



УДК 543.544

## Исследование извлечения цеолитовым туфом ионов La, Pr, Yb из смешанных растворов методом симплекс-решетчатого планирования

Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л.

*Учреждение Российской академии наук Геологический институт  
Сибирского отделения РАН, Улан-Удэ*

Поступила в редакцию 28.11.2011 г.

### Аннотация

Методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента изучена селективность извлечения природным цеолитовым туфом ионов La, Pr, и Yb из смешанных растворов. Выбрана математическая модель, которая адекватно отображает взаимное влияние редкоземельных элементов в сорбционном процессе и позволяет прогнозировать оптимальные условия их извлечения цеолитовым туфом.

**Ключевые слова:** моделирование, сорбция, цеолит, редкоземельные элементы

Research by the method the simplex-trellised of planning of extraction by the zeolitic tufa of ions La, Pr, Yb from the mixed solutions. The mathematical model which completely displays relative influence of rare-earth elements in sorption process was sound and allows to predict optimum conditions of their extraction by zeolitic tufa

**Keywords:** modeling, sorption, zeolit, rare-earth elements

### Введение

Рассеянный характер распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в природе и близость их химических свойств придают особую важность методам концентрирования и отделения их друг от друга, среди которых значительное место занимает ионный обмен. Цеолиты обладают ионообменными, адсорбционными и каталитическими свойствами. Наиболее систематически исследованы ионообменные свойства цеолитов для одно- и двухзарядных катионов [1].

Для исследования, оптимизации и управления сложными многокомпонентными системами используют компьютерные методы моделирования [2]. Наряду с прямым моделированием имеет место обратное моделирование, когда на основе данных пассивного или активного эксперимента проводится структурная идентификация, т.е. выбирается вид математической модели, проводится параметрическая идентификация путем оценки ее коэффициентов, устанавливается адекватность математической модели. Термины и определения, используемые в теории планирования эксперимента, даны в [3].

М.Н. Рахлевской проведены исследования по применению симплексного метода при адсорбции органических кислот из 3-х и 4-х компонентных смесей на силикагеле АСК [4]. Ранее нами использован симплекс-решетчатый метод планирования при извлечении ионов Cu, Zn, Pb из их смеси природным катионообменником - клиноптилолитовым туфом [5].

Целью нашей работы было исследование методом симплекс-решетчатого планирования извлечения природным цеолитовым туфом ионов лантана, празеодима и иттербия из смешанных растворов.

### Методика эксперимента

В качестве сорбента использован природный цеолитовый туф [5]. Содержание цеолита – клиноптилолита в туфе составило 70%, в качестве примесей присутствовали кварц, кристобалит. Цеолитовую породу измельчали, отбирали фракцию зерен диаметром 1-2 мм. Исходные растворы концентрацией 0.03 н. готовились растворением в дистиллированной воде сульфата лантана, празеодима и иттербия. Смешанные растворы РЗЭ готовились таким образом, чтобы выполнялось условие:  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ , где  $x_1$  – доля лантана,  $x_2$  – доля празеодима,  $x_3$  – доля иттербия. Концентрация РЗЭ в индивидуальных растворах анализировалась фотометрическим методом с арсеназо III на КФК-3 [6]. Чувствительность метода 0.6 мкг/мл. Содержание РЗЭ в цеолитовой породе определялось атомно-эмиссионным спектральным методом с фотоэлектрической регистрацией на многоканальном анализаторе МАЭС.

Сорбцию РЗЭ на клиноптилолитовом туфе проводили в трех повторностях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100, времени контакта фаз в течение 24 ч.

Входным параметром в планировании эксперимента служила концентрация металлов, выходным – емкость цеолитового туфа, т.е. количество извлеченного металла. Состав тройной системы приведен в матрице планирования (табл.1), построенной с учетом взаимодействия факторов, содержащей дополнительные точки для проверки адекватности модели. Обработка экспериментальных данных и расчеты моделей проводились с помощью табличного процессора Excel. Тернарные графики построены с помощью интегрированной системы анализа и управления данными STATISTICA [7].

