

Elwira TOMCZAK¹, Władysław KAMIŃSKI¹ i Dominika SZCZERKOWSKA¹

ZASTOSOWANIE POCHODNYCH UŁAMKOWYCH DO MATEMATYCZNEGO OPISU KINETYKI SORPCJI DLA UKŁADU SORBENT ROŚLINNY - JONY METALI CIĘŻKICH

APPLICATION OF FRACTIONAL DERIVATIVES FOR MATHEMATICAL DESCRIPTION OF SORPTION KINETICS IN THE PLANT SORBENT - HEAVY METAL IONS SYSTEM

Abstrakt: W pracy wykorzystano łuskę gryki do procesu sorpcji jonów metali ciężkich Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) i Cd(II) z roztworów wodnych. Wyznaczone zostały maksymalne pojemności sorpcyjne oraz stałe kinetyczne i równowagowe. Obliczone wartości pozwoliły na zastosowanie równań różniczkowych ułamkowych do opisu kinetyki sorpcji oraz uzyskania uogólnionego równania kinetyki sorpcji. Opracowanie wyników według tej koncepcji wymaga napisania procedury obliczeniowej wykorzystującej funkcję gamma oraz szeregi nieskończone. Równania kinetyki z wykorzystaniem pochodnych ułamkowych są równaniami o dwóch parametrach. Są to ułamek pochodnej i stała kinetyczna zależne od analizowanego układu sorbent - adsorbent.

Słowa kluczowe: równania różniczkowe ułamkowe, biosorbenty, metale ciężkie

Wprowadzenie

Zagadnienia związane z wykorzystaniem procesów adsorpcji w ochronie środowiska są od wielu lat przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków naukowych. Prowadzone w ostatnich latach eksperymenty koncentrowały się nad zwiększaniem efektywności oczyszczania i odzyskiwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Obecnie równie ważnym zagadnieniem jest minimalizacja kosztów tego procesu poprzez zastosowanie innowacyjnych materiałów pochodzenia naturalnego lub poprodukcyjnego. Bioadsorbenty mogą być reprezentowane przez takie surowce organiczne, jak np.: grzyby [1], algi morskie [2], trociny [3], łuski ryżu [4], torf [5], kukurydzę [6], otręby pszenne [7], słomę [8].

Biosorpcja stanowi alternatywę dla fizykochemicznych procesów rozdzielania. Istnieje możliwość łączenia jej z innymi procesami separacyjnymi. Nie została w pełni scharakteryzowana pod kątem mechanizmów usuwania zanieczyszczeń chemicznych ze środowiska. Autorzy pracy [9] proces ten tłumaczą naturalną zdolnością sorbentów pochodzenia roślinnego do wiązania jonów metali ciężkich, dzięki występowaniu w ich strukturze chemicznej grup hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych, tiolowych i aminowych. W grupę nowych biosorbentów wpisuje się łuska gryki jako materiał należący do tzw. tanich sorbentów rolnych dostępnych w Polsce [10].

Celem pracy była ocena możliwości separacyjnych łuski gryczanej, po obróbce wstępnej, pod względem wykorzystania jako potencjalnego adsorbentu do usuwania jonów metali ciężkich z roztworu wodnego. Wykonano eksperymenty mające na celu określić kinetykę sorpcji uwzględniającą zmiany stężenia w roztworze i sorbencie w czasie. To

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

pozwoiliło na wyznaczenie parametrów kinetycznych i równowagowych procesu sorpcji, potrzebnych do obliczeń związanych z pochodnymi uławkowymi.

Metodyka badań

W ramach eksperymentu jako sorbentu użyto łuski gryki (Młyn Pabianice) [11-13]. Preparatyka polegała na gotowaniu w temperaturze 90°C, przemywaniu w wodzie destylowanej i suszeniu w 105°C. Jako adsorbat stosowano sole metali ciężkich: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd SO}_4 \times 8/3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, Niemcy). Badania równowagi i kinetyki sorpcji prowadzono w $T = 25^\circ\text{C}$ przy $\text{pH} = 5-6$. W kolbkach umieszczano 5 g s.m. sorbentu i dodawano 200 cm^3 roztworów o stężeniach kationów $10 \div 50 \text{ mg/dm}^3$. Kolbki z mieszaniną wytrząsano mechanicznie w łaźni wodnej do czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. W trakcie procesu mierzono stężenia jonów metali ciężkich w fazie wodnej na chromatografie jonowym Dionex ICS-1000 (kolumna IonPac AS5A). Na tej podstawie wyznaczono pojemność adsorpcyjną adsorbentu ze wzoru:

