

ВОПРОСЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ

С. О. Мамедова

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
Поступила в редакцию 18.04.2016 г.*

Аннотация. Осуществлена оптимизация серии процессов биоадсорбции тяжелых металлов с помощью биоадсорбентов, модифицированных в различной степени. Найдено условие при выполнении которого общий процент удаленных ионов тяжелых металлов достигает максимума. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили общие закономерности зависимости основных характеристик процесса биоадсорбции от концентрации адсорбента, которые легли в основу предложенной процедуры оптимизации процесса очистки ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

Ключевые слова: биоадсорбент, тяжелые металлы, модификация, адсорбционная способность, оптимизация, математическая модель.

Abstract. The optimization of series of heavy metals bioadsorption processes carried out by help of bioadsorbents modified in different levels is carried out. The condition upon meeting of which the the total percent of removed ions of heavy metals reaches the maximum is found. The carried out experimental researches confirmed the general regularities of dependence of major characteristics of bioadsorption process on adsorbents concentration, which was used as a basis for optimization of process of removal of heavy metall ions using modified bioadsorbents.

Keywords: bioadsorbent, heavy metals, modifications, adsorption capability, optimization, mathematical model

Хорошо известно, что ионы тяжелых металлов являются одним из опасных загрязнителей как почвы, так и водной среды. Тяжелые металлы аккумулируются в живых организмах, вызывая острые болезни легких, печени, костей и других органов. Одним из хорошо проверенных методов очистки среды от ионов тяжелых металлов является использование биоадсорбентов, впитывающих в себя ионы тяжелых металлов. Известно, что активированный углерод является очень эффективным, однако относительно дорогостоящим адсорбентом. По этой причине, в настоящее время широко используются различные биоадсорбенты в виде различных сельскохозяйственных биопродуктов, модифицированных с целью повышения их адсорбционной способности.

В многочисленной научной литературе в течение многих десятилетий широко обсуждаются изотермические характеристики адсорбционных процессов, в том числе с применением биоадсорбентов. Вместе с тем, вопросу зависимости адсорбционной способности, а также процентного количества адсорбированных ионов тяжелых металлов от концентрации биоадсорбента традиционно уделяется гораздо меньшее внимание. То же самое можно сказать о соответствующих характеристиках модифицированных биоадсорбентов. Однако, изучение подобных характеристик как для обычных, так и модифицированных биоадсорбентов имеет важное значение, т.к. в этих характеристиках практически учитываются все те реактивы и материалы, которые составляют основу всего процесса биоадсорбции.

Указанные свойства вышеотмеченных характеристик могут составить основу для оптимизации

ции всего процесса биоадсорбции с целью достижения максимальной эффективности очистки ионов тяжелых металлов. В настоящей статье целью исследований являются:

1.Обобщение результатов наиболее характерных экспериментальных исследований разных авторов по данному направлению.

2.Изложение основ предлагаемой теории оптимизации процесса биоадсорбции ионов тяжелых металлов с применением модифицированных биоадсорбентов.

КРАТКИЙ ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ РАБОТ ПО ДАННОМУ НАПРАВЛЕНИЮ

Как сообщается в работе [1], для осуществления биосорбции ионов (Pb(II)) из раствора солей тяжелых металлов были использованы модифицированные зерновые соломы. Биоадсорбент изготавливался следующим образом. И использовались отходы зернового производства. Высушенные зерновые соломы были измельчены до частиц с размерами 1-2 мм, далее 10 гр. таких мелких частиц были смешаны с 100 мл 0.5 м раствора лимонной кислоты, в течение 15 минут раствор перемешивался при температуре 50°C. Далее осуществлялись нагрев в точке кипения в течение 30 минут, фильтрация, промывка дистиллированной водой для получения нейтрального pH. Высушенные частицы повторно крошились до размеров 600 мкм.

Таким образом был получен биоадсорбент, названный модифицированным гелем из зерновой соломы. Количество адсорбированных ионов свинца Q (моль/кг) вычисляется по следующей формуле.

$$Q = \left[\left(\frac{C_i - C_e}{W} \right) \right] \times V \quad (1)$$

где: C_i и C_e (mol/dm³) – концентрации свинца, соответственно до и после адсорбции; W – вес сухого геля (кг), V – объем жидкого раствора (dm³).

