

УДК 661.728 + 66.081 + 547.625 + 547.97

В.В. Галиш, А.М. Шахновський, М.Т. Картель, В.В. Мілютін

**ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ КОМБІНОВАНИХ ЦЕЛЮЛОЗНО-НЕОРГАНІЧНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ РАДІОАКТИВНОГО ЦЕЗІЮ**

In this article the optimization of the synthesis conditions of combined sorption materials based on cellulose fiber and copper ferrocyanide selective toward radioactive cesium. The influence of the parameters of modification process on the modifier in the bulk of organic carrier content and sorption characteristics of products was investigated. According to the results of mathematical processing of the experimental data the adequate statistical model of the modification of bleached cotton fiber with the solutions of copper ferrocyanide at different values of pH and temperature of the process were obtained. The optimal values of the technological parameters were determined using Harrington's desirability function. It was shown that the optimum parameters of the modification process allowing to obtain an effective sorbents with the content of copper ferrocyanide 4.37 % in the volume of the carrier, which are characterized by a recovery rate of cesium from aqueous solutions of 95.14 % and the distribution coefficient of 7501 ml/g, are pH 5.4 and temperature 90 °C. However, the optimal specific sorption properties (specific recovery rate of cesium 35.76 %/g and a distribution coefficient 2236 (ml/g)/g) is achieved when the modifier content is 2.71 % in a sorbent which is prepared at pH 7.8 and 90 °C.

**Keywords:** cellulose; bleached cotton fiber; copper ferrocyanide; modification; radiocaesium; full factorial experiment; optimization.

**Вступ**

Розроблення нових та вдосконалення наявних методів і матеріалів для дезактивації рідких радіоактивних відходів з різним рівнем активності є важливим завданням екології та хімічної технології. Традиційно, для видалення радіонуклідів з водних розчинів застосовують сорбційні методи з використанням різних сорбційних матеріалів: природних, синтетичних іонообмінних, комплексоутворювальних, модифікованих, композиційних тощо [1–5]. Ефективність сорбенту та характер процесу поглинання залежить від природи сорбційного матеріалу, концентрації радіоактивних і супутніх елементів, рН середовища. Ефективними поглиначами радіоактивного цезію в широкому діапазоні рН є фероціанід перехідних металів ([ФЦ]Me), які проявляють високу сорбційну здатність до  $^{137}\text{Cs}$  як з індивідуальних, так і з високосольових розчинів [6]. Основним чинником, який обмежує практичне використання таких солей, є вискодисперсний кристалічний стан [7]. Більшість розроблених способів одержання [ФЦ]-сорбентів полягають у просоченні неорганічних матриць з високою питомою поверхнею розчинами [ФЦ]Me, внаслідок чого одержують комбіновані матеріали з високим вмістом модифікатора в об'ємі носія [8]. До основних недоліків сорбентів на основі неорганічних носіїв можна віднести такі: високу пептизацію [ФЦ]-фази, невисокі кінетичні характеристики та неефективне використання маси модифікатора при сорбції радіо-

активного цезію. У зв'язку з цим актуальним є розроблення ефективних комбінованих сорбентів з невисоким вмістом і стійким утриманням [ФЦ]Me в об'ємі носія з високими сорбційними та кінетичними характеристиками. Вирішенням завдання, що склалося, може бути використання як носія [ФЦ]-фази природних полімерних матеріалів волокнистої структури, що дасть можливість одержувати матеріали з високими сорбційно-кінетичними характеристиками.

**Постановка задачі**

Мета роботи – оптимізувати технологічні параметри процесу модифікування вибіленого бавовняного волокна (ВБВ) розчинами [ФЦ]Cu.

Для досягнення поставленої мети необхідно:

- вибрати та реалізувати план експерименту;
- побудувати математичні моделі процесу одержання комбінованих сорбентів;
- провести параметричну ідентифікацію та статистичну перевірку математичних моделей;
- оптимізувати синтез комбінованих сорбентів з використанням одержаних математичних моделей.