$$q_e = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (1)$$

gdzie: q_e - równowagowa ilość kationów zaadsorbowanych na jednostkę masy sorbentu [mg/g], V - objętość roztworu w kolbie [dm^3], C_0 i C_e - wyjściowe i równowagowe stężenia kationów w roztworze [mg/dm^3], m - ilość suchej masy sorbentu [g].

Opis matematyczny kinetyki sorpcji

Adsorbent służący do pochłaniania substancji powinien wykazywać nie tylko znaczną pojemność sorpcyjną - obliczoną wg równania (1), ale proces na nim zachodzący powinien charakteryzować się dużą szybkością. Kinetyka adsorpcji jest przedmiotem badań od momentu, kiedy ustalono, że szybkość reakcji jest ważnym czynnikiem decydującym o przebiegu procesu, a niekiedy go limitującym.

W literaturze tematu rozposzechnione są dwa modele kinetyki adsorpcji: Lagergren'a pseudo-I-rzędowy [14] oraz Ho i McKay pseudo-II-rzędowy [15].

W prezentowanej pracy proponuje się nowe podejście do obliczeń kinetycznych. Zaoferowano opis kinetyki za pomocą równań różniczkowych uławkowych. Daje to możliwość uzyskania uogólnionego równania kinetyki sorpcji. Opracowanie wyników według tej koncepcji wymaga napisania procedury obliczeniowej, wykorzystującej funkcje gamma oraz szeregi nieskończone. Równania kinetyki z wykorzystaniem pochodnych uławkowych będą równaniami o dwóch parametrach. Współczynniki te (ułamek pochodnej α i stała kinetyczna K_1) są zależne od analizowanego układu sorbent - adsorbat.

W ostatnim czasie ukazało się wiele publikacji i monografii na temat zastosowania pochodnych uławkowych. Większość z nich poświęconych jest rozwiązywaniu równań liniowych z zastosowaniem pochodnej uławkowej jako funkcji specjalnej.

Pochodne całkowitego rzędu, np. $\alpha = 1$, o postaci $d^\alpha f/dt^\alpha$ stanowią klasyczne podejście, ponadto są dobrze zdefiniowane i opracowane. Pochodne uławkowego rzędu $\alpha \in (0, 1)$ zdefiniował Riemann Liouville [16] zgodnie z zapisem:

$$\frac{d^\alpha f(t)}{dt^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t (t-\tau)^{-\alpha} f(\tau) d\tau \quad (2)$$

gdzie $\Gamma(z)$ jest funkcją gamma.

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-u} u^{z-1} du \quad z \in R \quad (3)$$

W prezentowanej pracy proponuje się, aby kinetykę adsorpcji opisać równaniem o ogólnej postaci

$$\frac{d^\alpha (q^* - q)}{dt^\alpha} = -K(q^* - q)^n \quad (4)$$

z warunkiem początkowym

$$q(0) = 0 \quad (5)$$

Postać ogólnego równania (4) zawiera trzy współczynniki, gdzie: α - ułamkowy rząd pochodnej, K - stała kinetyczna, n - rząd równania kinetycznego.

Dla równania kinetycznego zerowego rzędu, gdzie $n = 0$, rozwiązanie równania (4) przyjmuje następującą postać:

$$q = K_0 \frac{t^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1)} \quad (6)$$

Dla równania kinetycznego pierwszego rzędu, gdzie $n = 1$, rozwiązanie równania (4) ma postać

$$q = q^* (1 - E_\alpha(-K_1 t^\alpha)) \quad (7)$$

gdzie $E_\alpha(x)$ jest funkcją Mittag-Leffler zdefiniowaną

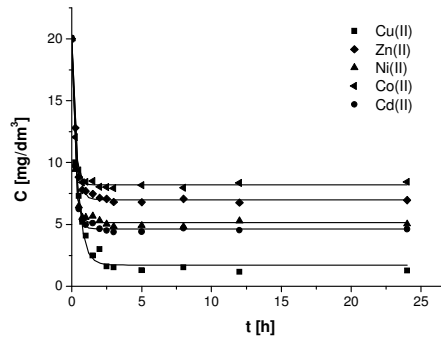
$$E_\alpha(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x^j}{\Gamma(\alpha j + 1)} \quad (8)$$

