

Г.Б. ДЖУНУСБЕКОВА

## ИЗУЧЕНИЕ КАТИОНООБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В СИСТЕМЕ « $\text{H}_3\text{PO}_4$ – ЦЕОЛИТ– $\text{Fe}^{3+}$ »

Методом математического планирования эксперимента изучено влияние основных технологических параметров на процесс сорбции железа природным цеолитом в модельной системе « $\text{H}_3\text{PO}_4$  – цеолит– $\text{Fe}^{3+}$ ». Определены оптимальные условия сорбционной очистки фосфорной кислоты от катионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Разработка новых процессов очистки шламовой фосфорной кислоты (ТФК 2-го сорта) – важная практическая задача и одним из наиболее перспективных, на наш взгляд, является сорбционный метод её очистки. В связи с этим актуальным становится поиск новых сорбентов из числа сырьевых природных материалов, обладающих сорбционной способностью по отношению к катионам двух- и трехвалентных металлов. Анализ имеющегося на территории Казахстана минерального сырья показал, что роль такого сорбента могут выполнять природные цеолиты, месторождения которых имеются в нашей республике. В качестве сорбента нами выбран цеолит Шанканайского месторождения, обладающий высокой сорбционной способностью [1].

В шламовой фосфорной кислоте присутствуют не только железосодержащие соединения, но также и другие катионо-анионные примеси и взвешенные частицы [2,3], которые будут оказывать определенное воздействие на сорбционную способность цеолита. Поэтому нами, прежде всего, изучено влияние ряда технологических параметров: скорости перемешивания, продолжительности процесса, соотношение массы сорбента к кислоте и степени загрязненности фосфорной кислоты катионами железа на сорбционную способность природного цеолита в термической фосфорной кислоте (ТФК) марки «А». В работе использовали цеолит Шанканайского месторождения состава, mass. %:  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,38;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,95;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,81;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10,51;  $\text{CaO}$  – 2,02;  $\text{MgO}$  – 0,93;  $\text{SiO}_2$  – 64,28, п.п. – 18,15, а также ТФК с содержанием 67,34% по  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в которой практически отсутствует железо. Концентрация железа изменялась от 0,01 до 0,5% путем введения в кислоту кислой соли  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Продолжительность процесса составляла 5 – 60 мин при соотношении Т:Ж=10:100, температуре 25°C и скорости перемешивания 0 – 90 об/мин.

Для установления сложной зависимости и количественной оценки эксперимента, а также получения достоверных данных о влиянии времени перемешивания, концентрации катионов железа в фосфорной кислоте и скорости оборотов динамического процесса на полноту очистки фосфорной кислоты от примесей железа, в работе был применен метод математического планирования ортогонального ротатабельного 3-х факторного эксперимента 2-го порядка [4-6]. В качестве входных параметров выбраны независимые факторы, влияющие на процесс очистки: время перемешивания  $\phi_{\text{пер}}$  ( $z_1$ ), концентрация железа  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  ( $z_2$ ) и скорость перемешивания  $V_{\text{об/мин}}$  ( $z_3$ ). Выходным параметром принята степень очистки ТФК от катионов железа –  $Y_1$ , (%) (отклик). Координаты центра плана, интервалы варьирования и уровни исследования представлены в табл. 1.

На основе составленного плана проведены опыты с соответствующими условиями. Навеску фосфорной кислоты помещали в термостатируемый стакан, вносили цеолитовый сорбент в определенном соотношении (Т:Ж) при непрерывном перемешивании. Процесс перемешивания осуществляли в течение определенного по условиям опыта времени. Отбор проб кислоты из стакана проводили регулярно через определенные промежутки времени и анализировали на содержание железа по методике [7]. Условия опытов и результаты приведены в табл. 2. Получен усредненный выходной параметр  $Y_1$ (%) – степень очистки шламовой фосфорной кислоты от железа.

Корреляционным анализом после исключения незначимых коэффициентов получено уравнение регрессии, описывающее зависимость степени очистки фосфорной кислоты от железа в зависимости от исследуемых параметров процесса:

