

УДК 681.2

Математическая модель восстановления активных свойств сорбента

Криводубский О.А., Новаковская А.О.
Донецкий национальный технический университет
my_anna@mail.ru

Abstract

Krivodubsky O., Novakovska A. Mathematical model of the sorbent active properties restoring. In the article mathematical model of the forecasting of the biosorbent active properties restoring is considering. Biosorbent is the waste product of the antibiotics manufacturing. Biosorbent consists of the two types of the cells: active and passive. Active cells are using for the silver extraction, passive – for the reproduction. Mathematical model is presented by ordinary differential equations. Model enables to calculate the current state of the sorption centers, increase of the active cells and its interreaction with the extracting silver.

Введение

Постановка проблемы. В современных условиях электротехническая промышленность, приборостроение и производство компьютеров потребляют большое количество серебра, обладающего хорошей проводимостью и антикоррозийными свойствами. Ископанные и отработавшие свой регламент изделия этих отраслей подвергаются специальной обработке с целью извлечения серебра из покрытий. Да 60% серебра, использующегося в производстве, добывается из отработанных компонент, представляющих собой вторичное серебросодержащее сырье. В связи с невысокой стоимостью серебра процесс его извлечения из вторичных видов сырья должен обладать низким уровнем затрат. Современные тенденции и проведенные исследования показали, что достаточно низкой себестоимостью обладает извлечение серебра из вторичных видов сырья с использованием отходов производства антибиотиков в фармацевтической промышленности. Процесс получил название биосорбции. Использование различных видов плесени, являющейся основой для производства антибиотиков, обладает кинетикой, что обуславливает необходимость прогнозирования процесса извлечения серебра и экономически обоснованных предельных возможностей использования плесневых культур. Актуальным является прогноз насыщения плесневой культуры серебром, позволяющий осуществлять управление технологическим процессом биосорбции с наименьшими энергетическими и экономическими затратами.

Анализ литературных источников. Физико-химические особенности процесса биосорбции изложены в работах [1-2]. Основные положения, принятые при моделировании и уравнения модели основного процесса биосорбции изложены в работе [3]. Методология

расходования активных центров в процессе сорбции и соответствующего роста биологически активных центров изложена в работе [4]. Методология, принятая в данной работе, основывается на положениях работы [5].

Постановка задачи. Целью данной работы является синтез динамической модели, позволяющей прогнозировать процесс использования активных центров плесневых культур и, соответственно, процессов восстановления сорбционных свойств плесневой культуры. Для реализации поставленной задачи в статье рассматриваются:

- Технологические особенности процесса использования плесневой культуры и восстановления ее свойств;
- Физико-химические особенности протекающих процессов;
- Математическая модель использования активных центров плесневых культур;
- Математическая модель восстановления сорбционных свойств плесневых культур.

Моделирование восстановления активных свойств сорбента

Отходы производства антибиотиков в виде плесневых культур, нанесенных на поропластовую матрицу, промываются, гранулируются и помещаются в технологические агрегаты – сорбционные колонны. Колонны устанавливаются на разных уровнях последовательно друг за другом (рис.1). С помощью циркуляционного насоса осуществляется подача серебросодержащих растворов в первую колонну с гравитационным перетоком во все последующие колонны. Раствор из последней колонны поступает в сборник, откуда вновь перекачивается в первую колонну. По мере истощения раствора осуществляется его подпитка концентрированным серебросодержащим

раствором и азотной кислотой. Из технологических условий следует, что в первую колонну поступает раствор с наивысшей концентрацией серебра, которая последовательно уменьшается от колонны к колонне, оставаясь в сорбенте. Таким образом, работа каждой колонны подчинена различным условиям, связанным с концентрация серебра и катионов водорода pH. Это позволяет говорить о том, что насыщение биосорбента в каждой колонне осуществляется с различной кинетикой, что определяет необходимость прогнозирования процесса биосорбции в каждой колонне.

