



## Математическое моделирование циклического “самоподдерживающегося” ионообменного процесса умягчения-опреснения морской воды

Токмачёв М. Г., Тихонов Н. А., Хамизов Р. Х.

*\*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва;*

*\*\*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва.*

### Аннотация

В работе исследован циклический “самоподдерживающийся” процесс ионообменного умягчения-опреснения морской воды на модифицированных цеолитах без использования вспомогательных реагентов. Рассмотрены несколько вариантов математической модели, отличающихся друг от друга различными способами расчета термодинамических активностей компонентов, участвующих в этом процессе. Методами численного моделирования определены изменения концентрации элементов во времени в процессах сорбции и регенерации в зависимости от принятых допущений и проведено сравнение разработанных моделей.

### Объект исследования

Проблема моделирования самоподдерживающихся циклических ионообменных процессов рассматривалась нами в работах [1-4]. Было показано, что использование активностей компонентов вместо их концентраций позволяет использовать единую модель для стадии сорбции-регенерации сорбента в более широком диапазоне условий. Однако в предыдущих работах не было проведено сравнение результатов различных модельных подходов. В этих работах также не был учтен эффект «кинетического торможения», который имеет место в пересыщенных растворах и коллоидных системах [5]. В настоящей работе указанные проблемы рассматриваются более подробно.

Объектом моделирования является циклический “самоподдерживающийся” процесс ионообменного умягчения-опреснения морской воды. Для проверки корректности разработанной модели использованы результаты двух экспериментов, каждый из которых имитирует полный цикл двухстадийного процесса, изображенного на рис.1.

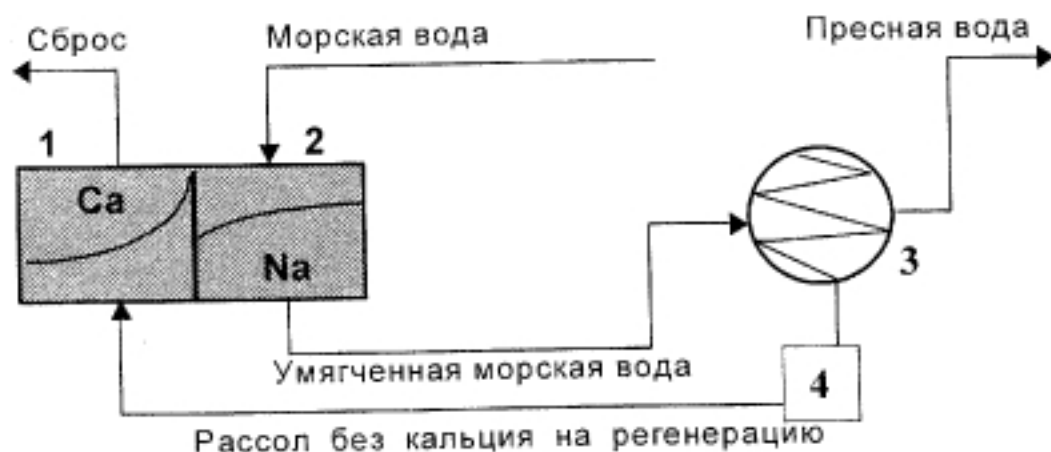


Рис. 1. Схема "самоподдерживающегося" процесса умягчения- опреснения. 1,2 - колонны с катионообменной смолой (поочередно находятся в режимах сорбции и регенерации), 3 - опреснитель, 4- накопитель рассола.

Этапы сорбции в обоих экспериментах проводились в одинаковых условиях. Сорбент изначально находился в Na-форме. На первой стадии цикла (сорбция кальция) на вход колонны при постоянной температуре и с постоянной скоростью подавалась морская вода в направлении потока сверху вниз. На второй стадии (десорбция кальция и регенерация сорбента) производилась промывка колонны модельным раствором, подаваемым в обратном направлении. Эксперименты отличались тем, что в первом из них промывка производилась раствором состава:

$2.25 \text{ M NaCl} + 0.125 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  имитирующим концентрированный рассол, полученный после прохождения морской воды через опреснитель (далее – эксперимент №1); во втором – раствором  $2.5 \text{ M NaCl}$  (далее – эксперимент №2). Таким образом, суммарное содержание ионов натрия в регенерирующем растворе в обоих случаях было одинаковым, но эксперименте №2 он не содержал ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , образующих слабый электролит с десорбируемыми ионами  $\text{Ca}^{2+}$ .

### Математическая модель

При проведении численного моделирования использовалась математическая модель, учитывающая следующие факторы:

- 1) перенос вещества (ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и их соединений);
- 2) ионный обмен между сорбентом и раствором;
- 3) образование сульфатных комплексов ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе;
- 4) зависимость кинетического коэффициента в процессе ионного обмена от концентрации компонентов при пересыщении раствора  $\text{CaSO}_4$ ;

5) учет свободного объема жидкости между слоем сорбента и точкой измерения концентраций в растворе на выходе из колонки.

В результате процесс рассматривался в рамках приведенной ниже математической модели, которая обобщает модели, рассмотренные в работах [1-3, 5, 6].