Процент удаления (R%), определяемый в качестве отношения разности концентрации свинца до и после адсорбции ($C_i - C_e$), к первичной концентрации (C_i) вычислялся по формуле:

$$R = \frac{(\tilde{N}_i - C_e)}{C_e} \times 100\% \quad (2)$$

Согласно [1], влияние дозы геля MWS (модифицированной зерновой соломы) на адсорбцию ионов свинца в течение контактного времени 30 мин. было изучено путем изменения дозы адсорбента в диапазоне 0.5-2.5 г·л⁻¹ в растворе ионов

свинца с концентрацией 0.5 ммоль/л. На рис.1 показано, что процент удаления ионов свинца резко растет с увеличением концентрации адсорбента, т.е. отношения твердое вещество/жидкость, в то время как способность удаления ионов уменьшается.

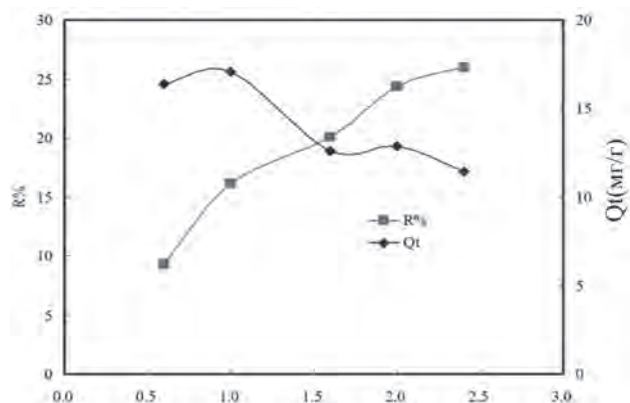


Рис. 1. Влияние дозы геля MWS (адсорбента) на удаление ионов Pb. Объем Pb(II)=50 мл; температура адсорбции=30°C; первичная концентрация свинца 0.5 ммоль/л; равновесный pH=4.50; контактное время 30 мин; применен 0.1 моль/л pH буферный раствор НЕРЕС. Цифрами обозначены: 1 – кривая уменьшения адсорбционной способности при увеличении концентрации адсорбента; 2 – кривая повышения процентного удаления ионов Pb при увеличении концентрации адсорбента.

При этом, большое количество геля – адсорбента означает, что для адсорбции ионов свинца представлено большое количество точек захвата ионов свинца, следовательно, процент удаления этих ионов должен расти. Однако, в этом случае способность адсорбции уменьшается, что может быть объяснено таким экспериментальным фактом, что даже все ионы свинца могут быть адсорбированы гелем MWS только при пятикратном увеличении дозы геля MWS. По этой причине адсорбционная способность геля MWS падает с увеличением его дозы, т.е. концентрации.

Как отмечается в работе [2], влияние дозы адсорбента на процесс адсорбции ионов Cd является одним из важнейших показателей этого процесса. Это воздействие исследовался при исходной концентрации ионов металла 10ppm/100мл при pH=6.5. Результаты проведенных исследований показаны на рис. 2 а,b.

Как видно из приведенных графиков с увеличением концентрации адсорбента процентная величина адсорбции увеличивается, однако, ад-

сорбционная способность уменьшается. Это явление может быть следствием того, что в течение реакции адсорбции некоторые точки адсорбции остаются ненасыщенными.

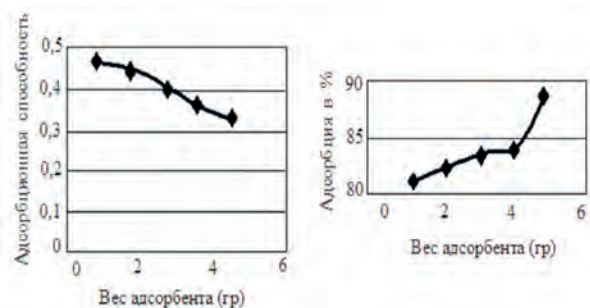


Рис. 2. (а) Кривая уменьшения адсорбционной способности при увеличении веса адсорбента. (б) кривая увеличения процентной величины адсорбции при увеличении веса адсорбента.

В работе [2] также приведены аналогичные данные, полученные при адсорбции ионов Рb, при исходной концентрации ионов Рb 10ppm/100мл, при pH=7.

Полученные результаты приведены на рис.3а,б.

