



УДК 504.052;504.054 ; 504.4.054; 504.4.062.2

## Принципы и возможности интегрально-сорбционного метода контроля состава сточных вод

Веницианов Е.В.<sup>1</sup>, Тихонов Н.А.<sup>2</sup>, Звезденкова Г.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук, Москва

<sup>2</sup> Физический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 14.05.2016 г.

В статье рассматривается проблема рационального использования водных ресурсов, возможные пути решения данной проблемы, описываются принципы и возможности интегрально-сорбционного метода контроля сточных вод с подробным описанием математической модели.

**Ключевые слова:** контроль, интегрально-сорбционный метод, байпасная схема, математическая модель, сорбция, сорбат, сорбент.

## Principles and potentials of integral-sorption method of wastewater composition control

Venitsianov E.V.<sup>1</sup>, Tikhonov N.A.<sup>2</sup>, Zvezdenkova G.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of water problems, Russian Academy of Sciences, Moscow

<sup>2</sup>Physical Department, Moscow State University, Moscow

The article considers the problem of rational use of water resources possible solutions to the problem, describes the principles and possibilities of integral-sorption method of wastewater control c detailed description of the mathematical model.

**Keywords:** control, integral-sorption method, to bypass the scheme, mathematical model, sorption, sorbate, sorbent.

### Введение

Проблема рационального использования водных ресурсов связана с проведением комплекса мероприятий по предотвращению загрязнений водных источников в результате сброса сточных вод. Сточные воды представляют собой смесь растворенных, коллоидных и взвешенных в воде органических и неорганических соединений (примесей), контроль за содержанием которых осуществляется различными методами. Наиболее распространенным из них является метод контроля, основанный на пробоотборе и анализе в лаборатории. Выбор приоритетных показателей требует учета как состава сточных вод, так и качества воды в водном объекте – приемнике. Этот выбор методически не обоснован и поэтому всегда корректен. Он нередко включает в себя анализ большого числа малозначимых соединений. Кроме того, традиционные методы, являются дискретными по времени, и при современной практике контроля (в лучшем случае раз в день) могут быть «не заметить» кратковременных-залповых сбросовзагрязняющих веществ. Разработка и поиск новых методов эколо-

гического контроля является актуальной проблемой. Одним из таких методов выступает интегрально-сорбционный метод, разработанный на основе патента № 2176788, МКИ G 01 N 30/0 «Интегрально-сорбционный метод непрерывного контроля состава воды (экологический полицейский)» [1], обладающий рядом преимуществ:

- простота конструкции и эксплуатации;
- экономичность;
- надежность;
- минимальные трудозатраты;
- автономность работы;
- высокая чувствительность определения токсичных веществ за счет их концентрирования в накопителе.

### **Теоретическая часть**

Идея интегрально-сорбционного метода состоит в том, чтобы сорбционную колонку использовать в качестве накопительного и «запоминающего» устройства, позволяющего по распределению концентраций контролируемых компонентов по длине колонки на определенный момент времени восстановить изменение по времени концентраций этих компонентов в воде, поступавшей в колонку. Практика сорбции до сих пор почти не использует распределение сорбата по колонке для реконструкции входной концентрации. Обычно решаемые задачи априори предполагают известным граничное условие во входном сечении, и задача заключается в нахождении отклика сорбционной системы на него либо в виде выходной концентрации, либо в виде сорбированного количества вещества. Эти задачи называют прямыми. Обратные задачи, т.е. реконструкция входной концентрации по отклику – распределению вещества в колонке, обычно не ставятся.

При соответствующем выборе сорбента, скорости фильтрации, конструкции и параметров фильтра можно обеспечить заданное время фильтрации. Основным достоинством способа является непрерывность контроля состава подающейся на вход колонки воды и концентраций компонентов в ней, в частности, залповых сбросов. Фактически этот метод является вариантом элюативной хроматографии [2], в котором меняется целеполагание: от прямой задачи – к обратной.

Обычно используется разборная сорбционная колонка, состоящая из нескольких секций. Каждая из них заполняется определенным объемом сорбента. Вид сорбента и форма его исходного состояния зависят от состава сточной воды. Например, для анализа содержания тяжелых металлов в сточных водах был использован алюмосиликатный сорбент, разработанный Е.Г.Петровым [3].

Основной проблемой является решение обратной задачи – реконструкция входной концентрации. Она состоит из двух этапов: 1) описание распределения концентраций контролируемых компонентов по слою сорбента и 2) решение математической обратной задачи. Очевидно, что на каждом этапе неизбежны ошибки анализа и реконструкции распределения сорбата по слою. Поэтому ключевым является поиск метода решения, которое было бы устойчивым в отношении неизбежных ошибок, связанных с погрешностями определения концентраций и усреднением концентраций по слою разборного сорбента.

