288 x_1^2 x_2 x_3 + 0,0216x_1 x_2^2 x_3 + 0,1832x_1x_2 x_3^2;$$

$$\hat{Y} = 0,1496x_1 + 0,1521x_2 + 0,1484x_3 + 0,0074x_1x_2 + 0,0148x_1x_3 + 0,0206x_2x_3 + 0,053067 x_1x_2(x_1 - x_2) + 0,016533x_1x_2(x_1 - x_2) - 0,0024x_2x_3(x_2 - x_3) - 0,0232x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 0,037867x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 0,004x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 0,030667 x_1^2 x_2 x_3 + 0,272x_1 x_2^2 x_3 + 0,2072x_1x_2 x_3^2.$$

Оценку значимости коэффициентов регрессии провели по значениям критерия Стьюдента ( $t_u \leq 0,5$ ). Структурная идентификация по F-критерию Фишера показала адекватность 7-й модели.

Однотипность факторов, т.е. концентраций металлов, позволяет проводить интерпретацию данной регрессии, выраженную в натуральных значениях переменных. Влияние факторов проще всего анализировать по уравнению 1-й степени. Вначале оценивается знак коэффициента регрессии, показывающий, как – в сторону увеличения или уменьшения – влияет на отклик данный фактор. Если  $b_1, b_2, b_{12}$  имеют одинаковый знак, то налицо синергизм влияния факторов  $x_1, x_2$ , и, наоборот, если знаки коэффициентов  $b_1$  и  $b_2$  одинаковы, а  $b_{12}$  имеет другой знак, то каждый фактор в отдельности влияет сильнее, чем при совместном воздействии. В нашем случае все три фактора и их произведения имеют положительный знак, что указывает на синергизм влияния каждого из них на емкость сорбента. Коэффициент  $b_{12}$  у произведения  $x_1 x_2$  оказался менее значимым, чем соответствующие коэффициенты при остальных двух факторах, что указывает на меньший вклад взаимодействия ионов меди и цинка на величину емкости сорбента по сравнению с парными взаимодействиями Zn – Pb, Cu – Pb. Судя по тому, что абсолютные величины  $\beta_{1223}$  и  $\beta_{1233}$  при произведениях трех факторов являются более значимыми, чем  $\beta_{1123}$ , можно сделать вывод о том, что в тройных взаимодействиях Zn и Pb вносят больший вклад в параметр емкости сорбента по сравнению с Cu, а в целом тройные взаимодействия влияют на увеличение емкости сорбента в большей степени, чем парные.

Таким образом, использование метода симплексных решеток для моделирования извлечения меди, цинка и свинца из их смеси природными цеолитовыми туфами позволило обнаружить сложные взаимодействия в системе, выявить влияние факторов на емкость сорбента.

#### Библиография

1. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
2. Брек Д. В. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.
3. Fisher R.A., Mackenzie W.A. Studies in Crop Variation. II. The Manual Response of Different Pateto Varieties. – J. Agric. Sci., 1923. – P. 13, 311.
4. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: учеб. пособие. – Омск, 2005. – 216 с.
5. Гартман Т.Н., Клущин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учеб. пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. – 416 с.
6. ГОСТ 24026-80. Исследовательские испытания. Планирование эксперимента. Термины и определения. Research tests. Experiment planning. Terms and definitions.
7. Аввакумов Н.И., Садова А.Н., Харитонов Е.Аи др. Основы планирования и обработки результатов эксперимента в работах по химии, технологии и переработке пластмасс: учеб. пособие. – Казань: Изд-во КХТИ, 1982. – 60 с.

#### Bibliography

1. Chelishchev N.F., Berenstein B.G., Volodin V.F. Zeolites - a new type of mineral. – M.: Nedra, 1987. – 176 p.
2. Breck D.W. Zeolite molecular sieves. – M.: Mir, 1976. – 784 p.
3. Fisher R.A., Mackenzie W.A. Studies in Crop Variation. II. The Manual Response of Different Pateto Varieties. – J. Agric. Sci., 1923. – P. 13, 311.
4. Vershinin V.I., Peppers N.V. Planning and mathematical treatment of the results of chemical experiment: Textbooks. – Omsk, 2005. – 216 p.
5. Hartmann T.N., Klushin D.V. Computer simulation of chemical engineering processes: Textbooks. – M.: ICC «Akademkniga», 2008. – 416 p.
6. GOST 24026-80. Research trials. Design of experiments. Terms and definitions. Research tests. Experiment planning. Terms and definitions.
7. Avvakumov N.I., Sadova A.N., Kharitonov E.A. et al. Planning framework and processing the results of the experiments in chemistry, technology, and plastics: Textbooks. – Kazan: Kazan State Technological University, 1982. – 60 p.