МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДРЕВЕСНОГО ВОЛОКНА И РОТОРНОГО ШЛАКА

Ш.П.Нуруллаев
Ташкентский химико-технологический институт
И.Рузметов
Ташкентский химико-технологический институт
Д.Б.Саидмирзаева
Ташкентский химико-технологический институт
М.М.Турдимуродова
Дзжакский политехнический институт
А.М.Маматов
Джизакский филиал Казанского Федерального Университета

Аннотация. В работе проведен математический анализ модели получения композиционного адсорбента с манитными свойтвами с применением отходов древесного волокна (ДВ) и роторного шлака (РШ) аккумуляторного завода, оксидов железа и госсиполовой смолы в лопастных и инерционных смесителях и выявлен кинетические параметры идентификации параметров модели. Схема получения при последовательном вводе компонентов представлен в следующем виде: **А+В→ смесь АВ+С→ смесь АВС или отходы ДВ или РШ+оксиды железа (ОЖ) → смесь ДВ или РШ+ОЖ →смесь ДВ или РШ+оксиды железа+ГС.**

Ключевые слова. Композиционный адсорбент, древесные волокна, роторный шлак, перемешивание, математический модель, лопастной и инерционный смеситель, метод Рунге-Кутта, идентификация, адекватность, агрегатное состояние, тройная смесь.

Abstract. This study presents a mathematical analysis of a model for producing a composite adsorbent with magnetic properties using waste materials such as wood fiber (WF) and rotary slag (RS) from a battery plant, along with iron oxides and gossypol resin. The process was carried out in blade and inertial mixers, and the kinetic parameters for identifying the model's parameters were determined. The scheme of sequential component addition is represented as follows: **A + B → mixture AB + C → mixture ABC, or, specifically, wood fiber waste or rotary slag + iron oxides (IO) → mixture (WF or RS + IO) → mixture (WF or RS + IO + gossypol resin).**

Keywords: composite adsorbent; wood fibers; rotary slag; mixing; mathematical model; blade and inertial mixer; Runge–Kutta method; identification; adequacy; aggregate state; ternary mixture.

ISSN 3030-3907

Annotatsiya. Ish yog'och tolasi (DV) chiqindilari va akkumulyator zavodining aylanadigan cürufi (RSH), pichoq va inertial mikserlarda temir oksidi va gossipol qatroni yordamida manit xususiyatlariga ega kompozitsion adsorbent ishlab chiqarish modelini matematik tahlil qildi va model parametrlarini aniqlashning kinetik parametrlarini aniqladi. Komponentlarni ketma-ket kiritishda qabul qilish sxemasi quyidagicha ifodalanadi: a+b→ AB+aralashmasiXulosa. Ish yog'och tolasi (DV) chiqindilari va akkumulyator zavodining aylanadigan cürufi (RSH), pichoq va inertial mikserlarda temir oksidi va gossipol qatroni yordamida manit xususiyatlariga ega kompozitsion adsorbent ishlab chiqarish modelini matematik tahlil qildi va model parametrlarini aniqlashning kinetik parametrlarini aniqladi. Komponentlarni ketma-ket kiritishda qabul qilish sxemasi quyidagicha ifodalanadi: a+b→ AB+aralashmasiC→ ABC aralashmasi yoki chiqindi DV yoki RSH + temir oksidlari (sovutish suvi) → DV yoki RSH aralashmasi + sovutish suvi →DV yoki RSH aralashmasi + temir oksidlari + HS.

Kalit so'zlar. Kompozit adsorbent, yog'och tolalari, aylanadigan cüruf, aralashtirish, matematik model, pichoq va inertial mikser, Runge-Kutta usuli, identifikatsiya, adekvatlik, agregat holati, uch tomonlama aralashma.

Введение.

