

УДК541.183

ВОПРОСЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ

С.О. Мамедова

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г.Баку, Азербайджанская Республика

Одним из широко распространенных методов очистки среды от ионов тяжелых металлов является использование биоадсорбентов. Проведена оптимизация технологического цикла биоадсорбции ионов тяжелых металлов. Показано, что физико – химические особенности процесса биоадсорбции позволяет выбрать такую рабочую точку технологического процесса при котором могут быть достигнуты минимальные расходы, затрачиваемые на приобретение адсорбента и модификатора. Осуществлена оптимизация серии процессов биоадсорбции тяжелых металлов с помощью в различной степени модифицированных биоадсорбентов. Найдено условие при выполнении которого общий процент удаленных ионов тяжелых металлов достигает максимума. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили общие закономерности зависимости основных характеристик процесса биоадсорбции от концентрации адсорбента, которые легли в основу предложенной процедуры оптимизации процесса очистки ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

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

Хорошо известно, что ионы тяжелых металлов являются одним из опасных загрязнителей как почвы, так и водной среды. Тяжелые металлы аккумулируются в живых организмах, вызывая острые болезни легких, печени, костей и других органов. Одним из хорошо проверенных методов очистки среды от ионов тяжелых металлов является использование биоадсорбентов. Известно, что активированный уголь является очень эффективным, однако относительно дорогостоящим адсорбентом. По этой причине в настоящее время широко используются различные биоадсорбенты в виде различных сельскохозяйственных биопродуктов, модифицированных с целью повышения их адсорбционной способности.

На основе проведенного анализа известных результатов экспериментальных исследований зависимости адсорбционной способности и процентного содержания удаленных ионов от концентрации адсорбента и исходной концентрации ионов тяжелых металлов [1-7] выявлено, что имеется некоторое пороговое значение C_{e0}

исходной концентрации ионов тяжелых металлов, при превышении которого адсорбционная способность растет с увеличением концентрации биоадсорбента. При уменьшении C_e ниже указанного порога C_{e0} наблюдаются следующие процессы: 1) адсорбционная способность уменьшается с ростом концентрации биоадсорбента; 2) процентная величина удаленных ионов растет с увеличением концентрации биоадсорбентов до определенной пороговой величины, выше которой также начинается уменьшение процентной величины.

Указанные свойства вышеотмеченных характеристик могут составить основу для оптимизации всего процесса биоадсорбции с целью достижения максимальной эффективности очистки ионов тяжелых металлов. В настоящей статье целью исследований является оптимизация процесса биоадсорбции ионов тяжелых металлов с применением модифицированных биоадсорбентов.

В настоящей статье излагается предлагаемое решение задачи оптимизации процесса адсорбции ионов тяжелых металлов с применением модифицированных биоадсорбентов.

В качестве примера рассмотрим случай использования модифицированного биоадсорбента, изготовленного из растения *Tamrix articulate* [3].

Как указывается в работе [3], модификация отходов Тамариска была осуществлена с помощью maleic acid (молочная кислота), в результате чего происходила этерификация адсорбента, т.е. увеличивалось содержание карбоксильных групп в биоадсорбенте. Такое увеличение содержания эстерической группы может быть интерпретировано как увеличение доступности молекул молочной кислоты для превращения их в ангидрид (I).

График зависимости содержания карбоксилческой группы в биоадсорбенте в зависимости от концентрации молочной кислоты приведен на рис.1.

Отметим, что похожее решение задачи оптимизации впервые было предложено в работе автора [8]. Для обоснования данного подхода, основывающейся на теории многокритериальной оптимизации рассмотрим предлагаемую мультипликативную математическую модель зависимости процента удаления ионов тяжелых металлов от концентрации биоадсорбента и модифицирующего вещества

$$R = k \cdot C'_{\text{mod}} \cdot C_{\text{ads}} \quad (1)$$

где: k – постоянный коэффициент, зависящий от типа применяемых адсорбента и модификатора. Справедливость модели (1) подтверждается кривой показанной на рис.1, где видно, что увеличение содержания карбоксильных групп в модифицированном биоадсорбенте в зависимости от концентрации молочной кислоты, использованной в

качестве модификатора растет по закону, аппроксимируемого линейной зависимостью с погрешностью $\pm 12\%$ в диапазоне 0.0005 – 0.006 ммоль/гр.

