

Премахване на оловни и кадмиеви йони във водни разтвори с природен зеолит (клиноптилолит): II. Кинетика

Димитър Георгиев

Removal of lead and cadmium ions in aqueous solutions of natural zeolite (clinoptilolite): II. Kinetics: *In this study, the sorption of Pb(II) and Cd(II) ions in aqueous solutions of by performing batch kinetic sorption experiments. The equilibrium kinetic data were analyzed using the pseudo-second-order kinetic model. A comparison was made of the linear least-squares method and nonlinear method of the widely used pseudo-second-order kinetic model for the sorption of Pb(II) and Cd(II) ions of clinoptilolite. Four pseudo-second-order kinetic linear equations are discussed. Kinetic parameters obtained from the four kinetic linear equations using the linear method differed but they were the same when using the non-linear method.*

Key words: *clinoptilolite, adsorption, kinetic of adsorption, isotherm, Langmuir, Freundlich, Temkin.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Адсорбцията често се възприема като феномен при който се осъществява пасивно поглъщане или физико-химично свързване на химични съединения, йони атоми, молекули или газове върху твърда повърхност. Адсорбцията също така е много широко приета и като ефективен и икономически изгоден метод за отстраняване на нежелани метални йони или синтетични багрила от водни разтвори, промишлени отпадни или питейни води. Следващото предизвикателство в тази насока е да се определи механизма на адсорбция. Поради това, от изследователите се предприема обширно проучване на кинетиката на адсорбция, тъй като тя описва нивото на усвояване на адсорбата, който от своя страна позволява да се предвиди нейният механизъм. Много изследователи са използвали различни кинетични модели за прогнозиране на механизмите, участващи в процеса на сорбция. Те включват модела на псевдо-първия порядък, модела на псевдо-втори ред, моделите на Weber и Morris, външен модел на масов трансфер, първи ред уравнения на Bhattacharya и Venkobachar, модел Elovich и уравнението Ritchies на [1-4].

Литературния анализ анализ в тази насока показва, че някои кинетични модели са много употребявани, но като псевдо-кинетичния модел от втори порядък, няма друг модел по подходящ за представяне на експерименталните кинетичните данни за целия период на адсорбция за повечето от системите.

Точността на кинетичния модел като цяло е функция на броя на независимите параметри, а популярността му се свързва с математическата простота на описване на процесите. Много често се използва линейната регресия за да се определи най-удобното кинетично уравнение, главно поради своята полезност в тълкуване на различните адсорбционни данни и отчасти поради простотата на неговите уравнения. Линейният метод на най-малките квадрати трансформира кинетичното уравнение и широко се прилага за потвърждаване на експерименталните данни. Въпреки това, през последните няколко години, интерес представлява развитието и използването на нелинейна оптимизация на моделиране. Това е главно, защото подобна трансформация на нелинейните уравнения в линейни форми променя структурата на тяхната грешка и може да наруши вариацията на грешката и предположенията за нормалност на най-малките квадрати [5-7]. Нелинейния метод за анализ на експериментални данни осигурява по-сложни математически форми за определяне на кинетичните параметри и се провежда на една и съща абсцисата и ординатата, като по този начин се избягват недостатъците на линеаризацията.

Настоящото изследване представя въпроси свързани с кинетиката на адсорбция на природен зеолит (клиноптилолит) върху йоните на олово и кадмий във

водни разтвори както и сравнителен анализ между линейния метод на най-малките квадрати и нелинейния метод на регресия на широко използваният псевдо-кинетичен модел от втори порядък за прогнозиране на кинетиката на адсорбция. С помощта на експериментални данни от адсорбция на Pb(II) и Cd(II) йони във воден разтвор с природен зеолит, настоящата работа е насочена към оценка на точност и последователност в предсказване адсорбцията с използване на линейни и нелинейни методи за описване на кинетиката на адсорбция.

ИЗЛОЖЕНИЕ

За целите на изследванията като адсорбати са използвани моделни разтвори на съдържащи оловни и кадмиеви йони. Анализите са извършени с ICP OES- (Inductivity Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Като адсорбент е използван природен български зеолит (клиноптилолит) от находището на с. Бели Пласт в североизточни Родопи, обработен и пригоден за нуждите на изследванията.

Експериментите са извършени при следните условия: 100 ml от изходните моделни разтвори с първоначална концентрация - 2,0 mg/L за оловните йони и 2,05 mg/L за йоните на кадмий, количество на зеолита - 0,20 g , постоянна температура – 20° C. Резултатите от ефекта на времето за контакт на адсорбцията са показани на [8]. Уравнението за псевдо – първи кинетичен порядък, известно още като уравнение на Lagergen, в линейна форма има следния вид:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

Кадето: q_e и q_t са адсорбираните йони при равновесие и при време t , k_1 – скоростната константа – min^{-1} и времето за контакт – min .