Interpretacja wyników badań

W trakcie pomiarów analizowano skład roztworu. Pomiaru kinetyki prowadzono do 25 godzin, ale stan równowagi osiągnięto po upływie 5 godzin. Zmiany stężenia w 5-składnikowym roztworze o stężeniu wyjściowym wynoszącym $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ przedstawiono na rysunku 1. W dalszym etapie pracy, zgodnie z równaniem (1), obliczono zmiany stężenia jonów metali q w adsorbencie dla tego samego $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$, co przedstawiono na rysunku 2. Punkty odpowiadające danym eksperymentalnym opisano krzywymi wyznaczonymi z równania (7), prezentującego zastosowanie pochodnej ułamkowej. Upřednio wyznaczono wartość α i K_1 z zastosowaniem obliczeń opartych na algorytmach genetycznych, które prowadzono w środowisku obliczeniowym MATLAB na podstawie własnych procedur.

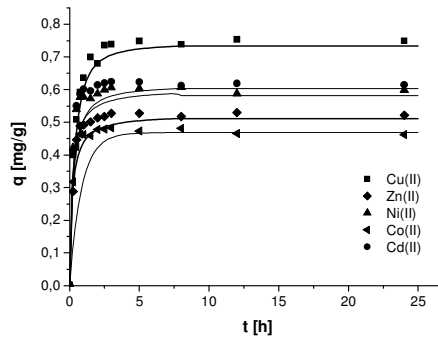
Analizując przebieg kinetyki dla układu jony metali ciężkich - łuska gryki, stwierdzono, że jony miedzi są adsorbowane najlepiej, pozostałe jony są sorbowane na

niższym poziomie, najgorzej jony Co(II). Opis matematyczny kinetyki sorpcji proponowanym równaniem jest zadowalający (tab. 1).



Rys. 1. Kinetyka sorpcji dla układu łuska gryki - Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ($C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$)

Fig. 1. The sorption kinetics for buckwheat husk - Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) system ($C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$)



Rys. 2. Dane doświadczalne i obliczone dla układu łuska gryki - Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II)

Fig. 2. Experimental and calculated data for buckwheat husk - Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) system

Tabela 1

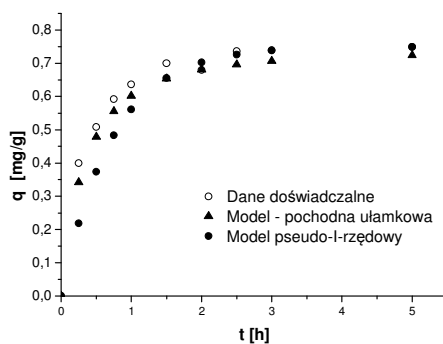
Ocena statystyczna i współczynniki w równaniu (7)

Table 1

Statistical evaluation and the coefficients in the equation (7)

	α	K_1	R^2	δ_m
Cu(II)	0.8206	1.8976	0.9762	0.0440
Zn(II)	0.7030	2.4623	0.8863	0.0946
Ni(II)	0.7063	2.4456	0.9301	0.0765
Co(II)	0.9844	1.1776	0.2853	0.2478
Cd(II)	0.7751	2.1166	0.8296	0.1183

Na rysunku 3 dokonano porównania jakości aproksymacji danych dla jonów Cu(II) z wykorzystaniem pochodnej ułamkowej oraz za pomocą równania pseudo-I-rzędowego. Dla równania różniczkowego otrzymano $\alpha = 0,8206$, $K_1 = 1,8976$ 1/s i odpowiednio wartość $k_1 = 1,379$ 1/s dla kinetyki opisanej klasycznie. Analizując oba przypadki, można zauważyć, że lepszy opis matematyczny uzyskuje się, stosując pochodną ułamkową, szczególnie w obszarze dużej szybkości procesu. W zakresie niskich szybkości sorpcji oba modele dobrze opisują przebieg eksperymentu.



