

Вопросы математического моделирования при исследовании процесса удерживания кислоты на ионите

М.А. Казначеев^{1,*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра математики
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
(Поступила в редакцию 31.12.2022; принята к публикации 14.03.2023)

В данной работе подробно рассматривается химическое равновесие многокомпонентного раствора как часть динамической модели метода удерживания кислоты. Подробное изучение химического равновесия, представленного в виде системы нелинейных уравнений, является ключевым шагом для построения эффективной динамической модели в случае многокомпонентного раствора. В данной работе приведен алгоритм эффективного расчета химического равновесия на примере экстракционной фосфорной кислоты, который может быть использован в динамической модели для вычисления химического равновесия в каждой точке пространственной сетки и на каждом шаге интегрирования. Более того, для концентраций веществ в эксперименте по очистке экстракционной фосфорной кислоты показано, что нелинейная система уравнений химического равновесия позволяет получить простые алгебраические соотношения для связи концентрации молекул рассматриваемого вещества с общей концентрацией веществ всех элементов в растворе с хорошей точностью. Кроме того, показано, что для каждого металла можно рассматривать сорбцию молекул соли только одного типа в силу малой концентрации остальных типов, что позволяет сократить число дифференциальных уравнений в динамической модели метода удерживания кислоты.

PACS: 07.05.Tr УДК: 519.6

Ключевые слова: метод удерживания кислоты, разделение солей и кислот, химическое равновесие, математическое моделирование, метод Ньютона.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.78.2330102](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.78.2330102)

ВВЕДЕНИЕ

Метод удерживания кислоты является одним из наиболее перспективных методов очистки смеси солей и кислот в технологических процессах [1–4]. Его идея заключается в том, что смесь солей и кислот с общим анионом пропускается через колонку с гелиевым анионитом, находящемся в той же анионной форме, что и очищаемая кислота; таким образом, исключается ионный обмен. На первом этапе процесса компоненты, содержащиеся в растворе, проникают в наноразмерные поры, сорбируются и задерживаются в них. Солевые компоненты удерживаются слабее и быстро вытесняются кислотой. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не прекратится сорбция кислоты в наноразмерных порах и она не появится на выходе колонки. Далее осуществляется второй этап — промывка колонки водой. При этом на выходе, в течение некоторого периода времени, получается раствор с высокой концентрацией кислоты, затем в выходящем растворе концентрации падают и анионит возвращается в исходное состояние. Данный процесс позволяет отделить порцию раствора с высоким содержанием кислоты и низким содержанием солей.

Теоретическое исследование ранее было предпринято для случая хорошо растворимых компонентов [5–7] и при малом их количестве, поэтому моделирование модифицированного метода удерживания кислоты [8], работающего в случае плохо растворимых соединений, представляет большой интерес для создания эффективных технологических процессов.

Общая схема построения математической модели метода удерживания кислоты заключается в следующем. Во-первых, движение в проточных порах между сорбентом можно описывать дифференциальными уравнениями переноса, которые будут справедливы для каждого компонента раствора. Во-вторых, между компонентами системы в любой момент времени и любой точке пространства должно выполняться химическое равновесие. Скорость соответствующих химических реакций много больше, чем скорость динамических процессов в системе, таких как перенос и сорбция. В-третьих, процессы сорбции компонентов можно описывать с помощью дифференциальных уравнений кинетики сорбции.

Важно отметить, что увеличение числа рассматриваемых компонентов в системе приводит к увеличению числа уравнений химического равновесия, увеличению числа уравнений переноса и кинетики сорбции. В связи с этим очень серьезно встает вопрос о разработке численной реализации ма-

* E-mail: kaznacheev.michael@mail.ru

тематической модели в многокомпонентных системах. В публикациях [5–7] не рассматривались вопросы численной реализации и поиска эффективных упрощений исследуемой системы дифференциальных уравнений. В то же время это общий вопрос для задач многокомпонентных систем, поэтому важно подробно его исследовать. Этому посвящена настоящая работа.

1. ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Далее будет подробно рассматриваться система из эксперимента [8], в которой проводится очистка экстракционной фосфорной кислоты на анионите, предварительно переведённом в фосфатную форму, что позволяет учитывать только молекулярную сорбцию [7].

