

Elwira TOMCZAK<sup>1</sup> i Władysław KAMIŃSKI<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE SSN W MODELOWANIU RÓWNOWAGI SORPCYJNEJ JONÓW METALI CIĘŻKICH NA KLINOPTYLOLITACH

### APPLICATION OF ANN TO THE SORPTION EQUILIBRIUM MODELLING OF HEAVY METAL IONS ON CLINOPTILOLITE

**Abstrakt:** Zainteresowanie sztucznymi sieciami neuronowymi potwierdza wzrost publikacji z dziedziny inżynierii chemicznej, procesowej i ochrony środowiska. Po doborze odpowiedniej architektury sieci i metody uczenia można przystąpić do trenowania sieci na podstawie przeprowadzonych eksperymentów. W takim podejściu nie jest wymagana znajomość matematycznego opisu procesu/obiektu. W pracy przedstawiono możliwość przewidywania izoterm sorpcji za pomocą perceptronu wielowarstwowego (MLP) w układach jedno-, dwu- i wielokomórkowych. Obliczenia neuronowe oparto na badaniach eksperymentalnych przeprowadzonych dla układu klinoptylolit - mieszanina jonów metali ciężkich: Cu(II), Zn(II), i Ni(II). Jakość obliczeń sprawdzono za pomocą kwadratu współczynnika determinacji i średniego błędu kwadratowego, uzyskując wysoce zadowalające wyniki. Stwierdzono przydatność klinoptylolitu do usuwania jonów metali ciężkich z roztworu. Określono selektywność tego zeolitu zgodnie z szeregiem: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II).

**Słowa kluczowe:** sztuczne sieci neuronowe, równowaga adsorpcyjna, jony metali ciężkich, klinoptylolit

#### Wstęp

Problem oczyszczania wody dotyczy bardzo wielu związków chemicznych. Jedną z rozpatrywanych grup są jony metali ciężkich o wyjątkowo negatywnym wpływie na organizmy żywe. Z roztworów rozcieńczonych zaleca się usuwać je na drodze adsorpcji. Nie jest to jednak zagadnienie łatwe do realizacji. Musi być traktowane kompleksowo zarówno w sferze eksperymentalnej, jak i obliczeniowej. Często w celu pochłaniania zanieczyszczeń z roztworów ciekłych stosuje się proces adsorpcji z wykorzystaniem adsorbentów stałych o silnie rozwiniętej powierzchni. Najbardziej popularnymi, odnotowanymi w literaturze adsorbentami są zeolity, silikażele i aktywowane węgle. Zeolity wykazują doskonałe właściwości adsorpcyjne i odróżniają się zdecydowanie od innych adsorbentów. Do tej grupy zalicza się klinoptylolit, modernit, chabazyt, erionit i filipsyt. Klinoptylolity mogą występować w skałach osadowych, wulkanicznych oraz utworach metamorficznych. W Polsce pokłady tego minerału znajdują się głównie w skałach osadowych w okolicach Rzeszowa, a zawartość czystego klinoptylolitu w iłowcu wynosi tylko 4÷30%. Zawartość czystego klinoptylolitu w tufach jest znaczna i waha się w granicach 60÷90%. Bogate złoża tufów znajdują się na Słowacji i Ukrainie.

Zeolity już dość wcześnie zastosowano do usuwania zanieczyszczeń i jonów metali ciężkich z roztworów wodnych [1]. Badania nad wykorzystaniem klinoptylolitu cieszą się jednak ciągłym zainteresowaniem [2, 3] i to często u polskich naukowców [4]. Prowadząc badania nad możliwością usuwania jonów na zeolicie, zauważono, że usuwanie następuje

<sup>1</sup> Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 215, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

na skutek zachodzących jednocześnie procesów wymiany jonowej i adsorpcji. Szczególnie selektywna względem metali ciężkich okazała się forma sodowa klinoptylolitu.