С точки зрения математического моделирования динамики сорбции задача восстановления граничных условий по распределению сорбата в слое сорбента при-

надлежит к классу «некорректных задач» математической физики [4]. Рассмотрим подробно математическую постановку обратной задачи.

Выбор сорбента или смеси сорбентов зависит от состава анализируемой сточной воды. На вход колонки по байпасной схеме направляется определенная малая часть основного расхода сточной воды. Распределение компонентов по слою сорбента находится в соответствии с изменением концентрации сорбируемых компонентов. После отработки слоя колонка разбирается и производится десорбция в каждой из секций. Заметим, что при сорбции, как правило, происходит концентрирование компонентов, что облегчает последующий анализ десорбата на содержание загрязняющих компонентов. Состав десорбата определяется соответствующими химико-аналитическими методами, например для тяжелых металлов – атомно-абсорбционным. При правильно подобранных параметрах сорбции, т.е. объеме сорбента, скорости потока через колонку, времени сорбции и т.д., колонкой сорбируется практически полностью вся масса анализируемых компонентов.

Математическая модель процесса сорбции. Если известны физико-химические условия сорбции, т.е. изотермы и кинетика сорбции, то возникает следующая математическая проблема: по известному распределению сорбата по длине колонки реконструировать переменную, в общем случае, концентрацию сорбируемого компонента на входе в колонку, следовательно, и в сточной воде.

Если концентрация целевого сорбируемого компонента в потоке мала по сравнению с общим содержанием вещества в ней, то задачу можно рассматривать в рамках линейной модели динамики сорбции [5]. Система уравнений динамики сорбции для случая линейной уравнений записывается независимо для каждого компонента и имеет вид:

$$w\partial c/\partial x + k\partial c/\partial t + \partial a/\partial t = 0, \quad \partial a/\partial t = \beta_e(c - a/\Gamma), \quad (1)$$

где  $c(x, t)$  и  $a(x, t)$  – концентрации сорбируемого компонента соответственно в потоке воды и сорбенте (на единицу объема колонки), мг/л;  $x, t$  – координата вдоль слоя сорбента, см, и время, с;  $\Gamma$  – коэффициент Генри в уравнении изотермы;  $\beta_e$  – внешнедиффузионный кинетический коэффициент, с<sup>-1</sup>;  $w$  – скорость потока через колонку, равная отношению объемной скорости к площади сечения, см/с;  $k$  – порозность слоя сорбента.

Показано [1], что для  $\beta_e \approx 10^{-3}w^{0,5}d^{-1,5}$ , где  $d$  – средний диаметр зерна сорбента, см. Для линейной изотермы модель (1) можно использовать и для внутридиффузионной кинетики, положив в (1) кинетический коэффициент равным  $\beta_e \approx 40D/d^2$ , где  $D$  – коэффициент диффузии сорбируемого компонента в воде, см<sup>2</sup>/с. Для более точного определения значений  $\beta$  и  $\Gamma$  проводятся лабораторные исследования по специальным методикам [5].

Для системы (1) задаются начальные и граничные условия в виде:

$$a(x, 0) = c(x, 0) = 0, \quad c(0, t) = c_0(t), \quad 0 \leq x \leq x_0, \quad 0 \leq t \leq t_0, \quad (2)$$

причем начальные условия соответствуют случаю полной регенерации сорбента между циклами сорбции. Если ввести безразмерные переменные

$$u = c/c^0, \quad v = a/(\Gamma c^0), \quad X = \beta_e x/w, \quad T = \beta_e(t - \kappa x/v)/\Gamma, \quad (3)$$

где  $c^0$  – некоторая характерная концентрация сорбируемого компонента в растворе, например, средняя за полное время сорбции  $t_0$ , то модель становится универсальной: в нее не входят коэффициенты  $\beta_e$  и  $\Gamma$ .