В модель будем включать компоненты экстракционной фосфорной кислоты с наибольшими кон-

центрациями [8], таковыми являются сама фосфорная кислоты, соли кальция, железа и алюминия. В рассматриваемых условиях системы $\text{FePO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [9] и $\text{AlPO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [10] ведут себя похожим образом (имеют одинаковую валентность и близкие равновесные параметры и растворимость). Для того, чтобы избежать громоздких расчетов и упростить описание, их условно объединяем в один компонент, который назовем железом.

При этих первичных предположениях в рассматриваемой системе будут следующие компоненты: H^+ , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$, FePO_4 (всего 13 компонентов).

Химическое равновесие в рассматриваемой системе будет определяться системой нелинейных уравнений, представленных ниже [12]:

Уравнения диссоциации (константы диссоциации представлены в таблице):

$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}, \\ K_{s1\text{Ca}} &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]} K_{s2\text{Ca}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaHPO}_4]} K_{s3\text{Ca}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]^2[\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]}, \\ K_{s1\text{Fe}} &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^3[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]} K_{s2\text{Fe}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^3[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3]} K_{s3\text{Fe}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FePO}_4]}. \end{aligned} \quad (1)$$

Уравнения материального баланса:

$$\begin{aligned} &[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] + [\text{CaHPO}_4] + \\ &+ 2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + 3[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3] + 3[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3] + [\text{FePO}_4] = m_P, \\ &[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] + [\text{CaHPO}_4] + 3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = m_{\text{Ca}}, \\ &[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3] + 2[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3] + [\text{FePO}_4] = m_{\text{Fe}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 2[\text{HPO}_4^{2-}] - 3[\text{PO}_4^{3-}] = 0, \quad (3)$$

где m_P — полное количество фосфора, m_{Ca} и m_{Fe} аналогичное полное количество вещества для кальция и железа.

В данной системе не рассматривается образование осадка солями кальция и железа. В эксперименте [8] при промывке слабым раствором фосфорной кислоты осадок не наблюдался.

Было бы желательно использовать вместо концентраций активности компонентов. Однако переход к активностям при количественном расчете процесса требует значительно большей информации о поведении представленной выше многокомпонентной системы в широком диапазоне концентраций.

Для построения эффективной и адекватной динамической модели метода удерживания кислоты в условиях эксперимента [8] попытаемся ответить на следующие вопросы:

1. Как построить эффективный алгоритм расчета химического равновесия ЭФК?

2. Можно ли получить более простое аналитическое выражение для связи концентраций компонентов, которое не требовало бы решения большой нелинейной системы?

3. Есть ли компоненты с низкими концентрациями, от рассмотрения которых можно отказаться? В частности, исключить из рассмотрения их сорбцию.

Понятно, что эта схема исследования химического равновесия при рассмотрении метода удерживания кислоты для другой многокомпонентной системы сохранится.

Чтобы ответить на поставленные вопросы, сначала рассмотрим подход к поиску численного решения системы (1)–(3), являющейся замкнутой системой нелинейных уравнений.

Отметим, что существует большое число программных пакетов для расчета химического равновесия в многокомпонентной системе, например MINEQL+ и OLISTUDIO. Но в задаче построения динамической модели метода удерживания кислоты расчет химического равновесия лишь часть более общего процесса, поэтому существующие программные пакеты должны предоставлять подходящий интерфейс для того, чтобы быть адекватно инкорпорированными в расчетный модуль основной модели, и быть способными эффективно вычислять равновесие в каждой точке расчетной сетки и на каждом шаге интегрирования. Так как динамическая модель метода удерживания кислоты

должна иметь эффективную численную реализацию, в качестве языка программирования используется язык C++. Это означает, что программный пакет для расчета химического равновесия должен предоставлять из себя набор заголовочных файлов с объявлением функций, которые могут быть вызваны в основной программе, вместе с набором бинарных файлов, в которых эти функции реализованы. Существующие программные пакеты выступают, как правило, как самостоятельные приложения и не предоставляют необходимый интерфейс.