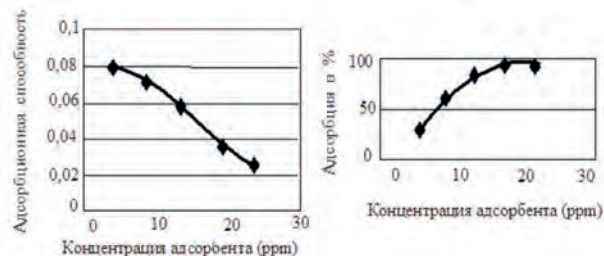


Рис. 3. (а) Зависимость адсорбционной способности от концентрации адсорбента. (б) зависимость процентной величины адсорбированных ионов Рb от концентрации адсорбента.

Вопрос о влиянии дозы адсорбента на процесс адсорбции также был рассмотрен в работе [3]. Как было показано в работе [3], количество адсорбированного Cd(II) изменяется при изменении дозы адсорбента. Так, при исходной концентрации ионов кадмия 400 мг/л, при увеличении концентрации адсорбента от 0.3 г/л до 6 г/л адсорбционная способность Cd(II) уменьшается с 208.7 мг/г до 30 мг/г (рис.4).

При этом, в качестве адсорбента был использован модифицированный биоадсорбент изготовленный из *Tamrix articulata* при pH=4, t°=30°C.

Как указывается в работе [3], модификация отходов Тамариска была осуществлена с помощью

maleic acid (молочная кислота), в результате чего происходила эстерификация адсорбента, т.е. увеличивалось содержание carboxylic group в биоадсорбенте. Такое увеличение содержания эстерической группы может быть интерпретировано как увеличение доступности молекул молочной кислоты для превращения их в ангидрид (I).

График зависимости содержания карбоксильной группы в биоадсорбенте в зависимости от концентрации молочной кислоты приведен на рис.5.

Как отмечается в работе [4], проведенные экспериментальные исследования показали, что

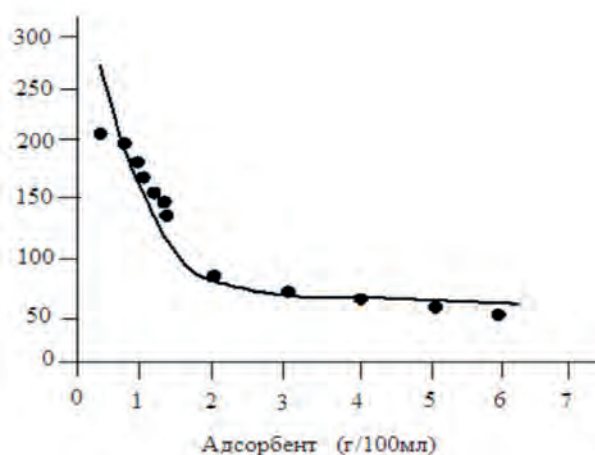


Рис. 4. Влияние концентрации адсорбента (модифицированный *Tamrix articulata*) на адсорбционную способность кадмия (II).

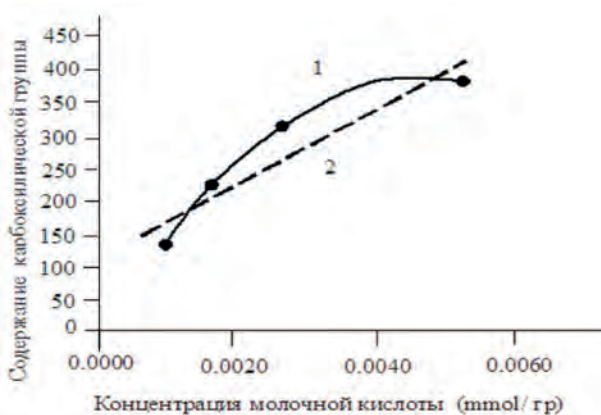


Рис. 5. Влияние концентрации молочной кислоты на содержание карбоксильной группы в эстерифицированных отходах *Tamrix articulata*. Цифрами показаны: 1 – экспериментально снятая кривая; 2 – линейная аппроксимация экспериментальной кривой.

сорбционная способность Pb^{2+} и Cu^{2+} значительно увеличивается при переходе от немодифицированного биоадсорбента к модифицированному (табл.1).

Табл. 1.

Увеличение адсорбционной способности при использовании модифицированного биоадсорбента

Биоадсорбент	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Ростки немодифицированного « <i>Nyssa fruticans</i> »	15.59 мг/г	21.85 мг/г
После модификации с помощью «mercaptoacetic acid»	52.86 мг/г	66.71 мг/г

Как видно из данных, приведенных в табл.1 адсорбционная способность увеличивается более чем втрое при переходе на модифицированные биоадсорбенты.

