

Elwira TOMCZAK, Władysław KAMIŃSKI

e-mail: tomczak@wipos.p.lodz.pl

Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Modelowanie kinetyki sorpcji z zastosowaniem pochodnych ułamkowych dla układu barwnik azowy – sorbent roślinny

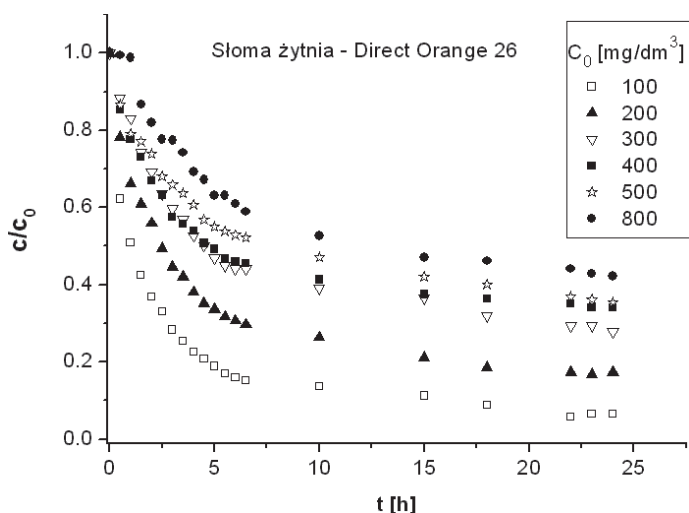
Wstęp

Do opisu kinetyki procesu sorpcji najczęściej stosowane są dwa równania pseudopierwszego rzędu (dla adsorpcji fizycznej) oraz pseudodrugiego rzędu (dla adsorpcji chemicznej). W przypadku sorbentów o złożonej budowie chemicznej i mieszanym mechanizmie adsorpcji jest to podejście niewystarczające. Dla takich przypadków można zastosować modelowanie oparte na wykorzystaniu pochodnych ułamkowych. W ostatnim czasie ukazało się wiele publikacji i monografii na temat zastosowania pochodnych ułamkowych. Większość z nich poświęconych jest rozwiązywaniu równań liniowych z zastosowaniem pochodnej ułamkowej oraz funkcji specjalnej jak np. funkcji *Mittag-Lefflera*.

Celem pracy była ocena możliwości sorpcyjnych słomy żytniej po obróbce wstępnej jako potencjalnego naturalnego adsorbentu do usuwania barwników azowych z roztworów wodnych. Wykonano eksperymenty określające zmiany stężenia barwnika w roztworze i sorbencie przebiegające w czasie. Pozwoliło to na wyznaczenie parametrów kinetycznych i równowagowych procesu sorpcji potrzebnych do obliczeń związanych z pochodnymi ułamkowymi

Opis i zakres badań

Barwnik azowy *Direct Orange 26* wykorzystany w pracy pochodził z zakładu *Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o.* Jako biosorbentu użyto słomę żytnią pozyskaną z okolic Łodzi ze zbiorów 2012 roku. Słoma była mechanicznie rozdrabniana na odcinki długości 1 cm, myta i gotowana przez 2h w szybkowarze (130°C). Następnie wytrawiana w 10% H₂SO₄ przez 5h w temp. 60°C. Po chemicznej obróbce, słomę suszono w temp. 105°C przez 2 godz. Badania równowagi i kinetyki sorpcji prowadzono w temp. 25°C, przy pH 5÷6. W kolbkach umieszczano 5 g s.m. sorbentu i dodawano 200 cm³ roztworu o stężeniach 100÷800 mg/dm³. Kolbki z mieszaniną wytrząsano mechanicznie do czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. W trakcie procesu mierzono stężenie barwnika w fazie wodnej na spektrofotometrze *UV-vis Jasco V630*, przy długości fali 494 nm. Zmiany stężenia barwnika w czasie, w zależności od stężenia początkowego, przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Kinetyka sorpcji dla układu słoma żytnia – *Direct Orange 26*