В настоящее время во всём мире наблюдается рост потребности в ионообменных и сорбирующих материалах, используемых для извлечения из сточных вод промышленных предприятий и технологических процессов различных ионов тяжёлых металлов (меди, цинка, никеля, хрома, золота, серебра, рения, молибдена), а также для очистки воды от нефти и нефтепродуктов, обессоливания воды, в фармацевтической, химической промышленности и других отраслях. Особое значение приобретают разработки новых сорбционных материалов, которые являются недорогими, удобными для промышленного применения, обладают высокой способностью к регенерации, соответствуют экологическим требованиям государственных стандартов и способны заменить импортные аналоги. Именно поэтому во всём мире последовательно ведутся исследования, направленные на изучение свойств сорбентов с высокой физико-химической и технологической эффективностью. Синтез и применение таких поглощающих материалов в производственных процессах позволяет обеспечить полное соответствие требованиям охраны окружающей среды, что делает подобные исследования особенно актуальными.

В нашей стране также проводятся исследования, направленные на создание сорбентов, способных поглощать различные нежелательные примеси и заменять импортные аналоги в различных отраслях производства. В этом направлении разрабатываются методы синтеза сорбентов,

ISSN 3030-3907

устойчивых к высоким температурам и химическим воздействиям, изучаются их структура и физико-химические свойства. В производственной практике уже достигнуты значительные научные и прикладные результаты.

Тем не менее, по-прежнему остаётся важной задача разработки сорбционных материалов, соответствующих требованиям государственных стандартов по охране окружающей среды, с использованием местного сырья и промышленных отходов. Исходя из вышеуказанных производственных проблем и задач, направленных на их решение, процесс получения композиционных адсорбентов на основе древесных волокнистых отходов можно представить в виде модели, математическую модель процесса получения композиционного адсорбента в присутствии отхода древесного волокна и роторного шлака [1-4], снабженной лопастной и инерционной смесителями, можно представить ниже приведенном виде:

$$\frac{d\sqrt{\sigma_1^2}}{\sqrt{nl}\,dt} = -k_1\frac{\lambda_1+1}{\lambda_1}\left[\sqrt{\sigma_1^2\sigma_2^2}+\sqrt{\sigma_1^2\sigma_3^2}\right]+\frac{k_1}{\lambda_1};$$

$$\frac{d\sqrt{\sigma_2^2}}{\sqrt{nl}\,dt} = -k_2\frac{\lambda_2+1}{\lambda_2}\left[\sqrt{\sigma_1^2\sigma_2^2}+\sqrt{\sigma_2^2\sigma_3^2}\right]+\frac{k_2}{\lambda_2};$$

$$\frac{d\sqrt{\sigma_3^2}}{\sqrt{nl}\,dt} = -k_3\frac{\lambda_3+1}{\lambda_3}\left[\sqrt{\sigma_1^2\sigma_3^2}+\sqrt{\sigma_2^2\sigma_3^2}\right]+\frac{k_3}{\lambda_3}; \qquad (1)$$

$$\lambda_1 = \frac{1-\sigma_{p1}^2}{\sigma_{p1}^2}; \qquad \lambda_2 = \frac{1-\sigma_{p2}^2}{\sigma_{p2}^2}; \qquad \lambda_3 = \frac{1-\sigma_{p3}^2}{\sigma_{p3}^2};$$

$$t = 0, \qquad \sigma_i^2 = 1, \qquad t = \infty, \qquad \sigma_i^2 = \sigma_{pi}^2,$$

где: σ_1^2, σ_2^2, σ_3^2 дисперсии концентрации 1, 2и 3-го компонентов смеси; k_1, k_2, k_3–константы скорости перемешивания 1,2 и 3-го компонентов; $\sigma_{p1}^2, \sigma_{p2}^2, \sigma_{p3}^2$–равновесные (*предельные*) дисперсии концентрации 1, 2 и 3-го компонентов; *i* = 1, 2, 3.

Модель (1) решается численно методом Рунге-Кутта. Однако при проведении идентификации параметров модели, то есть констант скоростей процесса перемешивания k_1, k_2, k_3и равновесных дисперсий концентрации компонентов σ_1^2, σ_2^2, σ_3^2–необходимо решать систему уравнений относительно констант скоростей перемешивания k_1, k_2, k_3при известных экспериментальных значениях дисперсий компонентов на смеси $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \sigma_3^2$. В этом случае надо знать значения производных в те времена, в которые определены значе-ния дисперсий. Для этого представляется целесообразным сначала найти аппроксими-рующую зависимость $\sigma_i^2 = f(t)$ $(i = 1, 2, 3)$и по ней вычислять значения производных. Так, в рассматриваемом случае для трехкомпонентной смеси (отходы ДВ или РШ+оксиды железа+госсиполовая