1. Первая группа уравнений описывает динамику процессов в колонне, а также балансовые соотношения между концентрациями компонентов в системе:

$$c_{Na}^{\Sigma} = c_{Na^{+}} + c_{NaSO_4^{-}}, \quad c_{Mg}^{\Sigma} = c_{Mg^{2+}} + c_{MgSO_4}, \quad c_{Ca}^{\Sigma} = c_{Ca^{2+}} + c_{CaSO_4} \quad (1)$$

$$c_{SO_4}^{\Sigma} = c_{SO_4^{2-}} + c_{NaSO_4^{-}} + c_{MgSO_4} + c_{CaSO_4}, \quad c_{Cl}^{\Sigma} = c_{Cl^{-}} \quad (2)$$

$$m_{i,j} = c_{i,j} / (\rho - c_{i,j} \cdot M_{i,j} \cdot 10^{-3}), \quad i = Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}; j = SO_4^{2-}, NaSO_4^{-}, Cl^{-} \quad (3)$$

$$a_i = m_i \gamma_i(I), \quad a_j = m_j \gamma_j(I), \quad a_{ij} \approx m_{ij} \quad (4)$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_i^{\Sigma}}{\partial t} + v \frac{\partial c_i^{\Sigma}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_j^{\Sigma}}{\partial t} + v \frac{\partial c_j^{\Sigma}}{\partial x} = 0 \quad (6)$$

$$\left( \frac{a_{Na^{+}}}{\mu_{Na}} \right) = K_{Ca} \left( \frac{a_{Ca^{2+}}}{\mu_{Ca}} \right)^{1/2} = K_{Mg} \left( \frac{a_{Mg^{2+}}}{\mu_{Mg}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \beta_i (\mu_i - \bar{c}_i) \quad (8)$$

$$\beta_i = \frac{\beta_i^0}{1 - d \ln(\cos(\frac{\pi R}{2}))} \quad (9)$$

$$R = b \frac{2c_{Na} c_{CaSO_4}}{(c_{Na}^0)^2} \quad (10)$$

$$\bar{c}_{Na^{+}} + 2\bar{c}_{Mg^{2+}} + 2\bar{c}_{Ca^{2+}} = \bar{c}_{\Sigma} \quad (11)$$

$$k_{NaSO_4} = \frac{a_{NaSO_4^{-}}}{a_{Na^{+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}, \quad k_{MgSO_4} = \frac{a_{MgSO_4}}{a_{Mg^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}, \quad k_{CaSO_4} = \frac{a_{CaSO_4}}{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}} \quad (12)$$

Условные обозначения, использованные в этой статье, приведены в Приложении.

Выписанные выше соотношения характеризуют следующие связи:

(1) и (2) - условия материального баланса веществ;

(3) - уравнение перехода от молярной концентрации к моляльной;

(4) - уравнения перехода от концентраций к активностям компонентов (явный вид зависимости активности компонента будет рассмотрен ниже). Активности компонентов раствора в молекулярной форме предполагаются равными единице;

(5) и (6) - уравнения переноса для катионов и анионов соответственно. Они отличаются друг от друга тем, что  $\bar{c}_j = 0$ , так как сорбент поглощает только катионы;

(7) - условие равновесия обмена ионов между фазами сорбента и раствора (закон действующих масс);

(8)-(10) - уравнения кинетики ионного обмена (межфазового переноса), которые учитывают, что в пересыщенном растворе на поверхности зёрен сорбента возникает тонкий слой частиц, влияющий на кинетику ионного обмена [5];

(11) - условие электронейтральности в фазе сорбента;

(12) - условия равновесия комплексообразования.

При моделировании условия равновесия обмена ионов {уравнение (7)} были сделаны следующие допущения:

- предполагается, что фаза ионита является идеальным раствором, т.е. основная причина зависимости концентрационных констант равновесия ионного обмена от концентраций компонентов для исследуемых растворов связана с неидеальностью фазы раствора;

- с учетом того, что при переходе от морских вод к рассолам, соотношение концентраций компонентов в шкалах молярности и моляльности изменяются незначительно (от 0,93 до 0,96), предполагается, что активности в шкалах моляльностей и молярностей приблизительно равны друг другу.

При реализации уравнений (12) было принято, что комплексообразованием ионов натрия с сульфатом можно пренебречь. Значения констант комплексообразования сульфатов кальция и магния были взяты из табличных данных и принимались равными [9, С. 315-316].

2. Вторая группа уравнений задает условия для скоростей потоков на различных стадиях циклического ионообменного процесса:

$$v = \begin{cases} v_o, & \text{при } 0 < t < T/2 \\ -v_o(1-\phi), & \text{при } T/2 < t < T \end{cases} \quad (13)$$

Здесь  $T$  - длительность полного цикла. Первую половину его составляет сорбция, вторую половину - регенерация.  $\phi$  - степень извлечения пресной воды из морской в опреснителе.  $(1/(1-\phi))$  - степень концентрирования рассола при опреснении. В выражении (11) время сорбции и регенерации выбиралось равным, чтобы можно было реализовать схему непрерывного действия, состоящую из двух колонн, работающих в противофазе, как показано на рис.1.