Таблица 1. Координаты центра плана, интервалы варьирования и уровни исследования

Кодированное	Значение переменных		
	$Z_1, \phi_{\text{пер}}, \text{минут}$	$Z_2, C_{\text{Fe}} \%,$	$Z_3, V, \text{об/мин}$
Верхний уровень (+1)	48,67	0,392	72
Центр плана – нулевой уровень ( $Z_i^0$ )	32,00	0,245	45
Нижний уровень (-1)	16,33	0,098	18
Интервал варьирования по оси ( $\Delta Z_i$ )	16,67	0,147	27
Звёздное плечо (+1,682)	60	0,5	90
Звёздное плечо (-1,682)	5	0,01	0

$$Y_1 = 66,775 - 2,641x_1 - 2,385x_2 + 2,494x_3^2$$

Анализ полученного уравнения регрессии показал, что степень очистки фосфорной кислоты является функцией всех переменных: времени перемешивания (мин), скорости перемешивания (об/мин) и концентрации железа в фосфорной кислоте (%). Сравнение значений коэффициентов уравнения регрессии показало, что влияние этих факторов на выходной параметр неравнозначно. Так, степень очистки фосфорной кислоты от железа находится в обратной зависимости от времени, то есть с увеличением продолжительности процесса степень очистки кислоты уменьшается независимо от величины скорости перемешивания (рис.1).

Например, степень очистки ТФК с концентрацией  $\text{Fe}^{3+}$ - 0,25% цеолитом при скорости перемешивания 18 об/мин за 5 минут процесса составляет 73,71%, за 30 минут – 69,27 %, за 60 минут – 64,83 %, а при скорости перемешивания 90 об/мин – 82,28%, 77,82 %, 73,40 % соответственно за 5, 20 и 60 минут (рис.1). Вероятно, равновесная концентрация в исследуемой системе достигается за короткий интервал времени, а более длительный контакт цеолита с кислотой приводит к десорбции железа в жидкую fazу. То

есть, процесс очистки фосфорной кислоты цеолитом от катионов железа наиболее эффективно протекает в начальный период при скорости перемешивания 90 об/мин.

Значительное влияние на степень очистки ТФК оказывает начальная концентрация железа в фосфорной кислоте. С ростом содержания катионов железа сорбционная способность цеолита снижается, и как следствие, степень очистки кислоты уменьшается. Эта закономерность сохраняется в условиях быстрого и медленного перемешивания (рис.2). Причем, с уменьшением концентрации катионов железа степень сорбции железа цеолитом из раствора кислоты возрастает с ростом числа оборотов мешалки. Например, при контакте цеолита с фосфорной кислотой в течение 5 минут со скоростью перемешивания 90 об/мин уменьшение исходной концентрации железа с 0,5% до 0,1% снижает остаточное его содержание в растворе на 7 %, а степень очистки ТФК возрастает с 75% до 82 % соответственно. Аналогично, в этих же условиях, при скорости перемешивания 45 об/мин фосфорная кислота очищается при концентрации железа в растворе 0,5% на 70%, а при концентрации железа равной 0,1% – на 76%.

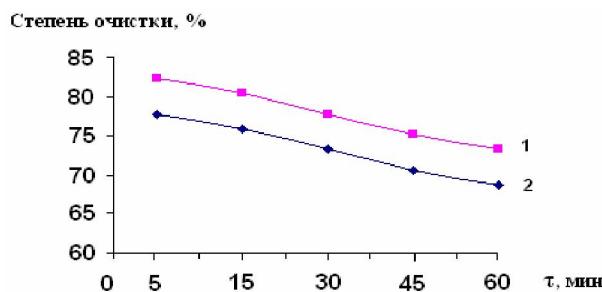


Рис. 1. Зависимость степени очистки ТФК от продолжительности процесса при разной скорости перемешивания:  
1) 90 об/мин, 2) 18 об/мин

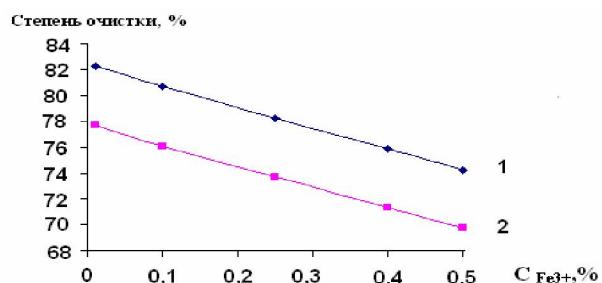


Рис. 2. Зависимость степени очистки ТФК от исходной концентрации железа при разных скоростях перемешивания:  
1) 90 об/мин, 2) 45 об/мин

**Таблица 2. Выходные параметры эксперимента по очистке термической фосфорной кислоты природным цеолитом. Исходное содержание  $P_2O_5$  – 67,34 мас. %**

№	Входные параметры			$Y_{1\text{cp}}$ , %
	$Z_1$ , мин.	$Z_2$ , %	$Z_3$ , об/мин	
1	16	0,098	18	73,67
2	48	0,098	18	70,16
3	16	0,392	18	65,06
4	48	0,392	18	63,04
5	16	0,098	72	76,16
6	48	0,098	72	70,92
7	16	0,392	72	68,64
8	48	0,392	72	68,12
9	5	0,245	45	75,90
10	60	0,245	45	65,30
11	32	0,01	45	70,76
12	32	0,5	45	63,05
13	32	0,245	0	73,95
14	32	0,245	90	67,40
15	32	0,245	45	65,59
16	32	0,245	45	64,90
17	32	0,245	45	66,10
18	32	0,245	45	65,80
19	32	0,245	45	63,88
20	32	0,245	45	62,10