### Эксперимент

В табл.1 приведены состав тройной смеси в долях  $x_1, x_2, x_3$ , расчетные значения откликов, условно обозначенные  $\hat{Y}$ , экспериментальные значения емкости цеолитового туфа (мг РЗЭ/0.5 г туфа), полученные для каждого редкоземельного иона и их суммарное значение  $Y$ .

Модель 1:  $\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3$ ;

Модель 2:  $\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3$ ;

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:  $\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3$ ;

Модель 5:  $\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3$ ;

Модель 6:  $\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2$ ;

Модель 7:  $\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2$

где значения коэффициентов регрессии при слагаемых равны:

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

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

для 5-ой 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-ей 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-ой 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-ой модели:  $\beta_{1123} = 32(3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233}) + 8/3(6y_1 - y_2 - y_3) - 16(y_{12} + y_{13}) - 16/3(5y_{1112} + 5y_{1113} - 3y_{1222} - 3y_{1333} - y_{2223} - y_{2333})$ ;

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 1. Матрица планирования и экспериментальные данные извлечения клиноптилолитовым туфом ионов La, Pr, Yb из смешанных растворов

№	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Y	$Y_{La}$	$Y_{Pr}$	$Y_{Yb}$	Y
1	1	0	0	$Y_1$	2.61±0.12	-	-	2.61±0.12
2	0	1	0	$Y_2$	-	2.45±0.16	-	2.45±0.16
3	0	0	1	$Y_3$	-	-	2.22±0.18	2.22±0.18
4	0.50	0.50	0	$Y_{12}$	1.48±0.21	1.60±0.09	-	3.08±0.15
5	0.50	0	0.50	$Y_{13}$	1.83±0.23	-	1.08±0.19	2.92±0.11
6	0	0.50	0.50	$Y_{23}$	-	1.88±0.05	1.05±0.07	2.93±0.06
7	0.25	0.75	0	$Y_{1222}$	0.70±0.16	2.15±0.16	-	2.85±0.16
8	0.25	0	0.75	$Y_{1333}$	1.02±0.05	-	1.65±0.15	2.67±0.10
9	0	0.25	0.75	$Y_{2333}$	-	1.27±0.14	1.55±0.12	2.82±0.13
10	0.75	0.25	0	$Y_{1112}$	1.97±0.11	0.97±0.05	-	2.93±0.08
11	0.75	0	0.25	$Y_{1113}$	2.23±0.21	-	0.41±0.08	2.65±0.15
12	0	0.75	0.25	$Y_{2223}$	-	2.05±0.09	0.39±0.04	2.43±0.06
13	0.50	0.25	0.25	$Y_{1123}$	1.58±0.03	0.97±0.05	0.43±0.04	2.98±0.06
14	0.25	0.50	0.25	$Y_{1223}$	0.82±0.05	1.65±0.09	0.55±0.05	3.02±0.12
15	0.25	0.25	0.50	$Y_{1233}$	0.97±0.05	1.01±0.05	1.00±0.03	2.98±0.07
16	0.33	0.33	0.33	$Y_{123}$	1.32±0.08	1.25±0.07	0.75±0.04	3.32±0.09

Для аппроксимации экспериментальных данных рассчитывались модели различных симплексных композиционных решеток по формулам [8]:

Подстановкой значений коэффициентов в уравнения регрессии найдены расчетные значения откликов в экспериментальных точках, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетные значения откликов  $\hat{Y}$  моделей 1-7 системы  $La^{3+}-Pr^{3+}-Yb^{3+}$ -туф

