

УДК 517.9, 519.25

О.А. КРИВОДУБСКИЙ, А.О. НОВАКОВСКАЯ

Донецкий национальный технический университет, Украина

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ СЕРЕБРА

В процессе переработки комплектующих аэрокосмической техники, отработавших свой ресурс, важное место занимает извлечение серебра. Одним из методов переработки вторичного серебросодержащего сырья, загрязненного примесями, является метод биосорбции. Метод основан на антагонизме плесневых культур к серебру. Отходы современной фармацевтической промышленности используются в качестве биосорбентов как дешевый материал. В цикле сорбции серебро накапливается в порах гранулированного материала и в течении технологической паузы восстанавливается до Ag^+ и $AgNO_3$. В данной работе рассматривается задача прогнозирования кинетики процесса извлечения серебра раствором NH_4OH . Для прогноза кинетики разработана математическая модель, состоящая из системы нелинейных дифференциальных уравнений, представленных в виде, доступном для численного интегрирования методом Рунге-Кутты четвертого порядка.

Ключевые слова: биосорбент, десорбция, модель, прогнозирование, декомпозиция, массоперенос, параметр.

Введение

В современных условиях большое количество драгоценных и цветных металлов добывают из вторичных технологических растворов. Используемые в настоящее время сорбенты оказываются либо малоселективны по отношению к серебру, либо слишком дороги в эксплуатации. В то же время, в медицинской промышленности существуют дешевые отходы от производства антибиотиков, которые при детальном исследовании оказались природными антагонистами серебру. Актуальным является применение этих отходов как биосорбентов при извлечении серебра из вторичных растворов.

Постановка проблемы. Повышение эффективности процессов извлечения драгоценных металлов из вторичного сырья за счет внедрения информационных технологий, позволяющих реализовать автоматизированное и автоматическое управление.

Анализ литературных источников. Технологические аспекты процессов переработки драгоценных металлов приведены в работе [1]. Физико-химические особенности рассматриваемого процесса приведены в работе [2]. Так как процесс биосорбции является принципиально новым, математическое описание явлений, протекающих при этих процессах, в отечественной и зарубежной литературе отсутствует. Для решения задач управления процессом извлечения серебра из вторичных загрязненных растворов с помощью биологических сорбентов, актуальным является разработка математической модели различных стадий процесса. Изложенные в работе [2] особенности процесса

десорбции серебра обусловили направленность предлагаемой работы.

Постановка задачи. Разработать математическую модель, позволяющую прогнозировать кинетику процесса извлечения серебра из сорбентов.

1. Особенности процесса

Проведенные исследования физико-химических и технологических особенностей процессов биосорбции серебра показали, что одна порция гранулированного биосорбента, загруженного в колонну, может быть эффективно использована в течении 5-9 циклов. При этом следует отметить, что процесс сорбции проходит в две стадии:

– первая стадия: непосредственно биосорбция серебра, циркулирующего с раствором в колонне, продолжительность которой зависит от типа биосорбента, осуществляется до полного заполнения сорбционной емкости органическими комплексами.

– вторая стадия: после завершения первой стадии прекращается подача циркулирующего раствора и осуществляется технологическая пауза, в течении которой серебро в гранулах сорбента восстанавливается до Ag^+ и $AgNO_3$, происходит рост популяции биологически активных центров сорбента и его сорбционная емкость восстанавливается с небольшой потерей.

Эти две стадии входят в состав технологического цикла сорбции. После этого вновь осуществляется подача серебросодержащего раствора.

Целесообразна организация технологического процесса таким образом, чтобы одна партия сорбен-

та, в зависимости от типа биологической массы, использовалась в различном количестве циклов. При этом перевод технологических агрегатов на процесс десорбции должен предусматривать прогноз явлений, происходящих в перечисленных двух стадиях процесса и, соответственно, можно осуществлять выбор длительности и количества рециклов. Целью данной работы является прогноз процесса десорбции и разработка соответствующей модели, позволяющей оценивать кинетику процесса.

Технологически процесс десорбции серебра из биосорбента происходит в колонне, заполненной гранулами сорбента (рис. 1). Через колонну протекает десорбирующий раствор. В качестве такого раствора используется гидроксид аммония NH_4OH .