ISSN 3030-3907

смола-ГС) наилучшая (в смысле среднеквадратичной погрешности) аппроксимирующая зависимость имеет вид

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{(1 + a_i t^{b_i})^{1/2}} \qquad i = 1, 2, 3. \qquad (2)$$

Дифференцируя выражение (2) по t, получим

$$\frac{d\sqrt{\sigma_i^2}}{dt} = -\frac{a_i b_i t^{b_i - 1}}{2\,(1 + a_i t^{b_i})^{\frac{3}{2}}} \qquad i = 1, 2, 3, \qquad (3)$$

где: $a_i b_i$– соответствующие аппроксимирующие коэффициенты.

Подставляя выражения (3) в (1) и выражая их относительно k_i(i = 1, 2, 3) получим

$$k_1 = \frac{a_1 b_1 t^{b_1 - 1}}{2\sqrt{nl}\,(1 + a_1 t^{b_1})^{3/2}} \times \left[\frac{\lambda_1 + 1}{\lambda_1}\left(\sqrt{\sigma_{1\text{эксп}}^2 \sigma_{2\text{эксп}}^2} + \sqrt{\sigma_{1\text{эксп}}^2 \sigma_{3\text{эксп}}^2}\right)\frac{1}{\lambda_1}\right]^{-1} \qquad (4)$$

$$k_2 = \frac{a_2 b_2 t^{b_2 - 1}}{2\sqrt{nl}\,(1 + a_2 t^{b_2})^{3/2}} \times \left[\frac{\lambda_2 + 1}{\lambda_2}\left(\sqrt{\sigma_{1\text{эксп}}^2 \sigma_{2\text{эксп}}^2} + \sqrt{\sigma_{2\text{эксп}}^2 \sigma_{3\text{эксп}}^2}\right) - \frac{1}{\lambda_2}\right]^{-1} \qquad (5)$$

$$k_3 = \frac{a_3 b_3 t^{b_3 - 1}}{2\sqrt{nl}\,(1 + a_3 t^{b_3})^{3/2}} \times \left[\frac{\lambda_3 + 1}{\lambda_3}\left(\sqrt{\sigma_{1\text{эксп}}^2 \sigma_{3\text{эксп}}^2} + \sqrt{\sigma_{2\text{эксп}}^2 \sigma_{3\text{эксп}}^2}\right) - \frac{1}{\lambda_3}\right]^{-1} \qquad (6)$$

Для идентификации параметров и проверки адекватности математической модели (1) проводили экспериментальное исследование кинетики перемешивания тройных композиций, содержащих твердую фазу, в лопастном двухвальном и инерционном смеси-телях. При этом определялись концентрации каждого компонента в пробе, рассчитывались дисперсии и построили кинематические кривые, характеризующие распределение компонента при формировании тройной смеси. В опытах смешивались отходы ДВ или РШ, оксиды железа и ГС, взятые в весовом отношении 1:1:1. Объем смешиваемых компонентов составлял 1500 см^3, а число оборотов вала смесителя равнялся 40 об/мин. Экспериментальные и расчетные данные опытов приведены в таблице-1. С использованием выражения (4)-(6) рассчитывали оптимальные значения константы скорости смешения $k_{i\text{опт}}$(i =1,2,3). Среднеквадратичный критерий соответствия

ISSN 3030-3907

экспериментальных и рассчитанных по модели (1) значений дисперсий концентрации компонентов смеси не превышает 15%.

Таблица-1.

