

УДК 661.183.122+661.883.1

Ю.М. Феденко, інженер,  
І.М. Астрелін, д-р техн. наук, проф.,  
Т.А. Донцова, канд. хім. наук,  
Нац. техн. ун-т України "КПІ", м. Київ

## ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ СИНТЕЗУ НАНОКОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ $ZrO_2$

**Вступ.** Вразливий розвиток демонструють наукові та технологічні дослідження і розробки з синтезу та практичного використання нових функціональних матеріалів нано- і навіть пікодисперсності. Не виключенням є й матеріали на основі цирконію (IV) оксиду ( $ZrO_2$ ), у яких, завдяки наноструктурному стану останнього, збільшуються механічна міцність, каталітична активність, сорбційна ємність тощо. Крім того, питома площа поверхні нанодисперсного  $ZrO_2$  є значно більшою, що покращує контакт з зовнішнім середовищем.

Проте, суттєвою перешкодою для застосування нанодисперсного  $ZrO_2$ , наприклад, як сорбенту, є його висока вартість. Для здешевлення  $ZrO_2$  можливе використання його в поєднанні з більш дешевими носіями, наприклад, активованим вугіллям, силікагелем, цеолітами та ін. Це може забезпечити, по-перше, більш раціональне (економне) використання  $ZrO_2$ , а, по-друге, прогнозує отримання дрібних наночастинок  $ZrO_2$  з високим ступенем монодисперсності.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найперспективнішим носієм для композитних матеріалів на основі нанодисперсного  $ZrO_2$  є активоване вугілля, приймаючи до уваги його розвинену питому площу поверхні, низьку вартість і слабку спорідненість до молекул води. Останній чинник забезпечує високу селективність активованого вугілля при застосуванні як сорбенту саме у водному дисперсійному середовищі [1...3].

Пошук композитних матеріалів з прийнятними сорбційними характеристиками передбачає проведення значної кількості експериментів для встановлення раціональних умов синтезу. Одним зі шляхів спрощення пошуку таких умов є застосування методів планування і математичної обробки результатів експериментів.

При виборі раціонального варіанту композиту виникає задача багатокритеріальної оптимізації. Основною концепцією, що використовується при багатокритеріальній оптимізації, є концепція недомінуючих точок в просторі розв'язків і в критеріальному просторі (множині Парето) [4].

Задача багатокритеріальної оптимізації перетворюється на однокритеріальну шляхом згортки окремих критеріїв оптимальності. Розрізняють два способи такої згортки. Застосовано адитивний спосіб, коли узагальнений критерій оптимальності розраховують за формулою

$$S(X) = w_1 f_1(X) + w_2 f_2(X) + \dots + w_p f_p(X),$$

де  $w_i$  — ваговий коефіцієнт критерію  $f_i(X)$ .

В результаті розв'язку оптимізаційної задачі за згорткою критеріїв одержують Парето-оптимальну точку. Якщо окремі показники якості описуються опуклими функціями, то для знаходження такої точки формуються необхідні і достатні умови [5].

Таким чином, планування експерименту по синтезу композиційного функціонального цирконійоксидновмісного наноматеріалу як сорбенту з наступним використанням математичної обробки повинно привести до зменшення кількості експериментального матеріалу для виявлення найбільш раціональних параметрів його синтезу.

**Мета дослідження** — побудова адекватної математичної моделі синтезу нанокompозиту "цирконію (IV) оксид — активоване вугілля" з наступною оптимізацією за групою показників

DOI: 10.15276/opus.1.43.2014.42

© Ю.М. Феденко, І.М. Астрелін, Т.А. Донцова, 2014

методом згортки для виявлення найбільш раціональних умов одержання наноконпозиційного сорбційного матеріалу на основі  $ZrO_2$ .

**Викладення основного матеріалу.** Як вихідні матеріали використані наступні реактиви: цирконію (IV) оксихлорид 8-водний ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) кваліфікації “хч”, карбамід кваліфікації “чда”, активоване вугілля марки БАВ-А.