Вернемся к рассмотрению системы (1)–(3). Редуцируем ее до системы из 4 уравнений. Для этого введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} [\text{H}] &= h, & [\text{H}_3\text{PO}_4] &= a_0, & [\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= a_1, & [\text{HPO}_4^{2-}] &= a_2, & [\text{PO}_4^{3-}] &= a_3, \\ [\text{Ca}^{2+}] &= c_0, & [\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] &= c_1, & [\text{CaHPO}_4] &= c_2, & [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] &= c_3, \\ [\text{Fe}^{3+}] &= f_0, & [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3] &= f_1, & [\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3] &= f_2, & [\text{FePO}_4] &= f_3. \end{aligned}$$

Выразив все переменные через h, a_0, c_0, f_0 , систему уравнений приведем к следующему виду:

$$\begin{aligned} a_0 + \frac{a_0 K_{a1}}{h} + \frac{a_0 K_{a1} K_{a2}}{h^2} + \frac{a_0 K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{h^3} + 2 \frac{(a_0 K_{a1})^2 c_0}{h^2 K_{s1}} + \frac{a_0 K_{a1} K_{a2} c_0}{h^2 K_{s2}} + \\ + 2 \frac{(a_0 K_{a1} K_{a2} K_{a3})^2 c_0^3}{h^6 K_{s3}} + 3 \frac{(a_0 K_{a1})^3 f_0}{h^3 K_{f1}} + 3 \frac{(a_0 K_{a1} K_{a2})^3 f_0^2}{h^6 K_{f2}} + \frac{a_0 K_{a1} K_{a2} K_{a3} f_0}{h^3 K_{f3}} - m_p = 0, \\ c_0 + \frac{(a_0 K_{a1})^2 c_0}{h^2 K_{s1}} + \frac{a_0 K_{a1} K_{a2} c_0}{h^2 K_{s2}} + 3 \frac{(a_0 K_{a1} K_{a2} K_{a3})^2 c_0^3}{h^6 K_{s3}} - m_{Ca} = 0, \\ f_0 + \frac{(a_0 K_{a1})^3 f_0}{h^3 K_{f1}} + 2 \frac{(a_0 K_{a1} K_{a2})^3 f_0^2}{h^6 K_{f2}} + \frac{a_0 K_{a1} K_{a2} K_{a3} f_0}{h^3 K_{f3}} - m_{Fe} = 0, \\ h + 2c_0 + 3f_0 - \frac{a_0 K_{a1}}{h} - 2 \frac{a_0 K_{a1} K_{a2}}{h^2} - 3 \frac{a_0 K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{h^3} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, исходная система из 13 уравнений свелась к системе из 4 уравнений.

Для численного решения используется метод Ньютона:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x^s)}{\partial x} \Delta^s &= -f(x^s), \\ x^{(s+1)} &= x^{(s)} + \Delta^s. \end{aligned} \quad (5)$$

Система уравнений (5) является линейной, ее можно решить любым удобным методом, например методом Гаусса с выбором опорного элемента.

Определенные сложности представляет вопрос о сходимости метода Ньютона. При высоких концентрациях кислоты и умеренных концентрациях кальция и железа метод быстро сходится к искомому решению при достаточно произвольном начальном приближении, но при уменьшении концентрации фосфора метод может начать расходиться или выдавать нефизичные результаты, например концентрации могут принимать отрицательные значения. Для борьбы с этим используются несколько приемов. Во-первых, для расчетов с меньшей концентрацией фосфорной кислоты использовались в качестве начального приближения уже получен-

Таблица. Константы диссоциации

Константа	Величина	Источник
K_{a1}	0.007	[15]
K_{a2}	$6.24 \cdot 10^{-8}$	[15]
K_{a3}	$4.5 \cdot 10^{-13}$	[14]
K_{s1Ca}	0.004	[15]
K_{s2Ca}	$1.8 \cdot 10^{-4}$	[15]
K_{s3Ca}	$5.17 \cdot 10^{-24}$	[15]
K_{s1Fe}	$6.6 \cdot 10^{-9}$	[16]
K_{s2Fe}	$2.4 \cdot 10^{-34}$	[16]
K_{s3Fe}	$1.26 \cdot 10^{-22}$	[17]