Эти коэффициенты можно найти с помощью сопоставления экспериментальной и теоретической выходных кривых  $c(x, t)$  и  $u(X, T)$ . Следует поставить простейший динамический опыт с постоянной концентрацией на входе и полностью регенерированной колонке:

$$a(x,0)=0, c(0, t)=c_0=\text{const}$$

Для теоретических кривых следует построить серию зависимостей  $u(T)$  при разных безразмерных длинах  $X$ . При построении выходных кривых в билогарифмических координатах имеется следующая связь размерных координат  $x$ ,  $t$  и безразмерных  $X$ ,  $T$ :

$$\lg X = \lg \beta + \lg x - \lg v \text{ и } \lg T = \lg \beta + \lg t - \lg \Gamma \quad (3a)$$

и логарифмические координаты отличаются на слагаемые  $\lg \beta$ ,  $\lg v$  и  $\lg \Gamma$  и графически это сдвиг, а формы кривых – одинаковы, если теоретическая модель соответствует экспериментальной. Таким образом, в этих координатах мы получаем простой графический способ верификации модели сорбции, а также простой способ решения обратной задачи. Поскольку нам известна длина слоя фильтра  $x$  и скорость потока  $v$ , то система линейных алгебраических уравнений (3a) позволяет легко найти  $\lg \beta$  и  $\lg \Gamma$ . На рис. 1 представлено сопоставление теоретических кривых и экспериментальных данных, которое демонстрирует правильный выбор модели, а также способ расчет параметров  $\beta_e$  и  $\Gamma$ .

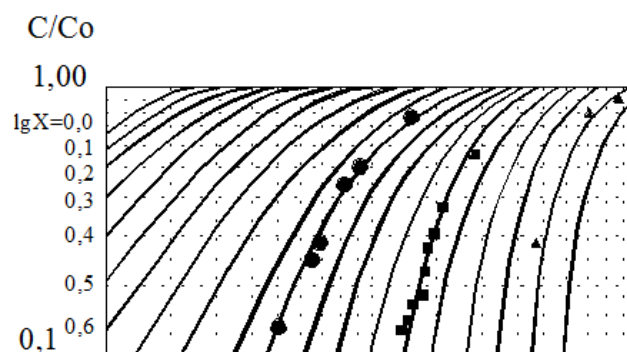


Рис. 1. Теоретические выходные кривые сорбции при внешне-диффузионной кинетике и линейной изотерме (сплошные линии). Экспериментальные данные: сорбция ионов аммония на цеолитах при скорости потока  $v=5.1$  (●),  $6.2$  (■) и  $3.0$  м/ч (▲) м/ч.

Решение задачи (1) – (2) дается следующим интегральным уравнением

$$v(X) = \int_0^{T_0} K(X, T_0 - T) f(T) dT, \quad (4)$$

где  $f(T) = c_0(t)/c_0^0$  – безразмерная входная концентрация,  $v(X) = v(X, T_0)$  – безразмерное распределение сорбата по длине фильтра,  $T_0 = \beta_e(t_0 - \varepsilon x_0/w)/\Gamma$  – полное безразмерное время сорбции. Ядро интеграла равно

$$K(X, T) = \exp(-X - T_0 + T) I_0(2\sqrt{X(T_0 - T)}),$$

а  $I_0$  – функция Инфельда. В результате ошибок измерения, а также при усреднении концентраций в каждой из  $N$  секций распределение по слою  $v(X)$  определяется с некоторой погрешностью  $\delta$ , т.е. реально известна функция  $v_\delta(X)$ , удовлетворяющая условию

$$M^\delta = \int_0^{X_0} (v - v_\delta)^2 dX \leq \delta^2 \quad (5)$$

где  $X_0 = \beta_e x_0/w$  – безразмерная длина сорбционного фильтра.

Следовательно, задача состоит в восстановлении вида функции  $u_0(T)$  по заданной (в частности, ступенчатой по числу секций  $N$ ) функции  $v_\delta(X)$ , удовлетворяющую условию (5).

Метод решения обратной задачи. Решение этой математической задачи сопряжено с принципиальными трудностями, поскольку она относится к классу некорректно поставленных задач. Попытки найти входную концентрацию  $u_0(T)$  по известному экспериментальному распределению по слою  $v_0(X)$  в классе произвольных интегрируемых функций приводит к абсурдным решениям  $u_0(T)$ , которые значительно изменяются при малых отклонениях от распределения по слою  $v_0(X)$ . Проиллюстрируем это результатами численного эксперимента. Была задана безразмерная длина слоя  $X=50$ , время сорбции  $T=100$ . Концентрация на входе  $u_0(T)$  представлялась в виде двух ступенек, изображенных на рис. 2б в виде штриховой линии. Из уравнения (4) находили функцию  $v(X)$ , затем вносили погрешность и строили функцию

$$v_\delta(X) = v(X) + \varepsilon(X), \quad (6)$$

где  $\varepsilon(X)$  – случайная ошибка, удовлетворяющая условию (5). Затем находили входную концентрацию  $f(T)$ . На рис. 2а представлено решение уравнения (4) при использовании произвольных, не связанных какими-либо ограничениями, интегрируемых функций  $u_0(T)$  в (4) для описания граничного условия. Получено колеблющееся решение  $f(T)$  с физически абсурдными отрицательными концентрациями, которое, тем не менее, минимизирует отклонение (невязку) решения от «экспериментального», т.е. рассчитанного по модели (1) в безразмерных координатах (2) и (3), с учетом распределения сорбата по слою  $v_\delta(X)$ .