Наноконполит “цирконію (IV) оксид — активоване вугілля” отриманий методом гомогенного осадження за методикою [6,7].

Пошук раціональних умов синтезу наноконполиту “цирконію (IV) оксид — активоване вугілля” методом гомогенного осадження здійснений з використанням концепції Парето за допомогою адитивної функції згортки.

Параметром оптимізації прийнята статична обмінна ємність наноконполиту (СОЄ) —  $Y_1$  та його собівартість —  $Y_2$ . Методом випадкового балансу, а також враховуючи об’єм води, використаної для синтезу наноконполиту в лабораторних умовах ( $200 \text{ см}^3$ ), встановлені незалежні фактори, що впливають на процес:  $X_1$  — маса карбаміду, г;  $X_2$  — маса активованого вугілля, г;  $X_3$  — маса  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , г.

Дані щодо кожного фактору представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Основні характеристики плану експерименту

Найменування	Маса карбаміду, г	Маса активованого вугілля, г	Маса $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , г
Основний рівень	35	5	5
Інтервал варіювання	5	1,5	1,5

**Результати.** Матриця планування та результати експерименту для побудови математичної моделі представлена в табл. 2.

Таблиця 2

Матриця планування експерименту

$x_1$	$x_2$	$x_3$	Маса $ZrOCl_2$ , г	Маса БАВ-А, г	Маса карбаміду, г	СОЄ <sub>пр</sub> , мг-екв/г	СОЄ <sub>теор</sub> , мг-екв/г	C, грн/кг
-1	-1	0	3,5	3,5	35	0,23	0,13625	32,82386
-1	1	0	3,5	6,5	35	0,54	0,50875	34,49186
1	-1	0	6,5	3,5	35	0,26	0,29125	41,18786
1	1	0	6,5	6,5	35	0,32	0,41375	42,85586
-1	0	-1	3,5	5	30	0,48	0,52625	31,26362
-1	0	1	3,5	5	40	0,44	0,51875	36,0521
1	0	-1	6,5	5	30	0,74	0,66125	39,62762
1	0	1	6,5	5	40	0,49	0,44375	44,4161
0	-1	-1	5	6,5	30	0,36	0,4075	34,61162
0	-1	1	5	3,5	40	0,29	0,305	39,4001
0	1	-1	5	6,5	30	0,68	0,665	36,27962
0	1	1	5	6,5	40	0,59	0,5425	41,0681
0	0	0	5	5	35	0,31	0,31333	37,83986
0	0	0	5	5	35	0,3		
0	0	0	5	5	35	0,33		

Математичну модель одержано у вигляді рівняння регресії, що адекватно описує процес у визначеному інтервалі варіювання незалежних параметрів (факторів впливу). Рівняння регресії в кодованих змінних має вигляд

$$Y = 0,313 + 0,015x_1 + 0,124x_2 - 0,056x_3 - 0,063x_1x_2 - 0,053x_1x_3 + 0,041x_1^2 + 0,183x_3^2.$$

За побудованою математичною моделлю виявлені оптимальні умови синтезу нанокompозиту “цирконію (IV) оксид — активоване вугілля” у досліджуваному діапазоні. При коефіцієнтах вагомості за СОЕ і собівартістю нанокompозиту, що дорівнюють 0,5, значення СОЕ за катіонами і собівартості нанокompозиту (визначеної економічними розрахунками за дозуванням реагентів) становлять 0,57 мг-екв/г та 43,37 грн/кг, відповідно. При цьому дозування реагентів для синтезу нанокompозиту є наступним: дистильована вода — 200 см<sup>3</sup>, цирконію (IV) оксихлорид 8-водний — 6,5 г, активоване вугілля БАВ-А (розмір фракції ≤63 мкм) — 6,5 г, карбамід — 30 г (далі — зразок К).

