



УДК 543.544

Применение математических методов для описания и оптимизации процессов сорбции и хроматографии (к столетию М.М. Сенявина)

Веницианов Е.В.

ФГБУН Институт водных проблем РАН, Москва

Поступила в редакцию 25.11.2017 г.

Статья посвящена памяти выдающегося ученого, профессора М.М.Сенявина, сыгравшего, наряду с другими достижениями, большую роль в развитии исследований в области теории ионного обмена и молекулярной сорбции, моделировании и оптимизации динамики массообменных процессов в технологии и аналитической химии. Кратко изложены основные этапы развития теории динамики сорбции и определено место М.М.Сенявина в этих исследованиях. Приведены примеры основных достижений лаборатории сорбционных методов, созданной М.М. Сенявиным, в период его жизни и в последующие годы в области теории, моделирования и оптимизации сложных массообменных процессов в технологиях неорганических веществ.

Ключевые слова: сорбция, ионный обмен, динамика, моделирование, оптимизация

Application of mathematical methods for description and optimization of the processes of sorption and chromatography (on the centennial of M.M. Senyavin)

Venitsianov E.V.

The Institute of Water Problems of RAS, Moscow

The article is dedicated to the memory of prominent scientist, Professor M. M. Senyavin, one of the first specialists in our country, assess the great potential use of mathematical methods in description of sorption processes, especially for the dynamics simulation and calculation of these processes in the technology of inorganic substances. Ultimately, this contributed to the establishment and strengthening of the priority of Russian scientists in the theory and practice of ion exchange and molecular sorption, for example, in the areas of water conditioning at thermal and nuclear power stations, extraction of useful components from natural and technogenic waters, the solution of environmental problems related to radiation and chemically contaminated wastewaters. Subsequently, these same studies served as the basis for the development of the theory of chromatography.

M.M. Senyavin contributed to the development of a number of sorption technologies in industry and utilities. Lists some: hydrometallurgy; extraction of valuable components from solutions; medical (chemical sorption); water for industrial or household purposes; analysis in different variants of chromatography.

To create effective technologies and devices he pioneered the method of mathematical modeling. The first used an approach based on the use of layered models to the multicomponent ion exchange. Was solved a number of important chemical-technological tasks:

calculation of process of demineralization of water for water treatment in heat power engineering; in this account the dissociation of ions in solution and ion exchanger; formulation and solution of the problem optimization of complex technological schemes of water demineralization for water treatment.

Developed optimization method allows to find optimal modes of existing plants and the design and operating parameters of the designed installations. This work was implemented on a number of major heat and nuclear power plants of Russia.

In subsequent years, the approach based on equations of dynamics of sorption equations were substantially developed in the works of N. Tikhonova and R. Hamizova. List the most important results in this direction: the theory of ion-exchange processes in supersaturated solutions; non-isothermal ion-exchange method for enrichment of solutions (method of «swinging wave»); separation of isotopes in a mixture of the two sorbents by the method of «solid-phase buffering»; integral-sorption method of controlling the composition of wastewater. Fruitful was developed by M. M. Senyavin scientific direction, connected with the use of mathematical models as a method of calculating processes and the method of mathematical experiment.

Keywords: sorption, ion exchange, dynamics, modelling, optimization

Введение

М.М.Сенявин – один из первых крупных специалистов в нашей стране, оценивших большие перспективы использования математических методов в описании сорбционных процессов, особенно, для моделирования динамики и расчета этих процессов в технологиях неорганических веществ. В конечном итоге, это способствовало созданию и укреплению приоритета российских ученых в теории и практике ионного обмена и молекулярной сорбции, например, в таких областях, как водоподготовка на тепловых и атомных станциях, извлечение полезных компонентов из природных и техногенных вод, решение экологических проблем, связанных с р/а и химически загрязненными сточными водами. Впоследствии эти же работы послужили основой для развития теории хроматографии.

В данной статье автор попытался кратко изложить основные этапы развития теории динамики сорбции и определить место М.М.Сенявина в этих исследованиях. Приведены примеры основных достижений лаборатории сорбционных методов, созданной М.М. Сенявиным, в период его жизни и в последующие годы в области теории, моделирования и оптимизации динамики сложных массообменных процессов. Специально не затронута тема, связанная с развитием теории хроматографии, так как она потребовала бы специального изложения в виде отдельной статьи.

Предмет и содержание теории динамики сорбционных процессов и область научных интересов М.М.Сенявина

Сорбция (от лат. *sorbeo* – поглощаю) – поглощение твёрдым телом или жидкостью вещества из окружающей подвижной среды. Существует несколько видов сорбции в связи с ее физико-химическим характером. Основные направления работ М.М. Сенявина – ионообменная сорбция, однако они внесли существенный вклад в теорию динамики сорбции в целом.

С момента открытия явления ионного обмена прошло более 175 лет. Интерес к этому явлению закономерно растет вследствие расширения областей его использования: в химическом анализе, химической технологии, агрохимии, в процессах жизнедеятельности организмов, медицине. Он давно вышел за рамки физической и неорганической химии. Столь разнообразное применение ионообменных процессов обусловлено двумя факторами:

- гетерогенностью системы, обеспечивающей возможность простого разделения фаз, например путем фильтрации;
- способностью сорбентов к селективному обмену ионов, что обеспечивает возможность разделения ионов и их концентрирование при переходе из одной фазы в другую.