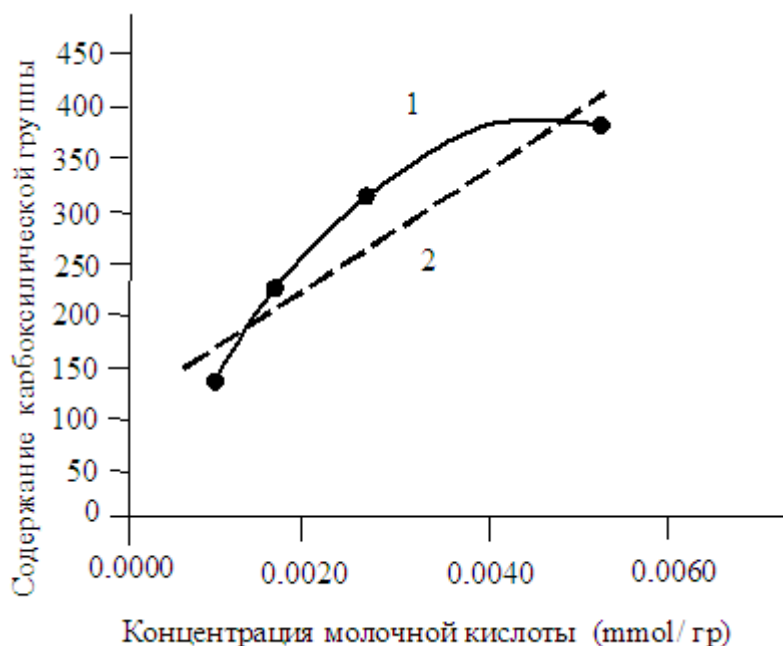


Рис. 1. Влияние концентрации молочной кислоты на содержание карбоксильной группы в эстерифицированных отходах Tamrix articulate [3]. Цифрами показаны: 1 – экспериментально снятая кривая; 2 – линейная аппроксимация экспериментальной кривой

Очевидно, что модификация биоадсорбента осуществляется с целью повышения эффективности процесса биоадсорбции. При этом для поддержания рабочего режима биоадсорбции с использованием модифицированного биоадсорбента необходимо обеспечить такой технологический режим, при котором показатель R подвергся бы нулевым изменениям. Математически это требование формулируется следующим образом: для функции $R = c \cdot C_{\text{mod}} \cdot C_{\text{ads}}$ выражение

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta t} = \frac{dC_{\text{mod}}}{dt_{\text{mod}}} \cdot C_{\text{ads}} + \frac{dC_{\text{ads}}}{dt_{\text{ads}}} \cdot C_{\text{mod}} \quad (2)$$

должно быть равным нулю.

Условие $\Delta R = 0$ эквивалентно выражению

$$\frac{dC_{\text{mod}}}{dC_{\text{ads}}} = - \frac{C_{\text{mod}}}{C_{\text{ads}}} \quad (3)$$

Следовательно, всякое приращение C_{ads} во времени, т.е. ΔC_{ads} , должно быть скомпенсировано противофазным приращением C_{mod} во времени, т.е. появлением ($-\Delta C_{mod}$). Значит, для достижения цели – поддержания режима биоадсорбции приращения $-\Delta C_{mod}$ и ΔC_{ads} должны быть противофазными. Таким образом, можно рассмотреть задачу достижения оптимальной стабильности адсорбции, при которой выражение

$$R_0 + \Delta R = k C_{mod_0} \cdot C_{ads_0} + \frac{k \cdot \partial R}{\partial C_{mod}} \cdot \Delta C_{mod} + \frac{k \cdot \partial R}{\partial C_{ads}} \cdot \Delta C_{ads} \quad (4)$$