Для получения устойчивого решения требуется привлечение метода регуляризации [4]. На рис. 2б представлено решение обратной задачи (штриховые линии) и сравнение с реальной «экспериментальной» входной концентрацией (сплошная кривая). Это решение воспроизводит основные характеристики сброса: время сброса и его массу. Отклонения решения обратной задачи неизбежны, однако полученное решение позволяет сделать правильные выводы о характеристиках залпового сброса. Рассмотрим далее конкретные примеры использования регуляризующего алгоритма.

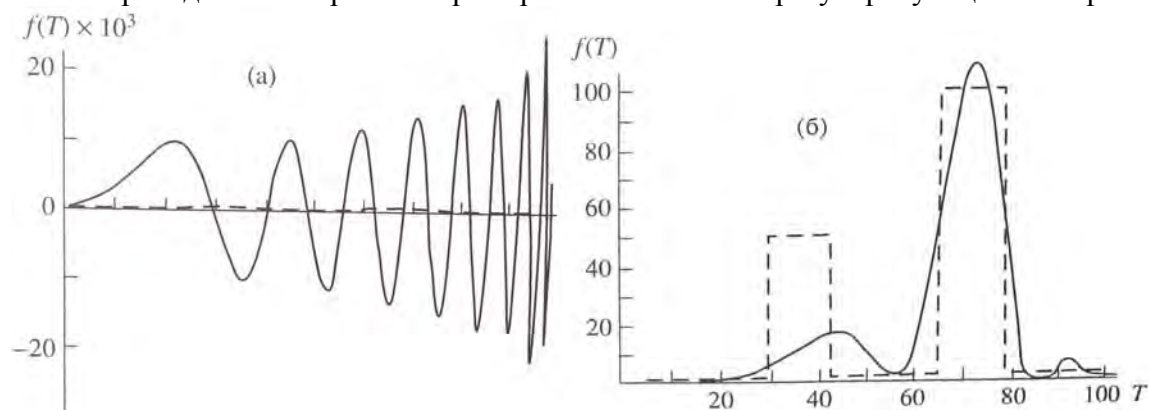


Рис. 2. Решение обратной задачи с заданным изменением входной концентрации (штриховые линии): а – неустойчивое решение (сплошная кривая), б – устойчивое решение при использовании метода регуляризации (сплошная кривая) [6].

#### Случай непрерывного распределения сорбата по слою.

Непрерывное распределение сорбата по слою сорбента можно получить методом сканирования, например, с помощью рентгеноспектрального анализа или введением соответствующей «метки» без извлечения сорбента из колонки. На рис.3 в качестве примера приведено решение следующей задачи. Входная концентрация описывалась функцией

$$f(T) = \exp[-(T/T_0 - 0.3)/0.03] + \exp[-(T/T_0 - 0.7)^2/0.02], \quad (7)$$

которая описывает два пика, сдвинутых по времени и с разной амплитудой.

При численных расчетах использовался стандартный регуляризующий алгоритм, состоящий в минимизации сглаживающего функционала и выборе параметра регуляризации по невязке. Минимизация функционала проводилась методом сопряженных градиентов.

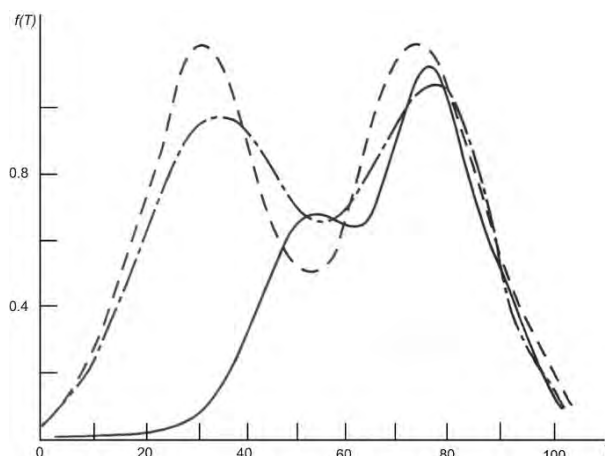


Рис. 3. Решение обратной задачи [6] при длинах слоя  $X_0=50$  и  $X_0=100$ .