Наиболее важными областями являются следующие направления:

- очистка растворов или газов от некоторых компонентов;
- извлечение целевых компонентов из растворов или газов;
- концентрирование;
- разделение компонентов с целью получения чистых индивидуальных веществ;
- разделение компонентов с целью их анализа (хроматография).

М.М. Сенявин внес вклад в разработку ряда сорбционных технологий в промышленности и коммунальном хозяйстве. Перечислим некоторые из них:

- гидрометаллургия – извлечение ценных компонентов из растворов;
- медицина (гемосорбция);
- водоподготовка для промышленных или хозяйственно-бытовых целей;
- анализ в различных вариантах хроматографии.

В большинстве процессов сорбция реализуется в динамическом варианте, когда сорбент неподвижен относительно подвижной фазы, которая перемещается относительно него с определенной скоростью. Обычно сорбент имеет гранулированную форму, и сорбционный слой, имеет пористую структуру.

Простота реализации и эффективность процессов динамики сорбции явились причиной прочных позиций ионного обмена в науке и технике, который реализуется в большом диапазоне масштабов – от лабораторных приборов до многотонных промышленных фильтров.

Для создания эффективных технологий и приборов имеются 2 пути: выбор условий с помощью эмпирического перебора (метод планирования эксперимента) и метод математического моделирования. М.М. Сенявин избрал именно второй путь.

Теория ионного обмена создавалась путем изучения двух стадий: химических равновесий и кинетики гетерофазных процессов. Ионный обмен рассматривается как гетерогенная химическая реакция двойного обмена, равновесное состояние которой описывается законом действующих масс. Определение термодинамических констант ионного обмена является самостоятельной дисциплиной.

Если распределение вещества между двумя жидкими фазами является чисто физическим процессом и не сопровождается другими физическими или химическими процессами, то оно подчиняется закону Нернста: «при равновесии отношение концентраций компонента, содержащегося в двух жидких состояниях, является постоянной величиной»:

$$\frac{a}{c} = \Gamma(T) = const \quad (1)$$

где Γ называется коэффициентом распределения. Уравнение (1) верно при условии, что концентрации малы и можно не учитывать взаимодействия молекул между собой. Поэтому для большинства реальных условий в уравнении (1) коэффициент распределения становится зависящим от концентрации, т.е. изотерма становится нелинейной. Основные типы изотерм – на рисунке 1.

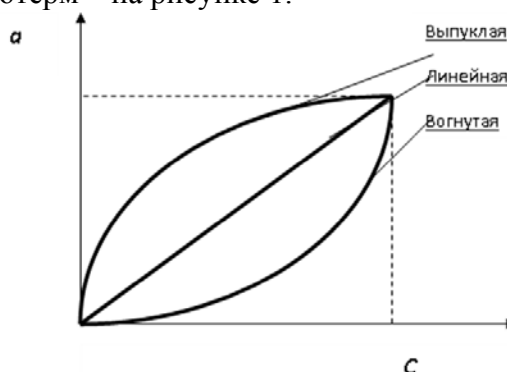


Рис. 1. Типы изотерм

От вида изотерм зависит поведение концентрационной кривой в сорбенте в динамике. Исследования в области кинетики показали преимущественно диффузионный характер с влиянием гидродинамики пористого слоя сорбента. Были выделены две стадии, лимитирующие массоперенос: внешняя диффузия – поток вещества к поверхности зерна сорбента, внутренняя – поток вещества внутри зерна.

Основные положения теории динамики сорбции до работ, стимулированных М.М.Сенявиным

Рассмотрим кратко ситуацию в теории динамики ионного обмена, когда М.М. Сенявин начал свою работу.

Основным уравнением для практических расчетов было уравнение Шилова:

$$t_3 = \frac{v}{\Gamma} L + \tau \quad (2)$$

где t_3 – время защитного действия сорбционного фильтра, имеющего толщину слоя сорбента L , v – скорость раствора, Γ – коэффициент распределения, τ – поправка на размытие фронта концентраций.

Почти сразу стало понятно, что для решения основных задач динамики этот подход не годится по многим причинам. Сразу после войны в 1945 году появилась работа Жуховицкого А.А., Забежинского Я.Л. и акад. Тихонова А.Н., в которой была сформулирована модель динамики сорбции, положившая начало новому направлению теории динамики, основанному на математическом моделировании с использованием уравнений в частных производных.

Ниже представлена простейшая модель динамики сорбции с учетом фундаментальных факторов – материального баланса (3), кинетики (4) и равновесия (5) – первый краеугольный камень теории [1].

$$v \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - c_p) \quad (4)$$

$$c_p = f^{-1}(a) \quad (5)$$

В модели предполагается, что концентрации в растворе c и в сорбенте a зависят от времени t и координаты x вдоль колонки сорбента; v – скорость потока раствора, ε – пористость слоя сорбента.