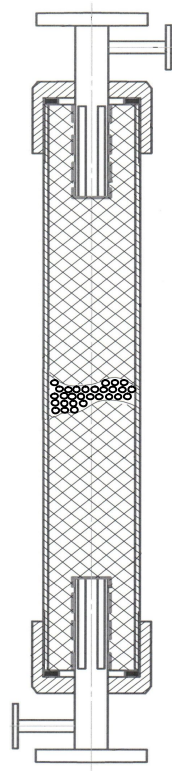


Рис. 1. Колонна для десорбции серебра

2. Основные принципы моделирования и гипотеза о механизме процесса.

При моделировании были приняты следующие допущения:

- геометрические размеры сферических гранул одинаковы;
- кинетика десорбции одинакова для каждой гранулы;
- в процессе десорбции участвует вся поверхность гранулы;
- площадью контакта гранул между собой можно пренебречь;

– температура раствора не меняется в течении цикла десорбции;

– уровень циркулирующего раствора в колонне постоянен и раствор заполняет рабочий объем сорбента полностью;

– влиянием сульфатов и хлоридов пренебрегаем;

– реакции (1 – 2) стехиометричны.

Технологические особенности проведения процесса десорбции предполагают наличие следующих ограничений:

– концентрация NH_4OH в растворе $\geq 5\%$;

– активность ионов водорода находится в границах $1 < \text{pH} < 9$;

Согласно общепринятой методологии моделирования, при разработке динамической модели рассматриваются явления, происходящие на отдельной грануле биосорбента с обобщением на весь объем сорбента в одном технологическом агрегате (колонне).

Физико-химические особенности процесса десорбции описаны в работах [1, 3]. Как следует из этих работ, процесс десорбции, осуществляемый в каждой грануле при протекании раствора, гипотетически может быть декомпозирован на три зоны (рис. 2).

Первая зона представляет собой десорбирующий раствор, содержащий NH_4OH , а также ионы воды, диссоциированные в виде анионов OH^- и катионов H^+ . В качестве второй зоны выделен δ -слой, характеризующий механизм обмена между сорбентом и раствором. Третья зона представляет собой гранулу биосорбента, содержащую, на момент проведения процесса десорбции, серебро в неорганической форме.

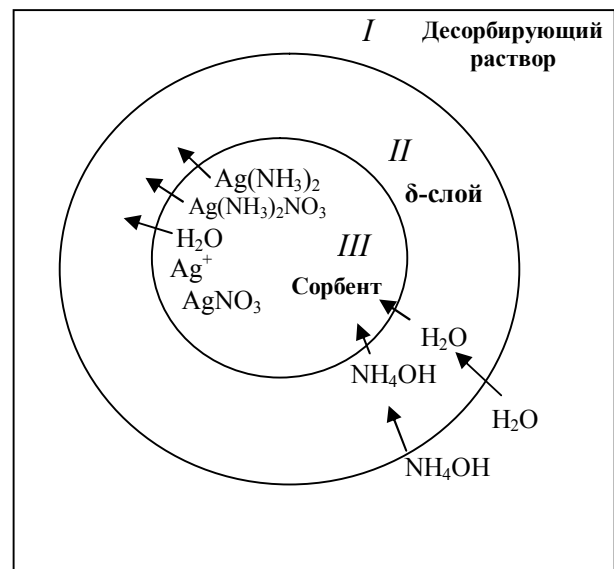
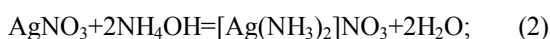


Рис. 2. Декомпозиция на зоны

Согласно принятой декомпозиции, в первой зоне циркулирует раствор NH_4OH . Из раствора во вторую зону переходят вышеперечисленные компоненты, которые транспортируются через нее в третью зону. Из второй зоны в первую переходят $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$, H_2O . Из третьей зоны во вторую переходят $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$, H_2O . В третьей зоне, согласно работе [2] происходят химические реакции (1 - 2).



Согласно приведенной декомпозиции рабочего объема гранулы биосорбента разработаны дифференциальные уравнения, составляющие динамическую модель процесса биосорбции.

3. Разработка математической модели

3.1. Подмодель первой зоны

Основные принципы моделирования химических процессов изложены в [4].