Для перевірки адекватності математичної моделі реальним умовам синтезовано нанокompозит К і досліджено його сорбційні (за ферумом) та йонообмінні властивості. Отже, повна СОЕ та сорбційна ємність за ферумом зразка К становлять відповідно 0,54 мг-екв/г та 96,0 мг/г. Таким чином, теоретично розраховане значення повної СОЕ за катіонами, та експериментально встановлене досить добре узгодження (розходження результатів становить 5,3 %). Це свідчить, що розроблена математична модель може бути використана для обчислення повної СОЕ нанокompозитів за катіонами з достатньою точністю без необхідності проведення експериментальних досліджень.

Крім того, одержаний зразок К має високу сорбційну ємність до феруму (III), а тому може бути використаний при сорбційному очищенні від нього.

Для перевірки сорбційної ефективності нанокompозиту К за катіонами останній використовували для очищення двох зразків реальних вод: стічної води гальванічних виробництв з концентрацією купруму 163,00 мг/дм<sup>3</sup> і нікелю 18,00 мг/дм<sup>3</sup> (В1) та водопровідної питної води (м. Фастів) з концентрацією феруму 1,60 мг/дм<sup>3</sup> (В2). Доза сорбенту становила 0,35 г/дм<sup>3</sup> (розрахована за сорбційною ємністю за ферумом). Результати досліджень представлені в таб. 3.

Таблиця 3

Результати очищення зразків реальних вод нанокompозитом К

Нанокompозит	Зразок води	Катіони	Вміст катіонів до очищення, мг/дм <sup>3</sup>	Вміст катіонів після очищення, мг/дм <sup>3</sup>
К	В1	Cu (II)	163	30,00
		Ni (II)	18	0,07
	В2	Fe (III)	1,6	0,28

Як видно, отриманий за математичною моделлю нанокompозиційний матеріал “цирконію (IV) оксид — активоване вугілля” може бути рекомендований для очищення стічних вод гальванічних виробництв від купруму і нікелю (В1) з доведенням показників за нікелем (0,07 мг/дм<sup>3</sup>) до норм, регламентованих ГОСТ 9.314.90 “Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования”, до категорії 2 (ГДК<sub>Ni</sub>=1,0 дм<sup>3</sup>, ГДК<sub>Cu</sub>=0,3 мг/дм<sup>3</sup>) для використання на стадії промивання деталей після гальванічних ванн. Очищений зразок водопровідної води В2 з залишковим вмістом загального феруму 0,28 мг/дм<sup>3</sup> (ГДК<sub>Fe</sub>=0,3 мг/дм<sup>3</sup>) може бути застосований як питна вода згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10.

**Висновки.** Одержані в ході дослідження результати дозволяють зробити наступні висновки:

— сплановано експеримент та побудовано регресійну модель, яка адекватно описує процес синтезу нанокompозиту “цирконію (IV) оксид — активоване вугілля” у визначеному інтервалі варіювання незалежних параметрів (факторів впливу);

— встановлено оптимальні умови синтезу нанокompозиту, що досягаються при такому дозуванні реагентів: цирконію (IV) оксихлорид 8-водний — 6,5 г, активоване вугілля БАВ-А (розмір фракції ≤63 мкм) — 6,5 г, карбамід — 30 г; при цьому досягаються оптимальні значення його статичної обмінної ємності за катіонами (0,57 мг-екв/г) та собівартості (43,37 грн/кг);

— виявлено, що розбіжність між повною СОЕ за катіонами нанокompозитів, отриманих математичним моделюванням та синтезованих за даними математичної моделі, складає 5,3 %

це дозволяє застосовувати математичне моделювання для передбачення йонообмінних властивостей нанокompозиту;

— нанокompозит, синтезований за знайденими оптимальними умовами, здатний очищувати стічні води гальванічних виробництв з доведенням показників за нікелем до норм, регламентованих ГОСТ 9.314.90, до категорії 2, та водопровідної води м. Фастів за ферумом до норм питної згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10.