ные результаты расчетов с большей концентрацией. Во-вторых, использовалась регуляризация шага алгоритма. В начале был опробован вариант, предложенный в [13]:

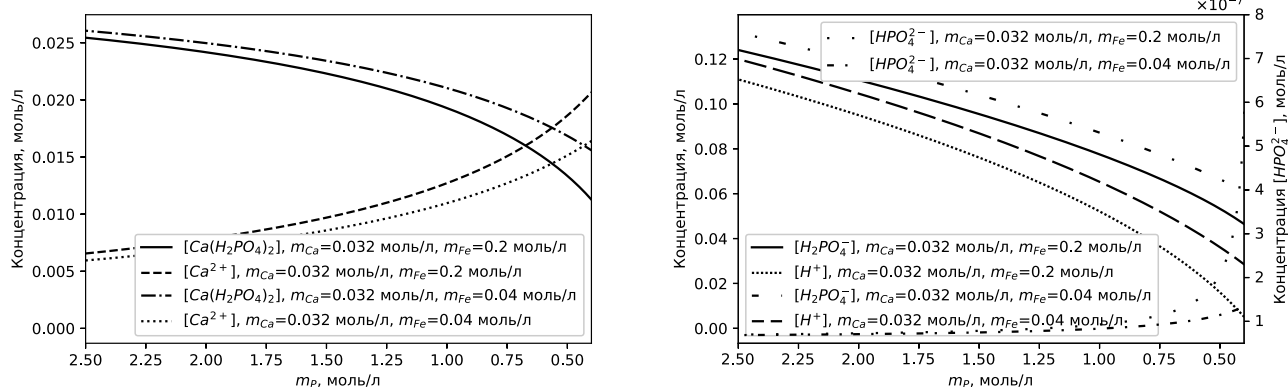


Рис. 1. Химические концентрации веществ

$$\begin{aligned}
 x^{(s+1)} &= x^{(s)} + \tau \Delta^{(s)}, \\
 \tau &= \frac{\varphi(0) + \theta \varphi(1)}{\varphi(0) + \varphi(1)}, \\
 \varphi(\tau) &= f^2(x^{(s)} + \tau \Delta^{(s)}),
 \end{aligned}$$

где θ — настроенный параметр.

Для данной системы же оказалась более эффективной следующая эвристика:

$$\tau = \frac{1}{1 + \theta f^2(x^{(s)})}.$$

Фактически она означает, что когда решение на текущей итерации находится далеко от истинного решения, то шаги алгоритма должны быть маленькими, так как очень легко сорваться в область другого решения. По мере приближения к искомому решению вероятность срыва уменьшается, поэтому шаги можно постепенно увеличивать. Это происходит за счет функции $f^2(x^{(s)})$, которая в рассматриваемом случае стремится к нулю при стремлении $x^{(s)}$ к истинному решению.

Таким образом, предложенная выше стратегия выбора начального приближения в методе Ньютона и алгоритм регуляризации шага позволяют стабильно и эффективно проводить расчеты химического равновесия. В динамической модели в качестве начального приближения могут быть использованы концентрации с предыдущего момента времени, что при достаточно малом шаге интегрирования обеспечит быструю сходимость метода Ньютона. При этом в динамической модели решение нелинейной системы (4) нужно проводить в каждой точке пространства и на каждом шаге по времени, что все еще остается достаточно трудоемкой вычислительной задачей, также усложняющей контроль за стабильностью счета. Таким образом поиск каких-либо упрощений позволил бы сильно облегчить построение динамической модели.

С помощью реализованного алгоритма подробно исследовано химическое равновесие при варьирова-

нии концентраций исходных элементов, что позволило прийти к следующим выводам: во-первых, для построения динамической модели метода удерживания кислоты концентрации молекул могут быть выражены в виде линейных функций от количества вещества каждого элемента, что позволяет при решении динамической модели использовать простые аналитические выражения вместо решения системы нелинейных уравнений; во-вторых, для каждого металла в растворе доминирует только один тип соли в рассматриваемых условиях. В следующем разделе подробнее рассмотрены результаты расчетов, приводящие к представленным выше выводам.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В расчетах варьировалось суммарное количество веществ m_p , m_{Ca} , m_{Fe} , на выходе определялось распределение компонентов в растворе. Максимальные значения концентраций определялись из условий эксперимента [8]: $m_p = 2.55$ моль/л, $m_{Ca} = 0.032$ моль/л, $m_{Fe} = 0.194$ моль/л.