достигает минимальной величины, где

$$R_0 = \kappa \cdot C_{mod_0} \cdot C_{ads_0} \text{ начальное значение } R.$$

$$\text{Обозначим: } \frac{\partial R}{\partial C_{mod}} = a; \frac{\partial R}{\partial C_{ads}} = b.$$

Если удельные материальные расходы на приобретение биоадсорбента и модификатора обозначить p_1 и p_2 , то задача минимизации расходов на процесс биоадсорбции при $R_0 = 0; C_{mod_0} = 0; C_{ads_0} = 0$ может быть сформулирована следующим образом:

$$a \cdot p_1 \cdot \Delta C_{mod} + b \cdot p_2 \cdot \Delta C_{ads} \rightarrow \min \quad (5)$$

$$\alpha_1 \cdot \Delta C_{mod} + (1 - \alpha_1) \Delta C_{ads} \rightarrow \min \quad (6)$$

$$\text{где } \alpha_1 = \frac{ap_1}{ap_1 + bp_2} \quad (7)$$

Экспериментальные свойства линейной скалярной взвешенной свертки типа (6) хорошо изучены [9] и здесь не обсуждаются. Основной вывод проведенного здесь исследования заключается в том, что надлежащим выбором весового коэффициента α и взаимосвязанного подбора ΔC_{mod} и ΔC_{ads} всегда можно добиться минимальных материальных расходов для проведения биоадсорбции ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

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

$$Q_e = \int_0^{C_{m, \max}} q_e(C_{ads}, C_m) dC_m \quad (8)$$

В качестве модели $q_e(C_{ads}, C_m)$ используем следующую предлагаемую модель:

$$q_e = k \cdot \frac{C_m}{C_{ads}} \quad (9)$$

С учетом (8), (9) получаем

$$Q_e = \int_0^{C_m} \frac{k \cdot C_m}{C_{ads}} dC_m \quad (10)$$

При этом поиску подлежит функциональная зависимость

$$C_{ads} = f(C_m) \quad (11)$$

Для нахождения оптимального вида зависимости функции (11) примем ограничительное условие экономического характера, согласно которому должно быть удовлетворено равенство

$$\int_0^{C_m} (p_1 C_{ads} + p_2 C_m) dC_m = C_0 \quad (12)$$

где, C_0 – допустимый экономический показатель расхода на реактивы.

С учетом вводимой функциональной зависимости (11) выражения (10) и (12) могут быть записаны следующим образом:

$$Q_e = \int_0^{C_m} \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} dC_m \quad (13)$$

$$\int_0^{C_m} [p_1 \cdot f(C_m) + p_2 C_m] dC_m = C_0 \quad (14)$$

С учетом выражений (13) и (14) составим целевой функционал безусловной вариационной оптимизации

$$\int_0^{C_{m, \max}} \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} dC_m + \lambda \int_0^{C_{m, \max}} [p_1 \cdot f(C_m) + p_2 C_m] dC_m \quad (15)$$

где λ – множитель Лагранжа.

Согласно методу Эйлера [3], оптимальная функция, при которой функционал (15) достигает экстремального значения, удовлетворяет условию

$$\frac{d \left\{ \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} + \lambda \cdot [p_1 f(C_m) + p_2 C_m] \right\}}{df(C_m)} = 0 \quad (16)$$

С учетом выражений (15) и (16) получаем

$$-\frac{k \cdot C_m}{f^2(C_m)} + \lambda \cdot p_1 = 0 \quad (17)$$

Из выражения (17) находим

$$f(C_M) = \sqrt{\frac{k \cdot C_M}{\lambda \cdot p_i}} \quad (18)$$

Из выражений (18) и (14) находим

$$\int_0^{C_M} \left[p_1 \cdot \sqrt{\frac{k \cdot C_M}{\lambda \cdot p_1}} + p_2 C_M \right] dC_M = C_0 \quad (19)$$