Изменение количества десорбирующего раствора:

$$\frac{dG_1^{\text{NH}_4\text{OH}}}{dt} = g_1^{\text{NH}_4\text{OH}} - \beta_1 F_1 \gamma_1 \left(\begin{array}{c} [\text{NH}_4\text{OH}]_1^- \\ -[\text{NH}_4\text{OH}]_2^- \end{array} \right), \quad (3)$$

где $\frac{dG_1^{\text{NH}_4\text{OH}}}{dt}$ – скорость изменения количества NH_4OH в 1 зоне, кг/с;

$g_i^{\text{NH}_4\text{OH}}$ – расход NH_4OH в циркулирующем растворе, кг/с;

β_1 – коэффициент массопереноса между 1 и 2 зонами, м/с, параметр;

F_1 – площадь поверхности контакта зон, м²;

γ_1 – плотность 1 зоны, кг/м³;

$[\text{NH}_4\text{OH}]_1, [\text{NH}_4\text{OH}]_2$ – весовые концентрации NH_4OH в 1 и 2 зонах соответственно.

Изменение количества продуктов реакции (1):

$$\frac{dG_1^{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{dt} = \beta_1 F_1 \gamma_2 \left(\begin{array}{c} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_1^+ - \\ -[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2^+ \end{array} \right). \quad (4)$$

Изменение количества десорбируемого компонента реакции (2):

$$\frac{dG_1^{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3}}{dt} =$$

$$= \beta_1 F_1 \gamma_2 \left(\begin{array}{c} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{NO}_3]_1^- \\ -[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{NO}_3]_2^- \end{array} \right). \quad (5)$$

Изменение количества воды:

$$\frac{dG_1^{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = g_{\text{пр}}^{\text{H}_2\text{O}} - \beta_1 F_1 \gamma_2 ([\text{H}_2\text{O}]_1 - [\text{H}_2\text{O}]_2). \quad (6)$$

Обозначения переменных в уравнениях (4 – 6) аналогичны обозначениям переменных в уравнении (3).

3.2. Подмодель второй зоны (δ-слой)

Расчет изменения количества реагентов:

$$\frac{dG_2^{\text{NH}_4\text{OH}}}{dt} = \beta_1 F_1 \gamma_1 ([\text{NH}_4\text{OH}]_1 - [\text{NH}_4\text{OH}]_2) - \beta_2 F_2 \gamma_2 ([\text{NH}_4\text{OH}]_2 - [\text{NH}_4\text{OH}]_3). \quad (7)$$

Расчет изменения количества вещества, десорбируемого в реакции (1):

$$\frac{dG_2^{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{dt} = \beta_2 F_2 \gamma_3 \left(\begin{array}{c} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3^+ - \\ -[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2^+ \end{array} \right) - \beta_1 F_1 \gamma_2 ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2^+ - [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_1^+). \quad (8)$$

Расчет изменения количества вещества, десорбируемого в реакции (2):

$$\frac{dG_2^{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3}}{dt} = \beta_2 F_2 \gamma_3 \left(\begin{array}{c} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{NO}_3]_3^- \\ -[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{NO}_3]_2^- \end{array} \right) - \beta_1 F_1 \gamma_1 \left(\begin{array}{c} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{NO}_3]_3^- \\ -[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{NO}_3]_1^- \end{array} \right). \quad (9)$$

Изменение количества воды:

$$\frac{dG_2^{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \beta_2 F_2 \gamma_3 ([\text{H}_2\text{O}]_3 - [\text{H}_2\text{O}]_2) - \beta_1 F_1 \gamma_2 ([\text{H}_2\text{O}]_2 - [\text{H}_2\text{O}]_1). \quad (10)$$

3.3. Подмодель третьей зоны

Расчет изменения количества десорбируемого раствора, участвующего в реакциях (1) и (2):

$$\frac{dG_3^{\text{NH}_4\text{OH}}}{dt} = \beta_2 F_2 \gamma_2 \left(\begin{array}{c} [\text{NH}_4\text{OH}]_2^- \\ -[\text{NH}_4\text{OH}]_3^- \end{array} \right) - \chi_{\text{NH}_4\text{OH}}^{\text{Ag}} \cdot g_4^* - \chi_{\text{NH}_4\text{OH}}^{\text{AgNO}_3} \cdot g_5^* \quad (12)$$

где g_4 , g_5 – скорость изменения серебросодержащих компонент в сорбенте, кг/с.