### Література

1. Kou, W. Surface roughness of five different dental ceramic core materials after grinding and polishing / W. Kou, M. Molin, G. Sjögren // *Journal of Oral Rehabilitation*. — 2006. — Vol. 33, Iss. 2. — PP. 117 — 124.
2. Suarez, M.J. Three-year clinical evaluation of In-Ceram Zirconia posterior FPDs / M.J. Suarez, J.F. Lozano, M. Paz Salido et al. // *International Journal of Prosthodontic*. — 2004. — Vol. 17, No. 1. — PP. 35 — 38.
3. Bondioli, F. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders / F. Bondioli, A. Ferrari, C. Leonelli et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2001. — Vol. 84, Iss. 11. — PP. 2728 — 2730.
4. Лотов, А.В. Многокритериальные задачи принятия решений / А.В. Лотов, И.И. Поспелова. — М.: Изд. отд. фак. ВМиК МГУ им. М. В. Ломоносова, 2008. — 197 с.
5. Соболев, И.М. Выбор оптимальных параметров в задачах со многими критериями / И.М. Соболев, Р.Б. Статников. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2006. — 175 с.
6. Феденко, Ю.М. Сорбенти на основі нанокompозитів “цирконій(IV) оксид — активоване вугілля” / Ю.М. Феденко, Т.А. Донцова, І.М. Астрелін та ін. // *Хімічна промисловість України*. — 2013. — № 1. — С. 6 — 10.
7. Феденко, Ю.М. Сорбція важких металів нанокompозитом “цирконій (IV) оксид — активоване вугілля” / Ю.М. Феденко, Т.А. Донцова, І.М. Астрелін // *Зб. наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції “Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем”*. — Одеса: Екологія, 2013. — Т. 1. — С. 223 — 226.

### References

1. Kou, W. Surface roughness of five different dental ceramic core materials after grinding and polishing / W. Kou, M. Molin, G. Sjögren // *Journal of Oral Rehabilitation*. — 2006. — Vol. 33, Iss. 2. — pp. 117 — 124.
2. Suarez, M.J. Three-year clinical evaluation of In-Ceram Zirconia posterior FPDs / M.J. Suarez, J.F. Lozano, M. Paz Salido et al. // *International Journal of Prosthodontic*. — 2004. — Vol. 17, # 1. — pp. 35 — 38.
3. Bondioli, F. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders / F. Bondioli, A. Ferrari, C. Leonelli et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2001. — Vol. 84, Iss. 11. — pp. 2728 — 2730.
4. Lotov, A.V. *Mnogokriterial'nye zadachi prinyatiya resheniy* [Multicriteria decision-making problems] / A.V. Lotov, I.I. Pospelova. — Moscow, 2008. — 197 p.
5. Sobol', I.M. *Vybor optimal'nykh parametrov v zadachakh so mnogimi kriteriyami* [Selection of optimal parameters in multicriteria problems] / I.M. Sobol', R.B. Statnikov. — the 2nd edition, revized and enlarged. — Moscow, 2006. — 175 p.
6. Fedenko, Yu.M. *Sorbenty na osnovi nanokompozitiv “tsyurkonii(IV) oksyd — aktyvovane vuhillia”* [Sorbents based on nanocomposites “zirconium (IV) oxide – activated carbon] / Yu.M. Fedenko, T.A. Dontsova, I.M. Astrelin et al. // *Khimichna promyslovist Ukrainy* [Chemical Industry of Ukraine]. — 2013. — # 1. — pp. 6 — 10.
7. Fedenko, Yu.M. *Sorbtsiia vazhkykh metaliv nanokompozitom “tsyurkonii (IV) oksyd — aktyvovane vuhillia”* [Sorption of heavy metals by nanocomposite “zirconium (IV) oxide – activated carbon”] / Yu.M. Fedenko, T.A. Dontsova, I.M. Astrelin // *Zb. naukovykh prats VI Mizhnarodnoi nauково-tekhnichnoi konferentsii “Novitni enerho- ta resursozberihaiuchi khimichni tekhnolohii bez ekolohichnykh problem”* [Coll. sci. papers of VI International scientific and technical conference “New energy-and resource-saving chemical technology without environmental problems”]. — Odesa, 2013. — Vol. 1. — pp. 223 — 226.