3. Граничные условия для слоя сорбента высотой  $L$ :

На стадии сорбции, при  $x=0$ ,  $0 < t < T/2$ :

$$c_i^{\Sigma} = c_i^{\Sigma}|_{\text{мор. воды}}, \quad c_j^{\Sigma} = c_j^{\Sigma}|_{\text{мор. воды}}, \quad \text{для } i = Na, Ca, Mg \text{ и } j = SO_4 \quad (14)$$

{т.е.  $c_{Na}^{\Sigma} = 0,4$  моль/л;  $c_{Ca}^{\Sigma} = 0,0095$  моль/л;  $c_{Mg}^{\Sigma} = 0,055$  моль/л;  $c_{SO_4}^{\Sigma} = 0,025$  моль/л;  $c_{Cl}^{\Sigma} = 0,48$  моль/л}

На стадии регенерации, при  $x=L$ ,  $T/2 < t < T$ :

в эксперименте №1:

$$c_{Na}^{\Sigma} = 2,5 \text{ Моль/л}, \quad c_{SO_4}^{\Sigma} = 0,125 \text{ Моль/л}, \quad c_{Ca}^{\Sigma} = c_{Mg}^{\Sigma} = 0 \quad (15)$$

в эксперименте №2

$$c_{Na}^{\Sigma} = 2,5 \text{ Моль/л}, \quad c_{SO_4}^{\Sigma} = 0, \quad c_{Ca}^{\Sigma} = c_{Mg}^{\Sigma} = 0 \quad (16)$$

4. Начальные условия для первого цикла (при  $t=0$ ):

$$\begin{cases} c_{Na} = c_{Na}^{init}, & c_{Ca} = c_{Mg} = c_{SO_4} = 0 \\ \bar{c}_{Na} = \bar{c}_{\Sigma}, & \bar{c}_{Ca} = \bar{c}_{Mg} = 0 \end{cases} \quad (17)$$

Для использованного сорбента - модифицированного цеолита -

$$\bar{c}_{\Sigma} = 4,4 \frac{\Gamma \cdot \text{ЭКВ}}{\text{л}}$$

5. Модель замыкается уравнением, связывающим наблюдаемые концентрации с концентрациями на выходе из слоя сорбента

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{v \cdot S}{V_p} \left( c_i \Big|_{x=L} - C_i \right) \quad (18)$$

Здесь:  $V_p$  - объем водной подушки измерительной системы;  $S$  - сечение колонки,  $C_i$  - концентрация  $i$ -го иона, измеряемая в эксперименте.

Появление (18) связано с методикой измерения концентраций ионов. Оно происходит не непосредственно на выходе из слоя сорбента, а в измерительном приборе, так что между точкой измерения и выходом из слоя сорбента неизбежно присутствует некоторый объем воды («водная подушка»). Из-за наличия «водной подушки» данные наблюдения являются усредненными величинами по этому объему, а не мгновенными значениями концентраций.

В работе рассматривались 3 следующих модели, отличающиеся друг от друга характером выбора коэффициентов активности  $\gamma_{pq}$  в формуле (4):

### Модель I

В ней в соотношениях ионного обмена (7) и в уравнении комплексообразования (12) вместо активностей  $a_i$  использовались концентрации  $c_i$ . Иными словами, считается, что для всех веществ коэффициенты активности выбираются равными единице.

$$\gamma_{pq} = 1 \quad (19)$$

Эта модель наиболее проста и часто используется в практических расчетах.

### Модель II

Эта модель - промежуточная. Она основана на вычислении коэффициентов активности, исходя из уравнения Дебая-Хюккеля.

$$\ln(\gamma_{\pm})_{pq} = \ln(\gamma_{pq})_a = \frac{-A z_p z_q I^{0.5}}{1 + I^{0.5}} \text{ - уравнение Дебая-Хюккеля} \quad (20)$$

$$\text{где } I = \frac{1}{2} \left( \sum_i m_i \cdot z_i^2 + \sum_j m_j \cdot z_j^2 \right) \text{ - ионная сила раствора} \quad (21)$$

Как известно, уравнение (20) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для водных растворов с концентрацией ниже 0,05 н. Постоянная  $A$  в уравнении Дебая находится из экспериментальных значений  $\lg \gamma$  [7]. В нашем случае наилучшее совпадение результатов расчетов с экспериментом получалось при  $A=1$ .

### Модель III

Эта модель наиболее полная. Она точнее описывает зависимость коэффициентов активностей от концентраций компонентов раствора и

характеризуется тем, что коэффициенты активностей вычисляются по полуэмпирической формуле Гуттенгейма:

$$\ln(\gamma_{\pm})_{pq} = \ln(\gamma_{pq})_{\infty} + 2 \frac{z_p z_q}{z_p + z_q} \left( \sum_i \theta_{iq}^* \cdot m_i + \sum_j \theta_{pi}^* \cdot m_j \right) \quad (22)$$

Здесь величина  $\ln(\gamma_{pq})_{\infty}$  по-прежнему вычисляется из уравнения Дебая-Хюккеля (20),  $\theta_{iq}^*(I)$  - коэффициент парного взаимодействия аниона с индексом q с катионами всех сортов i,  $\theta_{pi}^*(I)$  - катиона с индексом p с анионами всех сортов j.