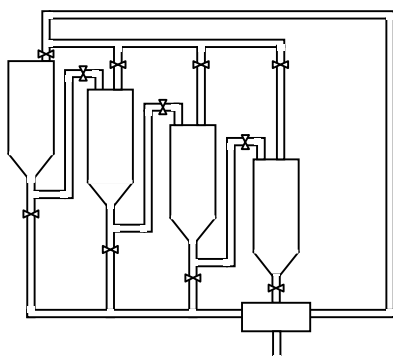


Рисунок 1 – Технологическая схема процесса сорбции

Через колонны пропускается раствор, содержащий азотнокислое серебро с различными металлическими примесями. В процессе циркуляции раствора плесневая культура усваивает из растворов только серебро до насыщения сорбционной емкости материала. После насыщения циркуляция через колонну прекращается и колонна переводится в режим восстановления сорбционной емкости, в течении которого происходит рост активных центров A_t , способных вновь поглощать серебро из растворов. Таким образом работа сорбционной колонны характеризуется рециклами сорбции – восстановления (рис. 2). В зависимости от типа плесневой культуры в работе колонны могут реализовываться от 3 до 6 рециклов.

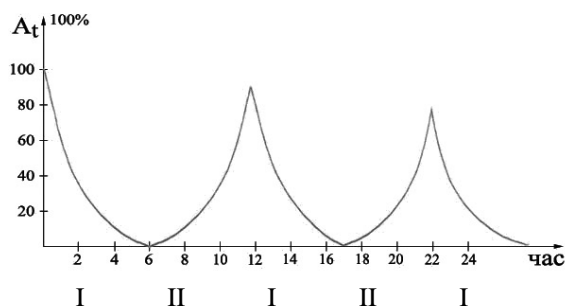


Рисунок 2 – Рециклы сорбция – восстановление.
I – сорбция, II – восстановление

Для приведенной на рисунке 1 технологической схемы процессы сорбции можно выделить три уровня системы

управления. На нижнем уровне системы управления решается задача поддержания максимальной кинетики сорбента. Средний уровень управления решает задачу минимизации расходов электроэнергии циркуляционным насосом за счет управления расхода циркулирующего раствора. Третий уровень системы управления решает задачу планирования производства, определения вида используемого биосорбента, а в оперативном режиме – определение циклов переключения пачуков на восстановление сорбционной способности материала и перевод пачуков в режим десорбции.

Согласно перечисленным задачам, функционал цели системы первого уровня:

$$I_1 = F(V_c, G, g, x) \rightarrow \max_G,$$

где V_c – сорбционная емкость материала; G – количество серебра, извлекаемого из циркулирующего раствора, кг; g – расход циркулирующего раствора, m^3/c ; x – состояние.

Функционал, характеризующий систему второго уровня, представлен выражением:

$$I_2 = F(Q(g)) \rightarrow \min_g,$$

где Q – расход энергии циркуляционного насоса, Дж.

Функционал системы третьего уровня, предназначенный для решения задачи планирования, имеет вид:

$$I_3^1 = F(S, R) \rightarrow \min_S,$$

где S – стоимость биосорбента, грн/кг; R – количество рециклов работы биосорбента выбранного типа.

Для решения задачи оперативного управления на третьем уровне, предназначен функционал вида (5):

$$I_3^2 = F(R, L) \rightarrow \max_{R, L},$$

где L – переключение пачуков на рециклы восстановления.

В работе [3] приведена система параметрических дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{dy}{dt} = f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{\beta}, t)$$

Эта модель описывает явления массопереноса в каждой сорбционной колонне и предназначена для прогноза кинетики процесса в системе управления нижнего уровня.

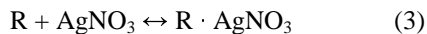
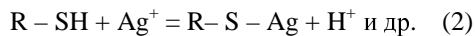
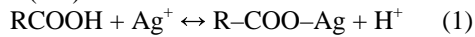
В данной работе рассматриваются особенности системы управления среднего уровня, предназначенной для управления рециклами, схематический вид которых представлен на рис. 2.