Скорость изменения количества десорбированных ионов серебра по реакции (1):

$$\frac{dG_3^{\text{Ag}^+}}{dt} = -g_4 \quad (13)$$

Скорость изменения количества азотнокислого серебра десорбированного по реакции (2):

$$\frac{dG_3^{\text{AgNO}_3}}{dt} = -g_5 \quad (14)$$

Скорость изменения количества продуктов реакции (1):

$$\begin{aligned} \frac{dG_3^{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}}{dt} = & \\ = -\beta_2 F_2 \gamma_3 \left(\begin{array}{c} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3^+ \\ -[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2^+ \end{array} \right) + & \\ + \chi_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}^{\text{Ag}} \cdot g_4 & \end{aligned} \quad (15)$$

Скорость изменения количества продуктов реакции (2):

$$\begin{aligned} \frac{dG_3^{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3}}{dt} = & \\ = -\beta_2 F_2 \gamma_3 \left(\begin{array}{c} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3]_3^- \\ -[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3]_2^- \end{array} \right) - & \\ + \chi_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3}^{\text{AgNO}_3} \cdot g_5 & \end{aligned} \quad (16)$$

Скорость изменения количества воды:

$$\begin{aligned} \frac{dG_3^{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -\beta_2 F_2 \gamma_3 \left([\text{H}_2\text{O}]_3 - [\text{H}_2\text{O}]_2 \right) + & \\ + \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ag}} \cdot g_4 + \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{AgNO}_3} \cdot g_5 & \end{aligned} \quad (17)$$

Скоростные характеристики процесса десорбции отражены уравнениями:

$$g_4^* = k_4 \cdot g_{\text{sorb}}^{\text{Ag}} \cdot e^{-\frac{E_4}{RT}} \quad (18)$$

$$g_5^* = k_4 \cdot g_{\text{sorb}}^{\text{AgNO}_3} \cdot e^{-\frac{E_5}{RT}} \quad (19)$$

Расчет количества серебра, десорбируемого в реакциях:

$$g_{\text{sorb}}^{\text{Ag}} = g_{\text{rastv}} [\text{Ag}^+]_{\text{rastv}} + g_{\text{rastv}} [\text{AgNO}_3]_{\text{rastv}} \quad (20)$$

4. Итеративный расчет нелинейностей

В связи с тем, что численное решение системы дифференциальных уравнений осуществляется методом Рунге-Кутты четвертого порядка, расчет текущих концентраций и плотностей производится согласно итеративным процедурам, предусматривающим аппроксимацию переменных на предыдущей итерации. Предлагаемая методика предполагает, что подстановка приводимых расчетных формул текущих значений переменных в соответствующие дифференциальные уравнения дает представление об их нелинейности. Методика нахождения численного решения моделей изложена в [5].

Концентрация десорбированного продукта реакции (1) в первой зоне:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_1^+(\tau_i) = & [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_1^+(\tau_{i-1}) + \\ + \frac{1}{G_1(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_1^{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}}{dt}(\tau_{i-1}) d\tau & \end{aligned} \quad (21)$$

Концентрация десорбированного продукта по реакции (2):

$$\begin{aligned} [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3]_1](\tau_i) = & \\ = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3]_1](\tau_{i-1}) + & \\ + \frac{1}{G_1(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_1^{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3}}{dt}(\tau_{i-1}) d\tau & \end{aligned} \quad (22)$$

Концентрация воды, как продукта реакций (1) и (2):

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}]_1(\tau_i) = & [\text{H}_2\text{O}]_1(\tau_{i-1}) + \\ + \frac{1}{G_1(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_1^{\text{H}_2\text{O}}}{dt}(\tau_{i-1}) d\tau & \end{aligned} \quad (23)$$

Аддитивный расчет плотности первой зоны:

$$\begin{aligned} \gamma_1(\tau_i) = & \gamma_{\text{NH}_4\text{OH}} [\text{NH}_4\text{OH}]_1(\tau_i) + \\ + \gamma_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_1^+(\tau_i) + & \\ + \gamma_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3} [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3]_1](\tau_i) + & \\ + \gamma_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]_1(\tau_i) & \end{aligned} \quad (24)$$