Это уравнение записано для случая, когда кинетика определяется внешне-диффузионным массопереносом иона к поверхности зерна сорбента и описывается уравнением (4). Равновесие учитывается уравнением изотермы

$$a = f(c),$$

так что в (5) записана функция, обратная уравнению изотермы.

Важно подчеркнуть, что это однокомпонентная модель, т.е. рассматривается лишь один сорбируемый компонент. Для ионного обмена эту модель можно использовать, имея в виду один из двух обменивающихся ионов. Уравнение изотермы для ионного обмена вытекает из следующих законов:

Уравнение эквивалентности обмена:

$$\sum_{i=1}^{i=n} a_i z_i = a_0$$

где a_0 – емкость ионита, z_i – заряд, a_i – концентрации в фазе ионита (в эквивалентах)

Уравнение электронейтральности в растворе:

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

где c_0 – концентрация противоионов.

Уравнение двойного обмена Никольского, которое является следствием закона действующих масс:

$$\left(\frac{a_i}{c_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} = K_{ij} \left(\frac{a_j}{c_j} \right)^{\frac{1}{z_j}} \quad (6)$$

где K_{ij} – константы обмена i -го иона на j -ый ион.

Для случая обмена однозарядных ионов уравнение Никольского преобразуется к виду.

$$a = \frac{(Kca_0/c_0)}{1 + c(K-1)/c_0}$$

Заметим, что при $K=1$ это уравнение становится линейным, при $K>1$ – изотерма выпуклая, а при $K<1$ – вогнутой. Модель (3)-(5) оказалась плодотворной. Впервые, была подтверждена формула Шилова. Для выпуклых изотерм в типичных задачах динамики сорбции, когда во входном сечении сорбционной колонки поддерживается постоянная концентрация c_0 , действительно формируется фронт концентраций, который перемещается по слою сорбента с постоянной скоростью v/Γ , где $\Gamma = a_0/c_0$. Здесь Γ – коэффициент распределения, равный отношению сорбционной емкости к концентрации на входе в колонку (см. рис. 2).

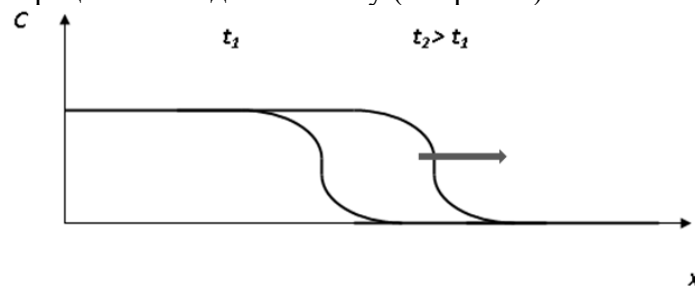


Рис. 2. Волна концентраций

Вследствие математических трудностей это направление какое-то время, до появления компьютеров и численных методов оставалось некоей изящной экзотикой, но впоследствии именно оно дало самые крупные плоды в теории сорбции.

Наконец, вторым краеугольным камнем оказалась малозаметная поначалу работа 1948 года Е.Н.Гапон и Т.Б.Гапон, где впервые была предложен, правда, без всякого обоснования, т.н. послойный метод расчета многокомпонентного ионного обмена [1].

Идея метода – очень простая. Колонка сорбента представляется состоящим из нескольких слоев конечной длины Δx с массой сорбента m . В слое все концентрации a усредняются. Поступающая на вход фильтра концентрация c также усредняется по некоторому конечному объему жидкой фазы (порции) V . Таким образом, слой сорбента состоит из s_0 элементарных слоев длиной Δx , время делится на конечные интервалы Δt (рис. 3).

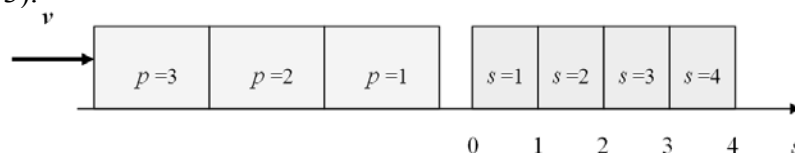


Рис. 3. Схема послойной модели.

Тогда *послойная модель* представляет из себя цепочку алгебраических уравнений, включающих уравнение баланса:

$$V[c(s,p) - c(s-1,p)] = m[a(s,p) - a(s,p-1)] \quad s=1, 2, \dots, p=1, 2, \dots$$

где s – номер слоя, а p – номер порции, здесь известны рассчитанные на предыдущем шаге концентрации $c(s-1,p)$ и $a(s,p-1)$, а для расчета $c(s,p)$ и $a(s,p-1)$ используются уравнения равновесия (6). Здесь $V = v\Delta t_0 S$ – объем порции, $m = \Delta x_0 S$ – объем слоя, S – площадь сечения фильтра.

Послойная модель оказалась плодотворной и удобной для пользователей. Еще в период до использования ЭВМ расчет можно было вести с помощью арифмометров.