Исходя из полученных результатов, следует, что повышение концентрации железа с одновременным уменьшением скорости перемешивания являются нежелательным, так как степень очистки ТФК снижается на 2-3%. Однако даже при высокой концентрации железа (0,5%) в кислоте цеолит достаточно эффективно очищает ТФК. Степень очистки фосфорной кислоты в неблагоприятных условиях ( $C_{Fe^{3+}}=0,5\%$ ;  $n=45 \text{ об/мин}$ ) составляет 70%.

Снижение сорбционных свойств цеолита по мере повышения концентрации железа в кислоте, по-видимому, связано с уменьшением его сорбционной емкости вследствие более полного заполнения активных в обменах центров катионами железа.

На рисунке 3 показано, что при снижении нормы цеолита с 10 мас. ч. до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. ТФК (скорость перемешивания 90 об/мин) сохраняется аналогичная зависимость степени очистки кислоты от содержания в ней железа во всем исследуемом интервале времени.

Так, даже в оптимальных условиях, то есть при  $C_{Fe}=0,01\%$ , время процесса 5 минут степень очистки ТФК составляет 75%, что на 7% ниже по сравнению с опытами при соотношении Т:Ж=10:100 в аналогичных условиях. Следует отметить, что наибольшая степень очистки ТФК

достигается в первые 5-10 минут процесса для всех концентраций железа в кислоте.

Одновременное увеличение продолжительности контакта цеолита с фосфорной кислотой и концентрации железа также приводит к снижению степени очистки ТФК (рисунок 4). Если за 5 минут фосфорная кислота с концентрацией железа равной 0,01% очищается на 75,5%, то за 20 минут при концентрации железа 0,1% степень очистки кислоты снижается до 72%, а за 60 минут фосфорная кислота с содержанием 0,5%  $Fe^{3+}$  очищается всего на 58,3%. То есть для любых концентраций железа максимально высокая степень очистки имеет место в начальный период процесса.

Вероятно, как уже отмечалось выше, в системе «фосфорная кислота – сорбент» цеолит насыщается катионами железа в первые 5-10 минут, а с длительностью процесса для сохранения равновесия в системе происходит переход железа из твердой фазы в раствор. Этот процесс отражается снижением степени очистки кислоты. Кроме того, следует учесть, что в концентрированной фосфорной кислоте имеет место переход катионов кальция, магния и алюминия из цеолита в раствор [8]. Процессы деалюминирования и декатионирования с одной стороны увеличивают обменную способность цеолита по отноше-

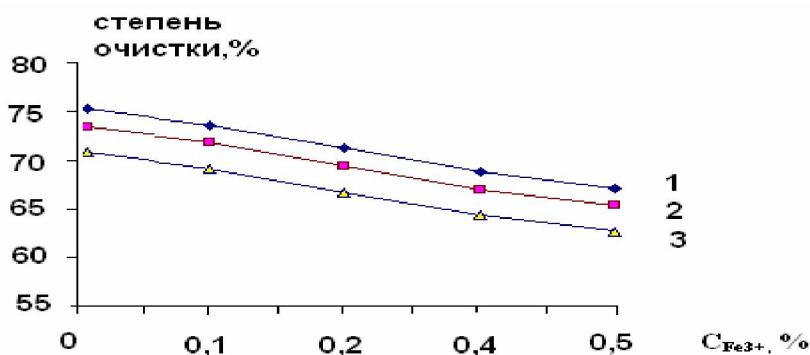


Рис. 3. Влияние концентрации железа в фосфорной кислоте на его сорбцию цеолитом: 1- 5 мин, 2 -15 мин, 3- 30 мин

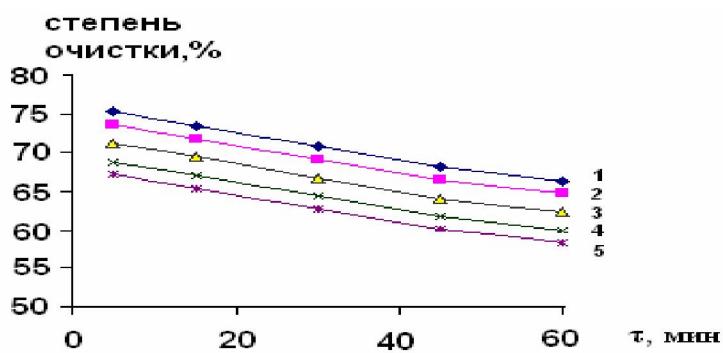


Рис. 4. Зависимость степени очистки ТФК от времени для разных концентраций железа: 1) 0,01%, 2) 0,10%, 3) 0,25%, 4) 0,40%, 5) 0,50%.