**Експериментальна частина**

Для одержання комбінованих сорбційних матеріалів використовували ВБВ з вмістом компонентів нецелюлозної природи менше 1 %. Модифікування волокна та визначення сорбційно-селективних характеристик щодо цезію проводили згідно з методиками, описаними в [9].

Для визначення оптимальних умов одержання целюлозно-неорганічних сорбентів було реалізовано план повного факторного експерименту (ПФЕ) типу  $2^2$  [10]. Як фактори, що впливають на властивості комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів при модифікуванні, були вибрані такі змінні ( $x_i$ ):  $x_1$  – рН середовища;  $x_2$  – температура, °С. Змінними функціями ( $y_i$ ) було визначено наступні показники сорбентів:  $y_1$  – вміст [ФЦ]-фази, % від маси носія;  $y_2$  – ступінь вилучення радіоактивного цезію, %;  $y_3$  – коефіцієнт розподілення, мл/г;  $y_4$  – питомий ступінь вилучення, %/г;  $y_5$  – питомий коефіцієнт розподілення, (мл/г)/г. Вихідні дані для складання матриці планування експерименту ПФЕ типу  $2^2$  наведено у табл. 1.

**Таблиця 1.** Рівні й інтервали варіювання та кодування факторів  $x_i$  синтезу ВБВ-[ФЦ]Су

Фактори ( $x_i$ )	Рівні варіювання факторів			Інтервал варіювання
	$x_{i_b}$ (+1)	$x_{i_n}$ (-1)	$x_{i_0}$ (0)	
рН розчину ( $x_1$ )	11	3	7	4
Температура, °С ( $x_2$ )	90	70	80	10

Попередні дослідження виявили, що вміст неорганічної компоненти в об'ємі одержаних матеріалів зі збільшенням концентрації [ФЦ]Су в суспензії збільшується лінійно, однак, залежність питомих сорбційних властивостей щодо цезію при цьому має нелінійний характер [9], що пов'язано з розмірами агломератів модифікатора, які в основному визначають селективність сорбції та ефективність використання [ФЦ]-маси при цьому. Тому для побудови нелінійних моделей, що адекватно описують зазначений процес, план ПФЕ типу  $2^2$  було вирішено розширити додаванням нових проміжних рівнів у факторному просторі  $x_1$  та  $x_2$ . Внаслідок такого розширення вихідного плану було отримано й реалізовано факторні плани типу  $3^2$  і  $5^2$ .

У табл. 1 змінні параметри процесу записано в натуральних та кодованих значеннях, перехід до яких здійснюється за формулою

$$x_{i_k} = \frac{x_{i_n/i_b} - x_{i_0}}{\Delta x_i},$$

де  $x_{i_k}$  – кодоване значення фактора для нижнього ( $x_{i_n}$ ) або верхнього ( $x_{i_b}$ ) рівнів;  $x_i$  – натуральне значення фактора;  $x_{i_0}$  – нульовий рівень;  $\Delta x_i$  – інтервал варіювання фактора.

Ідентифікацію і статистичну перевірку математичних моделей процесу одержання ВБВ-[ФЦ]Су для показників  $y_i$  та багатокритеріальну оптимізацію на основі отриманих моделей було виконано в програмі STAT-SENS, яку розроблено на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів НТУУ “КПІ”.

### Обговорення результатів

Внаслідок аналізу поверхонь відгуків (рис. 1) для отриманих експериментально результатуючих показників  $y_i$  процесу одержання комбінованих сорбентів як математичних моделей запропоновано поліноми третього порядку, що дає змогу збільшити точність відтворення експериментальних даних. Поліноміальні експериментально-статистичні моделі, що використовувалися при розрахунках процесу модифікування ВБВ розчинами [ФЦ]Су, для двох незалежних змінних мають такий вигляд:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_1^2x_2 + b_7x_2^2x_1 + b_8x_1^3 + b_9x_2^3,$$

де  $y_i$  – показники комбінованих сорбентів;  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, b_7, b_8, b_9$  – коефіцієнти математичної моделі;  $x_1$  і  $x_2$  – значення факторів у кодованій безрозмірній формі.