Использованы разные уровни погрешности и различные длины сорбционного слоя  $X_0$  (рис. 3): штриховая кривая – функция указанного вида (7) (заданное значение на входе в «численном эксперименте»). Сплошная – результат восстановления функции  $f$  с применением регуляризации при  $\delta=0.01$  и  $X_0=50$ , штрих-пунктирная – при  $\delta=0.1$  и  $X_0=100$ . Заметим, что погрешность  $\delta$  не играет решающей роли. Граничное условие  $f(T)$  устойчиво восстанавливается для достаточно длинной колонки, несмотря на некоторое искажение формы. При использовании более короткого слоя результат хуже, что связано с тем, что при более коротком слое происходит существенное уменьшение информации, на основании которой восстанавливается первый (левый на рис.3) пик.

Определение залповых сбросов загрязняющих веществ. На практике сбросы загрязняющих веществ часто имеют залповый характер. Учитывая эту априорную информацию, будем искать  $f(T)$  в следующем виде:

$$f(T) = 1 + \sum_{i=1}^N Q_i \times \delta(T-T_i) / c^0, \quad (8)$$

где  $f(T)$  – безразмерная входная концентрация, нормированная на  $c^0$  (фоновая концентрация рассматриваемого вещества при сбросе за время наблюдения),  $q_i$  – мощность  $i$ -го сброса, связанная с массой сброшенного вещества  $Q_i$  за время  $\Delta t_i$  следующим уравнением  $Q_i = (q_i \Delta t_i) / wS$ , где  $S$  – площадь сечения колонки,  $w$  – расход воды см/с,  $N$  – число залповых сбросов,  $\delta(T)$  – дельта-функция Дирака.

Для решения в этом случае удобно применить следующий алгоритм [10]. Зададим некоторое число залповых сбросов  $N$  в (6). Тогда множество  $p = \{c^0, q_i, t_i\}$  образует компакт (замкнутое ограниченное множество) в пространстве размерности  $2N+1$ , и задача после такой параметризации вводится в класс корректности.

Для определения параметров  $p$  используется функционал невязки

$$\varphi(p) = \int_0^{X_0} (v - v_\delta)^2 dX, \quad (9)$$

где  $v(X)$  – рассчитанное для данного варианта  $p$  распределение по слою, а  $v_\delta(X)$  – «экспериментальное» распределение (6). Задавая набор параметров  $p$ , решаем вариаци-

ционную задачу по поиску таких значений  $p$ , которые минимизируют значения функционала невязки (9). При этом необходимо найти число сбросов  $N$ , фоновый уровень  $c^0$ , мощность и время  $i$ -го сброса.

Вначале принимаем  $N = 1$ , а затем последовательно увеличиваем его, каждый раз решая задачу поиска  $p$ . Так поступаем до тех пор, пока первый раз не будет выполнен критерий невязки  $\varphi(p) \leq \delta^2$ . Это и определяет выбор  $N$ .

Задача поиска  $p$  представляет собой многоэкстремальную задачу нелинейного программирования. Для ее решения использовались алгоритмы, основанные на методах Ньютона и игольчатых вариаций [7].

Рассмотрим следующий вычислительный эксперимент. Взяты следующие параметры:  $x_0 = 100$  см,  $\Gamma = 100$ ,  $\beta = 1$  с<sup>-1</sup>,  $w = 1$  см/с. Тогда  $X_0 = 100$ , а безразмерное время сорбции  $T_0$  выбиралось, исходя из условия соизмеримости  $T_0$  с  $X_0$ , т.е. порядка  $10^4$  с.

Колонку полагали состоящей из 10 секций. Зададим исходную концентрацию загрязняющего вещества в (6) в виде четырех залповых сбросов (рис. 3а):

$$f(T) = 1 + \{400, \text{ если } T \in (10; 13); 100, \text{ если } T \in (38; 40); 600, \text{ если } T \in (60, 63); 300, \text{ если } T \in (78; 82)\}. \quad (10)$$

Здесь затемненными квадратами изображена входная концентрация  $f(T)$ . Соответствующие мощности сбросов (произведение концентрации на продолжительность каждого сброса) равны:  $Q_1 = 1200 = 400 \times 3$ ,  $Q_2 = 200 = 100 \times 2$ ,  $Q_3 = 1800 = 600 \times 3$ ,  $Q_4 = 1200 = 300 \times 4$ . Они изображены стрелками.