### Zakres prowadzonych eksperymentów

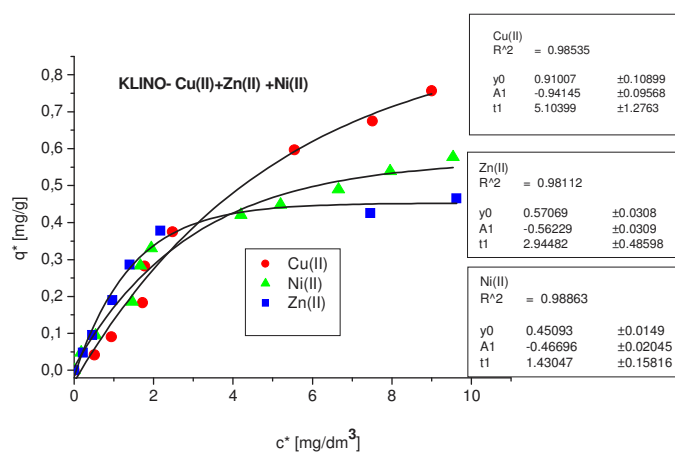
W badaniach wykorzystano produkt przygotowany z naturalnego zeolitu firmy Inwest Holding Polska Sp. z o.o. o nazwie ZEOklin o wymiarach 1÷3 mm i gęstości 2160 kg/m<sup>3</sup>. Modyfikacja klinoptylolitu polegała na moczeniu przez 24 godziny w 3% roztworze NaCl, przemywaniu wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych i suszeniu w temperaturze 105°C. Uzyskuje się w ten sposób formę sodową klinoptylolitu, która jest szczególnie selektywna względem jonów metali ciężkich. Wybrane wyniki równowagi i kinetyki na tak spreparowanym materiale przedstawiono w pracy [5].

Do sporządzenia roztworu adsorbentu używano soli: CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O („Chempur” - Polska). Badania równowagi procesu adsorpcji prowadzono w temperaturze 30°C przy ustalonym pH = 5÷6. W kolbach stożkowych umieszczano sorbent ( $m = 10$  g) i dodawano 200 cm<sup>3</sup> mieszaniny roztworów badanych soli w zakresie stężeń 10÷200 mg/dm<sup>3</sup>. Proces prowadzono do uzyskania stanu równowagi. Do oznaczeń próbek wykorzystano chromatograf jonowy Dionex ICS-1000.

Znając wartość początkowego  $c_0$  i równowagowego  $c^*$  stężenia w roztworze, obliczano pojemność sorpcyjną  $q^*$  z zależności:

$$q^* = \frac{V}{m} \cdot (c_0 - c^*) \quad (1)$$

gdzie:  $c_0$  i  $c^*$  - początkowe i równowagowe stężenie jonów metalu w roztworze [mg/dm<sup>3</sup>],  $q^*$  - równowagowe stężenie jonów w adsorbencie, sorpcja [mg/g],  $V$  - objętość roztworu [dm<sup>3</sup>],  $m$  - masa adsorbentu [g].



Rys. 1. Krzywe równowagi klinoptylolitu - jon metalu w mieszaninie trójskładnikowej

Fig. 1. Equilibrium curves of clinoptilolite- heavy metal ion in ternary mixture

Równowagę adsorpcyjną zaleca się opisywać klasycznymi równaniami, np. Freundlicha, Langmuira czy Dubinina-Raduszkiewicza. Okazało się, że lepszą aproksymację wyników, podobnie jak w pracy [6], przedstawioną na rysunku 1, można było otrzymać, wykorzystując równanie eksponencjalne o postaci:

$$q^* = A_1 \exp\left(\frac{c^*}{t}\right) + y_0 \quad (2)$$

gdzie:  $A_1$ ,  $t$ ,  $y_0$  - stałe.

Komplikacja opisu oddziaływań w układach wieloskładnikowych będzie rosła ze wzrostem ilości składników i złożoności chemiczno-strukturalnej adsorbentu. Sorpcja jonów metali w takich układach należy do zagadnień problematycznych. Istnieje w literaturze tematu kilka proponowanych podejść do tego zagadnienia dla naturalnych sorbentów [7-10].