За результатами експерименту було розраховано адекватні математичні моделі процесу модифікування ВБВ розчинами [ФЦ]Су за різних значень рН середовища та температури. Одержані рівняння регресії мають такий вигляд:

- вміст [ФЦ]-фази, % від маси носія:

$$y_1 = 3,092 - 1,561x_1 + 1,1x_2 - 0,572x_1x_2 - 0,677x_1^2 - 0,394x_2^2 - 0,383x_1^2x_2 + 0,230x_2^2x_1 - 2,14 \cdot 10^{-15}x_1^3 - 9,33 \cdot 10^{-3}x_2^3;$$

- ступінь вилучення радіоактивного цезію, %:

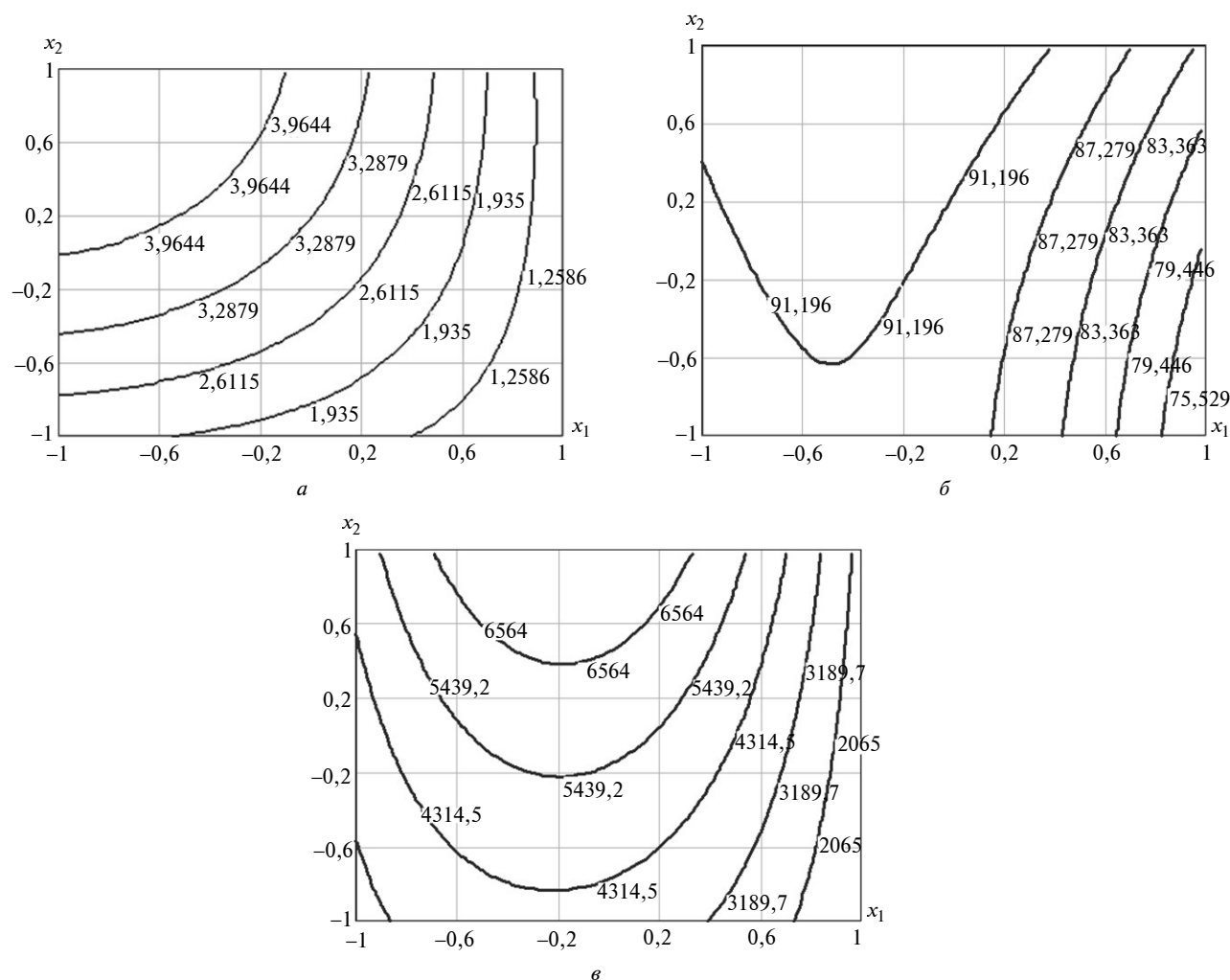


Рис. 1. Проекції кривих відгуку результируючих показників  $y_i$  синтезу комбінованих сорбентів на площину факторного простору  $x_1$  (рН розчину) та  $x_2$  (температура): *a* – вміст [ФЦ]-фази ( $y_1$ ), % від маси носія; *b* – ефективність вилучення радіоактивного цезію ( $y_2$ ), %; *c* – коефіцієнт розподілення ( $y_3$ ), мл/г

$$y_2 = 90,482 - 7,449x_1 + 2,704x_2 + 1,75x_1x_2 - 7,716x_1^2 + 0,967x_2^2 + 1,295x_1^2x_2 + 1,295x_2^2x_1 - 1,33 \cdot 10^{-3}x_1^3 + 1,33 \cdot 10^{-3}x_2^3;$$

- коефіцієнт розподілення, мл/г:

$$y_3 = 5730,6 - 1215,1x_1 + 1845,6x_2 - 299,32x_1x_2 - 3206,9x_1^2 + 7,0286x_2^2 - 1130,3x_1^2x_2 - 60,629x_2^2x_1 - 9,49 \cdot 10^{-12}x_1^3 + 0,533x_2^3.$$

Графіки, що відображають залежності показників  $y_i$  комбінованих сорбентів від умов модифікування, наведено на рис. 2.

З наведених на рис. 2, *a* даних видно, що максимальне значення показника  $y_i$  досягається при значеннях  $x_1$  та  $x_2$ , відповідно, 3 і 90 °С. Вочевидь, це пов'язано з тим, що ізоелектрична область целюлозного волокна перебуває в діапазоні рН 2,5–3,0. Подальше підвищення рН середовища супроводжується зменшенням вмісту [ФЦ]Cu і одержані за значення 11,0 комбіновані сорбенти характеризуються мінімальним вмістом неорганічної компоненти. Крім того видно, що зміна значення  $x_2$  при  $x_1$  11,0 не впливає на значення  $y_1$ . Проте в діапазоні значень  $x_1$  від 3,0 до 8,0 збільшення  $x_2$  істотно впливає на  $y_1$ . Так, підвищення температури з 70 до 80 °С

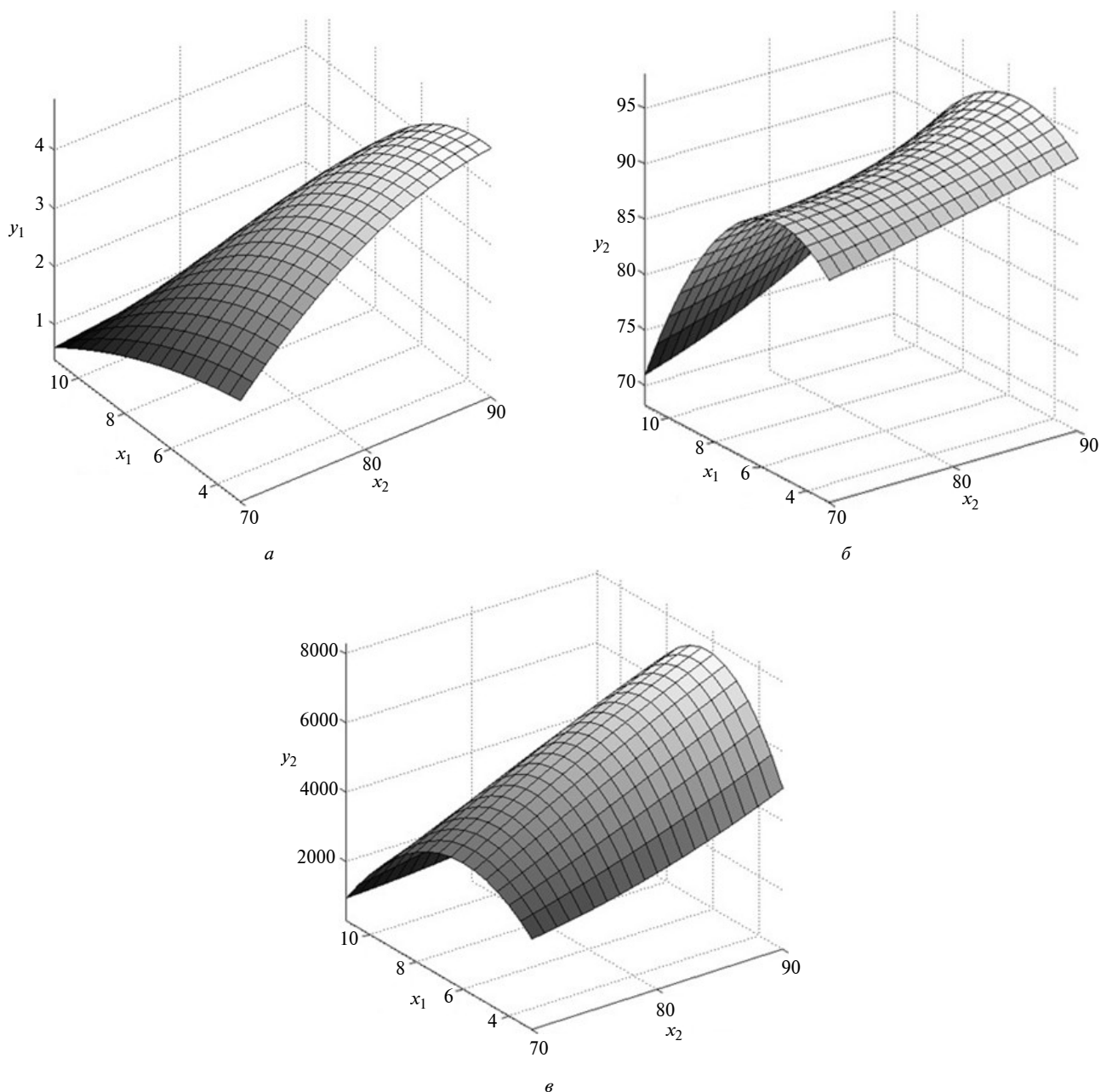


Рис. 2. Залежність показників  $y_i$  від умов модифікування: *a* – вміст [ФЦ]-фази, % від маси носія; *б* – ступінь вилучення радіоактивного цезію, %; *в* – коефіцієнт розподілення, мл/г

приводить до зростання неорганічної складової частини в об'ємі органічного носія в два рази, до 90 °С – в 2,5 рази.

З рис. 2, *б*, *в* видно, що максимальними значеннями  $y_2$  та  $y_3$  характеризуються зразки комбінованих сорбентів, одержані за  $x_1$ , на рівні 6,0 та  $x_2 = 90$  °С. Одержані за кислих значень рН вихідного розчину зразки сорбентів хоч і характеризуються більшим на 10 % вмістом [ФЦ]-фази в целюлозній матриці, од-

нак, сорбційні властивості при цьому є дещо нижчими. Комбінованим матеріалам із вмістом змішаного [ФЦ]К-Сi на рівні 1 % відповідають мінімальні значення ефективності вилучення цезію та коефіцієнта розподілення відповідно.

Одержані результати свідчать про суперечливий вплив технологічних параметрів на показники сорбентів, тому необхідним є розв'язання багатокритеріальної задачі пошуку оптимальних значень параметрів проведення техно-

логічного процесу модифікування. Для знаходження компромісного оптимального рішення було вирішено застосувати об'єднання критеріїв (показників якості) з використанням узагальненої функції бажаності. Із наявних типів узагальнених функцій бажаності для визначення оптимальних значень параметрів модифікування ВБВ розчинами [ФЦ]Cu було вибрано односторонні профілі бажаності Харрінгтона [11], при побудові яких натуральні значення показників  $y_i$  перетворюються у безрозмірні величини – часткові функції бажаності  $d_i$ , із використанням шкали бажаності в інтервалі від 0 до 1, тобто від “дуже погано” ( $d = 0,20-0,00$ ) до “дуже добре” ( $d = 1,00-0,80$ ). Шкалу бажаності для цього випадку по кожному з показників  $y_i$  наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Обмеження показників  $y_i$  для ВБВ-[ФЦ]Cu

Показник $y_i$	Значення	
	найкраще	найгірше
Вміст [ФЦ]-фази $y_1$ , % від маси носія	4,67	0,6
Ефективність вилучення радіоактивного цезію $y_2$ , %	95,2	70,9
Коефіцієнт розподілення $y_3$ , мл/г	7630	937

Узагальнену функцію бажаності  $D$ , одержану на основі часткових бажаностей, наведено на рис. 3. За результатами розрахунків встановлено, що оптимальними параметрами  $x_1$  та  $x_2$  є значення  $-0,4$  та  $0,99$  відповідно або в натуральному вигляді  $6,4$  та  $90$  °С. Для визначення

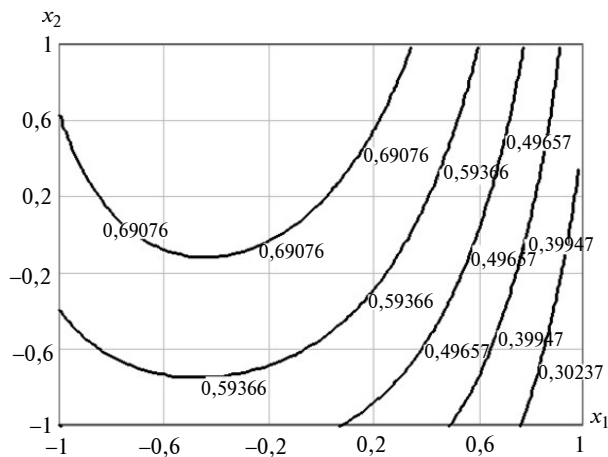


Рис. 3. Проекція узагальненої функції бажаності на площину факторного простору

них параметрів  $x_1$  та  $x_2$  значення в точках оптимуму для  $y_1$ ,  $y_2$  і  $y_3$  становлять  $4,37$  г,  $95,14$  % та  $7501$  мл/г відповідно.

Відомо, що зі збільшенням маси [ФЦ]Cu в об'ємі носія питомі показники сорбції зменшуються [4]. Для визначення ефективності використання маси модифікатора при сорбції цезію додатково вивчали вплив змін параметрів  $x_1$  та  $x_2$  на питомі значення ступеня вилучення радіоактивного цезію ( $y_4$ ) та коефіцієнта розподілення ( $y_5$ ). Унаслідок параметричної ідентифікації експериментально-статистичної моделі одержано наступні рівняння регресії, що адекватно описують вплив технологічних параметрів на показники сорбентів:

• питомий ступінь вилучення радіоактивного цезію, %/г:

$$y_4 = 27,245 + 11,181x_1 - 12,527x_2 + 1,969x_1x_2 + 28,247x_1^2 + 10,044x_2^2 + 9,509x_1^2x_2 - 0,671x_2^2x_1 + 23,345x_1^3 - 4,424x_2^3;$$

• питомий коефіцієнт розподілення, (мл/г)/г:

$$y_5 = 1900,8 + 601,16x_1 - 93,695x_2 + 161,04x_1x_2 - 706,5x_1^2 + 330,91x_2^2 + 250,75x_1^2x_2 + 13,151x_2^2x_1 - 317,35x_1^3 - 125,93x_2^3.$$

Графіки на рис. 4 відображають залежності показників  $y_4$  та  $y_5$  від умов модифікування і свідчать про те, що синтезовані за лужних значень параметра  $x_1$  сорбенти характеризуються високою сорбційною здатністю на одиницю маси [ФЦ]-фази. Це пов'язано з утворенням змішаних солей типу [ФЦ]K-Cu у лужному середовищі, оскільки поступове підвищення концентрації іонів  $\text{OH}^-$  у розчині супроводжується утворенням амфотерного гідроксиду міді (II), який при подальшому нагріванні розкладається з утворенням нерозчинного оксиду міді (II) та води.

Унаслідок розв'язання задачі багатокритеріальної оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона із врахуванням одержаних статистичних моделей для всіх показників  $y_i$  комбінованих сорбентів встановлено оптимальні параметри модифікування, які наведено в табл. 3.

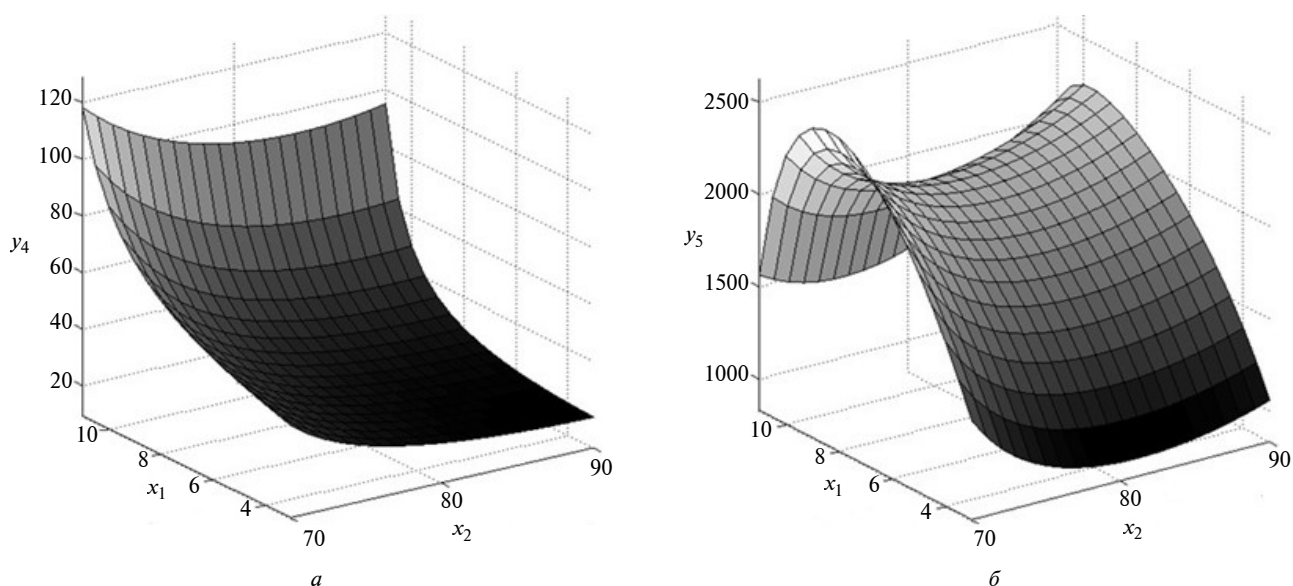


Рис. 4. Залежність показників  $y_i$  від технологічних параметрів: *a* – питомий ступінь вилучення радіоактивного цезію, %/г; *б* – питомий коефіцієнт розподілення, (мл/г)/г

Таблиця 3. Оптимальні значення змінних  $x_i$  та  $y_i$  в точках оптимуму

Показники	Значення	
	кодовані	натуральні
<b>Фактори <math>x_i</math>:</b>		
pH середовища $x_1$	0,45	7,8
температура $x_2$ , °C	0,99	90
<b>Параметри <math>y_i</math>:</b>		
вміст [ФЦ]-фази $y_1$ , %		
від маси носія	0,52	2,71
ступінь вилучення радіоактивного цезію $y_2$ , %	0,81	90,47
коефіцієнт розподілення $y_3$ , мл/г	0,75	5928
питомий ступінь вилучення $y_4$ , %/г	0,21	35,76
питомий коефіцієнт розподілення $y_5$ , (мл/г)/г	0,99	2236

Подані в табл. 3. дані свідчать, що за рН середовища 7,8 та температури процесу модифікування 90 °C одержані сорбенти характеризуються високою спорідненістю щодо цезію та

ефективним використанням маси [ФЦ]Cu при сорбції радіонукліду.

### Висновки

Таким чином, визначено оптимальні технологічні параметри процесу одержання комбінованих сорбентів на основі ВБВ і [ФЦ]Cu. Показано, що зміна технологічних параметрів процесу модифікування неоднозначно впливає на показники якості одержаних сорбційних матеріалів. За результатами розв'язання задачі багатокритеріальної оптимізації встановлено, що оптимальними параметрами процесу, що дають можливість одержати зразки сорбентів з високими сорбційними властивостями щодо радіоактивного цезію та забезпечують ефективне використання маси [ФЦ]Cu при сорбції радіонукліду, є рН середовища 7,8 та температура процесу 90 °C.

Одержані результати будуть використані в подальших дослідженнях, пов'язаних з розробленням способів одержання селективних до радіоактивного цезію комбінованих сорбентів на основі целюлозного волокна і фероціанідів різних *d*-металів.

### Список літератури

1. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. журн. (Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Л, № 5. – С. 55–63.
2. C. Dwivedi et al., “Removal of cesium by spherical resorcinol-formaldehyde resin beads: sorption and kinetic studies,” J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 297, no. 1, pp. 1–8, 2013.

3. *L.A. Shelkvnikova et al.* "Selectivity of ion exchangers in extracting cesium and rubidium from alkaline solutions," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 87, no. 1, pp. 125–128, 2013.
4. *Анализ эффективности сорбентов типа "Фолиокс" для очистки вод спецпрачечных и душевых от радионуклидов и органических примесей / В.А. Ерофеев, Н.И. Черкашина, Д.Ю. Сулаво и др. // Збірн. наук. праць СНУЯЕтаП. Екологічна безпека. – 2013. – Вип. 2, № 46. – С. 97–101.*
5. *T. Kubota et al.*, "Removal of radioactive cesium, strontium, and iodine from natural waters using bentonite, zeolite, and activated carbon," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 296, no. 2, pp. 981–984, 2013.
6. *V.V. Milyutin et al.* "Coprecipitation of microamounts of Cs with ferrocyanides of various metals," *Radiochem.*, no. 5, pp. 479–480, 2004.
7. *Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов и др. – М.: Наука, 1971. – 320 с.*
8. *C.-T. Huang and G. Wu*, "Improvement of Cs leaching resistance of solidified radwastes with copper ferrocyanide (CFC)-vermiculite," *Waste Manag.*, no. 19, pp. 263–268, 1999.
9. *Галиш В.В.* Синтез та сорбційні властивості комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів для концентрування цезію-137 / В.В. Галиш, М.Т. Картель, В.В. Мілютін // *Поверхность. – 2013. – Вип. 5, № 20. – С. 135–143.*
10. *Бондарь А.Г., Статюха Г.А.* Планирование эксперимента в химической технологии. – К.: Вища шк. – 1976. – 184 с.
11. *Ахназарова С.Л., Гордеев Л.С.* Использование функции желательности Харрингтона при решении оптимизационных задач химической технологии. – М.: Издат. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 76 с.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
30 вересня 2014 року