Значения парных коэффициентов  $\theta_{ij}^*(I)$  определяются из уравнений для чистых электролитов  $\ln(\gamma_{\pm})_{pq} = \ln(\gamma_{pq})_{\infty} + 2 \frac{z_p z_q}{z_p + z_q} (\theta_{pi}^* \cdot m_p + \theta_{pq}^* \cdot m_q)$ , т.к. для чистых электролитов величина  $\ln(\gamma_{\pm})_{pq}$  известна из таблиц. Это позволяет рассчитать  $\theta_{ij}^*(I)$ , а затем использовать найденные значения в уравнении (22).

В ходе ионообменных процессов соотношения между концентрациями компонентов изменяются. Для стадии сорбции ионная сила изменяется незначительно. В переходных же областях между стадиями сорбции и регенерации, необходимо учитывать существенное изменение ионной силы раствора.

Для стадии регенерации, где имеет место образование пересыщенного раствора сульфата кальция [8], учет эффекта пересыщения необходимо проводить следующим образом. В случае, когда концентрация  $\text{CaSO}_4$  становится больше концентрации растворимости, раствор «насыщается», и избыток  $\text{CaSO}_4$ , не участвуя в ионном обмене, просто переносится к выходу из сорбционной колонки.

Отметим, что из величин коэффициентов активности независимыми являются только любые 4 величины. Это связано с тем, как средний ионный коэффициент активности связан с коэффициентами активности отдельных ионов [8]:

$$(\gamma_{\pm})_{ij}^{(z_i+z_j)} = \gamma_i^{z_i} \cdot \gamma_j^{z_j} \quad (23)$$

где  $z_i$  и  $z_j$  величины зарядов ионов i и j.

Соотношение (23) позволяет рассчитывать соотношения коэффициентов активности отдельных ионов в определенных комбинациях, встречающихся в уравнениях (1) - (12). Например,

$$\frac{\gamma_{Ca}}{(\gamma_{Na})^2} = \frac{(\gamma_{\pm, \text{CaCl}_2})^3}{(\gamma_{\pm, \text{NaCl}})^4}, \quad \frac{\gamma_{Mg}}{(\gamma_{Na})^2} = \frac{(\gamma_{\pm, \text{MgSO}_4})^2}{(\gamma_{\pm, \text{NaSO}_4})^3} \quad (24)$$

Построенные таким образом зависимости  $\frac{\gamma_{Ca}}{(\gamma_{Na})^2}$  и  $\frac{\gamma_{Mg}}{(\gamma_{Na})^2}$  от ионной

силы и концентраций компонентов позволяют проводить расчеты для пересыщенных растворов всех составов, возникающих в циклическом ионообменном процессе на стадиях сорбции и регенерации. Для пересыщенных по сульфату кальция растворов необходимо дополнительно учитывать появление избытка  $\text{CaSO}_4$ , о котором говорилось выше.

Для численного моделирования системы необходимо знать параметры, использованные в уравнениях. Отметим, что, несмотря на обилие параметров в системе уравнений (1)-(12), в численном эксперименте возможности их варьирования весьма ограничены. Значения констант комплексообразования

( $k_{MgSO_4}$ ,  $k_{CaSO_4}$ ) и уровень растворимости  $CaSO_4$  были взяты из справочников [9-11]. Коэффициенты же  $K_{Ca}$ ,  $K_{Mg}$ ,  $\beta_i^0$ ,  $\varepsilon$ ,  $\bar{c}_\Sigma$ ,  $V_p$  определялись по данным сорбции и могли варьироваться лишь в незначительных пределах ( $\pm 15\%$ ), а именно расчеты проводились до попадания выходных кривых Ca и Mg в интервал ошибок эксперимента. Затем значения коэффициентов, полученные таким способом для процесса сорбции, использовались в качестве известных величин для численного моделирования процесса регенерации. И только параметры d и b из формул (9) и (10) определялись в процессе регенерации модельного раствора. Заметим, что значения a и b не влияют на положение выходных пиков в регенерации, и следовательно, в некотором смысле имеют второстепенное значение.

Таким образом, совпадение выходных кривых Ca и Mg, полученных численными методами для какой-либо модели, с аналогичными кривыми, полученными из реального эксперимента для процесса регенерации, может служить критерием корректности модели.

## Результаты расчетов

Математическая модель была реализована в программе, написанной на языке Borland Delphi с использованием конечно-разностной схемы, приведенной в [1, 3].

Процесс регенерации сопровождается явлением изотермического пересыщения  $CaSO_4$  [12]. Это подтверждается тем, что в растворе, вышедшем из сорбционной колонки, значительное количество  $CaSO_4$  выпадало в осадок. Таким образом, критериями сравнения моделей являются:

- 1) совпадение экспериментальных и расчетных выходных кривых в процессе сорбции,
- 2) совпадение экспериментальных и расчетных выходных кривых в процессе регенерации,
- 3) совпадения количеств выпавшего осадка сульфата кальция.

На рис. 2-4 для трех исследованных моделей приведены результаты расчетов изменения концентрации Ca и Mg в процессах сорбции и регенерации, а также их сравнение с результатами экспериментов. На рис. 5 показывается влияние эффекта пересыщения для третьей модели.