Псевдо-кинетично уравнение от втори порядък е предложено от Blanchard и др. [5] и се изразява като:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Където q_e и q_t са йоните на медта за единица маса адсорбент (mg/g) при равновесие и при определено време, K_2 (g/mg min^{-1}) е скоростната константа за псевдо-втория ред за процеса на адсорбция.

Първоначалната скорост на адсорбция, h може да бъде определена като:

$$h = K_2 q_e^2 \quad (3)$$

при което Уравнение (2) придобива вида:

$$q_t = \frac{t}{((1/h) + (t/q_e))} \quad (4)$$

Уравнение (4) може да бъде линеализирано по най-малко четири различни форми [6,7]. Различните линеализирани форми на псевдо-втория ред уравнение са дадени в таблица 1. Най-популярната и използвана форма е Тип 1 [7].

Таблица 1. Линеализирани форми на уравнението на Псевдо-кинетичен модел от втори порядък

Линейна регресия, тип	Уравнение	Функция
Тип 1	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q_t = f(t)$
Тип 2	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t}$	$1/q_t = f(1/t)$
Тип 3	$q_t = q_e - \frac{1}{k_2 q_e} \frac{q_t}{t}$	$q_t = f(q_t/t)$
Тип 4	$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t$	$q_t/t = f(q_t)$

Линейната регресия много често се използва, за да се определи най-подходящото уравнение описващо кинетичните модели на адсорбция. По метода на най-малките квадрати се изчисляват параметрите на разглежданите модели.

На Таблица 2 са показани параметрите на зависимостите на кинетичните модели на псевдо – първи порядък и линиализирани четири типа форми на уравнението на псевдо-кинетилен модел от втори порядък за разглежданата адсорбция. Вижда се, че най-малка квадратична грешка се получава при линиализираните форми на тип 1 от псевдо-кинетилените модели от втори порядък. Това е потвърждение, че по този тип на кинетилен модел, най-добре се описват получените експериментални резултати. Това предполага, че останалите линейни типа кинетилените методи не са особено подходящи за описване и тълкуване на експерименталните резултати на адсорбция на оловни и кадмиеви йони във воден разтвор с помощта на клиноптилолит. Важно е да се отбележи, че кинетиката е описана и с помощта и на нелинейния метод, при което се получи много висока стойност на средната квадратична грешка R^2 . Това предполага, че нелинейния псевдо-втори ред кинетилен модел може да се използва, за да представлява много успешно усвоването на оловни и кадмиеви йони във воден разтвор от клиноптилолит.

Таблица 2. Кинетични параметри, получени по линейни и нелинейни методи

Кинетичен модел	Параметри	Pb(II)	Cd(II)	Графични зависимости
Псевдо – първи кинетилен порядък	$q_e (mg g^{-1})$ $k_1 (min^{-1})$ R^2	0.578 1.44 0.9677	0.61 1.77 0.9237	
Псевдо – втори кинетилен порядък – Линеен тип 1	$q_e (mg g^{-1})$ $k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$ R^2	0.669 1.93 0.9999	0.313 2.16 0.9998	
Псевдо – втори кинетилен порядък – Линеен тип 2	$q_e (mg g^{-1})$ $k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$ R^2	0.666 1.672 0.9954	0.318 1.90 0.9649	

<p>Псевдо – втори кинетичен порядък – Линеен тип 3</p>	<p>$q_e (mg\ g^{-1})$ $k_2(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$ R^2</p>	<p>0.665 1.68 0.9879</p>	<p>0.316 0.96 0.9450</p>	
<p>Псевдо – втори кинетичен порядък – Линеен тип 4</p>	<p>$q_e (mg\ g^{-1})$ $k_2(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$ R^2</p>	<p>0.731 1.499 0.9879</p>	<p>0.293 1.23 0.9450</p>	
<p>Псевдо – втори кинетичен порядък – Нелинеен тип</p>	<p>$q_e (mg\ g^{-1})$ $k_2(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$ R^2</p>	<p>0.669 1.93 0.9999</p>	<p>0.313 2.16 0.9999</p>	

С помощта на нелинейни метод тук не е имало проблеми с трансформацията на нелинейния псевдо-кинетичен втори ред уравнение в линейна форма. Ето защо е логично да се използва нелинейния метод за представяне на кинетичната модел за по-ефикасен.