Эти данные подставлялись в интеграл (4) и вычислялось распределение по слою  $v_0(X)$ . Затем по длине каждой из секций проводилось усреднение концентрации сорбата по слою и в усредненные значения вносились случайные ошибки в соответствии с (6). Полученная ступенчатая функция  $v_\delta(X)$  принималась за «экспериментальную» информацию (рис. 4б). С помощью уравнения (5) определялась погрешность  $\delta$ . При решении обратной задачи варьировались: число сбросов  $N$ , мощность  $i$ -го сброса  $Q_i$  и момент сброса  $T_i$ .

Приведем результаты восстановления  $f(T)$  для некоторых значений относительной погрешности  $\delta$ .

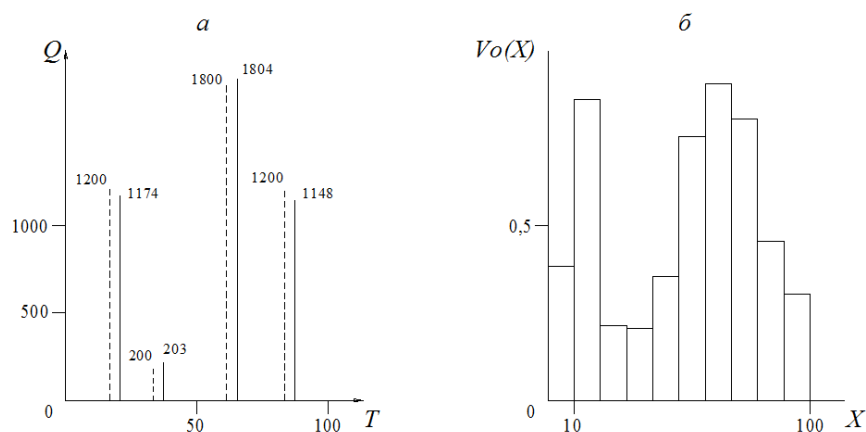


Рис. 4. Решение обратной задачи при ступенчатом распределении сорбата по слою: а – изменение входной концентрации, б – распределение концентрации сорбата при усреднении по секциям [8].

Из рис. 4 видно, что было, по крайней мере, 2 сброса, хотя на самом деле в «эксперименте» было задано 4 сброса. Используем априорную информацию в виде (8), т.е. в виде точечных сбросов (дельта-функций). Функционал невязки  $\varphi(p)$  опре-

деляется из неравенства (7), который минимизируется при варьировании параметров, входящих в  $\mathbf{p}$ , число которых  $2N+1$ . Если не выполняется условие  $\min(\mathbf{p}) \leq \delta^2$ , где  $\delta$  – точность задания  $v_\delta(X)$ , число  $N$  увеличивается на 1, начиная с  $N = 1$ . Величину погрешности  $\delta$  задавали 0.1. Применяя метод игольчатых вариаций, описанный в [9,10], получили  $N=4$  и

$$f(T) = 1.61 + 1174 \times \delta(T-11.5) + 203 \times \delta(T-40.2) + 1804 \times \delta(T-61.8) + 1148 \times \delta(T-80.4) \quad (11)$$

При точности наблюдений 0.1 удается установить 4 залповых сброса. На рис. 4а представлены заданные значения сбросов в виде штриховой прямой (продолжительность численного опыта  $T_0$  равнялась 100). При уменьшении числа секций сорбционной колонки до 5 число залповых сбросов определяется точно, однако моменты и мощности сбросов определяются менее точно.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные по распределению концентрации меди в колонке в опыте, который был проведен следующим образом [3]. Через колонку со слоем катионита КУ-2 40 см с линейной скоростью 40 см/ч в течение 240 часов пропускали модельный (по катионам) раствор реки Москвы (в мг/л)  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+] = 47$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 40$ ,  $[\text{Mg}^{2+}] = 12$ ,  $[\text{Cl}^-] = 60$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 32$ ,  $[\text{HCO}_3^-] = 32$ , (с использованием нитрата магния вместо соответствующего сульфата), подкисленный до pH 5.5. В колонку вводился такой же раствор, но с добавками сульфата меди в виде четырех залповых сбросов (концентрация меди – в мг/л, время – в часах):

$$f(t) = \{20, \text{ если } t \in (50; 56); 35, \text{ если } t \in (95; 101); 20, \text{ если } t \in (165, 171); 35, \text{ если } t \in (190; 196)\} \quad (12)$$

для имитации 4 последовательных «залповых сброса» с разной мощностью (рис. 5а).