Вопрос о влиянии дозы адсорбента на процентную величину удаленных ионов Pb и Cd также исследован в работе [5], при изменении дозы адсорбента от 0.5 гр до 5 г, при контактном времени 30 мин. Как показано на рис.6 увеличение дозы адсорбента приводит к появлению максимума в процентном значении удаленных ионов тяжелых металлов.

Согласно работе [6], химически модифицированные адсорбенты позволяют значительно увеличить процентную величину удаленных ионов тяжелых металлов. В таблице 2 приведены значения процентной величины удаления ионов Cd и

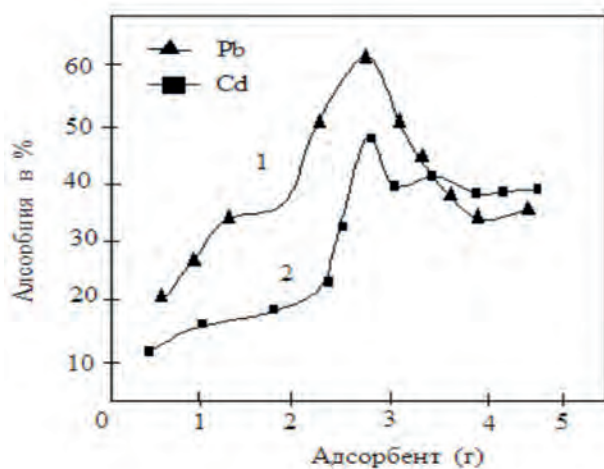


Рис. 6. Влияние дозы биоадсорбента, изготовленного из растения «*calotropis procera*» на процентное количество удаленных ионов Pb (II) и Cd (II).

Pb из солей $CdSO_4$ и $PbCl_2$, а также адсорбционной способности для разных модификаторов коры дерева (*Pinus nigra*), использованной в качестве адсорбента.

Табл. 2.

Уменьшение процентной величины удаленных ионов.

Процесс модификации	% удаление		q_e , (мг/г)	
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Raw bark (RB)	70	72	7.8	8.6
RB + 1 N HCl	85.2	88	9.54	10.6
RB + 0.1 N H_2SO_4	75.8	76	8.5	9.12
RB + 0.1 N HNO_3	75	77	8.4	9.24
RB + 0.1 N NaOH	98	99	11.2	11.9
RB + 0.1 N KOH	96	97.8	10.9	11.7

Как видно из данных, приведенных в табл.2, увеличение модифицирующей доли ацетона с 25% до 50% приводит к уменьшению как процентной величины удаленных ионов, так и уменьшению адсорбционной способности.

Намного более интересную картину зависимости адсорбционной способности от концентрации ионов тяжелых металлов и концентрации биоадсорбента можно наблюдать на результатах экспериментальных исследований по удалению ионов Pb (II) от раствора $Pb(OH)_2$ под воздействием адсорбента, изготовленного в виде порошка сухих листьев растения *Neem* [7]. Графики полученных экспериментальных значений C_e/q ; C_e и концентраций биоадсорбента приведены на рис. 7.

Как видно из приведенных графиков при $C_e > 20$ мг/г имеет место однозначное увеличение адсорбционной способности при увеличении концентрации адсорбента. Сложные закономерности

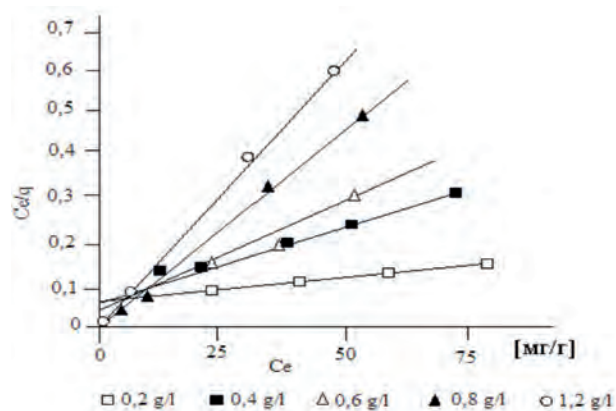


Рис. 7. Зависимость адсорбционной способности от исходной концентрации ионов, а также от концентрации биоадсорбента в пределах 0.2 г/л – 0.12 г/л.

