

ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ / APPLIED ECOLOGY

Оригинальная статья / Original article

УДК 541.183

DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-177-183

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СЕРИЙНОГО УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ

© С.О. Мамедова

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Республика Азербайджан, AZ1010, г. Баку, пр. Азадлыг, 20.

Одним из широко распространенных методов очистки среды от ионов тяжелых металлов является использование биоадсорбентов. В соответствующей научной литературе широко обсуждаются изотермические характеристики адсорбционных процессов, в том числе с применением биоадсорбентов. Однако вопросу зависимости адсорбционной способности, а также процентного количества адсорбированных ионов тяжелых металлов от концентрации биоадсорбента уделено меньше внимания. Целью исследований является оптимизация серийного процесса биоадсорбции ионов тяжелых металлов с применением биоадсорбентов, модифицированных в разной степени. Найдено условие, при выполнении которого общий процент удаленных ионов тяжелых металлов достигает максимума. Предложена процедура оптимизации процесса очистки ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

Ключевые слова: биоадсорбент, тяжелые металлы, модификация, адсорбционная способность, оптимизация, математическая модель.

Формат цитирования: Мамедова С.О. Оптимизация процесса серийного удаления ионов тяжелых металлов с использованием модифицированных биоадсорбентов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Том 7, N 1. С. 177–183. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-177-183

OPTIMIZATION OF PROCESS OF HEAVY METALS IONS REMOVAL USING MODIFIED BIOADSORBENTS

© S.O. Mamedova

Azerbaijan State Oil and Industry University,
20, Azadliq Ave., Baku, AZ1010, Azerbaijan.

Bioadsorbents are widely used for heavy metals removal from different media. Isothermal characteristics of adsorption processes including bioadsorbents applying are widely discussed in special literature. However, the less attention is paid to adsorption capability and the quantity of adsorbed heavy metals ions dependence from bioadsorbent concentration. The aim of present research is to optimize serial process of heavy metals bioadsorption using bioadsorbents modified in different levels. The condition was found to achieve maximum heavy metals ions removal. The optimization procedure for heavy metals removal using the modified bioadsorbents was suggested.

Keywords: bioadsorbent, heavy metals, modification, adsorption capability, optimization, mathematical model

For citation: Mamedova S.O. Optimization of process of heavy metals ions removal using the modified bioadsorbents. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no 1, pp. 177–183. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-177-183 (in Russian)

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе в течение многих десятилетий широко обсуждаются изотермические характеристики адсорбционных процессов, в том числе с применением биоадсорбентов [1–8]. Вместе с

тем, вопросу зависимости адсорбционной способности q_e , а также процентного количества адсорбированных ионов тяжелых металлов от концентрации биоадсорбента C_{ads} традиционно уделяется гораздо меньше внимание. То же самое можно сказать о соответствующих характеристиках модифицированных биоадсорбентов.

В настоящей статье целью исследований является оптимизация серийного процесса биоадсорбции ионов тяжелых металлов с применением биоадсорбентов, модифицированных в разной степени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предлагаемая методика

Рассмотрим предлагаемую процедуру оптимизации целой серии проводимых биоадсорбционных работ, осуществляемых при разных концентрациях модифицирующего вещества C_m . При этом оптимизируется интегральный параметр

$$Q_e = \int_0^{C_{m, \max}} q_e(C_{ads}, C_m) dC_m, \quad (1)$$

где C_{ads} – концентрация адсорбента.

В качестве модели $q_e(C_{ads}, C_m)$ используем следующую предлагаемую модель [3, 6, 8]:

$$q_e = k \cdot \frac{C_m}{C_{ads}}. \quad (2)$$

С учетом (1) и (2) получаем

$$Q_e = \int_0^{C_m} \frac{k \cdot C_m}{C_{ads}} dC_m. \quad (3)$$

При этом поиску подлежит функциональная зависимость

$$C_{ads} = f(C_m). \quad (4)$$

Для нахождения оптимального вида зависимости функции (4) примем ограничительное условие экономического характера, характеризующее расходы на реактивы, согласно которому должно быть удовлетворено данное равенство:

$$\int_0^{C_m} (p_1 C_{ads} + p_2 C_m) dC_m = C_0, \quad (5)$$

где C_0 – допустимый экономический показатель расхода на реактивы.