Использовали катионит в исходной форме, приведенной в равновесие с раствором хлоридов и нитратов соответствующих солей следующего катионного состава (г-экв/л):  $c_{Ca} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ;  $c_{Na} = 2 \cdot 10^{-3}$ ;  $c_{Mg} = 4 \cdot 10^{-4}$ ,  $c_K = 2 \cdot 10^{-4}$ .

Такая форма была незначительно (на 5%) обогащена ионами кальция по сравнению с формой, равновесной с катионным составом элюирующего модельного раствора. Перед началом хроматографического эксперимента, с использованием смеси солей меди, никеля и цинка в равновесном по макрокомпонентам растворе, проводили модификацию ионита (до эквивалентного содержания по каждому из элементов – 0.1% от емкости), что имитировало начальное распределение загрязняющих веществ.

Для решения задачи использовали математическую модель:

$$k \partial c_i / \partial t + \partial a_i / \partial t + w \partial c_i / \partial x = 0$$

$$\partial a_i / \partial t = \gamma_{iu} (a_i^p - a_i)$$

$$K_i (c_i / a_i^p)^{1/z_i} = K_j (c_j / a_j^p)^{1/z_j} = \dots = K_{Cu} (c_{Cu} / a_{Cu}^p)^{1/2} \quad i, j = 1 \dots 4 \text{ (Na, Ca, Mg, K)}$$

$$\sum_{i=1}^4 z_i c_i = c_0,$$

$$a_i(t, 0) = a_{i0}, c_i(0, t) = c_{i0}, c_{Cu} = f(0, t) \quad (13)$$

состоящую из уравнений баланса в потоке в слое фильтра, внутри диффузионной кинетики (в приближении регулярного режима с кинетическим коэффициентом  $\gamma_i$ , уравнений равновесия (Никольского с константами обмена  $K_i$ ), электро нейтральности и граничных и начальных условий:

На рис 5а приведены экспериментальные данные по распределению концентраций меди в колонке, полученные в опыте, имитирующем 4 "залповых сброса" разной мощности. Как видно на рисунке, эксперимент показывает концентрационный профиль только с тремя основными пиками. Однако исходные эксперименталь-



ные условия и восстановленные граничные условия, приведенные на рис. 5б, практически полностью совпадают.

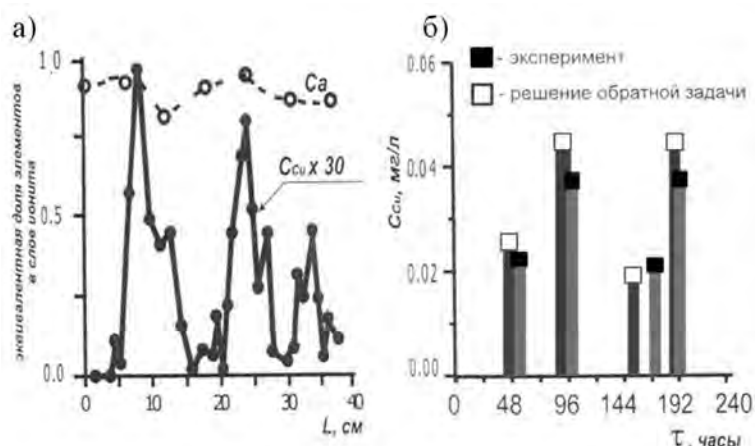


Рис. 5. Распределение меди в колонке после эксперимента (а) и сравнение экспериментальных и расчетных граничных условий (б) [7,9].

Таким образом, с помощью решения обратных задач динамики сорбции ионообменная колонка может быть использована в качестве «запоминающего устройства» для того, чтобы по геометрическому распределению концентраций  $a(x)$  на определенный момент времени  $t$  восстановить входную функцию во времени  $f(t)$ .

Если распределение по слою является непрерывной функцией (случай, когда распределение по слою определяется сканированием), находится функция  $u_o(T)$ , реализующая минимум сглаживающего функционала

$$M^\alpha[u_o, v] = \|Au_o - v\|_{L^2[0, X_o]} + \alpha \|u_o\|_{W^2[0, T_o]}^2$$

Значение параметра регуляризации  $\alpha$  выбирается по критерию невязки

$$\rho(\alpha) = \|Au_o - v\| \leq \delta.$$

где оператор  $A$  дается интегралом в уравнении (4).

При численных расчетах минимизация функционала  $M^\alpha$  проводилась методом сопряженных градиентов [6], что позволяет учитывать ограничение  $u_o \geq 0$ , следующее из физического смысла этой функции.