зависимости C_e/q от C_e появляются при $C_e < 20$ мг/г. Так при $C_e < 5$ мг/г наибольшее значение адсорбционной способности появляется при минимальной величине концентрации адсорбента, а при максимальной концентрации адсорбента имеем минимальную адсорбционную способность.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ

Далее, в настоящей статье излагается подход к оптимизации процесса адсорбции ионов тяжелых металлов с применением модифицированных биоадсорбентов. Отметим, что данный подход впервые был использован в работе автора [8]. Для обоснования данного подхода, основывающейся на теории многокритериальной оптимизации рассмотрим предлагаемую мультипликативную математическую модель зависимости процента удаления ионов тяжелых металлов от концентрации биоадсорбента и модифицирующего вещества

$$R = k \cdot C'_{\text{mod}} \cdot C_{\text{ads}} \quad (3)$$

где: k – постоянный коэффициент, зависящий от типа применяемых адсорбента и модификатора. Справедливость модели (3) подтверждается кривой показанной на рис.5, где видно, что увеличение содержания карбоксильных групп в модифицированном биоадсорбенте в зависимости от концентрации молочной кислоты, использованной в качестве модификатора растет по закону, аппроксимируемого линейной зависимостью с погрешностью $\pm 12\%$ в диапазоне $0.0005 - 0.006$ ммоль/гр. Очевидно, что модификация биоадсорбента осуществляется с целью повышения эффективности процесса биоадсорбции. При этом для поддержания рабочего режима биоадсорбции с использованием модифицированного биоадсорбента необходимо обеспечить такой технологический режим, при котором показатель R подвергся бы нулевым изменениям. Математически это требование формулируется следующим образом. Для функции $R = c \cdot C_{\text{mod}} \cdot C_{\text{ads}}$ выражение

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta t} = \frac{dC_{\text{mod}}}{dt_{\text{mod}}} \cdot C_{\text{ads}} + \frac{dC_{\text{ads}}}{dt_{\text{ads}}} \cdot C_{\text{mod}} \quad (4)$$

должен быть равным нулю.

Условие $\Delta R = 0$ эквивалентно выражению

$$\frac{dC_{\text{mod}}}{dC_{\text{ads}}} = - \frac{C_{\text{mod}}}{C_{\text{ads}}} \quad (5)$$

Следовательно, всякое приращение C_{ads} во времени, т.е. ΔC_{ads} должно быть скомпенсировано противофазным приращением C_{mod} во времени, т.е. появлением $(-\Delta C_{\text{mod}})$. Следовательно для достижения цели – поддержания режима биоадсорбции приращения ΔC_{mod} и ΔC_{ads} должны быть противофазными. Таким образом можно рассмотреть задачу достижения оптимальной стабильности адсорбции при которой выражение

$$R_0 + \Delta R = k C_{\text{mod}_0} \cdot C_{\text{ads}_0} + \frac{k \cdot \partial R}{\partial C_{\text{mod}}} \cdot \Delta C_{\text{mod}} + \frac{k \cdot \partial R}{\partial C_{\text{ads}}} \cdot \Delta C_{\text{ads}} \quad (6)$$

достигает минимальной величины, где $R_0 = k \cdot C_{\text{mod}_0} \cdot C_{\text{ads}_0}$ исходное значение R . Обозначим: $\frac{\partial R}{\partial C_{\text{mod}}} = a$; $\frac{\partial R}{\partial C_{\text{ads}}} = b$

Если удельные материальные расходы на приобретение биоадсорбента и модификатора обозначить p_1 и p_2 , то задача минимизации расходов на процесс биоадсорбции при $R_0 = 0$; $C_{\text{mod}_0} = 0$; $C_{\text{ads}_0} = 0$ может быть сформулирована как

$$a \cdot p_1 \cdot \Delta C_{\text{mod}} + b \cdot p_2 \cdot \Delta C_{\text{ads}} \rightarrow \min \quad (7)$$

$$\alpha_1 \cdot \Delta C_{\text{mod}} + (1 - \alpha_1) \Delta C_{\text{ads}} \rightarrow \min \quad (8)$$

$$\text{где: } \alpha_1 = \frac{ap_1}{ap_1 + bp_2} \quad (9)$$

Экспериментальные свойства линейной скалярной взвешенной свертки типа (8) хорошо изучены [9] и здесь не обсуждаются. Основной вывод проведенного здесь исследования заключается в том, что надлежащим выбором весового коэффициента α и взаимосвязанного подбора ΔC_{mod} и ΔC_{ads} всегда можно добиться минимальных материальных расходов для проведения биоадсорбции ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

ОПТИМИЗАЦИЯ СЕРИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ ПО БИОАДСОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ В РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ.