Экспериментальные и расчётные данные для трехкомпонентной смеси, состоящей из отходов ДВ или РШ, оксидов железа и ГС, в лопастном двухвальном смесителе

№ проб	t, с	$\sigma^2_{1эксп}$	$\sigma^2_{2эксп}$	$\sigma^2_{3эксп}$	k_1, 1/с	$k_{1опт}$ 1/с	k_2,1 /с	$k_{2опт}$ 1/с	k_3,1 /с	$k_{3опт}$ 1/с	$\sigma^2_{1расч}$	$\sigma^2_{2расч}$	$\sigma^2_{3расч}$
1	15	0,1771	0,0629	0,0971	0,0141		0,0188		0,0160		0,2391	0,0801	0,0815
2	75	0,0242	0,0098	0,0247	0,0106		0,0087		0,0085		0,0610	0,0310	0,0313
3	215	0,0156	0,0013	0,0136	0,0047	0,0076	0,0049	0,0088	0,0034	0,0087	0,0166	0,0036	0,0042
4	515	0,0026	0,0002	0,0012	0,0095		0,0078		0,0068		0,0078	0,0003	0,0005
5	1115	0,0021	0,0001	0,0005	0,0047		0,0036		0,0034		0,0066	0,0001	0,0002
$\sigma^2_{p1} = 0{,}002$ $\sigma^2_{p2} = 0{,}001$ $\sigma^2_{p3} = 0{,}0004$													

На основе приведённых данных видно, что распределение каждого компонента характеризуется своей кинетической кривой с присущими ей значениями k и σ^2_p. Поэтому, как было отмечено, нет оснований оценивать состояние смеси по распределению одного так называемого "ключевого" компонента. В инерционном смесителе для идентификации параметров и проверки адекватности модели (1) проводилось анализ тройной композиции, состоящей из отходов ДВ или РШ, оксидов железы и других видов наполнителей на пример, с применением параформа. При проведении эксперимента при переменной температуре смесь подогревалась за счет помещения большого смесительного барабана в воздушный термостат, при этом параформ начал менять свое агрегатное состояние.

При смешении с изменением агрегатного состояния одного из компонентов имеет место резкое повышение дисперсии концентраций всех компонентов, что происходит вследствие неравномерности появления и распределения жидкой фазы. На основе таких анализов можно утверждать, что такой процесс смешения не может быть адекватно описан моделью (1), поскольку в момент времени t_1–t_2 возникают дополнительные источники дисперсии для всех компонентов смеси, которые должны быть введены в кинетические уравнения модели (1). Тогда модель (1) примет вид

ISSN 3030-3907

$$\frac{d\sqrt{\sigma_1^2}}{\sqrt{nl}\,dt} = -k_1\frac{\lambda_1+1}{\lambda_1}\left[\sqrt{\sigma_1^2\sigma_2^2}+\sqrt{\sigma_1^2\sigma_3^2}\right]+\frac{k_1}{\lambda_1}+\int_{t_1}^{t_2} f_1(t)dt;$$

$$\frac{d\sqrt{\sigma_2^2}}{\sqrt{nl}\,dt} = -k_2\frac{\lambda_2+1}{\lambda_2}\left[\sqrt{\sigma_1^2\sigma_2^2}+\sqrt{\sigma_2^2\sigma_3^2}\right]+\frac{k_2}{\lambda_2}+\int_{t_1}^{t_2} f_2(t)dt; \quad (7)$$

$$\frac{d\sqrt{\sigma_3^2}}{\sqrt{nl}\,dt} = -k_3\frac{\lambda_3+1}{\lambda_3}\left[\sqrt{\sigma_1^2\sigma_3^2}+\sqrt{\sigma_2^2\sigma_3^2}\right]+\frac{k_3}{\lambda_3}+\int_{t_1}^{t_2} f_3(t)dt,$$

где: $f_1(t)$, $f_2(t)$, $f_3(t)$ – функции, характеризующие дополнительные источники для 1-го, 2-го и 3-го компонентов смеси за счет изменения агрегатного состояния одного из компонентов.

Исходя из задач исследования, было установлено, что для химической стабилизации гальванических шламов возможно проведение ферритизации металлов, содержащихся в их составе, в два этапа. При этом основным действующим агентом являются ионы Fe^{2+}. В результате ферритизации полученный порошкообразный материал проявляет выраженные магнитные свойства. Это существенно расширяет возможности его применения, так как магнитные сорбционные материалы (СМ) обладают важными технологическими преимуществами: с их помощью можно быстро и эффективно извлекать вещества из очищаемой среды под воздействием магнитного поля. В данном процессе для получения сорбционного материала (СМ) используются оксид железа (Fe_3O_4 — магнетит) и γ-Fe_2O_3 (маггемит). Процесс ферритизации гальванических шламов носит гидротермальный характер, при котором на поверхности частиц гидроксидов металлов образуется плёнка — смесь оксидов металлов и оксидов железа. Полученные ферриты имеют химическую формулу общего вида $MeOFe_2O_3$.