Расчет веса первой зоны:

$$G_1(\tau_i) = \gamma_1(\tau_i) \cdot V_1 \quad (25)$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_2(\tau_i) = [\text{NH}_4\text{OH}]_2(\tau_{i-1}) + \frac{1}{G_2(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_2^{\text{NH}_4\text{OH}}(\tau_{i-1})}{dt} d\tau. \quad (26)$$

Расчет концентрации десорбированного вещества по реакции (1) во второй зоне:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2^+(\tau_i) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2^+(\tau_{i-1}) + \frac{1}{G_2(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_2^{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}(\tau_{i-1})}{dt} d\tau. \quad (27)$$

Расчет концентрации десорбированного вещества по реакции (2) во второй зоне:

$$\begin{aligned} & [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]_2(\tau_i) = \\ & = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]_2(\tau_{i-1}) + \\ & + \frac{1}{G_2(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_2^{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]}(\tau_{i-1})}{dt} d\tau. \end{aligned} \quad (28)$$

Расчет концентрации воды во второй зоне осуществляется по формуле (29):

$$[\text{H}_2\text{O}]_2(\tau_i) = [\text{H}_2\text{O}]_2(\tau_{i-1}) + \frac{1}{G_2(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_2^{\text{H}_2\text{O}}(\tau_{i-1})}{dt} d\tau. \quad (29)$$

Аддитивный расчет плотности второй зоны:

$$\begin{aligned} \gamma_2(\tau_i) &= \gamma_{\text{NH}_4\text{OH}}[\text{NH}_4\text{OH}]_2(\tau_i) + \\ & + \gamma_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2^+(\tau_i) + \\ & + \gamma_{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]} [[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]_2(\tau_i) + \\ & + \gamma_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]_2(\tau_i). \end{aligned} \quad (30)$$

Расчет веса второй зоны:

$$G_2(\tau_i) = \gamma_2(\tau_i) \cdot V_2. \quad (31)$$

Расчет концентрации десорбента в третьей зоне:

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_3(\tau_i) = [\text{NH}_4\text{OH}]_3(\tau_{i-1}) + \frac{1}{G_3(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_3^{\text{NH}_4\text{OH}}(\tau_{i-1})}{dt} d\tau. \quad (32)$$

Расчет концентрации десорбированного вещества по реакциям (1) и (2) в третьей зоне соответственно:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3^+(\tau_i) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3^+(\tau_{i-1}) + \frac{1}{G_3(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_3^{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}(\tau_{i-1})}{dt} d\tau. \quad (33)$$

$$\begin{aligned} & [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]_3(\tau_i) = \\ & = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]_3(\tau_{i-1}) + \\ & + \frac{1}{G_3(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_3^{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]}(\tau_{i-1})}{dt} d\tau. \end{aligned} \quad (34)$$

Расчет концентрации воды в третьей зоне:

$$[\text{H}_2\text{O}]_3(\tau_i) = [\text{H}_2\text{O}]_3(\tau_{i-1}) + \frac{1}{G_3(\tau_i)} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dG_3^{\text{H}_2\text{O}}(\tau_{i-1})}{dt} d\tau. \quad (35)$$

Аддитивный расчет плотности третьей зоны:

$$\begin{aligned} \gamma_3(\tau_i) &= \gamma_{\text{NH}_4\text{OH}}[\text{NH}_4\text{OH}]_3(\tau_i) + \\ & + \gamma_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3^+(\tau_i) + \\ & + \gamma_{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]} [[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3]_3(\tau_i) + \\ & + \gamma_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]_3(\tau_i). \end{aligned} \quad (36)$$

Расчет веса третьей зоны:

$$G_3(\tau_i) = \gamma_3(\tau_i) \cdot V_3. \quad (37)$$

5. Расчет поверхности и объема пористых гранул

Расчет количества гранул в колонне осуществляется согласно физическим и геометрическим законам.

Объем гранулы:

$$V_{\text{ад}} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{ад}}^3, \quad (38)$$

где $R_{\text{ад}}$ – радиус гранулы.

Количество гранул:

$$N = \frac{V_{\text{е}}}{V_{\text{ад}}} \cdot k_{\text{за}} \quad (39)$$

где $V_{\text{е}}$ – рабочий объем колонны,

$k_{\text{за}}$ – коэффициент заполнения объема колонны сорбентом.