### Opis działania sztucznych sieci neuronowych

Rozwój teorii *sztucznych sieci neuronowych* (SSN) oraz możliwości ich praktycznej realizacji stworzyły w ostatnich latach nowe, efektywne i uniwersalne narzędzie, za pomocą którego rozwiązywany jest szereg zadań i problemów z wielu dziedzin. Szerokie zastosowanie SSN wynika m.in. z następujących cech: możliwości aproksymacji dowolnych odwzorowań nieliniowych, równoległości przetwarzania informacji, możliwości uczenia i adaptacji, przetwarzania sygnałów z wielu wejść i generowanie wielu wyjść (układy wielowymiarowe).

Przez sztuczną sieć neuronową należy rozumieć konstrukcję imitującą działanie biologicznej sieci neuronowej. Tworzy ją zbiór wzajemnie ze sobą połączonych podstawowych elementów (sztucznych neuronów) przetwarzających dochodzący sygnał.

Obecnie znanych jest wiele typów sieci realizujących zróżnicowane zadania. Szczególnie popularne jest wykorzystanie sieci o jednokierunkowym podawaniu sygnałów (*feed forward*) w układzie warstwowym. Sygnały podawane są od warstwy wejściowej, rozprawdane do warstw ukrytych i dalej wyprowadzane na wyjście. Najczęściej występują wszystkie możliwe połączenia między neuronami. Sieci takie nazywane są perceptronem wielowarstwowym MLP (*multilayer perceptron*) [11]. Zwykle dla warstwy wejściowej i wyjściowej przyjmuje się liniowe funkcje przejścia. Natomiast dla neuronów w warstwach ukrytych wybiera się jedną z nieliniowych funkcji przejścia, np. sigmoidalną lub tangensoidalną. Funkcja przejścia wejście-wyjście opisująca działanie MLP ma postać:

$$y = F(x) = f\left(\sum_j w_{oj} f\left(\sum_k w_{jk} f\left(\dots f\left(\sum_m w_{nm} x_m\right)\dots\right)\right)\right) \quad (3)$$

gdzie:  $f(\cdot)$  - funkcja przejścia neuronu (np. sigmoidalna),  $w$  - waga.

Wprowadzenie wyszukane techniki modelowania komputerowego (np. metoda elementów skończonych) umożliwiły wprowadzenie bardziej skomplikowanych modeli, które mogą bardzo dokładnie symulować rzeczywisty układ, tym niemniej techniki te wymagają dobrej znajomości kluczowych parametrów procesów, ich wzajemnych powiązań i oddziaływań,

które decydują o ogólnej realizacji procesu. Zastosowanie SSN nie wymaga *a priori* wiedzy o zależnościach między zmiennymi procesowymi. Jednak aby polegać na modelach neuronowych, nie należy ich traktować jako modeli typu „black box”, natomiast należy dążyć, przy konstruowaniu topologii sieci, do odzwierciedlenia mechanizmu procesu. Generalnie, w celu opisanego działania SSN należy znać co najmniej trzy podstawowe właściwości: model neuronu (znajomość funkcji przejścia), topologię sieci (określenie połączeń między neuronami) oraz metodę uczenia [12, 13].

### Zastosowanie SSN do opisu równowagi sorpcji

Celem modelowania z wykorzystaniem SSN jest poszukiwanie takiej struktury sieci i odpowiadających jej wag, aby ograniczyć do niezbędnego minimum liczbę wag oraz uzyskać zadowalające wyniki w sensie przybliżenia danych doświadczalnych, ocenianego zwykle testem statystycznym. Dane obliczone, generowane z sieci, porównano z eksperymentalnymi. W każdym przypadku prowadzono ocenę błędu aproksymacji na podstawie kwadratu współczynnika determinacji ( $R^2$ ) i średniego błędu kwadratowego ( $\delta_m$ ).

Jak już wspomniano, sorpcja jonów metali w układach wieloskładnikowych należy do zagadnień o dużej złożoności. W przypadku gdy w roztworze występują dwa/trzy lub więcej jonów jednocześnie, modelowanie równowagi jest już bardziej skomplikowane i powinno uwzględniać oddziaływania między jonami oraz ich wzajemny wpływ na efektywność sorpcyjną. Tego rodzaju wiedza nie jest konieczna przy zastosowaniu SSN.

