

Псевдо кинетичен модел от втори порядък за адсорбция на Cu(II) йони във водни разтвори от Зеолит NaA

Д. Георгиев, Б. Богданов, И. Марковска, Я. Христов

A Pseudo second-order kinetic model for the sorption of Cu(II) ions in aqueous solutions of Zeolite NaA: In this study, the sorption of Cu(II) ions in aqueous solutions of Zeolite NaA 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 Cu(II) ions of Zeolite. 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.

Kinetic parameters obtained from four kinetic linear equations using the linear method differed. Equation type 1 pseudo-second-order kinetic model very well represented the kinetic of the adsorption Cu(II) ions by Zeolite NaA. Equation type 4 exhibited the worst fit. Present investigation showed that the non-linear method may be a better way to determine the kinetic parameters.

Key words: Zeolite NaA, kinetic sorption, pseudo-second-order kinetic model, linear method.

ВЪВЕДЕНИЕ

Адсорбцията е феномен на повърхността на някои твърди вещества и много често се явява като пасивно възприемане или физикохимично свързване на химическите видове (йони, атоми, молекули, газове) на твърда повърхност. Този процес вече е широко приет като ефективен и икономически осъществим за отстраняване на йони на тежки метали, биомолекули, газове в промишлени или отпадни води.

Истинско предизвикателство в областта на адсорбция е да се изследва и определи кинетиката на адсорбция, тъй като по този начин може да се опише нивото и начина на усвояване на адсорбата, което от своя страна би помогнало да се предвиди механизма на адсорбцията. Редица изследователи са използвали различни кинетични модели за предсказване на механизма на процеса на адсорбция. Сред тях най-разпространени са псевдо-кинетичен модел от първи порядък, псевдо-кинетичен модел от втори порядък, кинетичните модели на Weber и Morris за сорбция, модела на Elovich, уравненията на Ritchies, Bhattacharya и Venkobachar описани в [1]. Анализите в тази насока в специализираната литература показват, 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 [2]. 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 се опитва да представи 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 Cu(II) йони във воден разтвор със Зеолит NaA, 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.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Адсорбент

В качеството на адсорбент се използва синтетичен зеолит тип NaA. За получаване на зеолит NaA се избра методът на хидротермалния синтез с основна изходна суровина - български каолин от фирма „АД Каолин“. Този метод се предпочете поради сравнително несложната апаратура и технология за получаване описана в [3,4].

Адсорбат

За изследване на адсорбцията се използваха моделни водни разтвори съдържащи Cu(II) йони. Изходните моделни медни разтвори са приготвени с дейонизирана вода и $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Преди изследването към адсорбата се добавя 0.1–10 M HNO_3 и 0.1–10 M NaOH за коригиране pH до стойности 2-3. За поддържане на pH в подходящи стойности по време на процеса на адсорбция, предварително се добавяха различни буферни разтвори в количества до 25 % към общия изследван воден моделен разтвор.

Адсорбционен експеримент

Адсорбцията на медните йони в моделни водни разтвори с изследвания зеолит NaA се проведеха при различни първоначални концентрации на Cu(II) и константни температури. Експериментите се извършваха в продължение на един час.

Кинетиката на адсорбцията се проведе по метода на селективната йонометрия [4] на йономер тип EXPERT-001 (ECONIX-EXSPERT). Този метод позволява директно да се регистрира във всеки един момент на контакт на адсорбента (zeolite NaA), количеството на Cu(II) в наблюдавания адсорбат. Това се постига със съответен селективен меден електрод. Едновременно с това директно се регистрираше и pH на адсорбата с pHmeter тип ATC (PHT 004TA).

Измервателната система е специално пригодена за изследванията и позволява постоянно хомогенизиране (с различни скорости на пропелера) за подобър контакт на адсорбента и адсорбата за изотермична задръжка в термостатна клетка. Изследванията са проведени при постоянни температури на 293, 313 и 328 K, с две различни начални концентрации на Cu(II) в моделния адсорбат.

За изучаване кинетиката на адсорбция се използва (при постоянно пропелиране и съответна константна температура) 100 ml моделен воден разтвор на Cu(II) с начална концентрация 60 и 100 mg/L. При смесване с адсорбента (200 mg zeolite NaA) се наблюдава и регистрира директното понижаване на количеството на изследваните йони в адсорбата за време от 60 min. Едновременно с това се регистрира и изменението на pH в адсорбата.

Псевдо-кинетичен модел от втори порядък

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

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

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 h) е скоростната константа за псевдо-втория ред за процеса на адсорбция.

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

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

при което Уравнение (1) придобива вида:

$$q_t = \frac{t}{((1/h) + (t/q_e))} \quad (3)$$

Уравнение (1) може да бъде линеализирано по най-малко четири различни форми [6-8]. Различните линеализирани форми на псевдо-втория ред уравнение са дадени в таблица 1. Най-популярната и използвана форма е Тип 1 [6].