Расчетные количества осадков сульфата кальция, полученные из этих моделей, следующие:

| № модели | суть модели                                        | Количество Ca, выпавшего в осадок |
|----------|----------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1        | $\gamma_{pq} = 1$ для всех p, q                    | 66%                               |
| 2        | $\gamma_{pq} = (\gamma_{pq})_{st}$ из формулы (18) | 28%                               |
| 3        | $\gamma_{pq} = (\gamma_2)_{pq}$ из формулы (17)    | 41%                               |

Как видно из таблицы, последняя модель наилучшим образом приближается к эксперименту, где наблюдалось 2<sup>х</sup>-кратное пересыщение раствора сульфата кальция с последующим самопроизвольным выпадением 50% от общего его количества в растворе в виде кристаллического осадка.

Из рисунка 2 видно, что процесс сорбции, как наиболее простой, удовлетворительно описывается с помощью каждой модели.

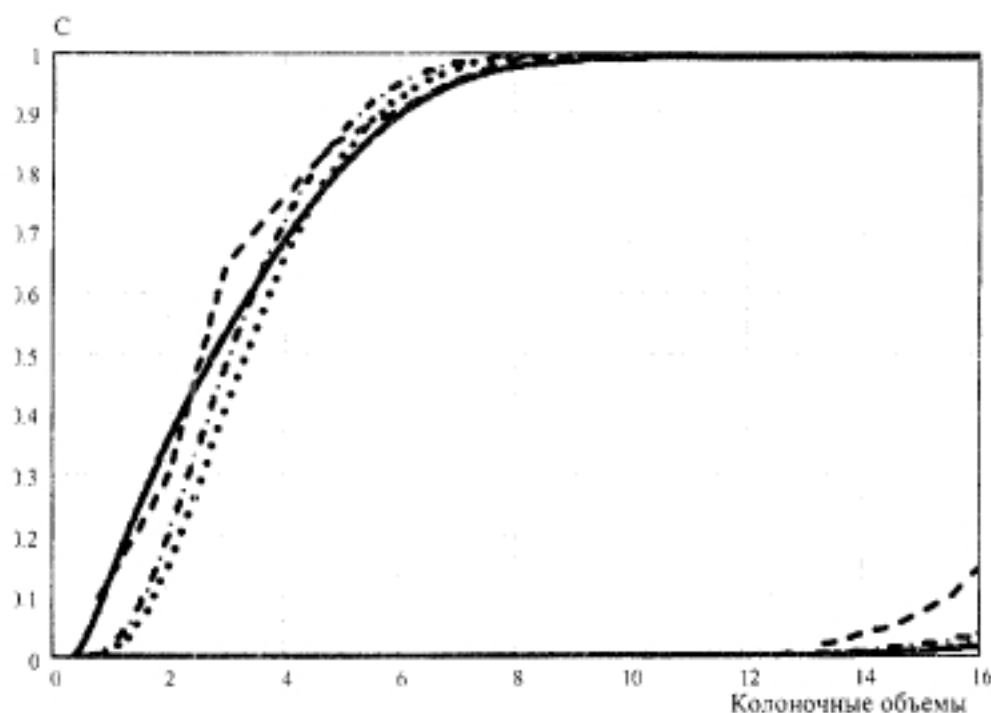


Рис. 2 Нормированные выходные кривые в процессе сорбции для разных компонентов морской воды на модифицированном цеолите.

— Кривые, полученные с помощью первой модели; ..... второй модели; — . . . третьей модели; — — — экспериментальные кривые

$C[\text{моль/л}]$

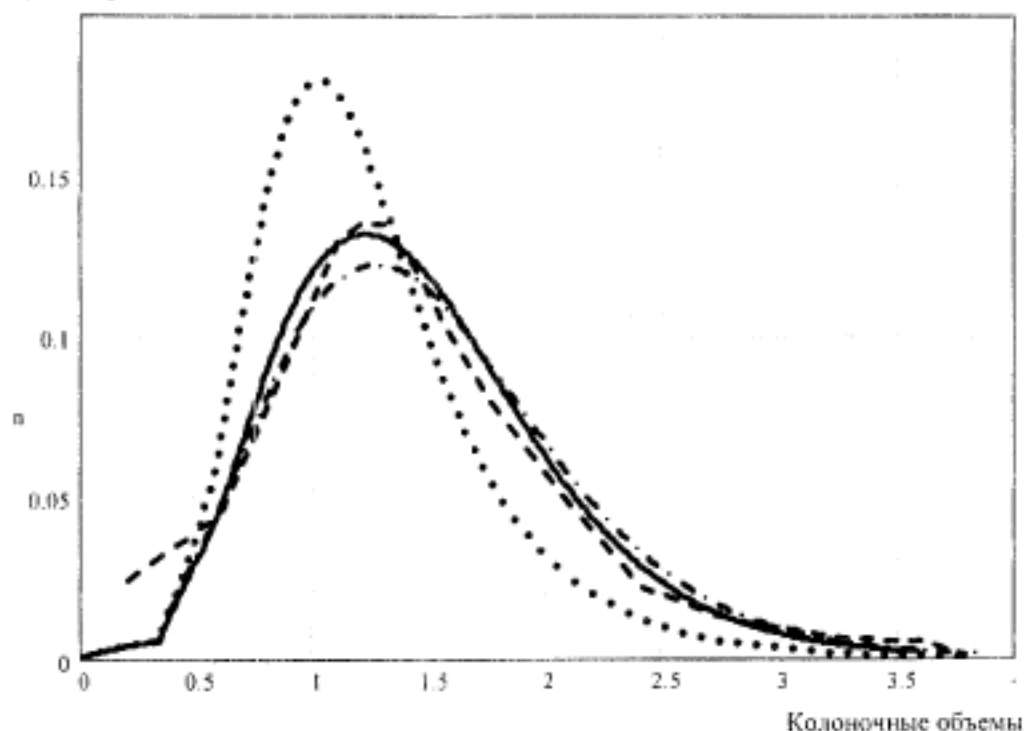


Рис. 3 Выходные кривые  $C_{Ca}$  в процессе регенерации в эксперименте №2 (без учета образования сульфатов). Обозначения те же, что и на рис.2 (цифры возле кривых соответствуют номеру модели)