нию к железу за счет образования дополнительных активных центров. Однако с увеличением времени контакта цеолита с кислотой не исключается возможность конкуренции катионов железа и выделившихся в кислоту катионов алюминия, кальция и магния между собой. Возможно, что при высоких концентрациях железа в растворе, длительном и медленном перемешивании суспензии в системе создаются условия обратного входления катионов алюминия и двухвалентных металлов в решетку цеолита с вытеснением сорбированных катионов железа в кислоту. Этими процессами, по-видимому, объясняется уменьшение сорбционной способности цеолита по отношению к железу с длительностью процесса.

Исходя из полученных данных, можно сказать, что цеолит эффективен как сорбент в концентрированной фосфорной кислоте с содержанием катионов железа в широком диапазоне концентраций. Так, даже в «жестких» условиях процесса очистки ТФК ( $C_{Fe^{3+}}=0,5\%$ , Т:Ж=5:100,  $\phi=30$  минут) степень очистки фосфорной кислоты остается достаточно высокой и составляет 64%.

Однако для достижения более высоких результатов очистки фосфорной кислоты от железа процесс сорбции необходимо проводить при Т:Ж=5:100 в условиях быстрого перемешивания и минимальном времени контакта цеолита с кислотой. Исходя из результатов проведенной оптимизации процесса очистки фосфорной кислоты на модельной системе « $H_3PO_4$  – цеолит –  $Fe^{3+}$ » оптимальными условиями являются:  $\phi = 5-10$  мин,  $C_{Fe^{3+}}=0,01-0,098\%$ ,  $x=0$  или 90 об/мин.

Таким образом, полученное уравнение регрессии позволяет подобрать такие условия проведения процесса очистки фосфорной кислоты природным цеолитом, при которых достигается высокая степень сорбции железа. Следует отметить, что при значительных концентрациях железа в фосфорной кислоте процесс его сорбции достигается в начальный момент контакта сорбента с кислотой. В указанных условиях получена из сильно загрязненной катионами железа ТФК очищенная кислота с содержанием железа менее 0,00258 масс.%. То есть, зная концентрацию железа в фосфорной кислоте, регули-

руя продолжительность и скорость перемешивания раствора, а также соотношение кислоты и сорбента, можно получить фосфорную кислоту с высокой степенью очистки от катионов железа с дальнейшим использованием её в производстве технических фосфорных солей, кормовых фосфатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Султанбаева Г.Ш., Чернякова Р.М, Джусипбеков У.Ж, Ошакбаев М.Т. «Физико-химические исследования цеолита Шанкандайского месторождения»// Изв.НАН РК. Сер.хим. 2004. №5. С.54-59.

2. Арынов К.Т. Получение триполифосфата натрия высокой чистоты на основе шламовой фосфорной кислоты/ Дисс. канд. наук. Алматы. 1985. 189с.

3. Литвиненко В.И., Моисеевич О.Ю., Шубарева О.И. Очистка шламовой фосфорной кислоты от твердых примесей // Полимерные фосфаты, соли стеклокристаллические материалы из минерального сырья Казахстана / Труды ИХН Каз ССР. 1979. т.50. с.54-59.

4. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М. 1978. 319 с.

5. Умирбаева Р.С., Шевко В.М. Применение метода ротабельного планирования экспериментов второго порядка в изучении разрушения шламовой структуры твердо-фазными сорбентами //Механика и моделирование процессов технологии. Жамбыл. 1996. №2. С. 219-223.

6. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М. 1971. 496с.

7.Определение массовой доли железа // ГОСТ 10678-76. Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия.

8.Sultanbaeva G.Sh., Jusipbekov U.Zh., Chernyakova R.M. Use of nanomaterials on the basis of natural zeolite in the sorption processes of some heavy metals // International conference «Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology». V.1. Tomsk. Russia. 2006. p.140-141.

#### Резюме

« $\text{H}_3\text{PO}_4$  – цеолит –  $\text{Fe}^{3+}$ » модельдік жүйесінде табиғи цеолиттің темірді сіңіру үрдісіне негізгі технологиялық параметрлердің әсері математикалық жоспарлау әдісімен зерттелді. Фосфор қышқылының  $\text{Fe}^{3+}$  катиондарынан тазалаудың тиімді жағдайы анықталды.