На рис. 1 представлено, как меняются концентрации веществ при изменении суммарного количества фосфора при некоторых фиксированных значениях концентраций кальция и железа. На рис. 1, а представлено, как при уменьшении общего количества фосфора уменьшается концентрация кислот солей кальция, а также растет концентрация ионов. На рис. 1, б видно, как при уменьшении концентрации фосфора уменьшается концентрация ионов $[H_2PO_4^-]$, растет концентрация ионов $[HPO_4^{2-}]$, уменьшается концентрация ионов водорода. Это согласуется с качественными представлениями о поведении подобных систем при увеличении рН раствора.

На рис. 2 представлены зависимости суммарных концентраций молекул данного вещества от суммарного количества вещества других компонент (здесь мы для солей не делаем различия между различными молекулярными формами). Видно, что данные зависимости можно аппроксимиро-

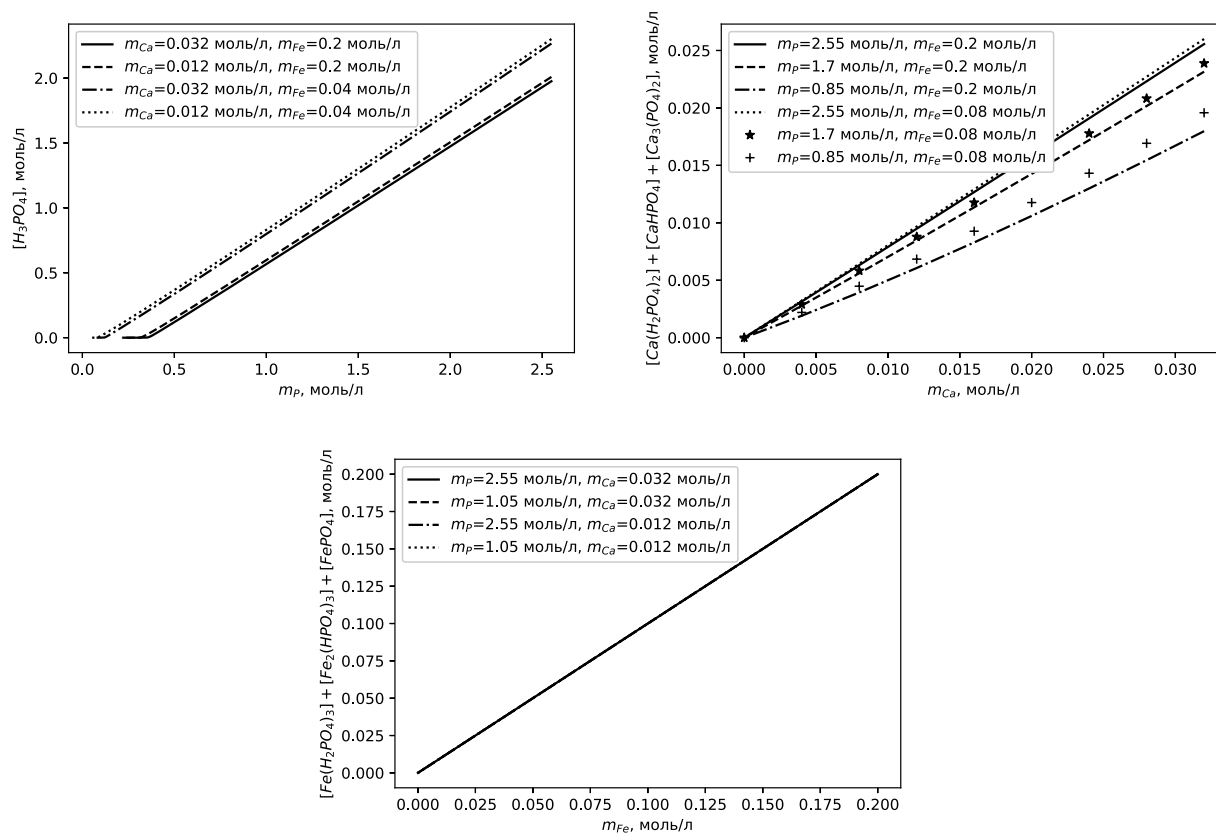


Рис. 2. Суммарная концентрация молекул в зависимости от суммарной концентрации вещества