Физико-химические особенности процесса заключаются в том, что процесс сорбции серебра

из вторичных растворов характеризуются гибелью активных центров взрослых особей плесневой культуры. Из исследований [1, 2] известно, что образующиеся в результате процесса сорбции органические соединения серебра (R-COOH, R-SH, R) в течении 4-5 часов после прекращения подачи вторичных растворов в сорбционную колонку, превращаются в металлизированное серебро Ag^0 и комплекс $AgNO_3$. При этом осуществляется рост активных центров плесневой культуры и сорбционная емкость восстанавливается до 95% первоначальной. В последующих рециклах сорбция-восстановление сорбционная емкость с каждым шагом рецикла уменьшается на 5-7%.

Гипотеза о механизме процесса

В биологически активных центрах сорбента (R-COOH, R-SH, R) радикал R заменяется элементами серебра по химическим реакциям (1-3).



Таким образом осуществляется усвоение частиц серебра (Ag и $AgNO_3$) биосорбентом.

Частицы сорбента можно условно разделить на «активные» и «пассивные». «Активные» служат для борьбы с внешней средой и, в данном случае, поглощения серебра. Назначение «пассивных» – дать потомство в виде новых клеток. До тех пор, пока клетки следующего поколения находятся в стадии созревания (цикл восстановления), «пассивные» частицы находятся в закрытом, устойчивом состоянии. Однако, до тех пор, пока «пассивные» клетки находятся в агрессивной окружающей среде, они не дают потомства, не раскрываются. Цикл восстановления, таким образом, можно сопоставить с циклом созревания клеток плесени следующего поколения. За это время «активные» клетки предыдущего поколения либо поглощают серебро, либо устаревают и погибают. Когда количество активных клеток снижается, соответственно, и сорбционная способность сорбента. При достижении экономически целесообразной границы сорбционной способности, дальнейшее продолжение процесса становится неэффективным. В этом случае процесс сорбции прерывается, циркуляция раствора прекращается и колонна останавливается на технологическую паузу для реализации процесса восстановления плесневой культуры. За это время активные центры плесени, усвоившие серебро, погибают. При этом серебро сохраняется в структуре сорбента в металлизированном виде. Во время технологической паузы пассивные частицы раскрываются и дают жизнь новому поколению клеток сорбента, как активных, так и пассивных. Популяция плесневой культуры

восстанавливается и колонна переводится в процесс сорбции серебра из циркулирующих растворов. При восстановлении емкость сорбента может достигать до 90% от емкости на предыдущем цикле. Для различных типов плесневых культур количество рециклов отличается, но на практике не может превышать 5 шагов (циклов).

Известно, что при технологической паузе серебро из органической фракции (реакции (1-3)) в процессе отмирания плесневой культуры восстанавливается до металлического состояния, и в последующих циклах в реакциях сорбции не участвует, а накапливается в гранулах сорбента, т.е. «биологически помечено» плесневой культурой. Рассмотренные соображения позволяют говорить о том, что в течении процесса сорбции происходит гибель взрослых клеток плесневых культур, сопровождающаяся усвоением серебра, которая может рассматриваться как «затухание популяции» активных центров плесени. Процесс восстановления сорбционной емкости в течении периода технологической паузы процесса сорбции может рассматриваться как рост популяции активных центров плесневой культуры, формирующихся за счет семенного спорного материала плесени. При этом каждая новая популяция меньше популяции предыдущего цикла на величину помеченных молекул восстановленного серебра.

Из исследований [1,2] известно, что активные центры содержат комплексы R-COOH, R-SH, R. Каждая новая популяция содержит два вида плесневой культуры: активные центры (A_i), способные усваивать серебро и центры размножения (P_i), предназначенные для наращивания спор следующих популяций.

Математическая модель, описывающая динамику усвоения серебра активными центрами рассматривается как аналог уравнений Лотки – Вольтера [4].

Уравнение, описывающее кинетику усвоения серебра комплексом R-COOH:

$$\frac{dG_{RCOOH}}{dt} = (1 - k_1[Ag])G_{RCOOH} \quad (4)$$

где G_{RCOOH} - количество активных центров RCOOH, k_1 - параметр, $[Ag]$ - содержание серебра в растворе.

Уравнение, описывающее кинетику функционирования активных центров, содержащих RSH:

$$\frac{dG_{RSH}}{dt} = (1 - k_2[Ag])G_{RSH}, \quad (5)$$

где G_{RSH} - количество активных центров RSH, k_2 - параметр.