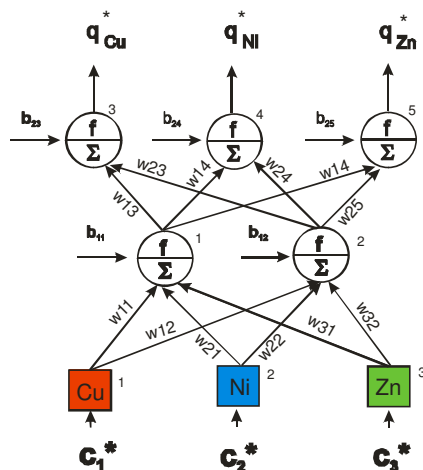
Stwierdzono, że izotermy sorpcji dla pojedynczego jonu oraz mieszanin jonów w różnych konfiguracjach można opisać przez zastosowanie sztucznych sieci neuronowych [14]. Danymi do trenowania sieci powinny być wyniki doświadczeń dla układów jedno- i wieloskładnikowych w temperaturze prowadzenia sorpcji. Jeżeli w roztworze występuje jeden składnik, np. ( $c_1^*$ ), to stężenia pozostałych dwóch składników na wejściu do sieci wprowadzane są jako wartości zerowe ( $c_2^* = 0$ ,  $c_3^* = 0$ ). W zależności od liczby składników w mieszaninie trójskładnikowej generuje to 7 możliwości. Udziały składników w mieszaninie w warunkach równowagi zależą od wielkości sorpcji danego składnika. Po wytrenowaniu sieci i obliczeniach wg prostej zależności (4) można uzyskać wyniki sorpcji dla układu jedno-, dwu- i/lub trójskładnikowego dla  $T = \text{const}$ :

$$q = q^*/q_{\max} = f_{MLP}(c_1, c_2, c_3) \quad (4)$$

Podobne rozważania przeprowadzono dla układu klinoptylolit - jony metali. Obliczenia prowadzono na podstawie danych równowagi sorpcyjnej, uzyskanych dla temp. 30°C. Po wstępnej analizie topologii sieci (dopasowanie ilości neuronów ukrytych, określenie logistycznej funkcji przejścia) skonfigurowano sieć pokazano na rysunku 2.

Na schemacie działania sieci MLP przedstawiono odpowiednio: wagi ( $w_{11}$ ,  $w_{12}$ , ... ,  $w_{25}$ ) i biasy ( $b_{11}$ , ... ,  $b_{25}$ ), które odpowiadają symbolom w tzw. funkcji przejścia wejście-wyjście. Funkcję tę obrazuje równanie (5) przedstawione dla jonów miedzi. Dla pozostałych jonów postać jest analogiczna, zmieniają się wartości wag i biasów odpowiednio do połączeń pomiędzy elementami w strukturze sieci:

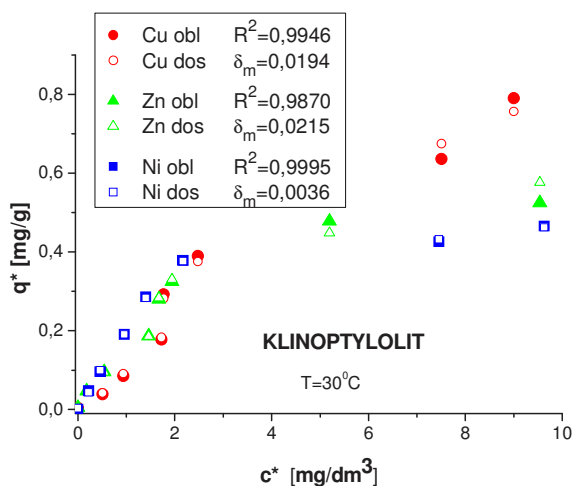
$$q_{cu} = q^*/q_{\max} = f[w_{13}f(c_1w_{11} + c_2w_{21} + c_3w_{31} + b_{11}) + w_{23}f(c_1w_{12} + c_2w_{22} + c_3w_{32} + b_{12}) + b_{23}] \quad (5)$$



Rys. 2. Architektura sieci typu MLP do obliczeń równowagi sorpcji dla układu klinoptylolit - Cu(II)+Ni(II)+Zn(II)

Fig. 2. MLP-type network for the calculation of the equilibrium sorption for clinoptilolite - Cu(II)+Ni(II)+Zn(II)

W wyniku przeprowadzonych obliczeń za pomocą SSN, korzystając z danych eksperymentalnych, uzyskano wartości równowagowe ilości substancji zaadsorbowanej od stężenia równowagowego. Porównanie tych wartości z punktami eksperymentalnymi zawarto na rysunku 3.