вать линейной функцией. Для кальция при малом количестве фосфора зависимость начинает переходить в параболу, но этот эффект достаточно слабый, поэтому им можно пренебречь. Тогда получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} c_p &= a_{P1}m_p + a_{P2}m_{Ca} + a_{P3}m_{Fe}, \\ c_{Ca} &= a_{Ca1}m_p + a_{Ca2}m_{Ca}, \\ c_{Fe} &= a_{Fe1}m_p + a_{Fe2}m_{Fe}, \end{aligned} \quad (6)$$

где c_j — концентрация молекул j элемента, m_j — концентрация соединений, содержащих j элемент, a_{ij} — константы пропорциональности.

Отметим, что концентрация молекул фосфора может стремиться к нулю при том, что в растворе находится существенное его количество. Это связано с тем, что практически весь фосфор оказался в составе молекул солей кальция или железа. Очевидно, что в этом случае вместо использования выражения (6) можно просто положить концентрацию молекул фосфора равной нулю.

Таким образом с довольно высокой точностью систему нелинейных уравнений (1)–(3) можно заменить тремя простыми алгебраическими соотношениями.

На рис. 3, а представлено отношение концентрации соли кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ к суммарной концентрации солей кальция. Видно, что данная соль полностью доминирует в растворе при заданных кон-

центрациях. Это позволяет отбросить остальные типы и не рассматривать их сорбцию, таким образом исключив из системы два дифференциальных уравнения, описывающих кинетику сорбции этих типов солей. На рис. 3, б представлено отношение концентрации соли железа $Fe_2(HPO_4)_3$ к суммарной концентрации солей железа. В данном случае соль этого типа имеет высокую концентрацию во всем диапазоне концентраций фосфора, но, что более существенно, она доминирует при низких концентрациях фосфора, то есть в случае метода удерживания кислоты это означает, что $Fe_2(HPO_4)_3$ доминирует в переднем фронте волны переноса, в которой еще не проявляется сильное влияние фосфорной кислоты с концентрацией, существенно превышающей все остальные компоненты. Поэтому можем заключить, что именно $Fe_2(HPO_4)_3$ определяет основные эффекты, связанные с сорбцией железа и можно исключить из рассмотрения остальные типы солей, уменьшив полную систему еще на два дифференциальных уравнения.

Таким образом, подробное рассмотрение химического равновесия позволило заменить в модели метода удерживания кислоты систему из 13 нелинейных дифференциальных уравнений на 3 линейных, а также исключить 4 дифференциальных уравнения кинетики сорбции. Данные результаты существенно упрощают математическую модель метода удерживания кислоты.

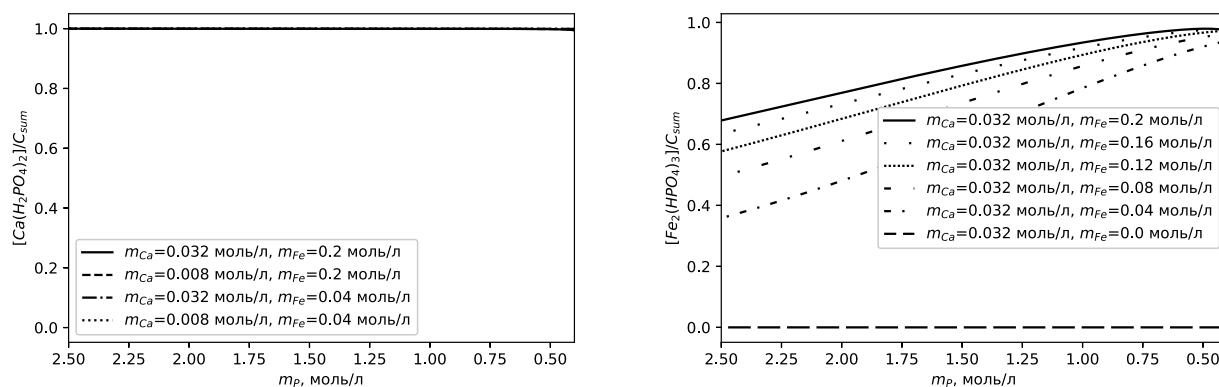


Рис. 3. Отношение концентраций молекул соли одного типа к суммарной концентрации молекул