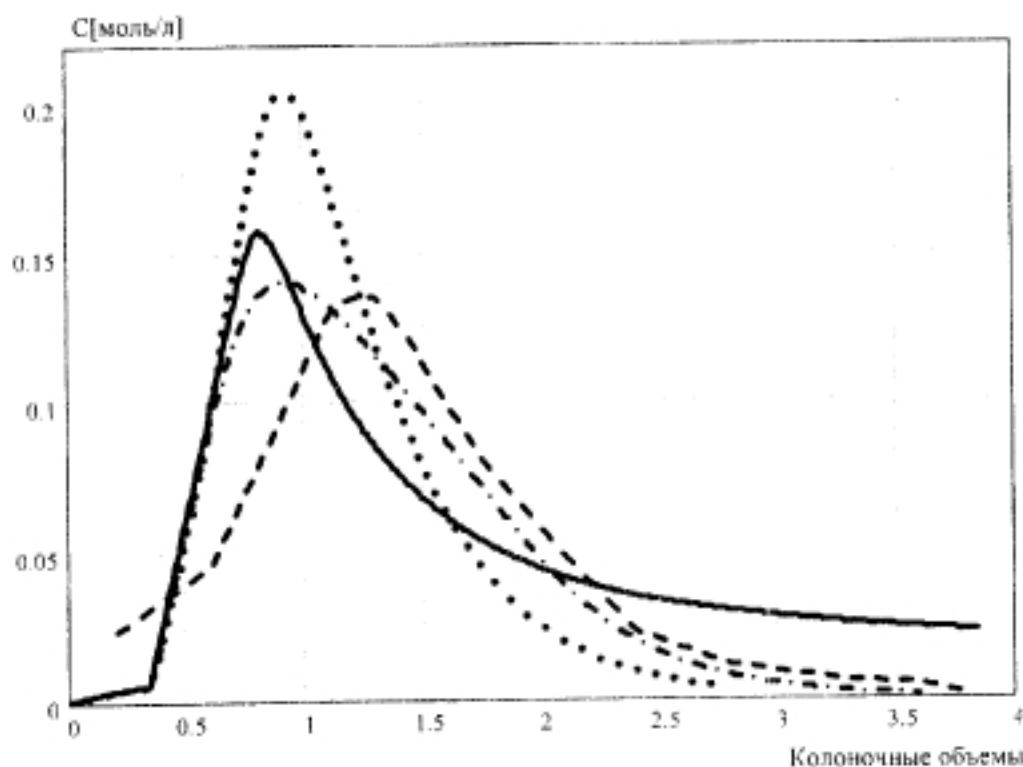


Рис. 4 Выходные кривые  $C_a$  в процессе регенерации в эксперименте №1. Обозначения те же, что и на рис. 2

Из рисунков 3 и 4 видно, что наилучшим образом описывает процесс регенерации 3<sup>ая</sup> модель и наихудшим – 2<sup>ая</sup>. Однако же, в некотором смысле 1<sup>ая</sup> и 3<sup>ая</sup> модели могут конкурировать.