АНОТАЦІЯ / ANNOTATION / ABSTRACT

*Ю.М. Феденко, І.М. Астрелін, Т.А. Донцова.* **Визначення оптимальних умов синтезу нанокompозиту на основі  $ZrO_2$ .** Поєднання  $ZrO_2$  з більш дешевими носіями, наприклад, активованим вугіллям, забезпечує більш економічне використання  $ZrO_2$  і прогнозує отримання дрібних наночастинок  $ZrO_2$  з високим ступенем монодисперсності. Мета роботи — побудова адекватної математичної моделі синтезу нанокompозиту “цирконій (IV) оксид — активоване вугілля” для виявлення найбільш раціональних умов одержання сорбенту на основі  $ZrO_2$ . Для отримання нанокompозиту використано метод гомогенного осадження. Математичну обробку здійснено методом згортки. Знайдено, що нанокompозит, синтезований за виявленими оптимальними умовами, здатний очищувати стічні води гальванічних виробництв з доведенням показників за нікелем до норм ГОСТ 9.314.90 та водопровідну воду м. Фастів за ферумом до норм питної згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10. Нанокompозит, отриманий математичним моделюванням, є ефективним сорбентом для очищення стічних вод від іонів-поллютантів, що дозволяє отримувати воду з показниками, регламентованими Державними стандартами України.

*Ключові слова:* нанокompозит, функція згортки, статична обмінна ємність, реальні води.

*Ю.Н. Феденко, И.М. Астрелин, Т.А. Донцова.* **Определение оптимальных условий синтеза нанокompозита на основе  $ZrO_2$ .** Сочетание  $ZrO_2$  с более дешевыми носителями, например, активированным углем, обеспечивает более экономное использование  $ZrO_2$  и прогнозирует получение мелких наночастиц  $ZrO_2$  с высокой степенью монодисперсности. Цель работы — построение адекватной математической модели синтеза нанокompозита “циркония (IV) оксид — активированный уголь” для выявления наиболее рациональных условий получения сорбента на основе  $ZrO_2$ . Для получения нанокompозита использован метод гомогенного осаждения. Математическая обработка осуществлена методом свертки. Найдено, что нанокompозит, синтезированный по выявленным оптимальными условиями, способен очищать сточные воды гальванических производств с доведением показателей по никелю к нормам ГОСТ 9.314.90 и водопроводную воду г. Фастов по ферруму к до норм питьевой согласно ДСанПиН 2.2.4-171-10. Нанокompозит, полученный математическим моделированием, является эффективным сорбентом для очистки сточных вод от ионов-загрязнителей, что позволяет получать воду с показателями, регламентированными Государственными стандартами Украины.

*Ключевые слова:* нанокompозит, функция свертки, статическая обменная емкость, реальные воды.

*Yu.M. Fedenko, I.M. Astrelin, T.A. Dontsova.* **Definition of optimal synthesis conditions of nanocomposite based on  $ZrO_2$ .**  $ZrO_2$  combination with cheaper carriers such as activated carbon provides more economical use of  $ZrO_2$  and predicts receiving fine  $ZrO_2$  nanoparticles with a high degree of monodispersity. The aim is to build an adequate mathematical model of synthesis of nanocomposite “zirconium (IV) oxide — activated carbon” to identify the most efficient conditions of sorbent preparation based on  $ZrO_2$ . Homogeneous precipitation method is used for nanocomposite synthesis. Mathematical processing is performed by convolution method. It is found that the nanocomposite synthesized by the identified optimal conditions, is able to treat the wastewater from electroplating nickel adjusting figures for GOST 9.314.90 and tap water of Fastow on ferrum according to the norms of drinking for DSanPiN 2.2.4-171-10. Nanocomposite obtained by mathematical modeling is an effective sorbent for wastewater from ions-pollutants that produces water with indicators regulated by State standards of Ukraine.

*Keywords:* nanocomposite, folding function, ion exchange capacity, real water.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 8 квітня 2014 р.