Принципиально важным теоретическим результатом явилось обоснование соответствия послойного решения и решения, полученного с использованием строгой математической модели динамики ионного обмена (3) – (5). Для этого параметры послойной модели Δx_0 и Δt_0 должны равняться характерным масштабам лимитирующей стадии кинетики. Например, в рамках модели внешней диффузии:

$$\Delta t_0 = \Gamma/\beta, \Delta x_0 = v/\beta.$$

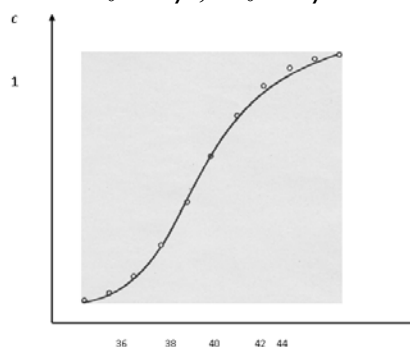


Рис. 4 Сравнение выходных кривых: сплошные линии – точное решение при внешней диффузии и обмене равнозарядных ионов ($K=2$), точки – послойное решение

Надо было обладать научной прозорливостью, чтобы начать развитие этих двух направлений, в то время как на прагматичном Западе стали, в основном использовать эмпирический метод расчета практически важных ионообменных процессов. М.М. Сенявин начал развитие обоих этих направлений.

Развитие теории динамики сорбции с участием М.М.Сенявина и других ученых, вовлеченных им в эту работу

Подход, основанный на уравнениях в частных производных [1-8], требовал привлечения современных математических методов и соответствующих специалистов. В лаборатории была создана группа профессиональных математиков, были установлены рабочие связи с академиком А.Н. Тихоновым. Были решены важные задачи. Вот некоторые из них.

Было получено решение для динамики однокомпонентной сорбции, когда кинетика лимитируется внутريدиффузионной кинетикой, а затем и случай, когда оба механизма кинетики – внешняя и внутренняя – являются значимыми. Это резко расширило круг решаемых задач.

В лаборатории был впервые разработан метод решения обратных задач, когда используя экспериментальные данные и теоретические кривые находят параметры

сорбции – коэффициент распределения и кинетические коэффициенты – внешней и внутренней диффузии.

Первоначально использовался графический метод совмещений кривых, но в последующем он был автоматизирован, и параметры стало возможным находить на ЭВМ, используя атлас теоретических кривых и базы экспериментальных данных.

Важным развитием этого подхода являлся метод расчета выходных кривых для бипористых сорбентов. Это большой класс минеральных сорбентов (цеолитов), для которых характерно пористая структура, включающая макропоры с хорошей диффузионной проводимостью, но невысокой емкостью, и микропоры, где диффузия замедлена, но они обладают большой емкостью. Цеолиты широко используются в практических приложениях, поэтому метод расчета бипористых сорбентов оказался важным для практики.

Подход, основанный на использовании послойной модели многокомпонентного ионного обмена оказался весьма плодотворным [4.5]

С ее использованием был решен ряд важных химико-технологических задач.

Деминерализация воды для водоподготовки в теплоэнергетике.

Первым этапом является определение констант обмена, входящих в уравнение Никольского (6). Разработаны методики их определения в динамическом опыте. В табл. 1 в качестве примера приведены значения констант обмена наиболее распространенных катионов и анионов, содержащихся в природных и водопроводных водах на наиболее распространенных катионитах и анионитах, применяемых при водоподготовке.

Таблица 1. Константы обмена

Константы обмена катионов на ион водорода на катионите КУ-2		Константы обмена анионов на ион гидроксила на анионите АВ-17	
Катион	Значение константы	Анион	Значение константы
Na ⁺	1.2 безразмерная	Cl ⁻ SO ₄ ²⁻	9 безразмерная 2 (г/см ³) ^{1/2}
K ⁺	1.5 безразмерная		
Mg ²⁺	1.1 (г/см ³) ^{1/2}		
Ca ²⁺	1.5 (г/см ³) ^{1/2}		

Расчет деминерализации воды проводился в следующем цикле:

- сорбция на полностью регенерированном ионите (т.е. катионите в Н-форме, анионите – в ОН-форме);
- регенерация ионита после достижения времени защитного действия фильтра;
- сорбция на частично регенерированном фильтре.

Учет диссоциации ионов в растворе и ионите

Поскольку на практике используются не полностью диссоциирующие соединения при рабочих режимах деионизации, система уравнений ионообменных равновесий была дополнена уравнениями диссоциации в растворе и ионите [9,10]. Например, для соединений, диссоциирующих в одну ступень использовано уравнение диссоциации

$$\frac{c_1^j}{c_0^j c_{OH}} = K_D^j$$

где c_1^j – концентрация однозарядного аниона, c_0^j – концентрация недиссоциированной формы, c_{OH} – концентрация гидроксила, K_D^j – константа диссоциации. Аналогично записываются и другие уравнения диссоциации в две ступени и ионите (для гидроксила).

При проектировании реальных установок для обессоливания воды в повышения эффективности действующих был разработан метод оптимизации.

Оптимизация технологических схем деминерализации воды для водоподготовки

В реальных технологических схемах процесс осуществляется путем чередования циклов сорбции и регенерации, причем на нескольких ступенях очистки может изменяться число ступеней очистки, глубина очистки каждой ступени, количество параллельных колонн и тип ионита на каждой ступени, В свою очередь, каждая отдельная колонна характеризуется длиной слоя и размером зерен ионита, скоростью подачи воды, характеристиками регенерирующих реагентов, схемой регенерации.