Уравнение, описывающее кинетику усвоения серебра комплексов R:

$$\frac{dG_R}{dt} = (1 - k_3[A_g])G_R, \quad (6)$$

где G_R - количество активных центров R, k_3 – параметр.

Уравнения (4-6) являются составной частью модели процесса сорбции [3] и представляют собой математическую модель, характеризующую динамику изменения количества активных центров плесневой культуры в процессе протекания циркулирующего раствора через колонну («затухание популяции» плесневой культуры). Для разработки математической модели восстановления сорбционной способности плесневой культуры, как второй составляющей рециклов рисунка 1, использована методология прогноза роста популяции по Мальтусу [3].

Уравнение, характеризующее рост плесневой культуры (рост популяции):

$$\frac{dN_t}{dt} = r_n N_t, \quad (7)$$

Где N_t – количество центров плесневой культуры, r_n – скорость роста центров плесневой культуры.

В связи с тем, что, согласно гипотезе о механизме процесса, плесневая культура содержит два вида культуры: центры размножения и активные центры, два следующих уравнения описывают динамику роста этих центров.

Уравнение роста активных центров:

$$\frac{dA_t}{dt} = r_n N_t \left(1 - \frac{P_t}{N_t}\right) \quad (8)$$

Уравнение роста центров размножения:

$$\frac{dP_t}{dt} = r_n N_t \left(1 - \frac{A_t}{N_t}\right) \quad (9)$$

Количество видов плесневой культуры подчинены условию:

$$A_t + P_t = N_t \quad (10)$$

Поскольку группа активной плесени содержит центры, расходуемые на процесс усвоения серебра, следующие уравнения модели описывают динамику роста этих центров.

Уравнения роста центров R-COOH:

$$\frac{dG_{RCOOH}^*}{dt} = \left(A_t(t) - G_{RSH}^*(t) - G_R^*(t) \right) \cdot G_{RCOOH}^*(t) \quad (11)$$

Уравнения роста центров R-SH:

$$\frac{dG_{RSH}^*}{dt} = \left(A_t(t) - G_{RCOOH}^*(t) - G_R^*(t) \right) \cdot G_{RSH}^*(t) \quad (12)$$

Уравнения роста центров R:

$$\frac{dG_R^*}{dt} = \left(A_t(t) - G_{RCOOH}^*(t) - G_{RSH}^*(t) \right) \cdot G_R^*(t) \quad (13)$$

Количество центров плесневой культуры подчинены условию:

$$G_{RCOOH} + G_{RSH} + G_R = A_t \quad (14)$$

Выводы

Приведенные в работе математические модели позволяют прогнозировать кинетику процесса расходования активных центров биосорбентов различных типов. Это дает возможность решать задачи управления рециклами сорбция – восстановление, определять показатели включения и выключения каждой колонны с последующим подчинением управляющих воздействий экономическим показателям работы технологических агрегатов себестоимости и энергоемкости процесса. Научная новизна работы заключается в том, что с применением известных методологий Лотки-Вольтерра разработана динамическая модель прогноза расходования активных центров и восстановления культуры плесени, что позволяет оценивать обе составляющие технологического цикла: сорбцию и восстановление. Практическая значимость работы заключается в том, что по результатам параметрической идентификации для каждого типа плесневой культуры как биосорбента можно решать вопрос замены наполнения колонны при экономически обоснованном уровне восстановления сорбционной емкости материала. Это позволяет управлять процессом биосорбции, обеспечивая низкую себестоимость производственного процесса.

Литература

1. Стрижко Л.С., Захарова В.И. 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.- 336с.
3. Мэрдс Дж. Математическое моделирование. пер.с английского. - М.: Наука, 1979. – 425 с.
4. Криводубский О.А., Новаковская А.О. Прогнозирование процессов биосорбции серебра. /Системи обробки інформацію. Збірник наукових праць. – Харьков, Харківський університет Повітряних Сил., 2009. - Вып.2. (76). – С.113-118.
5. Криводубский О. А. «Задачи и функционалы управления предприятием» // Наукові праці Донецького державного технічного університету. № 74 – Донецьк. – 2004.

Поступила в редколлегию 10.03.2009