Образовавшийся осадок тщательно промывается дистиллированной водой и анализируется с целью определения возможности выщелачивания металлов, содержащихся в шламе. Затем осадок высушивается в сушильном устройстве при температуре 105°C в естественных условиях.

Под воздействием высоких температур также осуществляется ферритизация гальванических шламов, содержащих железо, в результате чего протекают химические реакции, приводящие к образованию магнетита, хромита и ферритов:

$$FeO + Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$$
$$ZnO + Cr_2O_3 \rightarrow ZnCr_2O_4$$
$$NiO + Cr_2O_3 \rightarrow NiCr_2O_4$$
$$FeO + Cr_2O_3 \rightarrow FeCr_2O_4$$

ISSN 3030-3907

$$ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$$
$$NiO + Fe_2O_3 \rightarrow NiFe_2O_4$$
$$CuO + Fe_2O_3 \rightarrow CuFe_2O_4$$

В результате протекания подобных химических реакций гидроксиды ионов металлов превращаются в оксиды, что способствует снижению их подвижности и уменьшает вероятность проникновения тяжёлых металлов в окружающую среду. Гидроксиды и оксиды ионов металлов взаимодействуют между собой, образуя ферриты с единой кристаллической решёткой. Эти соединения нерастворимы в воде.

Образование координационных соединений ионов тяжёлых металлов с модифицированными композиционными сорбционными материалами (МКСМ) можно предположительно представить в следующем виде:

$$\boldsymbol{Me^{n+}_{\text{сувли}} + nMKTCM \leftrightarrow Me[MKTCM]_n}$$

На основе анализа ИК-спектров и изотерм сорбции модифицированных композиционных термостойких сорбционных материалов (МКТСМ), полученных с использованием древесных отходов, было установлено, что образование сорбционных соединений зависит от температуры и показателя среды (pH). Исследования показали, что с повышением температуры наблюдается увеличение сорбционной ёмкости КТСМ, что свидетельствует о наличии естественных сил взаимодействия на поверхности композита, удерживающих ионы тяжёлых металлов.

Заключение. На основе математической модели можно указать, что изменение агрегатного состояния можно рассматривать как смешение, когда в смесь в определённый момент времени вводится дополнительно еще один компонент, приводящий к всплеску на кинетической кривой. Поэтому схему получения тройной смеси в инерционном смесителе при последовательном вводе компонентов можно представить в следующем виде:

А+В→ смесь АВ+С→ смесь АВС или Отходы ДВ+оксиды железа (ОЖ) → смесь ДВ+ОЖ → смесь ДВ+оксиды железа+ГС.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Исмаилов, Ш.П.Нуруллаев, И.Рузметов, З.С.Алиханова. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДРЕВЕСНОГО ВОЛОКНА. Сборник метериалов научно-технической конференции (с участием иностранных ученых), Т., 2023, с.184.

2. А.А.Исмаилов. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ И

ISSN 3030-3907

ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СТОЧНЫХ ВОД. Там же, стр.80-86.

3. А.А.Исмаилов, Ш.П.Нуруллаев, А.М.Маматов. АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СТОЧНЫХ ВОД. Сборник статей Международной конференции «МАТЕРИАЛЫ Международная научно-практической конференции «ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ», Карши, 2023, стр.171.

4. Ergashev, Q., & Yusupov, M. (2024). O'ZBEKISTONNING YASHIL IQTISODIYOTGA O'TISH STRATEGIYASI: MUAMMOLAR VA RIVOJLANISH YO'NALISHLARI (5-sho'ba). Nordic_Press, 4(0004).

5. I.Ruzmatov, Sh.P.Nurullaev, D.B.Saidmirzaeva. The sorbents with using rotory slag and physico-chemical characteristic of the absorption. AIP Conference Proceedings 2432, 050058 (2022), https://doi.org/-10.1063/-5.0090651, 2022 Author (s).

ISSN 3030-3907