№	Y	$\hat{Y}$						
		$\hat{Y}_1$	$\hat{Y}_2$	$\hat{Y}_3$	$\hat{Y}_4$	$\hat{Y}_5$	$\hat{Y}_6$	$\hat{Y}_7$
1	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61
2	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
3	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22
4	3.08	2.53	2.53	2.53	3.08	3.08	3.08	3.08
5	2.92	2.41	2.41	2.41	2.92	2.92	2.92	2.92
6	2.93	2.33	2.33	2.33	2.93	2.93	2.93	2.93
7	2.85	2.49	2.49	2.49	2.89	2.89	2.89	2.85
8	2.67	2.31	2.31	2.31	2.69	2.69	2.69	2.67
9	2.82	2.27	2.27	2.27	2.72	2.72	2.72	2.82
10	2.93	2.57	2.57	2.57	2.98	2.98	2.98	2.93
11	2.65	2.51	2.51	2.51	2.89	2.89	2.89	2.65
12	2.44	2.39	2.39	2.39	2.84	2.84	2.84	2.44
13	2.98	2.47	0.70	2.98	3.14	3.14	2.98	2.92
14	3.02	2.43	0.66	3.02	3.13	3.13	3.02	2.90
15	2.98	2.37	0.60	2.98	3.06	3.06	2.98	3.05
16	3.32	2.42	0.33	3.09	3.15	3.25	3.02	3.02

По наименьшей разности модуля  $(\hat{Y} - Y)$  выбрана 7-я модель следующего вида:

$$\hat{Y} = 2,6083x_1 + 2,45x_2 + 2,2167x_3 + 2,1834x_1x_2 + 2,0168x_1x_3 + 2,3998x_2x_3 + 0,0221x_1x_2(x_1 - x_2) - 1,1509x_1x_3(x_1 - x_3) - 2,6579x_2x_3(x_2 - x_3) - 1,0003x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 2,8576x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 3,3592x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 9,576x_1^2x_2x_3 - 2,8768x_1x_2^2x_3$$

Проверка однородности дисперсии произведена по критерию Кохрена [2, 7, 9], расчетное значение которого найдено равным 0.2214. Табличное значение  $G_{табл} = 0.3346$ , т.е. выполнено условие  $G_p < G_{табл}$ . Оценена значимость коэффициентов  $t_{p_i}$ , минимальное значение которых равно 4.49, что превышает критерий Стьюдента  $t_{табл} = 2.35$ , т.е. выполнено условие  $t_{p_i} > t_{табл}$ . Адекватность 7-ой модели (табл. 3) оценена в проверочной точке 16 по критерию Фишера. Доверительный интервал, определяющий ошибку предсказываемого отклика, равен 0.08.

Таблица 3. Проверка адекватности уравнения регрессии извлечения клиноптилолитовым туфом ионов La, Pr, Yb из смешанных растворов

Состав смеси, доли			Y	$\hat{Y}$	Y- $\hat{Y}$	f	$t_u$	$t_{табл}$
$x_1$	$x_2$	$x_3$						
0.35	0.42	0.24	3.32	3.25	0.07	0.75	2.07	2.35

## Обсуждение результатов

Однотипность факторов, т.е. концентраций металлов, позволяет проводить интерпретацию [9] адекватной 7-ой модели. Абсолютные значения коэффициентов при факторах в уравнении линейной регрессии изменяются в том же порядке, что значения емкости туфа, которые уменьшаются в ряду  $\text{La}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$  (табл. 1, точки 1-3). Кроме того, положительный знак при  $x_1, x_2, x_3$  и их произведениях указывает на синергизм влияния факторов на выходной параметр емкости, т.е. парные взаимодействия РЗЭ в фазе туфа способствуют повышению степени их извлечения. Увеличению суммарной емкости туфа способствуют в большей степени парные взаимодействия между  $\text{La}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ , чем между  $\text{La}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ .

Наибольшая емкость туфа реализуется при извлечении из тройной смеси, содержащей равные доли РЗЭ (табл. 1, точка 16), т.е. наиболее сильными оказываются трехфакторные взаимодействия в фазе сорбента. Так, емкость цеолитового туфа из индивидуальных (2.22-2.61 мг/0.5 г) и двойных смесей ниже, чем в случае извлечения из трехкомпонентной смеси (3.32 мг/0.5г). При этом сохраняется приведенный выше ряд селективности:  $\text{La}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$ .

Графическое изображение поверхности отклика системы выражено в виде тернарной диаграммы линий уровня (рис. 1).