Объем и площадь второй зоны:

$$F_1 = 4\pi(R_{\text{ад}} + \delta)^2, \quad (40)$$

где δ – толщина слоя раствора, окружающего гранулы (2 зона), м.

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi (R_{\text{ад}} + \delta)^3 - V_{\text{ад}}, \quad (41)$$

где V_2 – объем δ -слоя (второй зоны)

Расчет площади поверхности каждой гранулы, как пористого тела, основывается на том, что принимая допущение о цилиндрической форме пор,

рассчитываются среднестатистические характеристики гранул. Распределение радиусов пор подчиняется биномиальному закону:

$$P(R = k) = \frac{C_{R-1}^{k-1}}{2^{R-1}}, \quad (42)$$

где $k = 1, 2, \dots, R$ – радиусы пор.

Тогда средняя площадь поры равна:

$$\begin{aligned} \overline{F_R} &= \pi \sum_{k=1}^R \left(\frac{C_{R-1}^{k-1}}{2^{R-1}} \cdot k^2 \right) = \frac{\pi}{2^{R-1}} \sum_{k=1}^R \left(C_{R-1}^{k-1} \cdot k^2 \right) = \\ &= \frac{\pi}{2^{R-1}} \sum_{k=1}^R \left(\frac{(R-1)!}{(k-1)!(R-k)!} \cdot k^2 \right). \end{aligned} \quad (43)$$

Считая поверхность гранулы сферической, рассчитывается среднее количество пор в грануле:

$$\overline{M} = \frac{F_{\text{ао}}}{F_R} = \frac{4\pi R_{\text{ао}}^2}{F_R}. \quad (44)$$

Глубина пор, согласно статистической проверке гипотез, также распределена по биномиальному закону.

$$P(H = l) = \frac{C_{H-1}^{l-1}}{2^{H-1}}, \quad (45)$$

где $l = 1, 2, \dots, H$ – глубина пор.

Тогда средняя глубина пор равна:

$$\overline{H} = \sum_{l=1}^H \frac{C_{H-1}^{l-1}}{2^{H-1}} = \frac{1}{2^{H-1}} \sum_{l=1}^H \frac{(H-1)!}{(l-1)!(H-l)!}. \quad (46)$$

Средняя поверхность пор равна:

$$\begin{aligned} \overline{F_l} &= 2\pi \cdot \overline{R_l} \cdot \overline{H} - \overline{F_R} = \\ &= \frac{2\pi}{2^{R-1}} \sum_{k=1}^R \frac{(R-1)!}{(k-1)!(R-k)!} \times \\ &\times \frac{1}{2^{H-1}} \sum_{l=1}^H \frac{(H-1)!}{(l-1)!(H-l)!} - \\ &- \frac{\pi}{2^{R-1}} \sum_{k=1}^R \left(\frac{(R-1)!}{(k-1)!(R-k)!} \cdot k^2 \right) = \\ &= \frac{2\pi}{2^{(R+H-2)}} \left(\sum_{k=1}^R \frac{(R-1)!}{(k-1)!(R-k)!} \times \right. \\ &\left. \sum_{l=1}^H \frac{(H-1)!}{(l-1)!(H-l)!} \right) - \\ &- \frac{\pi}{2^{R-1}} \sum_{k=1}^R \left(\frac{(R-1)!}{(k-1)!(R-k)!} \cdot k^2 \right). \end{aligned} \quad (47)$$

Поверхность пор каждой гранулы биосорбента:

$$F_{\text{ао}} = F_3 = \overline{F_l} \cdot \overline{M}. \quad (48)$$

Объем пор каждой гранулы:

$$V_{\text{ао}} = V_3 = \overline{F_l} \cdot \overline{H} \cdot \overline{M}. \quad (49)$$

Исходя из принятых допущений, при заданной геометрии колонны, методом пролива определяется

объем, занимаемый гранулами в колонне. Согласно условию сферичности и геометрических размеров гранул вычисляется объем и поверхность каждой гранулы. Из объема сорбента рассчитывается количество гранул в колонне:

$$V_c = V_{\hat{e}} - V_{\hat{a}}, \quad (50)$$

где $V_{\hat{n}}$ – объем сорбента; $V_{\hat{e}}$ – объем колонны;

$$V_{\hat{e}} = 2\pi R_{\hat{e}}^2 \cdot H_{\hat{a}}, \quad (51)$$

где $R_{\hat{e}}$ – радиус колонны (внутренний);

$H_{\hat{a}}$ – высота уровня воды в колонне;

$V_{\hat{a}}$ – объем воды, заполняющей колонну до уровня $H_{\hat{a}}$.