Rys. 3. Izotermy sorpcji obliczone za pomocą MLP dla układu klinoptylolit - Cu(II)+Ni(II)+Zn(II)

Fig. 3. Sorption isotherms calculated using the MLP for the system clinoptilolite - Cu(II)+Ni(II)+Zn(II)

W przypadku modelowania neuronowego istnieje możliwość obliczenia wszystkich wartości  $q^*$  w całym zakresie prowadzonych eksperymentów nie tylko dla punktów doświadczalnych. Istnieje zatem możliwość uzupełniania danych pomiarowych w przypadku ich braku, odrzucenia ze względu na błąd pomiaru czy nawet ekstrapolacji poza zakres pomiarowy. Obliczenia neuronowe przedstawione w tej pracy mają wskazać kolejną możliwość uzyskania danych równowagowych w procesie sorpcji. Zwykle wykonuje się odpowiedni eksperyment i tak uzyskane dane opisuje jedną ze znanych izoterm sorpcji. Bywa, że dopasowanie danych wybraną izotermą sorpcji jest niezadowolające, wówczas uzyskane dane można opisać odpowiednio dobranym równaniem (co miało miejsce w przypadku tej pracy) lub zastosować obliczenia z wykorzystaniem SSN, które przy odpowiednio opracowanej architekturze dają bardzo dobre dopasowanie i przebiegają prawie natychmiastowo.

### Podsumowanie

W badaniach wykazano przydatność naturalnego klinoptylolitu zeolitu do adsorpcji jonów metali ciężkich z rozcieńczonych roztworów wodnych. Potwierdzono selektywność tego sorbentu w następującej kolejności: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II).

Określenie równowagi sorpcyjnej jest punktem wyjścia do dalszych badań i obliczeń związanych z kinetyką i dynamiką adsorpcji. Zwykle równowagę opisuje się jednym z klasycznych równań, np. Langmuira czy Freundlicha. W przypadku skomplikowanych, wieloskładnikowych układów i nowatorskich sorbentów pochodzenia naturalnego opis taki może być niejednoznaczny. Ma to również miejsce w przypadku, kiedy adsorpcja może być mieszana, tzn. oparta na adsorpcji fizycznej/chemicznej i wymianie jonowej. Wówczas należy przetestować szeroką gamę znanych z literatury modeli opisujących równowagę sorpcji i dopasować ten, dla którego ocena statystyczna jest najlepsza. Można też wyniki eksperymentów opisać najlepiej dopasowaną krzywą, co miało miejsce w omawianej pracy.

Możliwe jest inne podejście. W artykule pokazano możliwość zastosowania SSN do modelowania matematycznego izoterm sorpcji. W tym przypadku nie jest konieczna znajomość matematycznego opisu równowagi sorpcji. Po wybraniu optymalnej architektury sieci i jej przetestowaniu na zbiorze treningowym można przystąpić do obliczeń. Oczywiście jakość obliczeń również poddana jest ocenie statystycznej. Jak wykazano, osiągnięto wysoce zadowalające wyniki. Na tej podstawie można stwierdzić, iż SSN są użytecznym narzędziem matematycznym do obliczeń izoterm sorpcji w przypadku układów wieloskładnikowych. Istnieje również możliwość ich obliczania w różnych temperaturach.