Таким образом, каждая из установок водоподготовки представляет многопараметрическую систему, и изолированное рассмотрение влияния отдельных параметров не позволяет установить оптимальный режим работающей установки или параметры проектируемой. Например, увеличение степени регенерации повышает продолжительность фильтроцикла, но приводит к увеличению расхода реагентов. Понятно, что перебор различных вариантов и их оценка с позиций максимальной эффективности процесса в принципе возможно, но потребует перебора огромного объема вариантов.

Поскольку лаборатория Сенявина обладала технологией расчета динамики многокомпонентного ионного обмена и всех стадий процесса очистки воды, то естественной была постановка задачи оптимизации с использованием современных математических методов [5].

Таким образом, задача оптимизации формулируется следующим образом: для исходной воды определенного состава, заданной производительности и заданного качества очищенной воды необходимо найти такие значения варьируемых параметров процесса очистки, которые обеспечат экстремальное значение критерия оптимизации.

Ключевыми этапами постановки задачи оптимизации являются:

- формулировка критерия оптимизации;
- формулировка всех варьируемых параметров всей технологической схемы;
- формулировка всех ограничений, которым должны удовлетворять варьируемые параметры.

Исследование различных реализаций процесса очистки воды показывает, что наиболее общим показателем для всей совокупности параметров является экономический, а именно приведенные затраты, т.е. расходы на единицу произведенного продукта, в данном случае деионизованной воды, удовлетворяющей требованиям качества. Он позволяет сопоставлять между собой столь разные показатели, как количество ионита, имеющих различные сорбционные свойства и стоимость, расход реагентов, энергетические затраты на прокачку растворов через слои ионитов. В общем случае приведенные затраты Y складываются из капитальных и эксплуатационных затрат:

$$Y = \lambda E_k + E_o,$$

где E_k – капитальные затраты, руб.; E_o – эксплуатационные затраты, руб.; λ – нормативный коэффициент окупаемости (для водоподготовки $\lambda=0.142$). Каждый из слагаемых включает стоимость ряда составляющих затрат, например, капитальные затраты включают стоимость оборудования, капитальных сооружений, загруженных ионитов.

Следующим этапом является формулировка исходных параметров технологической схемы, которые задаются и являются фиксированными (например, произво-

дительность всей схемы водоочистки) и группа варьируемых параметров: например, скорость потока, высота и диаметр ионообменных колонн, диаметр зерен ионита.

Таким образом, формируется пространство варьируемых параметров, число которых может быть большим. Наиболее апробированным методом оптимизации является симплекс-метод, когда производится целенаправленное перемещение в пространстве варьируемых параметров, начиная от некоторых трех наборов параметров. Сравнивая в них значения критерия оптимизации определяют направление движения в пространстве варьируемых параметров, которое снижает значение критерия

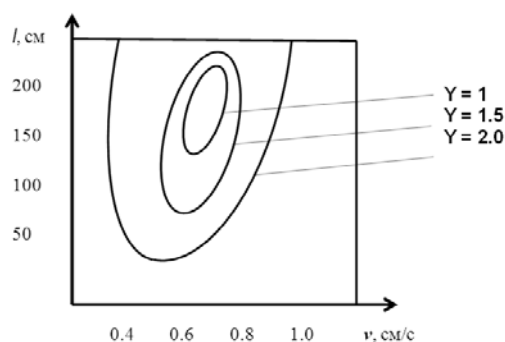


Рис. 5. Линии уровня критерия оптимальности при варьировании скорости потока и высоты слоя ионита

Столь же аккуратно должны быть подсчитаны эксплуатационные затраты. Разработанный метод оптимизации и алгоритм позволяют находить оптимальные режимы действующих установок и конструктивные и режимные параметры проектируемых установок. Эта работа была реализована на Волгоградской ТЭЦ-2, Новочеркасской ГРЭС, ОАО «Фирма ОРГРЭС».

Развитие теории динамики ионного обмена в последующие годы

В дальнейшем, подход, основанный на уравнениях динамики сорбции в частных производных был существенно развит в работах Н.А.Тихонова, которые проводились совместно с Р.Х.Хамизовым, возглавившем лабораторию сорбционных методов в 2002 году. Можно перечислить наиболее важные результаты в этом направлении

Теория ионообменных процессов в пересыщенных растворах (Н.А. Тихонов, Р.Х. Хамизов, В.В. Киршин [11-12]).

В работах Муравьева Д.Н., Хамизова Р.Х. и Тихонова Н.А. был установлен эффект изотермического пересыщения растворов в ионном обмене (ИП). Он состоит в следующем: при пропускании через ионообменный слой раствора, содержащего ион, который образует слаборастворимое соединение при взаимодействии с одним из исходных компонентов ионита, в слое формируется пересыщенный раствор, а после выхода раствора из слоя происходит спонтанная кристаллизация продукта ионообменной реакции.