При выборе сорбента для использования в интегрально-сорбционных системах непрерывного контроля исходят из следующих соображений:

- сорбент должен быть монофункциональным;
- сорбент должен обладать достаточной физико-химической устойчивостью и обладать набором воспроизводимых кинетических и равновесных параметров;
- важнейшим параметром, принимаемым в расчет, является селективность сорбционного материала к изучаемым компонентам. Низкая селективность сорбента и, соответственно, малые величины коэффициентов распределения нормируемых компонентов, может привести к слишком быстрому переносу этих компонентов через сорбционную колонку и незначительной степени их концентрирования для последующего анализа. В тоже время слишком высокая селективность может привести к очень медленному переносу концентрационных профилей компонентов через колонны, т.е. к чрезмерно большим временам процесса сорбции.

Таким образом, способ контроля динамики загрязнения сточных вод с использованием сорбционных накопителей представляется достаточно перспективным с практической точки зрения, из чего вытекает целесообразность его более детальной разработки и дальнейшей практической реализации.

## Список литературы

1. Агафонова Ю.В., Аргин М.А., Веницианов Е.В., Веласкес-Родригес Е.Р. и др. Патент РФ № 2176788, МКИ G 01 N 30/0.Опубл. 10.12.2001. Бюлл. №34.
2. Веницианов Е.В., Тихонов Н.А., Трубецков Н.К. // *Водные ресурсы*. 1996. Т. 23. № 5. С. 575-577
3. Агафонова Ю.В. Дис. ... канд. хим. наук : 03.00.16 : М. 2003. 145 с.
4. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М. Наука. 1986. 286 с.
5. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред М. Наука. 1983. 240 с.
6. Тихонов Н.А., Трубецков Н.К., Веницианов Е.В. // *Водные ресурсы*. 1996. Т. 23. № 2. С. 230-233
7. Тихонов Н.А., Трубецков М.К., Медведев Г.Н. // *Вестник МГУ, сер. физ, астрон.* 2004. № 4. С. 3-9.
8. Тихонов Н.А., Веницианов Е.В. // *Водные ресурсы*. 1998. Т. 25. № 1. С. 46-49.
9. Хамизов Р.Х. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 1. С. 5-22.

## References

1. Agafonova Yu.V., Argin M.A., Venitsianov E.V., Velaskes-Rodriges E.R. et al., Patent RF № 2176788, МКИ G 01 N 30/0.Опубл. 10.12.2001. Вулл. №34.
2. Venitsianov E.V., Tihonov N.A., Trubeckov N.K., *Vodnye resursy*, 1996, Vol. 23, No 5, pp. 575-577
3. Agafonova Yu.V. Dis. ... kand. him. nauk : 03.00.16 : М. 2003. 145 p.
4. Tihonov A.N., Arsenin V.Ya., *Metody resheniya nekorrektnykh zadach*, М. Nauka, 1986, 286 p.
5. Venitsianov E.V., Rubinshtejn R.N., *Dinamika sorbcii iz zhidkikh sred*, М. Nauka, 1983, 240 p.
6. Tihonov N.A., Trubeckov N.K., Venitsianov E.V., *Vodnye resursy*, 1996, Vol. 23, No 2, pp. 230-233
7. Tihonov N.A., Trubeckov M.K., Medvedev G.N., *Vestnik MGU, ser. fiz, astron.*, 2004, No 4, pp. 3-9.
8. Tihonov N.A., Venitsianov E.V., *Vodnye resursy*, 1998, Vol. 25, No 1, pp. 46-49.
9. Hamizov R.H., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 1, pp. 5-22.

**Веницианов Евгений Викторович** – д.ф.м/н/аук, заведующий лабораторией охраны вод Института водных проблем РАН, профессор Университета «Дубна», Москва

**Тихонов Николай Андреевич** – д.ф.-м.н., профессор физического факультета МГУ им.М.В.Ломоносова, Москва

**Звезденкова Галина Александровна** – младший научный сотрудник лаборатории охраны вод Института водных проблем РАН, Москва

**Venitsianov Eugene V.** -Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head.lab.Water protection, the Institute of Water Problems of RAS, prof. University "Dubna", Moscow, [eugeny.venitsianov@gmail.com](mailto:eugeny.venitsianov@gmail.com)

**Tihonov Nikolay A.** - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, prof. of physical department of Moscow Lomonosov State University, Moscow, [niktandr@yandex.ru](mailto:niktandr@yandex.ru)

**Zvezdenkova Galina A** - research assistant the Institute of Water Problems, Moscow, [galyavdani-na@mail.ru](mailto:galyavdani-na@mail.ru)