### Literatura

- [1] Gomonaj VI, Golub NP, Szekeresh KY, Lebeda R, Skubiszewska-Zięba J. Badania nad przydatnością zakarpaciego klinoptylolitu do sorpcji jonów Hg(II), Cr(III) i Ni(II) z roztworów wodnych. *Ochr Środow.* 1998;4(71):3-6.
- [2] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J Colloid Interface Sci.* 2004;280:309-314. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.028.
- [3] Sprynskyy M, Lebedynets M, Zbytniewski R, Namieśnik J, Buszewski B. Ammonium removal from aqueous solution by natural zeolite. Transcarpathian modernite: kinetics, equilibrium and column test. *Sep Purif Technol.* 2005;46:155-160. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.05.004.
- [4] Kosobucki P, Kruk M, Buszewski B. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites. *Bioresour Technol.* 2008;99:5972-5976. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.10.023.

- [5] Tomczak E, Sulikowski R. Opis równowagi i kinetyki sorpcji jonów metali ciężkich na klinoptylolicie. *Inż Apar Chem.* 2010;1:113-15.
- [6] Tomczak E. Sorption equilibrium of heavy metal ions on modified chitosan beads, *Ecol Chem Eng A.* 2008;15(7):694-702.
- [7] Petrus R, Warchoń J. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component system. *Water Res.* 2005;39:819-830. DOI: 10.1016/j.watres.2004.12.003.
- [8] Charlet L, Tournassat Ch. Fe(II)-Na(II)-Ca(II) cations exchange on montmorillonite in chloride medium: evidence for preferential clay adsorption of chloride - metal ion pairs in seawater. *Aquatic Geochem.* 2005;11:115-137. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2010.05.012.
- [9] Krishna BS, Murty DS, Prakash BSJ. Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. *J Coll Interf Sci.* 2000;229:230-236. DOI: 10.1016/j.jcis.2000.7015.
- [10] Tarasevich YI, Krysenko DA, Polyakow VE. Equilibria and heats of ion exchange in the system of mordenite-alkali and alkaline earth cations. *Theor Experim Chem.* 2006;42(5):320-326. DOI: 10.1007/s11237-006-0060-1.
- [11] Tomczak E, Kaminski W. Drying kinetics simulation by means of artificial neural networks. *Handbook of Powder Technology*, vol. 10: *Handbook of Conveying and Handling of Particulate Solids*, Levy A, Kalman H, editors. Amsterdam: Elsevier; 2001:569-580.
- [12] Bulsari AB. *Neural Networks for Chemical Engineers, Computer-Aided Chemical Engineering*, 6, Bulsari AB, redaktor. Amsterdam: Elsevier Sci.; 1995.
- [13] Rutkowski L. *Metody i techniki sztucznej inteligencji. Inteligencja obliczeniowa.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2005.
- [14] Tomczak E. Application of ANN and EA for description of metal ions on chitosan foamed structure - Equilibrium and dynamics of packed column. *Comp Chem Eng.* 2011;35:226-235. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2010.05.012.

## APPLICATION OF ANN TO THE SORPTION EQUILIBRIUM MODELLING OF HEAVY METAL IONS ON CLINOPTILOLITE

Department of Process Thermodynamics, Faculty of Process and Environmental Engineering  
Lodz University of Technology

**Abstract:** The latest achievements in the field of mathematical modelling include the application of artificial neural networks (ANN). A recent dynamic development of ANN provided an efficient and universal tool that is used to solve many tasks, including modelling, approximation and identification of objects. The initial step of applying the network to a given process consists in the determination of weights of the proposed neural network structure. This is performed on the basis of training data. A network that is properly trained allows correct information to be obtained on the basis of other data which have not been used in the network training. In most cases the network training is performed on the basis of a known mathematical model. However, the training of a network can be also performed using experimental data. In the last decade a growing interest is observed in inexpensive and very cheap adsorbents to remove heavy metal ions. Clinoptilolite is the mineral sorbent extracted in Poland used to remove heavy metal ions from diluted solutions. Equilibrium experiments were carried out to estimate sorptivity of a clinoptilolite and its selectivity towards Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions in multicomponent solution. Calculations with the use of MLP enabled description of sorption isotherms for when one, two and three ions were present at the same time in the solution. The network also enabled an analysis of sorption of the selected ion, taking into account the effect of its concentration.

**Keywords:** artificial neural network, adsorption equilibrium, heavy metals ions, clinoptilolite