Практическое значение ИП состоит в том, что появляется возможность эффективно перерабатывать концентрированные растворы, и тем самым преодолеть одно из главных ограничений в применении ионного обмена для технологии. ИП позволяет сдвигать ионообменное равновесие и повышать эффективность регенерации ионитов; совмещать в одной стадии десорбцию, регенерацию и выделение твердых продуктов; селективно выделять чистые индивидуальные вещества.

Была выдвинута гипотеза, объясняющая эффект ИП тем, что стабилизация пересыщенного раствора в слое (и в макропорах) происходит за счет сорбции на поверхности ионита коллоидных частиц, несущих одинаковый с противоионами заряд.

Этот эффект был представлен в виде математической модели и позволил объяснить необычный характер выходных кривых (концентрационных профилей) ионного обмена с ИП, а именно, наличия на них “плато” в отсутствие межфазного равновесия, а также предложить феноменологическое описание процесса и проверить его правомерность путем математического моделирования

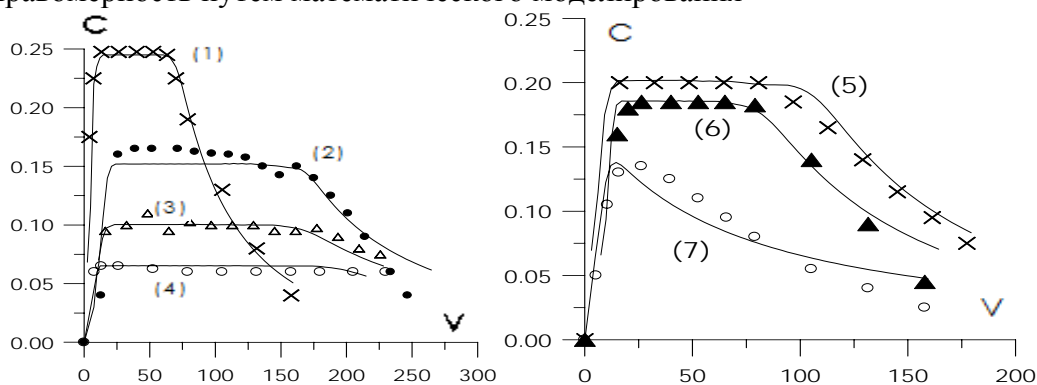


Рис. 6. Зависимости суммарной концентрации (ммоль/см³) на выходе из колонки от количества раствора V (см³). Сплошные кривые – результаты моделирования, точки – экспериментальные результаты при разных соотношениях карбоната и бикарбоната натрия на входе в ионообменную колонку с карбоксильным катионитом КБ-4 в форме Mg²⁺.

Неизотермический ионообменный метод обогащения растворов (метод «качающейся волны») (Н.А. Тихонов, Р.Х. Хамизов [13,14])

Предложен новый метод разделения веществ без применения химических реагентов, основанный на управлении селективностью за счет воздействия физических параметров: температуры, давления, электрического и магнитного полей. Разработан двухтемпературный метод, основанный на использовании сорбентов с терморегулируемой селективностью. Разделение смесей веществ в этих методах основано на зависимости констант равновесия химических реакций от температуры.

С изменением температуры изменяется распределение компонентов между фазами сорбционной системы. Концентрационная волна компонента в слое сорбента сжимается при переходе из температурной зоны с меньшей селективностью к компоненту в зону с большей селективностью.

Процесс проводится циклами. В начале каждого цикла одна из колонн холодная (имеет температуру T_c), другая горячая (имеет температуру T_h, T_h > T_c). Коэффициент распределения Г(T) является убывающей функцией температуры.

Приведенные результаты экспериментальных исследований и моделирования методом подтверждают, что метод «качающейся волны» может быть эффективно использован для обогащения растворов. Он позволяет при использовании существующих сорбентов на два порядка увеличить концентрации заданного компонента. Сегодня этот метод «переоткрыт» западными учеными и используется в препаративной хроматографии для выделения узких зон чистых биологически активных соединений [15].

Процесс разделения изотопов на смеси двух сорбентов (Хамизов Р.Х., Тихонов Н.А. [16])

Предложен способ «твердофазного буферирования». Колонну загружают смесью двух ионитов: R1 и R2. R1 – основной селективный ионообменник, исполь-

зубчатый в H-форме. Вспомогательный сорбент R2 играет роль нейтрализующего буфера. Селективный ионообменник поглощает смесь изотопов иона M из раствора и эквивалентно выделяет в раствор ионы водорода, а вспомогательный ионит находится в Na-форме. Передний фронт будет крутой за счёт поглощения водорода вспомогательным катионитом. Задний фронт полосы будет формироваться вытеснением изотопов ионов M водородом. Так как $K_H > K_M$, то задний фронт тоже будет крутой. Следовательно, в колонне будет создана неразмываемая полоса изотопов M.