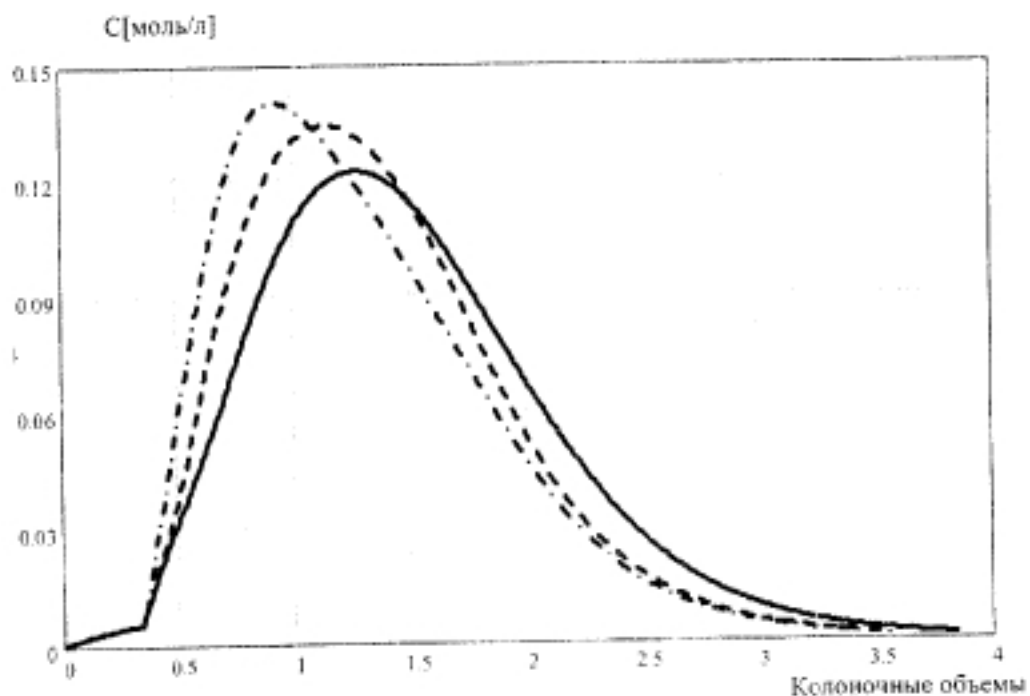


Рис. 5 Расчетные выходные кривые  $C_a$  в процессе регенерации в экспериментах №1 и №2 при расчете коэффициентов активностей по формуле (22).

— (кривая А) — соответствует процессу регенерации в моделируемом эксперименте №1 (проведенном без  $\text{SO}_4$ ); — — — (кривая С) — в эксперименте №2 (проведенном с  $\text{SO}_4$ ); — · — (кривая В) — в эксперименте №2, но без учета эффекта пересыщения;

Рисунок 5 иллюстрирует влияние эффектов комплексообразования и пересыщения в процессе регенерации. По сравнению с экспериментом №1 (кривая А) в эксперименте №2 благодаря эффекту комплексообразования увеличилась пиковая концентрация (кривая В), а благодаря эффекту пересыщения пиковая концентрация была достигнута раньше (кривая С).

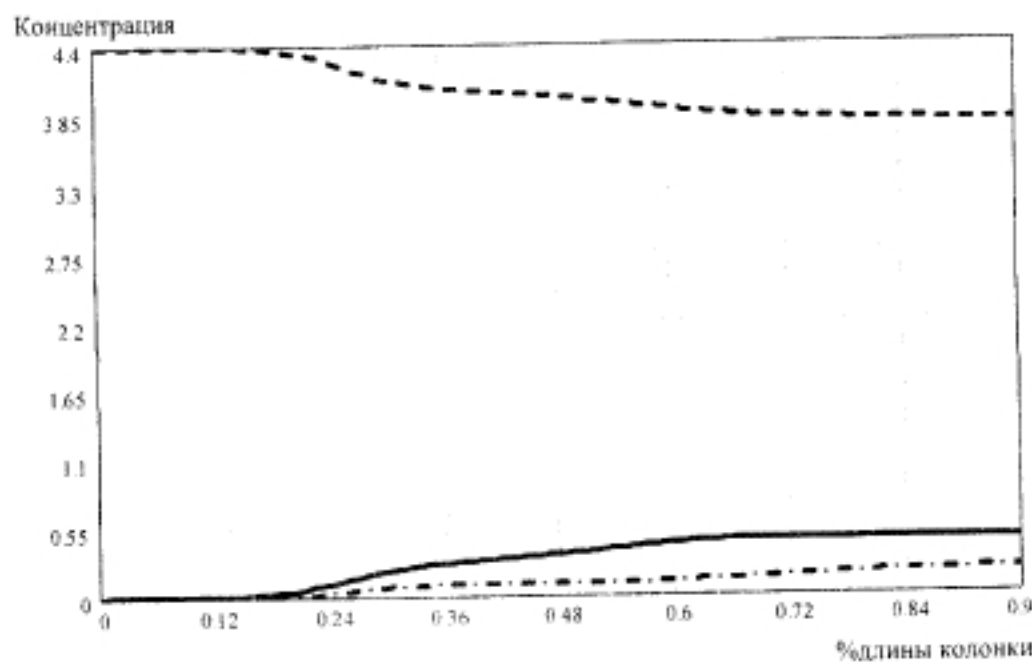


Рис. 6 Распределение концентраций катионов в сорбенте в процессе регенерации

Анализ результатов численного моделирования, приведенных на рис.2-5, позволяет сделать следующие выводы:

1. Значения коэффициентов активности компонентов, рассчитанные по формулам (19) и (22), и в сорбции и в регенерации значительно отличались друг от друга. Несмотря на это, отношение  $(\gamma_{\text{Ca}})/(\gamma_{\text{Na}})^2$  оставалось примерно одинаковым.
2. В случае учёта явления пересыщения сульфата кальция максимум выходной кривой, соответствующей Са в регенерации, достигается за более короткий период времени.
3. Вторая модель хуже остальных описывает процесс. Выходные кривые, полученные с её помощью, не попадают в область допустимых погрешностей эксперимента.
4. Модели же 1 и 3 являются конкурентноспособными. Как в эксперименте №1, так и в эксперименте №2 результаты расчетов, полученных на основе этих моделей, с нашей точки зрения удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.
5. Заполнение сорбента ионами кальция в процессе сорбции составляет 1/10 от его полной обменной емкости (рис. 6).