Выражение (19) запишем в следующем виде

$$\frac{\sqrt{p_i} \cdot \sqrt{k}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \int_0^{C_M} \sqrt{C_M} dC_M + \frac{C_{M.\max}^2}{2} \cdot p_2 = C_0 \quad (20)$$

Из выражения (20) находим

$$\lambda = \frac{p_1 k \cdot C_{M.\max}^3}{2,25 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{M.\max}^2 \cdot p_2}{2} \right)^2} \quad (21)$$

С учетом выражений (18) и (21) получим

$$C_{ads} = f(C_M) = \sqrt{\frac{k \cdot C_M \cdot 2,25 \left(C_0 - \frac{C_{M.\max}^2 \cdot p_2}{2} \right)^2}{k \cdot p_i^2 \cdot C_{M.\max}^3}} = \frac{1,5 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{M.\max}^2 \cdot p_2}{2} \right)}{p_1 \cdot C_{M.\max}^{3/2}} \cdot \sqrt{C_M} = k_2 \cdot \sqrt{C_M} \quad (22)$$

где:

$$k_2 = \frac{1,5 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{M.\max}^2 \cdot p_2}{2} \right)}{p_1 \cdot C_{M.\max}^{3/2}} \quad (23)$$

Чтобы удостовериться, является ли экстремум функционала (15) минимумом или максимумом, вычислим знак следующего выражения:

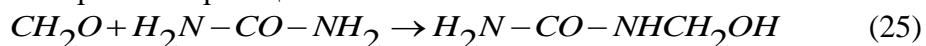
$$f_2 = \frac{d^2 \left\{ \frac{k \cdot C_M}{f(C_M)} + \lambda \cdot [p_i f(C_M) + p_2 C_M] \right\}}{d^2 f(C_M)} \quad (24)$$

Нетрудно показать, что f_2 является положительной величиной. Это означает, что целевой функционал (15) при оптимальной функции (22) 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 адсорбционной способности и процентной величины удаления ионов в некоторых пределах дозы адсорбента позволяет предположить, что объем удаленных ионов будет наибольшим.

Вначале вкратце рассмотрим технологические процессы, необходимые для изготовления модифицированных биоадсорбентов. В качестве модификатора был использован монометилол мочевины (MMU).

Монометилोल мочевины был получен путем смешивания мочевины с формальдегидом в соотношении 1:1.

При этом протекает реакция



Процесс модификации опилок с помощью ММУ происходил следующим образом. Опилки весом 6 г. были добавлены в различные объемы ММУ и цинка хлорида, перемешивались в течение 15 мин с помощью механического смесителя. Смесь далее нагревалась в электрической печи в течение двух часов при температуре 150 °С. В результате реакции получали вещество, которое экстрагировали в течение 12 часов с помощью смеси этилового спирта и воды в соотношении 80:20. Затем сырьевой материал высушивался и анализировался на содержание в нем азота. Измеренное содержание азота в ММУ-SD было равно $\approx 8\%$.

Растворы, моделирующие среду, загрязненные ионами Pb и Cd были приготовлены следующим образом. Нитрат свинца и хлорид кадмия были растворены в воде в таком соотношении, чтобы получить концентрацию 1000 мг·л⁻¹. Изменения концентрации ионов Pb(II) и Cd(II), возникающие из-за адсорбции определялись с помощью спектрофотометра типа «Spectord M-40».