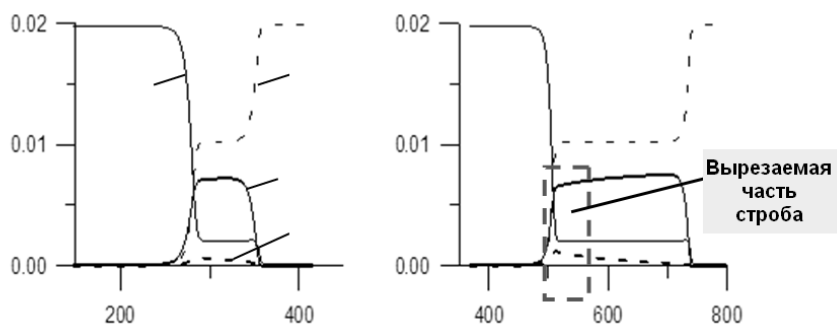


Рис. 7. Графики концентрации ионов в колонне в разные моменты времени

Формируется ограниченный по протяжённости строб с острыми фронтами изотопов лития. Внутри строба изменяется процентный состав изотопов Li, что позволяет получить другой процентный состав смеси путём вырезания на выходе некоторой части строба.

Моделирование предотвращения распространения токсичных загрязнений с помощью защитного барьера. (Тихонов Н.А., Никашина В.А. [17]).

В ряде случаев загрязняющее вещество от некоторого объекта распространяются вместе с грунтовой водой. Важно предотвратить распространения этих загрязнений. Одним из возможных способов решения этой задачи является создание очистительного барьера, который представляет собой сорбирующий слой – траншею, расположенную перпендикулярно направлению движения воды. Особенностью задачи является то, что движение воды через барьер не постоянно и может изменяться в широких диапазонах вплоть до полного прекращения фильтрации в период засухи или зимой. Наилучший результат можно получить, если сорбент имеет бипористую структуру.

Моделирование показало, что за период перерыва в фильтровании вод через барьер, токсикант диффундирует из макропор в микропоры сорбента, обладающие высокой ёмкостью. Это означает, что перерывы в фильтрации способствуют повышению сорбционной ёмкости барьера и он может эффективно очищать воды продолжительное время.

Возможности интегрально-сорбционного метода контроля состава сточных вод. (Тихонов Н.А., Веницианов Е.В. [18]) Идея интегрально-сорбционного метода принадлежит М.М. Сенявину и состоит в том, чтобы сорбционную колонку использовать в качестве накопительного и «запоминающего» устройства, позволяющего по распределению концентраций контролируемых компонентов по длине колонки на определённый момент времени восстановить изменение по времени концентраций этих компонентов в воде, поступающей в колонку. Это классический пример обратной задачи динамики сорбции.

С точки зрения математики эта задача принадлежит к классу «некорректных задач» математической физики. Для её решения разработан метод регуляризации, заключающийся в априорном задании формы поступающих на вход загрязняющих

веществ. В данном случае полагали, что сбросы поступали в виде точечных сбросов (дельта-функций).

На рис. 8а приведены экспериментальные данные по распределению концентраций меди в колонке, полученные в опыте, имитирующем 4 «залповых сброса» разной мощности. Эксперимент показывает концентрационный профиль только с тремя основными пиками. Однако исходные экспериментальные условия и восстановленные граничные условия, приведенные на рис. 8б, практически полностью совпадают.

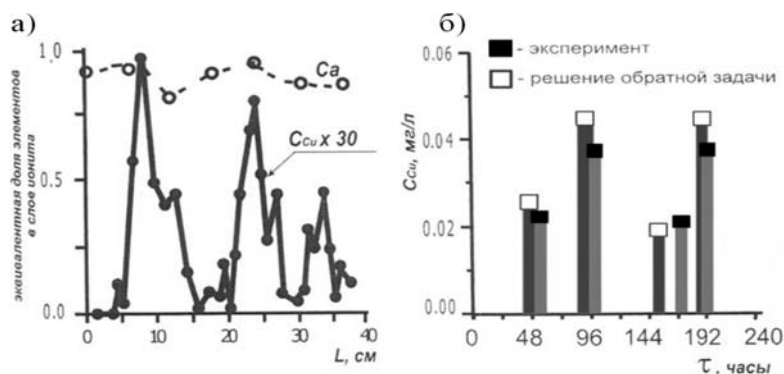


Рис. 8. а) Распределение концентрации меди в колонке, полученные в опыте, имитирующем 4 «залповых сброса»; б) исходные граничные условия.

В заключение можно подчеркнуть высокую плодотворность выбранного создателем лаборатории сорбционных методов М.М.Сенявиным направления развития теории динамики ионного обмена, связанного с использованием математических моделей как метода расчета процессов, так и метода математического эксперимента.