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

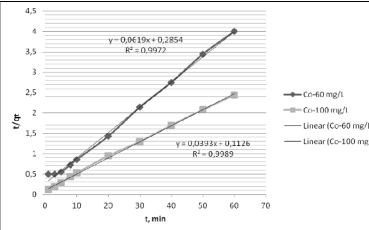
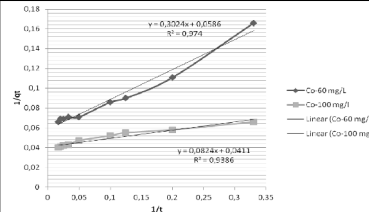
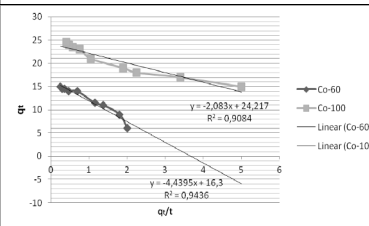
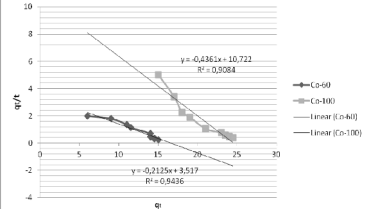
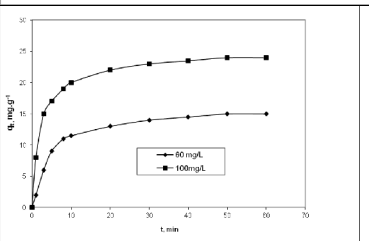
Линейна регресия, тип	Уравнение	Функция
Тип 1	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q_t = f(t)$
Тип 2	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t}$	$1/q_t = f(1/t)$
Тип 3	$q_t = q_e - \frac{1}{k_2 q_e} \frac{q_t}{t}$	$q_t = f(q_t/t)$
Тип 4	$\frac{q_t}{t} = k_2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

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

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.

От таблица 2 се вижда, че най-малка квадратична грешка се получава при линеализираните форми на тип 1 от псевдо-кинетичните модели от втори порядък. Това е потвърждение, че по този тип на кинетичен модел, най-добре се описват получените експериментални резултати. Това предполага, че останалите линейни типа кинетични методи не са особено подходящи за описване и тълкуване на експерименталните резултати на адсорбция на медни йони във воден разтвор с помощта на зеолит NaA. Важно е да се отбележи, че за кинетиката описана с помощта на нелинейния метод се получи много висока стойност на средната квадратична грешка R^2 . Това предполага, че нелинейния псевдо-втори ред кинетичен модел може да се използва, за да представлява много успешно усвояването на медни йони във воден разтвор от синтетичен зеолит NaA, особено

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

Кинетичен модел	Параметри	Co – 60 mg/L	Co – 100 mg/L	Графични зависимости
Линеен Тип 1	q_e ($mg\ g^{-1}$) k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) R^2	16.16 0.0134 0.9972	25.44 0.0137 0.9989	
Линеен Тип 2	q_e ($mg\ g^{-1}$) k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) R^2	17.06 0.0113 0.9740	24.33 0.0205 0.9386	
Линеен Тип 3	q_e ($mg\ g^{-1}$) k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) R^2	16.30 0.0138 0.9436	24.21 0.0197 0.9084	
Линеен Тип 4	q_e ($mg\ g^{-1}$) k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) R^2	16.51 0.0128 0.9436	24.58 0.0177 0.9984	
Нелинеен	q_e ($mg\ g^{-1}$) k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) R^2	16.15 0.0132 0.9998	25.54 0.0142 0.9991	

при големи първоначални концентрации. 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. Различните резултати обаче, получени от линейната регресия показват едно реално усложнение и проблеми, свързани с оценка на кинетичните параметри по линеаризация на резултатите. 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, линейния метод не тества линейността на набор от данни. Вместо това, той предполага, че даден набор от данни е линейна и дава регресия по права линия, която предрича добротата на равновесие на експериментални данни. 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 [6-14].

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 медни йони във водни разтвори от зеолит NaA 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 Cu(II) йони във воден разтвор от синтетичен зеолит NaA. 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 нелинейния 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.

Благодарност

Авторите изказват благодарност за финансовата подкрепа на Министерството на образованието младежта и науката (Национален Фонд "Научни изследвания"), България (договор ДО-02-110/2008), за настоящите изследвания !

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] G. Blanachard, M. Maunay and G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res*, **18** (1984), 1501–1507.
- [3]. D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska and I. Petrov, Synthesis of NaA zeolite from natural kaolinite, *8th International conference on the occurrence, properties and utilization of natural zeolites*, 10-18 July 2010, Sofia, 95-96.
- [4]. D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Iv. Petrov, NaA zeolite synthesized in fluidized bed reactor, *15th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2010)*, Istanbul, November 11th-13th,(2010), 210-216.
- [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]. Horsfall M Jr., Abia AA, Spiff AI (2006). Kinetic Studies on the Adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from Aqueous Solutions by Cassava (*Manihot esculenta* Vanz) Tuber Bark Waste. *Bioresource Tech* 97: 283-291.
- [9]. N. Boujelben et.al; Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *Journal of Hazardous Materials* vol. 163, 2009, pp. 376-382.
- [10]. H.J.M. Bowen, *The Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London, 1979.
- [11]. S.R. Shukla, Roshan S.Pai, Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, separation and purification Technology, Vol. 43, 2005, pp. 1-8.
- [12]. M. Doula, A. Ioannou, A. Dimirkou, Thermodynamics of copper adsorption desorption by ca-kaolinite, *Adsorption* Vol.6, 2000, pp 325-335.
- [13]. Xueyuan Gu, Les J.Evans, Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto Fithian illite *Journal of Colloid and Interface Science* Vol.307, 2007 pp. 317-325.
- [14]. Panday, K. K.; Prasad, G.; Singh, V. N.; Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash, *Wat. Res.* Vol.19, 1985, pp.869.

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