Rys. 3. Porównanie aproksymacji sorpcji dla Cu(II) $C_0 = 20$ mg/dm³

Fig. 3. Comparison of sorption approximation for Cu(II) $C_0 = 20$ mg/dm³

Podsumowanie

W pracy przedstawiono kinetykę procesu sorpcji mieszaniny jonów metali ciężkich na roślinnym sorbencie naturalnym (łuska gryki). Stwierdzono, że sorpcja najlepiej zachodzi dla jonów miedzi, zaś najgorzej dla jonów kobaltu.

Zaproponowano zastosowanie uogólnionego równania do opisu kinetyki sorpcji. Równanie wykorzystuje pochodne ułamkowe i może być stosowane w procesach adsorpcji. W oferowanym podejściu założono, że mechanizmem dominującym jest adsorpcja fizyczna. Aproksymacja danych doświadczalnych dla wszystkich analizowanych jonów przebiegła w sposób zadowalający, co potwierdziła ocena statystyczna.

Porównanie opisu matematycznego za pomocą klasycznego równania pseudo-I-rzędowego i równania z pochodną ułamkową wypadło na korzyść tego drugiego.

Literatura

- [1] Dhankhar R, Hooda A. Fungal biosorption - an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environ Technol.* 2011;32:5-6. DOI: 10.1080/09593330.2011.572922.
- [2] Jalali R, Ghafourian H, Asef Y, Davarpanah SJ, Sepehr S. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. *J Hazard Mater.* 2002;92:253-262.
- [3] Argun ME, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J Hazard Mater.* 2007;141:77-85. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.095.
- [4] Mohan S, Gandhimathi R, Sreelakshmi G. Isotherm studies for heavy metal adsorption on rice husk. *Asian J Water Environ Pollut.* 2008;5:71-78.

- [5] Gundogan R, Acemioglu B, Alma MH. Copper(II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *J Colloid & Inter Sci.* 2004;269:303-309. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00762-8.
- [6] Igwe JC, Abia AA. *Electron. J. Biotechnology.* 2007;10(4):1109-1112. DOI: 10.2225/vol10-issue4-fulltext-15.
- [7] Nameni M, Alavi Moghadam MR, Arami M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. *Int J Environ Sci Technol.* 2008;5:161-168.
- [8] Dhir B, Kumar R. Adsorption of heavy metals by salvinia biomass and agricultural residues. *Int J Environ Res.* 2010;4(3):427-432.
- [9] Witek-Krowiak A, Szafran R, Modelski S. Atrakcyjne i tanie sorbenty do usuwania metali ciężkich z wód. *Przem Chem.* 2011;90(1):128-131.
- [10] Tomczak ET. Usuwanie zanieczyszczeń z roztworów wodnych w kolumnie wypełnionej - zagadnienia modelowania dynamiki adsorpcji [Rozprawa habilitacyjna]. Łódź: Politechnika Łódzka; 2011.
- [11] Jurga R. Prawie wszystko o ziarnie gryki i jej przetworach. *Przeł Zbożowo-Młynarski.* 2010;6-10.
- [12] Kowalewski W, Gałazka R, Gąsiorowska T. Technologia czyszczenia i przerobu gryki na kaszę. *Przeł Zbożowo-Młynarski.* 2004;28-30.
- [13] Zawadzki K. Gryka jako alternatywa dla pszenicy. *Przeł Zbożowo-Młynarski* 2007;27.
- [14] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898;24(4):1-39.
- [15] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999;34:451-465.
- [16] Delbosco D, Rodino L. Existence and uniqueness for a nonlinear fractional differential equation. *J Math Anal Appl.* 1996;204:609-625.

APPLICATION OF FRACTIONAL DERIVATIVES FOR MATHEMATICAL DESCRIPTION OF SORPTION KINETICS IN THE PLANT SORBENT - HEAVY METAL IONS SYSTEM

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: Buckwheat husk for sorption of heavy metal ions Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) and Cd(II) from aqueous solutions was presented in the paper. The maximum sorption capacity and kinetics and equilibrium constants were determined. Calculated values were used to describe sorption kinetics by means of fractional derivatives. The calculations were carried out using gamma functions and the infinite series. Two parameters equation was obtained. These parameters are a fraction of a derivative and a kinetics constant depend on the analyzed system.

Keywords: fractional derivatives, biosorbents, heavy metal ions