С учетом вводимой функциональной зависимости (4) выражения (3) и (5) принимают, соответственно, следующие формы записи:

$$Q_e = \int_0^{C_m} \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} dC_m; \quad (6)$$

$$\int_0^{C_m} [p_1 \cdot f(C_m) + p_2 C_m] dC_m = C_0. \quad (7)$$

С учетом выражений (6) и (7) составим целевой функционал безусловной вариационной оптимизации:

$$F = \int_0^{C_{m.\max}} \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} dC_m + \lambda \int_0^{C_{m.\max}} [p_1 \cdot f(C_m) + p_2 C_m] dC_m, \quad (8)$$

где λ – множитель Лагранжа.

Согласно методу Эйлера [7], оптимальная функция, при которой функционал (8) достигает экстремального значения, удовлетворяет условию:

$$\frac{d \left\{ \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} + \lambda \cdot [p_1 f(C_m) + p_2 C_m] \right\}}{df(C_m)} = 0. \quad (9)$$

С учетом выражений (8) и (9) получаем

$$-\frac{k \cdot C_m}{f^2(C_m)} + \lambda \cdot p_i = 0. \quad (10)$$

Из выражения (10) находим

$$f(C_m) = \sqrt{\frac{k \cdot C_m}{\lambda \cdot p_i}}. \quad (11)$$

Из выражений (11) и (7) находим

$$\int_0^{C_m} \left[p_1 \cdot \sqrt{\frac{k \cdot C_m}{\lambda \cdot p_1}} + p_2 C_m \right] dC_m = C_0 \quad (12)$$

Выражение (12) запишем в следующем виде:

$$\frac{\sqrt{p_i} \cdot \sqrt{k}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \int_0^{C_m} \sqrt{C_m} dC_m + \frac{C_{m.\max}^2}{2} \cdot p_2 = C_0. \quad (13)$$

Из выражения (13) находим

$$\lambda = \frac{p_1 k \cdot C_{m.\max}^3}{2,25 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{m.\max}^2 \cdot p_2}{2} \right)^2} \quad (14)$$

С учетом выражений (11) и (14) получим

$$\begin{aligned} C_{ads} = f(C_m) &= \sqrt{\frac{k \cdot C_m \cdot 2,25 \left(C_0 - \frac{C_{m.\max}^2 \cdot p_2}{2} \right)^2}{k \cdot p_i^2 \cdot C_{m.\max}^3}} = \\ &= \frac{1,5 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{m.\max}^2 \cdot p_2}{2} \right)}{p_1 \cdot C_{m.\max}^{3/2}} \cdot \sqrt{C_m} = k_2 \cdot \sqrt{C_m}, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$k_2 = \frac{1,5 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{m.\max}^2 \cdot p_2}{2} \right)}{p_1 \cdot C_{m.\max}^{3/2}} \quad (16)$$

Чтобы удостовериться, является ли экстремум функционала (8) минимумом или максимумом, вычислим знак следующего выражения:

$$f_2 = \frac{d^2 \left\{ \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} + \lambda \cdot [p_i f(C_m) + p_2 C_m] \right\}}{d^2 f(C_m)} \quad (17)$$

Нетрудно показать, что f_2 является положительной величиной. Это означает, что целевой функционал (8) при оптимальной функции (15) достигает минимальной величины. Следовательно, на основании проведенного анализа можно заключить, что усредненное значение адсорбционной способности по всему циклу проводимых экспериментов достигает минимальной величины. Однако противофазность параметров q_e и R дает основание полагать, что при условии (15) показатель R будет достигать минимального значения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим порядок расчета режимных параметров серии экспериментов по удалению ионов тяжелых металлов с применением модифицированных биоадсорбентов.