Рассмотрим предлагаемую процедуру оптимизации целой серии проводимых биоадсорбционных работ, осуществляемых при разных концентрациях модифицирующего вещества. При этом оптимизируется интегральный параметр

$$Q_e = \int_0^{C_{\text{M,max}}} q_e(C_{\text{ads}}, C_{\text{M}}) dC_{\text{M}} \quad (10)$$

В качестве модели $q_e(C_{ads}, C_M)$ используем следующую предлагаемую модель

$$q_e = k \cdot \frac{C_M}{C_{ads}} \quad (11)$$

С учетом (10), (11) получаем

$$Q_e = \int_0^{C_M} \frac{k \cdot C_M}{C_{ads}} dC_M \quad (12)$$

При этом поиску подлежит функциональная зависимость

$$C_{ads} = f(C_M) \quad (13)$$

Для нахождения оптимального вида зависимости функции (13) примем ограничительное условие экономического характера, согласно которому должно быть удовлетворено равенство

$$\int_0^{C_M} (p_1 C_{ads} + p_2 C_M) dC_M = C_0 \quad (14)$$

где: C_0 – допустимый экономический показатель расхода на реактивы.

С учетом вводимой функциональной зависимости (13) выражения (12) и (14) принимают соответственно, следующие формы записи

$$Q_e = \int_0^{C_M} \frac{k \cdot C_M}{f(C_M)} dC_M \quad (15)$$

$$\int_0^{C_M} [p_1 \cdot f(C_M) + p_2 C_M] dC_M = C_0 \quad (16)$$

С учетом выражений (15) и (16) составим целевой функционал безусловной вариационной оптимизации

$$\int_0^{C_M \max} \frac{k \cdot C_M}{f(C_M)} dC_M + \lambda \int_0^{C_M \max} [p_1 \cdot f(C_M) + p_2 C_M] dC_M \quad (17)$$

где: λ – множитель Лагранжа.

Согласно методу Эйлера [9], оптимальная функция, при которой функционал (17) достигает экстремального значения, удовлетворяет условию

$$\frac{d \left\{ \frac{k \cdot C_M}{f(C_M)} + \lambda \cdot [p_1 f(C_M) + p_2 C_M] \right\}}{df(C_M)} = 0 \quad (18)$$

С учетом выражений (17) и (18) получаем

$$-\frac{k \cdot C_M}{f^2(C_M)} + \lambda \cdot p_1 = 0 \quad (19)$$

Из выражения (19) находим

$$f(C_M) = \sqrt{\frac{k \cdot C_M}{\lambda \cdot p_1}} \quad (20)$$

Из выражений (20) и (16) находим

$$\int_0^{C_M} \left[p_1 \cdot \sqrt{\frac{k \cdot C_M}{\lambda \cdot p_1}} + p_2 C_M \right] dC_M = C_0 \quad (21)$$

Выражение (21) запишем в следующем виде

$$\frac{\sqrt{p_1} \cdot \sqrt{k}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \int_0^{C_M} \sqrt{C_M} dC_M + \frac{C_{M \max}^2}{2} \cdot p_2 = C_0 \quad (22)$$

или

$$\frac{\sqrt{p_1 k}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{C_{M \max}^{1,5}}{1,5} + \frac{C_{M \max}^2}{2} \cdot p_2 = C_0$$

$$\frac{\sqrt{p_1 k}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{C_{M \max}^{1,5}}{1,5} = C_0 - \frac{C_{M \max}^2}{2} \cdot p_2$$

$$\sqrt{\lambda} = \frac{\sqrt{p_1 k} \cdot C_{M \max}^{1,5}}{1,5 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{M \max}^2}{2} \cdot p_2 \right)}$$

$$\lambda = \frac{p_1 k \cdot C_{M \max}^3}{2,25 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{M \max}^2}{2} \cdot p_2 \right)^2} \quad (23)$$

С учетом выражений (20) и (23) получим

$$C_{ads} = f(C_M) = \sqrt{\frac{k \cdot C_M \cdot 2,25 \left(C_0 - \frac{C_{M \max}^2}{2} \cdot p_2 \right)^2}{k \cdot p_1^2 \cdot C_{M \max}^3}} =$$

$$= \frac{1,5 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{M \max}^2}{2} \cdot p_2 \right)}{p_1 \cdot C_{M \max}^{3/2}} \cdot \sqrt{C_M} = k_2 \cdot \sqrt{C_M} \quad (24)$$

$$\text{где: } k_2 = \frac{1,5 \cdot \left(C_0 - \frac{C_{M \max}^2}{2} \cdot p_2 \right)}{p_1 \cdot C_{M \max}^{3/2}} \quad (25)$$