Список литературы

1. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н.. Динамика сорбции из жидких сред. М. Наука. 1983. 237 с.
2. Сенявин М.М., Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М. Химия. 1980. 272 с.
3. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В., Галкина Н.К. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М. Наука. 1972. 174 с.
4. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.В., Смагин В.Н. и др. Теоретические основы деминерализации пресных вод.. М. Наука. 1975. 325 с.
5. Веницианов Е.В., Волков Б.И., Иоффе В.П. и др. // *Завод.лаб.* 1971. № 5. С. 544-555.
6. Никашина В.А., Волков Б.И., Рубинштейн Р.Н., Сенявин М.М. // *Журн. физ. химии.* 1972. Т. 46. № 10. С. 2580-2585.
7. Веницианов Е.В., Махалов Е.М., Рубинштейн Р.Н. // *Журн. физ. химии.* 1973. Т. 47. № 3. С. 665-669.
8. Веницианов Е.В., Галкина Н.К., Ипполитова О.Д., Махалов Е.М. // В сб. Ионный обмен. М. Наука. 1981. С. 137-151
9. Галкина Н.К., Сенявин М.М., Ипполитова О.Д., Колотилина Н.К. // *Химия и технология воды.* 1984. Т. 6. Вып. 3. С. 200-204.
10. Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Kirshin V.V. // *Langmuir.* 1997. Vol. 13. No 26. pp. 7186-7191. DOI: 10.1021/la9707538, available at <https://www.researchgate.net> (accessed 20.10.2017)
11. Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Киршин В.В. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 2. С. 309-3015.
12. Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Фокина О.В., Сокольский Д.А. // *Доклады АН.* 1997. Т. 354. С. 70-73.
13. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A., // *React.Func. Polym.* 2010. Vol. 70. pp. 521-530 DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.04.002. available at <https://www.researchgate.net> (accessed 20.10.2017)

14. Aumann L., Moribidelli M. // *Biotechn. Bioeng.* 2007. Vol. 98. No 5. pp. 1043-1055. DOI: 10.1002/bit.21527, available at <https://www.onlinelibrary.wiley.com> (accessed 20.10.2017)

15. Даутов А.С., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. // *Матем. моделирование.* 2003. Т. 15. Вып. 3. С. 3-14.

References

1. Venitsianov E.V., Rubenstein of R.N. Dynamics of sorption from liquid environments, M., Science, 1983, 240 p.

2. Senyavin M.M. Ion exchange in the technology and analysis of inorganic substances, M., Khimiya, 1980, 272 p.

3. Senyavin M.M., Rubinstein R.N., Venitsianov E.V., Galkina N.K., Komarova I.V., Nikashina V.A. Basis of calculation and optimization of ion-exchange processes // M. Nauka. 1972. 174 pages.

4. Senyavin M.M., Rubinshtejn R.N., Komarova I.V., Smagin V.N. et al., Teoreticheskie osnovy demineralizatsii presnykh vod.. M., Nauka, 1975, 325 p.

5. Venitsianov E.V., Volkov B.I., Ioffe V.P. et al., *Zavod.lab.*, 1971, No 5, pp. 544-555.

6. Nikashina V.A., Volkov B.I., Rubinshtejn R.N., Senyavin M.M., *ZHurn. fiz. Khimii*, 1972, Vol. 46, No 10, pp. 2580-2585.

7. Venitsianov E.V., Makhalov E.M., Rubinshtejn R.N., *ZHurn. fiz. Khimii*, 1973, Vol. 47, No 3, pp. 665-669.

8. Venitsianov E.V., Galkina N.K., Ippolitova O.D., Makhalov E.M., V sb. Ionnyi obmen, M., Nauka, 1981, pp. 137-151

9. Galkina N.K., Senyavin M.M., Ippolitova O.D., Kolotilina N.K., *KHimiya i tekhnologiya vody*, 1984, Vol. 6, No 3, pp. 200-204.

10. Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Kirshin V.V., *Langmuir*, 1997,

16. Токмачев М.Г., Тихонов Н.А., Никашина В.А., Банных Л.Н. // *Матем. моделирование.* 2010. Т. 22. № 5. С. 97-103.

17. Веницианов Е.В., Тихонов Н.А., Трубецков Н.К. // *Водные ресурсы.* 1996. Т. 23. № 5. С. 575-577

Vol. 13, No 26, pp. 7186-7191. DOI: 10.1021/la9707538, available at <https://www.researchgate.net> (accessed 20.10.2017)

11. Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Kirshin V.V., *Zhurn. Phys. Chem.*, 2000, Vol. 774, No 2, pp. 309-3015.

12. Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Fokina O.V., Sorolovskii D.A., *Doklady AN*, 1997, V..354, pp. 70-73.

13. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A., *React.Func. Polym.*, 2010, Vol. 70, pp. 521-530 DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.04.002. available at <https://www.researchgate.net> (accessed 20.10.2017)

14. Aumann L., Moribidelli M., *Biotechn. Bioeng.*, 2007, Vol. 98, No 5, pp. 1043-1055 DOI: 10.1002/bit.21527, available at <https://www.onlinelibrary.wiley.com> (accessed 20.10.2017)

15. Dautov A.S., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., *Matem. Modelirovanie*, 2003, Vol. 15, No 3, pp. 3-14.

16. Tokmachev M.G., Tikhonov N.A., Nikashina V.A., Bannykh L.N., *Matem. Modelirovanie*, 2010, Vol. 22, No 5, pp. 97-103.

17. Venitsianov E.V., Tikhonov N.A., Trubetzkov N.K., *Vodnye resursy*, 1996, Vol. 23, No 5, pp. 575-577.

Веницианов Евгений Викторович - доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией охраны вод, ФГБУН Институт водных проблем РАН, Москва

Venitsianov Eugeny V. - Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory Water Protection The Institute of Water Problems of RAS, Moscow, eugeny.venitsianov@gmail.com