Как было показано выше, существует оптимальное соотношение между C_{ads} и C_m в виде

$$C_{ads} = k_2 \cdot \sqrt{C_m}, \quad (18)$$

где

$$k_2 = \frac{1,5 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{м.макс}^2}{2} \cdot p_2 \right)}{p_1 \cdot C_{м.макс}^{3/2}}; \quad (19)$$

C_{ads} – концентрация адсорбента; C_m – концентрация модификатора; C_0 – постоянная величина, определяемая как

$$C_0 = \int_0^{C_m} [p_1 \cdot f(C_m) + p_2 C_m] dC_m, \quad (20)$$

где

$$f(C_m) = k_2 \cdot \sqrt{C_m};$$

$C_{м.макс}$ – максимальная величина концентрации модификатора; p_1, p_2 – весовые коэффициенты. Для расчетов примем следующие модельные значения: $p_1 = p_2 = 0,5$; $C_{м.макс} = 50 \cdot 10^{-4}$ м·моль/г

С учетом (18) и (20) имеем

$$C_0 = \int_0^{C_m} [0,5 \cdot k_2 \sqrt{C_m} + 0,5 \cdot C_m] dC_m = 0,5 k_2 \cdot C_{м.макс}^{3/2} + \frac{0,5 \cdot C_{м.макс}^2}{2}. \quad (21)$$

Примем $C_0 = 2500 \cdot 10^{-8}$ (м·моль/г)². Из выражения (21) получим

$$\begin{aligned} k_2 &= \frac{C_0 - 0,5 C_{м.макс}^2 / 2}{0,5 \cdot C_{м.макс}^{3/2}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} - 0,25 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}}{0,5 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5}} = \\ &= \frac{2,5 - 0,625}{0,8} \approx 2,4 (\text{м} \cdot \text{моль}^{0,5}) \end{aligned}$$

Следовательно, выражение (18) принимает следующий вид:

$$C_{ads} = 2,4 \cdot C_m^{0,5}$$

На рисунке приведены графики $C_{ads} = f(C_M)$ для выбора рекомендуемых значений C_{ads} . Следовательно, при проведении серийных экспериментов по удалению ионов тяжелых металлов, при известных величинах C_M , оптимальные значения C_{ads} можно выбрать из графика (рисунок).