Далее были приготовлены растворы ионов тяжелых металлов с концентрациями: 30,50, 60 и 90 мг·л⁻¹. pH растворов поддерживался в пределах 4–8. Биоадсорбенты весом 2 г. добавлялись в растворы объемом 50 мл каждого из металлов. Исследовалось влияние дозы адсорбента на количество извлеченных ионов тяжелых металлов. Доза биоадсорбентов изменялись в пределах 0.5–4г. Время контакта было 25 мин.

Графики процентной величины удаленных ионов тяжелых металлов приведены на рис. 2.

Как видно из графиков, приведенных на рис.2, при увеличении дозы адсорбента во всех случаях сначала наблюдается рост процентного содержания извлеченных ионов, однако далее наблюдается спад количества извлеченных ионов. При этом адсорбционная способность ионов тяжелых металлов почти монотонно уменьшается, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований проведенных выше. С учетом вышеуказанного можно заключить, что в теоретическом плане изложенная в настоящей статье возможность оптимизации может быть применена к широкому классу модифицированных биоадсорбентов, используемых для повышения эффективности процесса биоадсорбции.

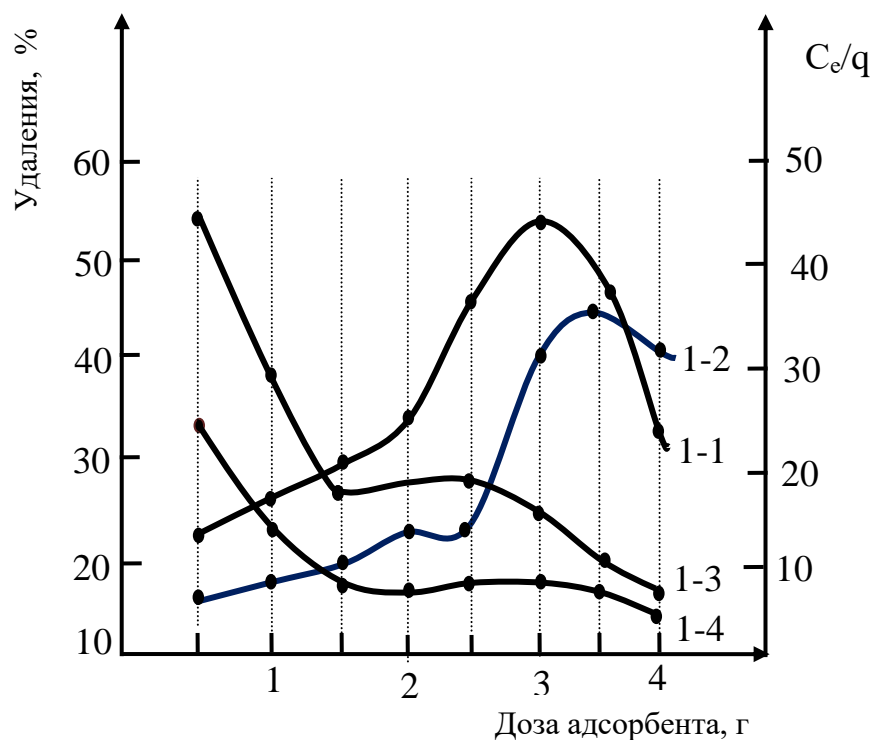


Рис. 2. Влияние дозы адсорбента на процентное содержание удаленных ионов свинца и кадмия.

Цифровые обозначения: 1-1 – кривая изменения процента удаленных ионов Pb адсорбентом в виде модифицированных опилок; 1-2 – то же для ионов Cd; 1-3 – кривая изменения адсорбционной способности Pb при адсорбенте в виде модифицированных опилок; 1-4 – то же для ионов Cd

Таким образом, обобщая вышеприведенные результаты экспериментальных исследований зависимости адсорбционной способности и процентного содержания удаленных ионов от концентрации адсорбента и исходной концентрации ионов тяжелых металлов, можно заключить следующее:

1. Имеется некоторое пороговое значение C_{e0} исходной концентрации ионов тяжелых металлов, при превышении которого адсорбционная способность растет с увеличением концентрации биоадсорбента.