Metodyka obliczeń

Kiedy adsorpcja ma charakter fizyczny i jest poprzedzona dyfuzją przez warstwę graniczną, kinetyka w większości przypadków, opisywana jest równaniem pseudopierwszorzędowym *Lagergren* [1898]. Zakładając, iż chemisorpcja kontroluje adsorpcję wykorzystywany jest model pseudodrugorzędowy *Ho i McKaya* [1998]. Stwierdzono, że adsorpcja w czystej postaci, tylko fizyczna lub tylko chemiczna, zachodzi dla większości układów adsorbent-adsorbat bardzo rzadko. W przypadku, gdy adsorpcja ma charakter mieszaną i trudno jest jednoznacznie określić jej mechanizm, czyli stwierdzić, które z prezentowanych równań powinno opisywać kinetykę, proponuje się zastosować opis kinetyki za pomocą równań różniczkowych ułamkowych. Daje to możliwość uzyskania trójparametrowego uogólnionego równania kinetyki sorpcji.

W literaturze tematu pojawiło się wiele doniesień na temat zastosowania pochodnych ułamkowych. Nie są jednak jeszcze stosowane w adsorpcyjnych obliczeniach kinetycznych. Własne podejście autorzy przedstawili w pracy [Tomczak i Kamiński, 2012], związanej z sorpcją barwników azowych na węglu aktywnym. W prezentowanej pracy proponuje się, aby kinetykę adsorpcji opisać równaniem uwzględniającym stałą szybkości K , rząd pochodnej α oraz rząd równania kinetycznego n , o ogólnej postaci

$$\frac{d^\alpha q}{dt^\alpha} = K(q^* - q)^n \quad (1)$$

z warunkiem początkowym $q(0) = 0$, gdzie:

q – ilość substancji zaadsorbowanej,

q^* – równowagowa ilość substancji zaadsorbowanej [mg/g s.m.].

Dla dowolnego rzędu równania kinetycznego n , z wykorzystaniem operatora całkowania J^α dla $\alpha > 0$ zdefiniowanego przez *Riemann-Liouville* [Delbosco i Rodino, 1996; Loverro, 2004; Heymans i Podlubny, 2005] w powiązaniu z równaniem kinetycznym otrzymuje się rozwiązanie:

$$J^\alpha \left(\frac{d^\alpha q}{dt^\alpha} \right) = q(t) \quad (2)$$

$$J^\alpha [K(q^* - q)^n] = \frac{K}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t - \tau)^{\alpha-1} [q^* - q(\tau)]^n d\tau \quad (3)$$

$\Gamma(\alpha)$ jest funkcją gamma postaci:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty e^{-\tau} \tau^{\alpha-1} d\tau \quad \text{dla } \alpha \in R \quad (4)$$

Przykładowo dla rzędu kinetyki $n = 1$ rozwiązanie równ. (1) przyjmując następującą formę:

$$q = q^* [1 - E_\alpha(-K_1 t^\alpha)] \quad (5)$$

gdzie $E_\alpha(x)$ jest funkcją *Mittag-Lefflera* definiowaną następująco:

$$E_\alpha(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x^j}{\Gamma(\alpha j + 1)} \quad (6)$$

Omówienie wyników badań i obliczeń

W trakcie pomiarów analizowano skład roztworu do momentu osiągnięcia stanu równowagi. Na tej podstawie obliczano zmiany stężenia barwnika w adsorbencie roślinnym zgodnie z równaniem:

$$q(t) = \frac{V}{m} [c_0 - c(t)] \quad (7)$$

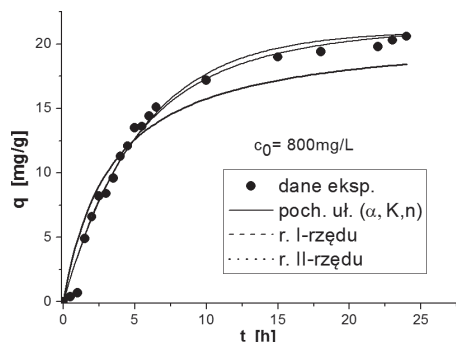
gdzie:

- c_0 i $c(t)$ – początkowe i chwilowe stężenie barwnika [mg/dm^3],
 $q(t)$ – chwilowe stężenie barwnika w sorbencie [mg/g],
 V – objętość roztworu [dm^3],
 m – sucha masa adsorbentu [g].