Тогда количество гранул в колонне:

$$N = \frac{V_c}{V_{\text{ао}}}, \quad (52)$$

где $V_{\text{ао}}$ – объем сферической гранулы сорбента,

$$V_{\text{ао}} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{ао}}^3. \quad (53)$$

Модель процесса, представленная системой дифференциальных уравнений (4 – 21) и блоком расчета нелинейностей (22 – 43), имеет вид параметрической модели-структуры. Идентификация параметров модели осуществляется по экспериментальным данным.

Заключение

Научная новизна работы представлена динамической моделью в виде системы дифференциальных уравнений (3 – 17). Расчет нелинейностей, согласно требованиям метода Рунге-Кутты 4-го порядка, вынесен в отдельный блок (уравнения 18 – 37), предусматривающий аппроксимацию переменных на предыдущей итерации.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработанная модель позволяет оценивать кинетику процессов десорбции и выдавать рекомендации для принятия решений при автоматическом или автоматизированном управлении процессами, протекающими при десорбции серебра в серии технологических агрегатов – колонн. Данная работа позволит создавать алгоритмы и программные комплексы как составную часть информационной технологии управления современным технологическим процессом.

Литература

1. Стрижко Л.С. Биосорбенты для извлечения благородных металлов из промышленных растворов / Л.С. Стрижко, В.И. Захарова // Цветные металлы. – 2002. – Вып. 2. – С. 41-44.

2. Стрижко Л.С. *Металлургия благородных металлов* / Л.С. Стрижко. – М.: МИСиС, 2001. – 336 с.

3. Безрукова Ж.Н. *Разработка процесса и технологии извлечения серебра из растворов биосорбентами: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.16.02* / Безрукова Жанна Николаевна, МИСИС. – М., 2006. – 24 с.

4. Кафаров В.В. *Математическое моделирование основных процессов химических производств* / В.В. Кафаров, М.Б. Глебов. – М.: Высш. шк., 1991. – 400 с.

5. Каханер Д. *Численные методы и программное обеспечение* / Д. Каханер, К.Моулер, С.Нэш. – М.: Мир, 1998. – 575 с.

Поступила в редакцию 5.03.2009

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. каф. «Информационные управляющие системы» О.Е. Федорович, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

ПРОГНОЗУВАННЯ ПРОЦЕСУ ДЕСОРБЦІЇ СРІБЛА

О.О. Криводубський, Г.О. Новаковська

У статті розглядаються особливості процесу десорбції срібла з біосорбентів. Описуються фізико-хімічні особливості процесу, сформульовані обмеження та припущення до процесу, розроблена математична модель процесу, яка представлена у вигляді системи звичайних диференціальних рівнянь, нелінійних відносно змінних та параметрів. Використовування цієї моделі дозволяє вирішувати задачі прогнозу кінетики процесу та управління в реальному часі. Стаття представляє інтерес для фахівців, які виконують розробку систем управління при переробці вторинної сировини.

Ключові слова: біосорбент, десорбція, модель, прогнозування, декомпозиція, масопереніс, параметр.

FORECASTING OF THE SILVER DESORPTION PROCESS

O.A. Krivodubsky, A.O. Novakovska

In this article are considered features of the silver desorption process from the biosorbents. Physical and chemical features of this process are described, limitations and assumptions to the process are formulated. It is developed mathematical model of the process, that is realized as a system of the ordinary differential equations, nonlinear concerning to variables and parameters. Using of this model allows solving problems of the process kinetics forecasts and the problems of real-time control. This article would be interesting for developers of control systems of the row materials recycling.

Key words: biosorbent, desorption, model, forecast, decomposition, parameter.

Криводубський Олег Александрович – канд. техн. наук, доц., доц. кафедри прикладної математики и информатики, Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина, e-mail: my_anna@mail.ru.

Новаковская Анна Олеговна – аспирант кафедры прикладной математики и информатики, Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина, e-mail: my_anna@mail.ru.