Въпреки това в повечето изследвания на адсорбция, линейния метод е широко използван в анализирането на качеството на ефективност на кинетичните модели на експерименталните данни, главно поради своята простота и полезност. Преобразуването на нелинейния модел в линеен много често изкривява нормалността на предположения на линеен метод. В допълнение, различни оси на постройка променят регресията на резултатите, като по този начин влияят на точността, както и съгласуваността, което води до нарушение на теориите на кинетичната модели. Освен това, по линейния метод който се основава на предположението, че разпръснатите вертикални точки около линията, след което следва т.н. Gaussian разпределение, и грешката е с еднакво разпределение при всяка стойност на X-ос. Това е рядко вярно или практически невъзможно при проведената кинетика, тъй като повечето от разгледаните кинетични модели са нелинейни поради различните механизми. Затова линейния метод се оказва неподходящ в предсказване на най-подходяща кинетика за конкретните експериментални данни, и не е в състояние за представяне на основното разбиране на кинетиката на адсорбция. Недостатъците на линейния метод могат да бъдат избегнати чрез приемане на нелинеен метод за анализ на експерименталните данни.

Настоящото изследване потвърждава, нелинейния метод като подходяща техника, за да се предскаже оптимално кинетиката на сорбция. Много проведени изследвания дават подобна оценка, използвайки линейни и нелинейни методи за определяне на псевдо-втория ред на кинетичните параметри [6,7].

Кинетичните параметри получени от четирите линейни уравнения с помощта на линейния метод се различават помежду си. Най-добро напасване на експерименталните резултати е получено с помощта на кинетичен модел Type 1, защото е с най-ниски стойности на грешка. В контраст на линейните методи,

кинетичните параметри, получени от нелинейния метод са най-приемливи. При такива условия би било по-рационално и по-надеждно, да се тълкуват данните на адсорбция на оловни и кадмиеви йони във водни разтвори от природен зеолит чрез процеса на нелинейна регресия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен е сравнителен анализ между линейни и нелинеен метод за определяне на псевдо-кинетичен модел от втори порядък за описване на кинетични параметри на адсорбция на Pb(II) и Cd(II) йони във воден разтвор от природен зеолит (клинотилолит). Настоящото изследване потвърждава, че не е уместно да се използва линейния метод при определяне на кинетичните параметри на кинетичен модел. Това е така, защото трансформирането на нелинеен кинетичен модел в линеаризирана форма има тенденция да се промени разпределението на грешката, и по този начин да нарушат параметрите на модела. Нелинейния анализ, показва, че на абсцисата и ординатите резултатите имат една и съща грешка на разпределение и затова е по-добрия начин за получаване на кинетичните параметри в сравнение с линейния метод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Febrianto J, Kosasiha A.N, Sunarsob J, Jua Y, N. Indraswati, Ismadji S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J Hazard Mater* 162.[2009], 616–645.
- [2] Blanchard G., M. Maunaye and G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of Georgiev, D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, The Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions on Synthetic Zeolite NaA, World Academy of Science Engineering and Technology, Issue 64 April 2012, Paris, France, 751-755, pISSN 2010-376X, eISSN 2010-3778.
- [3]. Georgiev , D., B. Bogdanov, I.Markovska, Y. Hristov and D. Stanev, A Kinetic Study on the Adsorption of Cd(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions on Zeolite NaA, World Academy of Science Engineering and Technology, Issue 59 November 2011, Venice, Itali, 2650-2653, pISSN 2010- 376X, eISSN 2010-3778.natural zeolites. *Water Res*, 18 (1984), 1501–1507.
- [4]. Georgiev , D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Second-order kinetic model for the sorption of Cu(II) ions in aqueous solutions of Zeolite NaA, *Advanced Materials Research Vols. 560-561 (2012) pp 1174-1177* © (2012) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028 /www.scientific.net/AMR.560-561.1174.
- [5]. Lin J, Wang L. [2009] Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Environ Sci Engin.*3(3):320–324.
- [6]. Ho YS, Ng JCP, McKay G (2001). Removal of Lead (II) from Effluents by Sorption of Peat Using Second-order Kinetics. *Sep. Sci. Technol.*36: 241-261.
- [7]. Ho YS. [2006] Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Res* 40(1):119–125.
- [8]. Михалев Т., Ив. Петров, Ив. Пейчев, Премахване на оловни и кадмиеви йони във водни разтвори с природен зеолит (клинотилолит): Термодинамика, Научни трудове на Русенски университет, т.52, с.9.1. (под печат).

За контакти:

Доц. д-р Димитър Георгиев, Катедра “Технология на материалите и материалознание, Университет “Проф д-р Асен Златаров”, Бургас, тел.: 056-858 230, e-mail: dgeorgiev@btu.bg.

Докладът е рецензиран