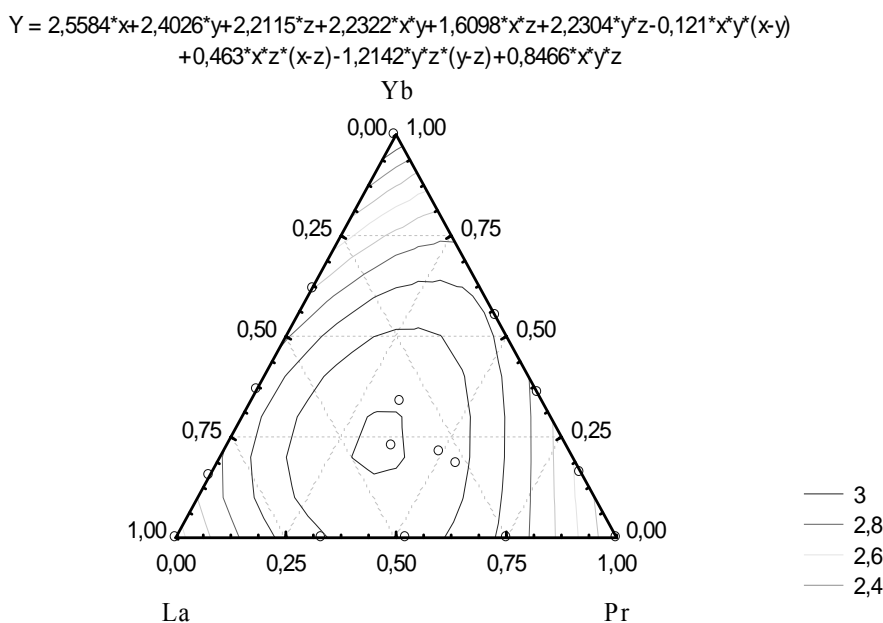


Рис. 1. Тернарная диаграмма линий уровня извлечения цеолитовым туфом ионов La, Pr, Yb из смешанных растворов

Значения независимых переменных, попавшие в центральный эллипс тернарной диаграммы, являются оптимальными для максимального извлечения суммы металлов.

## Список литературы

1. Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.

2. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: ИКЦ Академкнига, 2008. 416 с.
3. Исследовательские испытания. Планирование эксперимента. Термины и определения. ГОСТ 24026-80. М., 1980.
4. Рахлевская М.Н. Планирование эксперимента при исследовании адсорбции из многокомпонентных растворов. Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та, 1980. 64 с.
5. Зонхоева Э.Л. Планирование эксперимента по извлечению ионов цветных металлов из 3х-компонентной смеси природными цеолитсодержащими туфами // Цветные металлы Сибири: сб-к докл. Первого междунар. конгр. Кр-ск, 2009. С.482 – 486.
6. Джеффери П.А. Химические методы анализа горных пород. М.: Мир, 1973. С. 360 – 362
7. Боровиков В.П. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов. СПб.: Питер, 2003. 688 с.
8. Аввакумова Н.И., Садова А.Н, Харитонов Е.А., Павлий В.Г., Дюдина И.А. Основы планирования и обработки результатов эксперимента в работах по химии, технологии и переработки пластмасс. Казань: КХТИ, 1982. 60 с.
9. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск: ОмГУ, 2005. 216 с.

---

**Дампилова Баярма Викторовна** – соискатель, инженер, лаборатория гидрогеологии и геоэкологии, Учреждение Российской академии наук Геологический институт Сибирского отделения РАН (ГИН СО РАН), Улан

**Зонхоева Эльвира Лопсондоржиевна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория гидрогеологии и геоэкологии, Учреждение Российской академии наук Геологический институт Сибирского отделения РАН (ГИН СО РАН), Улан-Удэ

**Dampilova Bayarma V.** – Engineer, postgraduate student, Geological Institut of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, e-mail: [dbayrma@mail.ru](mailto:dbayrma@mail.ru)

**Zonkhoeva Elvira L.** – Leading scientific employee, Geological Institut of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude