

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КОМБІНОВАНИХ ЦЕЛЮЛОЗНО-НЕОРГАНІЧНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЦЕЗІЮ-137

В.В. Галиш¹, А.М. Шахновський², М.Т. Картель¹, В.В. Мілютин³

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164, Україна, e-mail: v.galysh@gmail.com

²Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут»,
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

³Інститут фізичної хімії і електрохімії ім. О.Н. Фрумкіна Російської академії наук,
пр. Ленінський 31, 119071, Москва, Росія

За результатами математичної обробки експериментальних даних були одержані експериментально-статистичні моделі процесу модифікування вибіленого бавовняного волокна суспензіями фероціаніду міді. Визначені оптимальні значення умов синтезу сорбентів з використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона. Встановлено, що оптимальними параметрами, які дозволяють одержувати ефективні комбіновані сорбційні матеріали з оптимальним вмістом неорганічної складової в об'ємі органічного носія та високою сорбційною здатністю щодо радіоцезію, є концентрація модифікатора 4 г/л та температура процесу 90 °С. Проте з врахуванням питомих значень показників ефективності вилучення цезію та коефіцієнту розподілу, які характеризують сорбційно-селективну здатність маси фероціаніду, визначені оптимальні параметри складають 4 г/л та 70 °С відповідно.

Вступ

Стрімкий розвиток хімічної промисловості пов'язаний з забрудненням біосфери стабільними та радіоактивними елементами. Основну масу радіоактивних викидів та рідких радіоактивних відходів хімічного виробництва представляють довгоживучі радіонукліди, до яких відноситься цезій-137 [1]. Сучасні методи дезактивації водних розчинів від мікрокілокостей цезію передбачають використання сорбційних матеріалів, які, як правило, є малоефективними через низьку селективність [2], обмежений робочий діапазон рН [3] та незадовільні кінетичні характеристики [4].

Науковий та практичний інтерес на сьогоднішній день становить можливість використання відновлювальної рослинної сировини у виробництві матеріалів, призначених для вирішення екологічних проблем, які пов'язані з техногенним забрудненням навколишнього середовища екотоксикантами різної природи, в тому числі радіоелементами [5 – 7]. Тому актуальним завданням хімічної технології є розробка способів одержання нових сорбентів на основі високомолекулярних складових рослинної сировини та гетерополісполук, які в індивідуальному стані характеризуються високою спорідненістю щодо радіонуклідів. Одним з можливих, але мало вивчених, способів є одержання комбінованих сорбентів введенням в об'єм органічного носія високодисперсних фаз фероціанідів d-металів ([ФЦ]М), що володіють високими сорбційно-селективними характеристиками щодо радіоцезію [8, 9]. До основних переваг використання рослинних полімерів можна віднести порівняно низьку собівартість, доступність та необмеженість сировинної бази, легкість перероблення з використанням термічних, хімічних та фізичних методів обробки, достатню механічну міцність та легкість утилізації.

Привабливість вибіленого бавовняного волокна (ВБВ) як носія [ФЦ]-солі обумовлена відсутністю лігніну, а також смол, жирів, восків у вихідній сировині, що

лімітують проникнення реагентів до міжклітинного простору. Внаслідок цього виключається необхідність використання додаткових підготовчих операцій, що потребують додаткового обладнання та ресурсовитрат. Високий вміст високомолекулярної полісахаридної складової у вихідному матеріалі дозволить одержувати кінцеві продукти, що характеризуються однорідною структурою та властивостями.

Наші попередні дослідження показали, що модифікування ВБВ суспензіями фероціаніду міді ([ФЦ]Cu) дозволяє одержати ефективні комбіновані сорбенти, що характеризуються стійким утриманням фази модифікатора в об'ємі носія, високими сорбційною здатністю щодо радіоцезію та кінетичними характеристиками [10, 11]. Важливим науково-технічним завданням одержання комбінованих сорбентів типу ВБВ-[ФЦ]Cu є пошук оптимальних умов їх синтезу.

Мета роботи – оптимізація процесу одержання комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів на основі ВБВ і [ФЦ]Cu, призначених для концентрування цезію з низькоактивних водних розчинів.

Представлені нижче дослідження здійснювалися у такій послідовності.

1. Експериментальні дослідження (вибір та реалізація плану експерименту).
2. Побудова математичних моделей процесу одержання комбінованих сорбентів (вибір виду моделей, параметрична ідентифікація та статистична перевірка математичних моделей).
3. Прийняття рішень на основі математичних моделей з метою оптимізації процесу одержання комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів

Експериментальна частина

Для одержання комбінованих сорбційних матеріалів використовували ВБВ з вмістом полісахаридної складової 99,5 %, гексаціаноферат калію і сульфат міді марок «х.ч.» та дистильовану воду за ГОСТ 6709-72. Іммобілізацію [ФЦ]-солі на поверхні носія проводили шляхом витримання ВБВ в суспензіях [ФЦ]Cu різної концентрації (1 – 5 г/л) за підвищеної температури (70 – 90 °С). Співвідношення $Me/[Fe(CN)_6]^{4-}$ завжди залишалось сталим і складало 1,5. Загальна тривалість модифікування – 120 хв. Після закінчення процесу модифікування одержані сорбційні матеріали віджимали від розчину, промивали дистильованою водою від надлишку [ФЦ]M та висушували за температури 80 °С до вологості 7 – 8 %.

Сорбцію ^{137}Cs на одержаних сорбційних матеріалах проводили в статичних умовах шляхом безперервного перемішування наважки сорбенту масою 0,05 г з 20 мл модельного розчину (питома активність $^{137}Cs \sim 10^5$ Бк/л) до досягнення рівноважної концентрації. Питому активність радіонукліда ^{137}Cs в розчинах визначали прямим радіометричним методом з використанням двоканального гамма-аналізатора NRG-603 ("Тесла", Чехія). Сорбційну здатність синтезованих целюлозно-неорганічних сорбентів щодо ^{137}Cs оцінювали за значеннями показників – ефективність вилучення (Еф, %) і коефіцієнт розподілу (K_d , мл/г):

$$E\phi = (1 - A_0 / A_p) \cdot 100,$$

$$K_d = [(A_0 - A_p) / A_p] (V_p / m_c),$$

де A_0 , A_p – питома активність радіонукліду ^{137}Cs у вихідному розчині та рівноважному стані відповідно, Бк/л; V_p – об'єм розчину, мл; m_c – наважка сорбенту, г.

На початковому етапі для реалізації досліджень було обрано план повного факторного експерименту (ПФЕ) 2^2 [12]. Як фактори, що впливають на властивості ВБВ-[ФЦ]Cu при модифікуванні, були обрані наступні змінні (x_i): x_1 – концентрація

модифікатора, г/л; x_2 – температура, °С. Змінними функціями (y_i) були визначені наступні показники сорбентів: y_1 – вміст [ФЦ]-солі, % від маси носія; y_2 – ефективність вилучення радіоцезію, %; y_3 – коефіцієнт розподілу, мл/г; y_4 – питома ефективність вилучення, %/г; y_5 – питомий коефіцієнт розподілу, (мл/г)/г.

Вихідні дані для складання матриці планування наведені в табл. 1, де змінні параметри процесу записані в натуральних та кодованих значеннях, перехід до яких здійснюється за формулою:

$$x_{ik} = (x_{in} - x_{i0})/\Delta x_i,$$

де x_{ik} – кодоване значення фактора; x_{in} – натуральне значення фактора; x_{i0} – нульовий рівень; Δx_i – інтервал варіювання фактору.

Попередні дослідження показали, що вміст неорганічної компоненти в об'ємі одержаних матеріалів зі збільшенням концентрації [ФЦ]Cu у суспензії збільшується лінійно. Однак залежність питомих сорбційних властивостей щодо цезію при цьому носить нелінійний характер, що пов'язано з розмірами агломератів модифікатора, які, головним чином визначають селективність сорбції та ефективність використання [ФЦ]-маси. Тому для побудови нелінійних моделей, що адекватно описують зазначений процес, план ПФЕ типу 2^2 було вирішено розширити шляхом додавання нових проміжних рівнів у факторному просторі x_1 та x_2 .

Таблиця 1. Рівні та інтервали варіювання та кодування факторів x_i процесу одержання ВБВ-[ФЦ]Cu

Фактори (x_i)	Позначення	Фактори	
		x_1 , г/л	x_2 , °С
Нульовий рівень	x_{0i}	3	80
Інтервал варіювання	Δx_i	2	10
Верхній рівень (+1)	x_{iv}	5	90
Нижній рівень (-1)	x_{in}	1	70

Математичні моделі процесу одержання комбінованих сорбентів

На основі аналізу поверхонь відгуку (рис. 1) для отриманих експериментальних результуючих показників y_i процесу одержання комбінованих сорбентів як математичну модель запропоновано поліноми третього порядку, що дозволяє збільшити точність відтворення експериментальних даних. Отже, у подальших розрахунках процесу модифікування ВБВ суспензіями [ФЦ]Cu використано поліноміальні експериментально-статистичні моделі, які для двох незалежних змінних мають 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.

Параметричну ідентифікацію математичних моделей проведено за методом найменших квадратів. В результаті математичної обробки одержаних експериментальних даних з урахуванням критеріїв Кохрена і Фішера були визначені рівняння регресії, що адекватно описують синтез комбінованих сорбентів. Значення коефіцієнтів b_i , одержаних рівнянь регресії для відповідних показників y_i , наведені в табл. 2 (наведено також коефіцієнти, що за результатами подальшої статистичної перевірки визначені як незначущі).

Таблиця 2. Значення коефіцієнтів математичних моделей синтезу комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів

Коефіцієнт	Показник y_i				
	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5
b_0	2,91	91,25	4415,3	30,91	1487,6
b_1	1,51	3,39	2916,7	-16,58	158,84
b_2	0,91	1,75	989	-10,56	-216,66
b_3	0,59	0,83	809	-3,29	-217,64
b_4	-0,61	-0,74	-102,23	23,10	639,94
b_5	-0,33	-0,03	-88,11	7,66	197,2
b_6	-0,26	-0,13	390	4,69	493,66
b_7	-0,32	0,17	-15,03	6,22	244,51
b_8	-0,26	-1,22	-1485,5	-12,97	-720,4
b_9	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$-2,03 \cdot 10^{-15}$	$8,46 \cdot 10^{-12}$	-4,21	-99,06

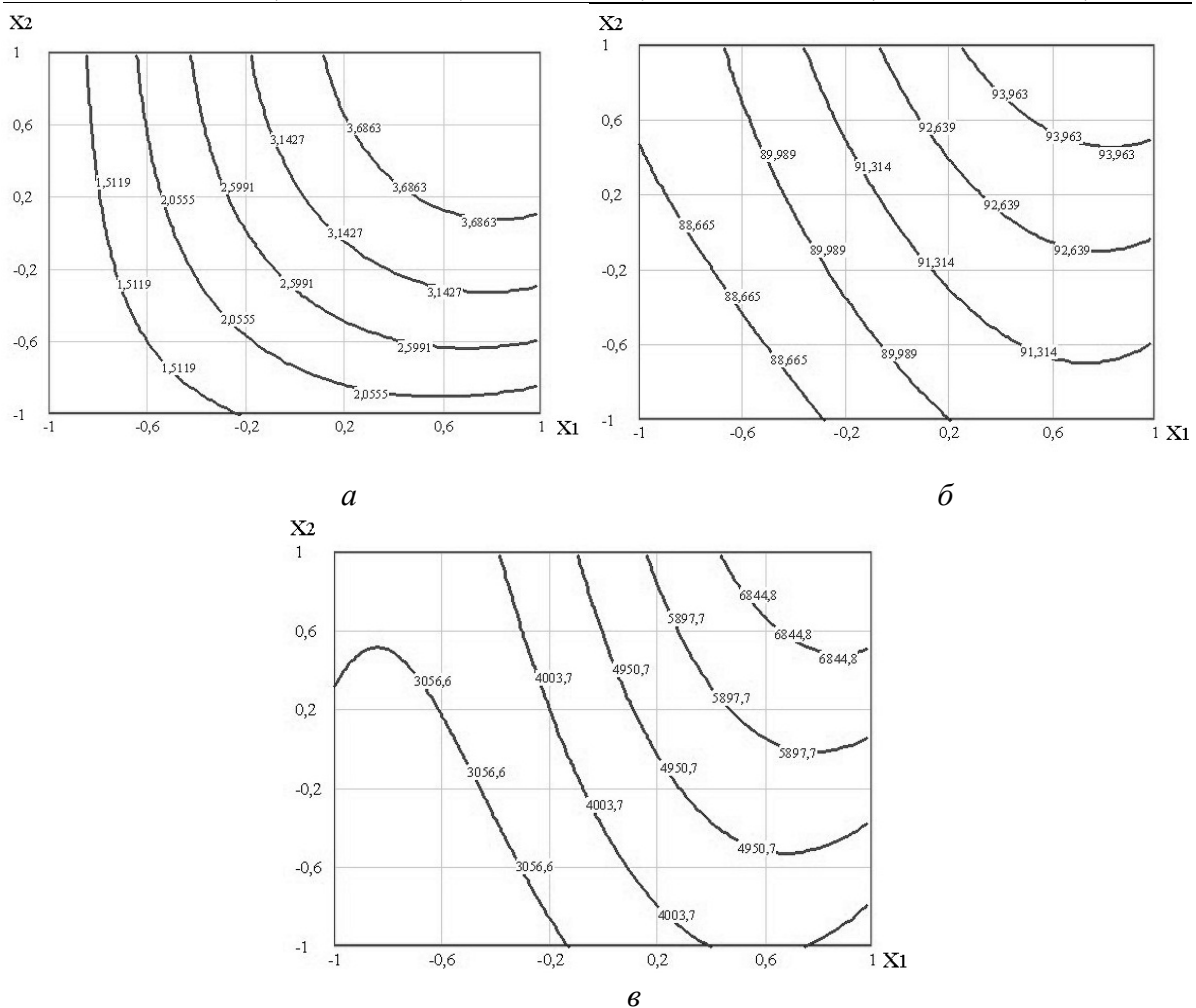


Рис. 1. Проекції кривих відгуку результуючих показників y_i синтезу комбінованих сорбентів на площину факторного простору x_1 (концентрація модифікатора) та x_2 (температура): *a* – вміст [ФЦ]-солі, % від маси носія (y_1); *б* – ефективність вилучення радіоцезію, % (y_2); *в* – коефіцієнт розподілу, мл/г (y_3).

Пошук оптимальних значень параметрів проведення процесів

Із фізико-хімічної сутності досліджуваних процесів випливає, що задача пошуку оптимальних значень параметрів проведення синтезу є багатокритеріальною, причому

критерії, які належить одночасно взяти до уваги, є взаємно суперечливими (конфліктуючими). Тому для знаходження компромісного оптимального рішення було вирішено застосувати об'єднання критеріїв (показників якості) з використанням узагальноної функції бажаності.

Із наявних типів узагальнених функцій бажаності було обрано функцію Харрінгтона як таку, що добре себе зарекомендувала при багатокритеріальній оптимізації у випадку поліноміальних цільових функцій [13].

Підхід на основі функції бажаності передбачає наступні кроки.

а) Натуральні значення показників u_i перетворюються у безрозмірні величини – часткові функції бажаності d_i із використанням шкали бажаності в інтервалі від 0 до 1, тобто від «дуже погано» ($d = 0,20 \dots 0,00$) до «дуже добре» ($d = 1,00 \dots 0,80$). Для визначення оптимальних значень параметрів модифікування ВБВ розчинами [ФЦ]Cu вказаним способом були обрані однобічні профілі бажаності Харрінгтона. Шкалу бажаності для цього випадку по кожному з показників u_i наведено у табл. 3.

Таблиця 3. Шкала бажаності для показників u_i для ВБВ-[ФЦ]Cu

Показник u_i	«Найкраще» значення	«Найгірше» значення
Вміст [ФЦ]-фази u_1 , % від маси носія	4,2	0,9
Ефективність вилучення радіоцезію u_2 , %	95,2	87,4
Коефіцієнт розподілу u_3 , мл/г	7630	2010
Питома ефективність вилучення u_4 , %/г	98,2	22,7
Питомий коефіцієнт розподілення u_5 , (мл/г)/г	3097	1616

б) На основі часткових функцій бажаності знаходять вираз для об'єднуючого критерію оптимізації – узагальноної функції бажаності D (рис. 2).

в) Однокритеріальну задачу оптимізації узагальноної функції бажаності вирішують із використанням того чи іншого числового методу оптимізації. У даному дослідженні з метою гарантування досягнення глобального оптимуму пошук оптимуму узагальноної функції бажаності було здійснено методом сканування з кроком 0,001.

Обговорення результатів

За результатами розрахунків встановлено, що оптимальними значеннями x_1 та x_2 є 4 г/л та 90 °С, при яких значення в точках оптимуму для u_1 , u_2 та u_3 складають відповідно 4,2 %, 94,8% та 7570 мл/г. Дійсно, експериментальним шляхом показано, що одержані за зазначених параметрів комбіновані сорбційні матеріали ВБВ-[ФЦ]Cu характеризуються вмістом [ФЦ]-солі – 4,2 %, ефективністю вилучення радіоцезію – 95,2 % та коефіцієнтом розподілу – 7620 мл/г (наведені значення є середніми для 3 паралельних дослідів, похибка вимірювань не перевищує 10 %). Збільшення концентрації [ФЦ]Cu у вихідному розчині вище 4 г/л не приводить до збільшення вмісту неорганічної складової в об'ємі целюлозних носіїв і, як результат, до зміни сорбційної здатності щодо радіонукліду. За вказаних параметрів процесу відбувається максимальне насичення матриці фазою модифікатора і подальше підвищення концентрації є недоцільним.

Разом з тим встановлено, що збільшення вмісту неорганічної складової в об'ємі ВБВ (як результат підвищення концентрації модифікатора та температури процесу) сприяє покращенню сорбційної здатності щодо ^{137}Cs . Проте питомі значення

ефективності вилучення та коефіцієнту розподілу (віднесені до маси модифікатора) при цьому поступово зменшуються, що пояснюється зменшенням активних центрів зв'язування цезію на одиницю маси [ФЦ]Cu. Тому необхідним є визначення оптимальних параметрів з урахуванням всіх показників y_i . Результати розрахунків багатокритеріальної оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона з урахуванням одержаних статистичних моделей для всіх показників комбінованих сорбентів встановлено, що оптимальними параметрами, є концентрація модифікатора у вихідному розчині 4,3 г/л та температура 70 °С. Розраховані значення y_i для вказаних параметрів та експериментальні дані, одержані за концентрації 4 г/л та температури 70 °С, наведені в табл. 4.

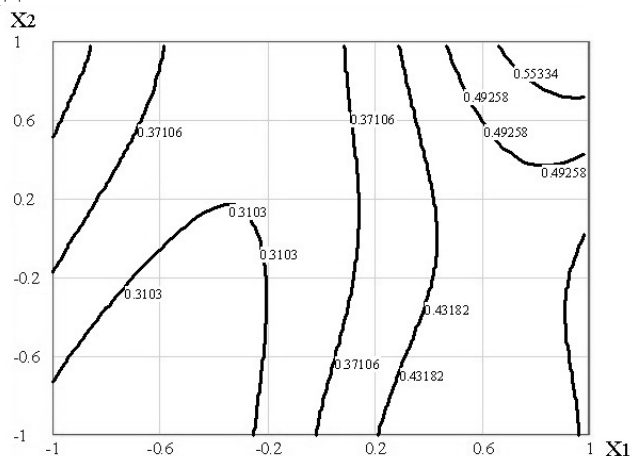


Рис. 2. Проекція узагальненої функції бажаності на площину факторного простору.

Таблиця 4. Розрахункові та експериментальні значення y_i в точці оптимуму

Показник y_i	Значення y_i	
	розрахункове	експериментальне
Вміст [ФЦ]-фази y_1 , % від маси носія	1,8	1,7
Ефективність вилучення радіоцезію y_2 , %	90,6	90,5
Коефіцієнт розподілу y_3 , мл/г	4088	3680
Питома ефективність вилучення y_4 , %/г	52,9	52,0
Питомий коефіцієнт розподілу y_5 , (мл/г)/г	2270	2115

Наведені в табл. 4. дані свідчать, що розраховані значення y_i майже не відрізняються від експериментальних і добре узгоджуються між собою, що також вказує на адекватність одержаних математичних моделей.

Програмне забезпечення

Ідентифікацію і статистичну перевірку математичних моделей процесу одержання ВБВ-[ФЦ]Cu для показників y_i та багатокритеріальну оптимізацію на основі отриманих моделей було виконано в програмі STAT-SENS, яка розроблена на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів НТУУ «КПІ».

Висновки

Оптимізовано спосіб одержання комбінованих сорбентів целюлозно-неорганічного типу на основі [ФЦ]Cu. Оптимальними параметрами процесу

модифікування, які дозволяють одержати зразки сорбентів з високими сорбційними властивостями щодо радіоцезію, є концентрація модифікатора 4 г/л та температура 90 °С. Однак оптимальними параметрами, що забезпечують одержання матеріалів з ефективним використанням маси [ФЦ]Cu при сорбції радіонукліду, є значення концентрації модифікатора та температури процесу відповідно 4 г/л та 70 °С. Загалом одержані результати можуть бути покладені в основу синтезу комбінованих матеріалів на основі целюлозного волокна і різних [ФЦ]М.

Література

1. Василенко И.Я., Василенко О.И. Радиоактивный цезий // Энергия: экономика, техника, экология. – 2001. – №7. – С. 16 – 22.
2. Kargov S.I., Shelkovnikova L.A., Ivanov V.A. et al. The nature of ion exchanger selectivity of phenol-formaldehyde sorbents with respect to cesium and rubidium ions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2012. – Vol. 86, № 5. – P. 860 – 866.
3. Aldayel O.A., Alandis N.M., Mekhemer W.K. et al. Removal of cesium and strontium from aqueous solution by natural bentonite: effect of pH, temperature and bentonite treatment // Journal of Environmental Science and Engineering – 2010. – Vol. 4, № 4. – P. 1 – 10.
4. Solbra S., Allison N., Waite S. et al. Cesium and strontium ion exchange on the framework titanium silicate $M_2Ti_2O_3 \cdot SiO_4 \cdot nH_2O$ (M = H, Na) // Environment Science and Technology. – 2001. – № 35. – P. 626 – 629.
5. Ding D., Zhao Y., Yang S. et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue – walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies // Water Research. – 2013. – № 47. – P. 2563 – 2571.
6. Ерофеев В.А., Черкашина Н.И., Сулавко Д.Ю. и др. Анализ эффективности сорбентов типа «Фолиокс» для очистки вод спецпрачечных и душевых от радионуклидов и органических примесей // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. Екологічна безпека. – 2013. – Вип. 2 (46). – С. 97 – 101.
7. Omar H.A., Abd El-Baset Attia Kinetic and equilibrium studies of cesium-137 adsorption on olive waste from aqueous solutions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – Vol. 55, № 5. – P. 497 – 504.
8. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. – Москва: Наука, 1971. – 320 с.
9. Milyutin V.V., Gelis V.M., Klindukhov V.G., Obruchikov A.V. Coprecipitation of microamounts of Cs with ferrocyanides of various metals // Radiochemistry. – 2004. – № 5. – P. 479 – 480.
10. Галиш В.В., Картель М.Т, Милютін В.В. Синтез та сорбційні властивості комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів для концентрування цезію-137 // Поверхность. – 2013. – Вып. 5, № 20. – С. 135–143.
11. Galysh V.V., Kartel M.T., Milyutin V.V. et al. Composite cellulose-inorganic sorbents for ^{137}Cs recovery // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2014. – V.301, №2. – P. 315 – 321.
12. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. – К.: Вища школа. – 1976. – 184 с.
13. Ахназарова С.Л., Гордеев Л.С. Использование функции желательности Харрингтона при решении оптимизационных задач химической технологии. – Москва: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2003. – 76 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦЕЗИЯ-137

В.В. Галыш¹, А.М. Шахновский², Н.Т. Картель¹, В.В. Милютин³

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

²Национальный технический университет Украины
«Киевский Политехнический Институт»,
пр. Победы, 37, Киев, 03056, Украина

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, пр. Ленинский 31, 119071, Москва, Россия

По результатам математической обработки полученных экспериментальных данных получены экспериментально-статистические модели процесса модифицирования беленого хлопкового волокна суспензиями ферроцианида меди. Определены оптимальные условия синтеза сорбентов с использованием обобщенной функции желательности Харрингтона. Установлено, что оптимальными параметрами, которые позволяют получать эффективные комбинированные сорбционные материалы с оптимальным содержанием неорганической составляющей в объеме органического носителя и высокой сорбционной способностью по отношению к радиоцезию, является концентрация модификатора 4 г/л и температура процесса 90 °С. Однако с учетом удельных значений показателей эффективности извлечения цезия и коэффициента распределения, которые характеризуют сорбционно-селективную способность массы ферроцианида, определенные оптимальные параметры составляют 4 г/л и 70 °С соответственно.

OPTIMIZATION OF OBTAINING PROCESS OF COMBINED CELLULOSE- INORGANIC SORBANTS FOR THE CONCENTRATION OF CAESIUM-137

V.V. Galysh¹, A.M. Shahnovskiy², M.T. Kartel¹, V.V. Milyutin³

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine

²National technical university of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute»,
Peremogy avenue, 37, Kiev, 03056, Ukraine

³A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of
Sciences, Leninskiy avenue 31, 119071 Moscow

According to the results of mathematical processing of the obtained experimental data an adequate statistical model of the modification process of bleached cotton fiber with copper ferrocyanide solutions were obtained. The optimal values of the process parameters using Harrington's desirability function were determined. It was found out that the optimal parameters that allow to obtain an effective combined sorption materials with optimum content of inorganic component in the volume of the organic bulk and with high sorption capacity towards radiocaesium, are the modifier concentration of 4 g/l and a process temperature of 90 °C. However, taking into account the specific values of the recovery rate of caesium and distribution coefficient, that characterizing sorption and selective ability ferrocyanide mass, determined optimal parameters are 4 g/l and 70 °C respectively.