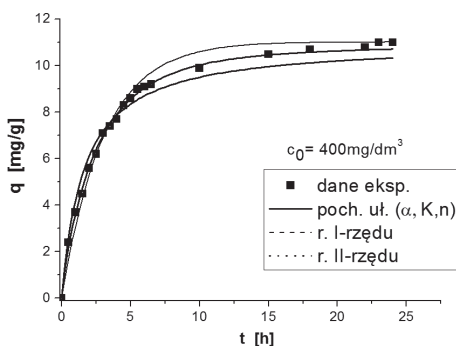
Końcowa wartość stężenia barwnika w sorbencie odpowiadała wartości równowagowej q^* i była wykorzystana w obliczeniach.

Na podstawie danych pomiarowych, w oparciu o równ. (1) oraz całkowanie numeryczne [Diethelm i in., 2002], w środowisku obliczeniowym *MATLAB* wyznaczono wartość α , K i n wykorzystując własne procedury. Aproksymację prowadzono w kilku wariantach, obliczając jednocześnie trzy (α , K , n), dwa (α , K) lub jeden parametr (K). Wyznaczenie tych współczynników było możliwe po zastosowaniu specjalnych technik poszukiwania ekstremum np. *Lavenberga-Marquardta* lub algorytmów ewolucyjnych. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla trzech współczynników – wariant nr 1. W drugim i trzecim wariantcie obliczeń zakładano rząd równania n przy $\alpha = 1$. W wariantach nr 4 i nr 5 przy założonym rzędzie równania kinetycznego identyfikowano stałą szybkości K i rząd pochodnej ułamkowej α .

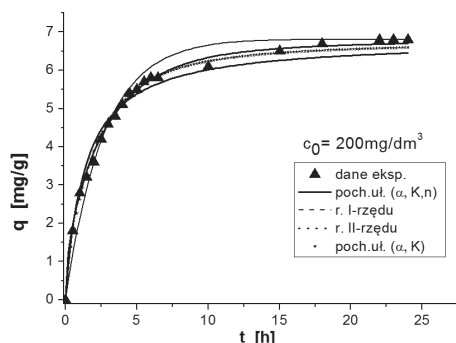
Na rys. 2-4 przedstawiono porównanie wartości eksperymentalnych z obliczonymi dla stężeń początkowych barwnika 200, 400, 800 mg/dm^3 . Punkty odpowiadają danym eksperymentalnym, natomiast linie zostały obliczone z zastosowaniem pochodnej ułamkowej lub klasycznego modelu – wariant nr 2 i nr 3.



Rys. 2. Aproksymacja danych pomiarowych za pomocą pochodnych ułamkowych i równań kinetycznych dla $c_0 = 800 \text{ mg}/\text{dm}^3$



Rys. 3. Aproksymacja danych pomiarowych za pomocą pochodnych ułamkowych i równań kinetycznych dla $c_0 = 400 \text{ mg}/\text{dm}^3$



Rys. 4. Aproksymacja danych pomiarowych za pomocą pochodnych ułamkowych i równań kinetycznych dla $c_0 = 200 \text{ mg}/\text{dm}^3$

Zgodnie z oceną statystyczną i rys. 2 ($c_0 = 800 \text{ mg}/\text{dm}^3$) najlepsze dopasowanie uzyskano wykorzystując w obliczeniach pochodną ułamkową dla wariantu nr 1 czyli obliczając trzy parametry w równ. (1). Podobne rezultaty uzyskano dla obliczeń dwuparametrowych (wariant 4 i 5). Najgorszą aproksymację zanotowano dla obliczeń zgodnie z pseudodrugorzędowym równaniem.