Чтобы удостовериться, является ли экстремум функционала (17) минимумом или максимумом, вычислим знак следующего выражения

$$f_2 = \frac{d^2 \left\{ \frac{k \cdot C_M}{f(C_M)} + \lambda \cdot [p_1 f(C_M) + p_2 C_M] \right\}}{d^2 f(C_M)} \quad (26)$$

Нетрудно показать, что f_2 является положительной величиной. Это означает, что целевой функционал (17) при оптимальной функции (24) достигает минимальной величины. Следовательно, на основании проведенного анализа можно заключить, что усредненное значение адсорбционной способности по всему циклу проводимых экспериментов достигает минимальной величины. Однако, противофазность параметров q_e и R дает основание полагать, что при условии (24) показатель R будет достигать минимального значения.

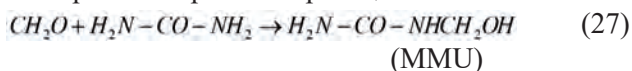
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В начале вкратце рассмотрим технологические процессы, необходимые для изготовления модифицированных биоадсорбентов. В качестве

модификатора был использован монометилол мочевины (MMU).

Монометилол мочевины был получен путем смешивания мочевины с формальдегидом в соотношении 1:1.

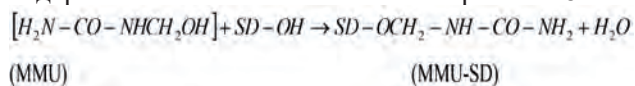
При этом протекает реакция



При проведении реакции с помощью тританоламина был установлен рН9, смесь была сохранена в комнатной температуре в течение 24 часов.

Процесс модификации опилок с помощью ММО происходил следующим образом: Опилки весом 6 г. были добавлены в различные объемы ММУ и цинка хлорида и смешивались в течение 15 мин. с помощью механического смесителя. Смесь далее нагревалась в электрической печи в течение 2-х часов при температуре 150°C. В результате реакции получали вещество, которое экстрагировали в течение 12 часов с помощью смеси этилового спирта (Et OH) и воды в соотношении 80:20. Затем сырьевой материал высушивался и анализировался на содержание в нем азота.

Приготовление модифицированного адсорбента осуществляется с помощью реакции опилок (SD) с ММУ, протекающей в течении 2-х часов при высокой температуре при катализаторе (ZnCl₂) при молярном соотношении ММУ:SD (1.0:4.5), при концентрации катализатора 2.5 (mmole/l), при температуре 150°C. Измеренное содержание азота в ММУ-SD было равно ≈ 8%.



Растворы моделирующие среду, загрязненные ионами Pb Cd были приготовлены следующим образом. Нитрат свинца и хлорид кадмия был растворен в воде в таком соотношении, чтобы получить концентрацию 1000 мг·л⁻¹. Изменения концентрации ионов Pb(II) и Cd(II), возникающие из-за адсорбции определялись с помощью УФ-ВИД спектрофотометра типа "Specord M-40". Растворимый комплекс красного цвета был создан с помощью аммония (ammonia) в щелочной среде. Коэффициент поглощения измерялся на длине волны 530 нм.

Изменения концентрации ионов Cd из-за адсорбции также определялись УФ-ВИД спектрофотометром "Specord M-40". Фиолетовый цвет раствора был получен с помощью дифенила карбозиды в кислой среде.

Далее были приготовлены растворы ионов тяжелых металлов с концентрациями: 30, 50,

60 и 90 мг·л⁻¹. РН сохраняется в пределах 4-8. Биоадсорбенты весом 2 г. добавлялись в растворы объемом 50 мл каждого из металлов. Исследовалось влияние дозы адсорбента на количество извлеченных ионов тяжелых металлов. Доза биоадсорбентов изменялись в пределах 0.5-4г. Время контакта было 25 мин.

Графики процентной величины удаленных ионов тяжелых металлов приведены на рис.8.