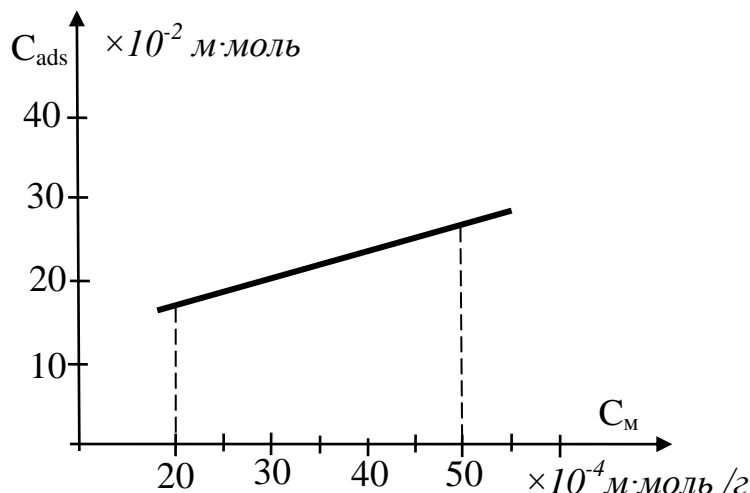


График $C_{ads} = f(C_M)$ для выбора рекомендуемых значений C_{ads}

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, вышеизложенные основы предложенной методики оптимизации серийного технологического цикла биоадсорбции ионов тяжелых металлов с использованием биоадсорбентов, модифицированных в разной степени, показывают, что физико-химические особенности процесса биоадсорбции позволяют выбрать такую рабочую точку технологического процесса, при которой можно достичь максимального эффекта очистки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Huang K., Sun G., Su R., Jiao Sh., Zhu H. Biosorption of Pb (II) from aqueous solution using modified wheat straw [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/252054796>. DOI: 10.1109/ICECENG.2011.6058124
- Pandhare G.G., Trivedi N., Pathrabe R., Dawande S.D. Adsorption of Cadmium (II) and Lead (II) from a stock solution using Neem leaves powder as a low – cost adsorbent // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2013. Vol. 2, Issue 10. P. 5752–5761.
- Al Othman Z.A., Hashem A., Habila A. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cadmium (II) Adsorption by Modified Agricultural Wastes // Molecules. 2011. V. 16, N 12. P. 10443–10456. DOI: 10.3390/molecules161210443
- Wankasi D., Jnr M.H., Spiff A.I. Sorption kinetics of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass // Electronic Journal of Biotechnology. 2006. V. 9, N 5. P. 587–592.
- Ramalingam S.J., Khan T.H., Pugazhenth M., Thirumurugan V. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from Industrial waste water using *Calotropis Procera* roots // International Journal of Engineering Science Invention. 2013. V. 2, N 4. P. 2319–6726.
- Argun M.E., Dursun Ş. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents // J. Int. Environmental Application & Science. 2006. V. 1 (1-2). P. 27–40.
- Venkateswarlu P., Ratnam M., Rao D.S., Rao M.V. Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an adsorbent // International Journal of Physical Sciences. 2007. V. 2 (8). P. 188–195.
- Mamedova S.O. Questions on optimum utilization of modified bioadsorbents for adsorption of cadmium ions // European Journal of analytical and applied chemistry. 2015. N 1. P. 23–26.
- Эльсгольц Л.Е. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1974. С. 340.

REFERENCES

1. Huang K., Sun G., Su R., Jiao Sh., Zhu H. Biosorption of Pb (II) from aqueous solution using modified wheat straw. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/252054796>
2. Pandhare G.G., Trivedi N., Pathrabe R., Dawande S.D. Adsorption of Cadmium (II) and Lead (II) from a stock solution using Neem leaves powder as a low – cost adsorbent. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2013, vol. 2, no. 10, pp. 5752–5761.
3. Al Othman Z.A., Hashem A., Habila A. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cadmium (II) Adsorption by Modified Agricultural Wastes. *Molecules*. 2011, vol. 16, no. 12, pp. 10443–10456. doi:10.3390/molecules161210443
4. Wankasi D., Jnr M.H., Spiff A.I. Sorption kinetics of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*. 2006, vol. 9, no. 15, pp. 587–592.
5. Ramalingam S.J., Khan T.H., Pugazhenth M., Thirumurugan V. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from Industrial waste water using *Calotropis Procera* roots. *International Journal of Engineering Science Invention*. 2013, vol. 2, no. 4, pp. 2319–6726.
6. Argun M.E., Dursun S. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. *J. Int. Environmental Application & Science*. 2006, Vol. 1 (1–2), pp. 27–40.
7. Venkateswarlu P., Ratnam M., Rao D.S., Rao M.V. Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an adsorbent. *International Journal of Physical Sciences*. 2007, vol. 2(8), pp. 188–195.
8. Mamedova S.O. Questions on optimum utilization of modified bioadsorbents for adsorption of cadmium ions. *European Journal of analytical and applied chemistry*. 2015, no. 1, pp. 23–26.
9. El'sgol'ts L.E. *Differentsial'nye uravneniya i variatsionnoe ischislenie* [Differential equations and calculus of variations]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 340 p.

Критерии авторства

Мамедова С.О. выполнила экспериментальную работу, на основании полученных результатов провела обобщение и написала рукопись. Мамедова С.О. имеет на статью авторские права и несет ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
Принадлежность к организации

Саадат О. Мамедова
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Республика Азербайджан, AZ1010, г. Баку, пр. Азадлыг, 20
Диссертант
mamedova-2014-mail.r@mail.ru

Поступила 06.07.2016

Contribution

Mamedova S.O. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Mamedova S.O. has exclusive author's rights and bear responsibility for plagiarism.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHORS' INDEX
Affiliations

Saadat O. Mamedova
Azerbaijan State Oil and Industry University
20, Azadliq Ave., Baku, AZ1010,
Azerbaijan
Postgraduate Student
mamedova-2014-mail.r@mail.ru

Received 06.07.2016