Dla $c_0 = 400 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (Rys. 3) aproksymacja wypadła zadowalająco wg wariantów nr 1, 4, 5, natomiast gorzej według obliczeń opartych na równaniach pseudopierwszorzędowym i pseudodrugorzędowym.

Dla $c_0 = 200 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (Rys. 4) najlepsze dopasowanie uzyskano również i w tym przypadku dla obliczeń z wykorzystaniem pochodnej ułamkowej (identyfikacja parametrów α , K i n). Dodatkowo przedstawiono aproksymację zgodnie z wariantem nr 4 – obliczane α , K przy założonym rzędzie równania kinetyki $n = 1$.

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono kinetykę procesu sorpcji barwnika azowego *Direct Orange 26* na roślinnym sorbencie naturalnym (słoma żytnia). Stwierdzono, że sorpcja barwnika dla najwyższego stężenia wynosi 22 mg/g suchego produktu. Można zatem ten odpadowy produkt polecić jako tani sorbent mogący służyć do separacji substancji barwnych z roztworów wodnych.

Zaproponowano zastosowanie uogólnionego równania do opisu kinetyki sorpcji. Jest to nowe, autorskie podejście do zagadnień kinetycznych w procesie adsorpcji. Równanie wykorzystuje pochodne ułamkowe i może być stosowane w procesach adsorpcji niezależnie od jej mechanizmu. W proponowanym podejściu nie zakładano, który z mechanizmów adsorpcji jest dominującym. Z analizy obliczonych przypadków można jednak wywnioskować, że lepszy opis dają równanie pseudopierwszego rzędu. Skłania to zatem do stwierdzenia, że sorpcja przebiegała wg mechanizmu zbliżonego do adsorpcji fizycznej.

Aproksymacja danych doświadczalnych dla wszystkich analizowanych danych kinetycznych przebiegała w sposób zadowalający, co potwierdziła ocena statystyczna.

Porównanie opisu matematycznego za pomocą klasycznych równań pseudopierwszorzędowego i pseudodrugorzędowego z równaniem wykorzystującym pochodną ułamkową wypadło zdecydowanie na korzyść tego ostatniego.

W ogólności należy stwierdzić, że aproksymacja z wykorzystaniem równania trójparametrowego dała najlepsze wyniki, równania dwuparametrowe opisywały kinetykę sorpcji gorzej a jednoparametrowe najgorzej.

LITERATURA

- Delbosco D., Rodino L., 1996. Existence and uniqueness for a nonlinear fractional differential equation. *J. Math. Anal. Appl.*, **204**, 609-625. DOI: 10.1006/jmaa.1996.0456
- Diethelm K., Ford N.J., Freed A.D., 2002. A predictor-corrector approach for the numerical solution of fractional differential equations. *Nonlinear Dynamics*, **29**, 3-22. DOI: 10.1023/A:1016592219341
- Heymans N., Podlubny I., 2005. Physical interpretation of initial conditions for fractional differential equations with Riemann-Liouville fractional derivatives. *Rheol. Acta*, **37**, 1-7. DOI: 10.1007/s00397-005-0043-5
- Ho Y.S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Haz. Mat.*, **B 136**, 681-680. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043
- Lagergren S., 1898. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24**, nr 4, 1-30. (06.2013): <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/English/Publications/PDF/Scientometrics59,%20171.pdf>
- Loverro A., 2004. *Fractional calculus: history, definitions and applications for the engineer*. Dep. of Aerospace and Mech. Eng., Univ. of Notre Dame, USA (06.2013): <http://smcl.ce.ntou.edu.tw/Calculus/FracCalc.pdf>
- Tomczak E., Kamiński W., 2012. *Description of Azo dyes sorption kinetics using fractional derivatives*. Green Techn. for Sustainable Tomorrow - International Conference on Environment, Penang, Malaysia, 11-13 December 2012, 530-536

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST8/07167.