# **Приложение. Перечень условных обозначений**

|                       |                                                                                                                         |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_i$                 | активность вещества                                                                                                     |
| $b$                   | безразмерный коэффициент                                                                                                |
| $c_i$                 | концентрация катиона $i$ ( $i - Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ )                                                               |
| $c_j$                 | концентрация аниона $j$ ( $j - SO_4^{2-}, Cl^-$ )                                                                       |
| $\bar{c}_i$           | концентрация катиона $i$ в сорбенте [г-ион/л]                                                                           |
| $c_{ij}$              | молярная концентрация соединений $ij$ ( $ij - NaSO_4, MgSO_4, CaSO_4$ ) в растворе, измеряемая, соответственно в моль/л |
| $\sum c_{i,j}$        | полная молярная концентрация вещества в растворе                                                                        |
| $\bar{c}_\Sigma$      | емкость сорбента [г-экв/л]                                                                                              |
| $d$                   | безразмерный коэффициент                                                                                                |
| $K_i$                 | коэффициент равновесия обмена ионов                                                                                     |
| $k_{ij}$              | термодинамическая константа устойчивости соединения (комплекса) $ij$                                                    |
| $L$                   | длина сорбционной колонки                                                                                               |
| $M_i$                 | молекулярная масса компонента (г/моль(г-ион))                                                                           |
| $m_i$                 | моляльные концентрации ионов в растворе (г-ион (моль)/кг $H_2O$ )                                                       |
| $m_y$                 | моляльные концентрации солей в растворе в недиссоциированной (молекулярной) форме                                       |
| $R$                   | безразмерный коэффициент                                                                                                |
| $t$                   | Время                                                                                                                   |
| $V_p$                 | эффективный объем «водяной подушки» на выходе из сорбционной колонки                                                    |
| $x$                   | координата вдоль колонны                                                                                                |
| $z_i, z_p, z$         | заряды ионов $i$ и $p$ ( $i, p - Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ ) и $j$ и $q$ ( $j, q - SO_4^{2-}, Cl^-$ )                     |
| $\beta_i^0$           | кинетический коэффициент массопереноса иона $i$ в отсутствие $SO_4^{2-}$                                                |
| $\beta_i$             | кинетический коэффициент массопереноса иона $i$                                                                         |
| $\gamma_i$            | коэффициенты активности                                                                                                 |
| $(\gamma_{pq})_{\pi}$ | “стабильная часть” среднего ионного коэффициента активности компонента $pq$                                             |
| $(\gamma_z)_{pq}$     | средний ионный коэффициент активности компонента $pq$                                                                   |
| $\varepsilon$         | порозность слоя сорбента                                                                                                |
| $\mu_i$               | равновесная концентрация иона $i$ в сорбенте [г-ион/л]                                                                  |
| $v$                   | линейная скорость раствора                                                                                              |
| $\rho$                | плотность раствора (кг/л)                                                                                               |
| $\theta_w^*(I)$       | весовые коэффициенты в уравнении Гуттенгейма                                                                            |
| $\Phi$                | степень упаривания раствора                                                                                             |

Для обоих экспериментов получено хорошее соответствие между моделированием и опытом. Модель базируется на фундаментальных физико-химических законах, параметры модели определены на основе литературных данных или путем численного подбора на стадии сорбции процесса с последующей проверкой с выходными кривыми в регенерации. Поэтому соответствие расчетов и экспериментов на стадии регенерации при значительно отличающихся друг от друга концентрациях растворов и в двух существенно различных случаях - с образованием комплексов и без их образования - свидетельствует о возможности расчета рассматриваемого процесса с помощью модели (1)-(24) в достаточно широком диапазоне условий.

## Литература

1. Поезд А.Д., Тихонов Н.А. Моделирование разделения смеси веществ сорбционным способом качающейся волны // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. №3. С. 496-500.
2. Хамизов Р.Х., Тихонов Н.А., Руденко Б.А., Циклический «самоподдерживающийся» ионообменный процесс // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т. 2. №1. С.6-15.
3. Пономарев А.Е., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Математическое моделирование самоподдерживающегося процесса умягчения – опреснения морской воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т. 2. №5/6. С. 525-534.
4. Muraviev D.N., Khamizov R., Ion-exchange isothermal supersaturation: concept, problems and applications // Ion exchange and solvent extraction. Ed. A.K. Sengupta. V. 16. 2003. P. 119-210.
5. Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Киршин В.В., Описание динамики ионообменных процессов при изотермическом пересыщении раствора с учётом закономерностей образования слоя коллоидных частиц на поверхности гранул сорбента // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. №2. С. 309-315.
6. Khamizov R. Kh., Myasoedov B.F. et al, Method for Complex Processing of Seawater, US Patent No 5 814 224.
7. Измайлов Н.А., Электрохимия растворов, 3-е изд, М., Химия. 1976. 488 с.
8. Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Об общем характере явления изотермического пересыщения в ионном обмене // Доклады Академии Наук. 1997. Т. 356. №2. С. 216—220.
9. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии, М., Химия, 1979. 448 с.
10. Хорн Р., Морская химия, пер. англ., М., Мир, 1972. С. 399.
11. Справочник химика/под ред.Б.П.Никольского, 2-е изд. Т. 3. М.- Л., Химия. 1964. 1005 с.
12. Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Об общем характере явления изотермического пересыщения в ионном обмене // Доклады Академии Наук, 1997. Т. 356. №2. С. 216—220.