2. При уменьшении C_e ниже указанного порога C_{e0} наблюдаются следующие процессы:

2.1. Адсорбционная способность уменьшается с ростом концентрации биоадсорбента.

2.2. Процентная величина удаленных ионов растет с увеличением концентрации биоадсорбентов.

Вышеизложенные основы предложенной теории оптимизации технологического цикла биоадсорбции ионов тяжелых металлов показывают, что физико-химические особенности процесса биоадсорбции позволяет выбрать такую рабочую точку технологического процесса при котором могут быть достигнуты минимальные расходы, затрачиваемые на приобретение адсорбента и модификатора. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили общие закономерности зависимости основных характеристик процесса биоадсорбции от концентрации адсорбента, которые легли в основу предложенной процедуры оптимизации процесса очистки ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

Список литературы

1. Huang K., Sun G., Su R., Jiao Sh., Zhu H. Biosorption of Pb (II) from aqueous solution using modified wheat straw. <https://www.researchgate.net/publication/252054796>
2. Pandhare G.G., Trivedi N., Pathrabe R., Dawande S.D. // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. V. 2, Issue 10, October 2013.
3. Al Othman Z.A., Hashem A., Habila A. // Molecules 2011, V. 16, 10443-10456; doi:10.3390/molecules161210443
4. Wankasi D., Jnr M.H., Spiff A.I. // Electronic Journal of Biotechnology. V.9, № 5. Issue of October 15, 2006.
5. Ramalingam S.J., Khan T.H., Pugazhenthir M., Thirumurugan V. // International Journal of Engineering Science Invention. 2013. V. 2, Issue 4
6. Argun M.E., Dursun Ş. // J. Int. Environmental Application & Science. 2006. V. 1 (1-2): 27–40.
7. Venkateswarlu P., Ratnam M., Rao D.S., Rao M.V. // International Journal of Physical Sciences. 2007. V. 2(8), P. 188–195.
8. Mamedova S.O. // European Journal of analytical and applied chemistry. 2015. Issue 1, P.23–26.
9. Эльсгольц Л.Е. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисления. М.: Наука. 1974 340 с.

QUESTIONS ON OPTIMIZATION OF HEAVY METALS IONS REMOVAL PROCESS USING THE MODIFIED BIOADSORBENTS

S.O. Mammadova

Azerbaijan State University of Oil and Industry

One of widely used methods for removal of heavy metals ions from media is utilization of bioadsorbents. On the basis of held analysis of known results of experimental researches of dependence of adsorption capability and percentage of removed ions on concentration of adsorbent and initial concentration of heavy metals ions it is concluded that there is a fixed value of initial concentration of heavy metals ions upon exceeding of which the adsorption capability increases with increase of concentration of bioadsorbent. Upon decrease of initial concentration of heavy metals ions less than the fixed level following processes occur: 1. The adsorption capability decreases with increase of bioadsorbents concentration. 2. The percentage of removed ions increases with increase of bioadsorbents concentration till some fixed level exceeding of which also lead to decrease of percentage of removal. The carried out optimization of technological cycle of bioadsorption of heavy metals ions does show that physical-chemical properties of bioadsorption process make it possible to chose such a regime point of technological process upon which all expenditures for obtaining adsorbent and modifier reaches the minimum. The optimization of heavy metal bioadsorption processes series using the bioadsorbents modified in different levels. The condition meeting of which lead to maximum of percentage of removed ions is found. The held experimental researches confirmed the general regularities of dependence of major parameters of bioadsorption process on concentration of adsorbent. These results are used as basis of suggested procedure of optimization of removal of heavy metal ions using bioadsorbents.

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

Об авторах:

МАМЕДОВА Сеадет Осман гызы – ассистент кафедры общей химии, Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности, диссертант, готовится к защите кандидатской диссертации e-mail: mamedova-2014-mail.r@mail.ru