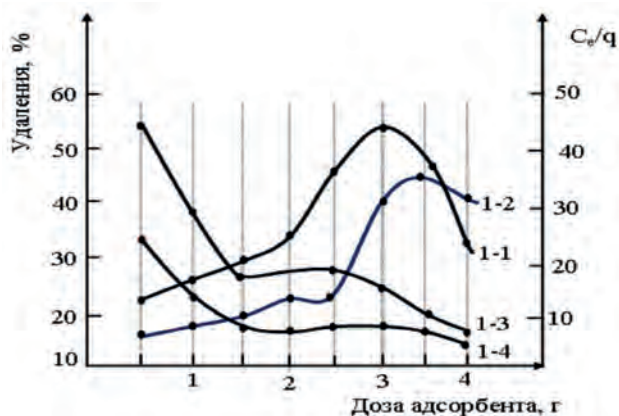


Рис.8. Влияние дозы адсорбента на процентное содержание удаленных ионов свинца и кадмия.

Цифровые обозначения: 1-1 – кривая изменения процента удаленных ионов Pb адсорбентом в виде модифицированных опилок; 1-2 – то же для ионов Cd; 1-3 – кривая изменения адсорбционной способности Pb при адсорбенте в виде модифицированных опилок; 1-4 – то же для ионов Cd.

Как видно из графиков, приведенных на рис.8, при увеличении дозы адсорбента во всех случаях сначала наблюдается рост процентного содержания извлеченных ионов, однако далее наблюдается спад количества извлеченных ионов. При этом адсорбционная способность ионов тяжелых металлов почти монотонно уменьшается, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований проведенных выше. С учетом вышеуказанного можно заключить, что в теоретическом плане изложенная в настоящей статье возможность оптимизации может быть применен к широкому классу модифицированных биоадсорбентов, используемых для повышения эффективности процесса биоадсорбции.

ОБСУЖДЕНИЯ И ВЫВОДЫ

Таким образом, обобщая вышеприведенные известные результаты экспериментальных исследований зависимости адсорбционной способно-

сти и процентного содержания удаленных ионов от концентрации адсорбента и исходной концентрации ионов тяжелых металлов можно заключить следующее:

1. Имеется некоторое пороговое значение C_{∞} исходной концентрации ионов тяжелых металлов, при превышении которого адсорбционная способность растет с увеличением концентрации биоадсорбента.

2. При уменьшении C_c ниже указанного порога C_{∞} наблюдаются следующие процессы:

2.1. Адсорбционная способность уменьшается с ростом концентрации биоадсорбента.

2.2. Процентная величина удаленных ионов растет с увеличением концентрации биоадсорбентов.

Вышеизложенные основы предложенной теории оптимизации технологического цикла биоадсорбции ионов тяжелых металлов показывают, что физико – химические особенности процесса биоадсорбции позволяет выбрать такую рабочую точку технологического процесса при котором могут быть достигнуты минимальные расходы, затрачиваемые на приобретение адсорбента и модификатора. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили общие закономерности зависимости основных характеристик процесса биоадсорбции от концентрации адсорбента, которые легли в основу предложенной процедуры оптимизации процесса очистки ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biosorption of Pb (II) from aqueous solution using modified wheat straw / K. Huang [et al.] <https://www.researchgate.net/publication/252054796>

2. Adsorption of Cadmium (II) and Lead (II) from a stock solution using Neem leaves powder as a low – cost adsorbent / G.G. Pandhare [et al.] // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. — Vol. 2, Issue 10, October 2013. — P.65-78

3. Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cadmium (II) Adsorption by Modified Agricultural Wastes / Z.A. Othman [et al.] // Molecules — 2011. — 16. — P. 10443-10456.

4. Wankasi D. Sorption kinetics of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass / D. Wankasi, M.H. Jnr, A.I. Spiff // Electronic Journal of Biotechnology. — Vol.9, no 5. — 2006., — pp.56-65

5. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from Industrial waste water using *Calotropis Procera* roots / S.J. Ramalingam [et al.] // International Journal of Engineering Science Invention. — vol. 2, Issue 4. — 2013. — P. 2319 – 6726

6. Argun M.E. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents / M.E. Argun, Ş Dursun // J. Int. Environmental Application & Science. Vol. 1. — 2006. — P. 27 – 40

7. Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an adsorbent / P. Venkateswarlu[et al.] // International Journal of Physical Sciences. — Vol. 2(8). — 2007. — P. 188 – 195.

8. Mamedova S.O. Questions on optimum utilization of modified bioadsorbents for adsorption of cadmium ions / S.O. Mamedova // European Journal of analytical and applied chemistry. — No 1. — 2015. — P. 23-26.

9. Эльсгольц Л.Е. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. / Л.Е. Эльсгольц // М.: Наука — 1974. — С. 340.

*Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности
Мамедова С. О., преподаватель*

*Azerbaijan State University of Oil and Industry
Mamedova S. O., lecturer*