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирован алгоритм эффективного расчёта химического равновесия ЭФК, который может быть использован как часть вычислительного модуля в динамической модели метода удерживания кислоты. Для решения системы нелинейных уравнений химического равновесия была реализована компьютерная программа, в работе описаны основные особенности используемой имплементации и указаны проблемы и способы их решения при численном исследовании подобных систем.

Показано, что на основе анализа химического равновесия при построении математической модели метода удерживания кислоты для очистки экстракционной фосфорной кислоты в представленных

диапазонах концентраций можно сделать следующие существенные упрощения. Во-первых, можно заменить систему из 13 нелинейных уравнений, описывающих химическое равновесие, всего тремя алгебраическими уравнениями, данные зависимости избавляют от необходимости решать систему нелинейных уравнений химического равновесия на каждом шаге по времени и в каждой точке пространственной сетки в динамической модели, что позволяет существенно упростить и ускорить вычисления. Во-вторых, при рассматриваемых условиях в растворе для каждого металла есть доминирующий тип солей, что позволяет исключить остальные типы при рассмотрении и таким образом еще существенно упростить математическую модель, исключив несколько дифференциальных уравнений кинетики сорбции из итоговой системы.

- [1] Hatch M.J., Dillon J.A. // *I&EC Process Design and Development*. **2**, N 4, 253. (1963).
- [2] Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L. et al. // *Reactive and Functional Polymers*. **45**, Issue 2. 145. (2000).
- [3] Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. // *Journal of Separation Science*. **32**, Issue 1. 64. (2009).
- [4] Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. **12**, № 1, 29. (2012).
- [5] Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N., Gruzdeva A.N. et al. // *Geochemistry International*. **54**, No. 13. 1221. (2016).
- [6] Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. // *Вестн. Моск. ун-та*. № 1, 64. (2013). (Glotova E.A., Tikhonov N.A., R. Khamizov Kh., Krachak A.N. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* **68**, N 1. 65. (2013).)
- [7] Сидельников Г.Б., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. // Математическое моделирование. **25**, № 4. 3. (2013).
- [8] Власовских Н., Хамизов С.Х., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. **13**, № 5, 605. (2013).
- [9] Буцкус Е.Б. // Сборник. Труды НИУИФ. вып.153, 110. (1943).
- [10] Brosheer J.C., Lenfesty E.A., Anderson J.F. // *J. Am. Cem. Soc.* **76**, No 23 5951. (1954).
- [11] Феропонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. **25**, 74. Воронеж: ВГУ, 1999.
- [12] Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. **21**, №4, 547. (2021).
- [13] Калиткин Н.Н., Альшина Е.А. Численные методы. Книга 1. Численный анализ. М.: Академия, 2013, с. 58.
- [14] Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е., Порай-Кошиц Б.А. и др. Справочник химика. Второе изд., том 3. Химическое равновесие и кинетика растворов, электродные процессы. М.: Химия, 1965.
- [15] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Четвертое изд. М.: Химия, 1971.
- [16] Galal-Gorchev H., Stumm W. // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **25**, Iss. 5. 567. (1963).
- [17] Smith S., Takacs I., Murthy S., Daigger G. // *Water Environment Research*. **80**, Iss. 5. 428. (2008).

Questions of Mathematical Modelling in the Study of Acid Retardation on Ion–Exchange Resins

М. А. Казначеев

Department of Mathematics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia
E-mail: kaznacheev.michael@mail.ru

This work extensively examines the chemical equilibrium of a multicomponent solution as part of the dynamic model of the acid retardation method. A detailed study of the chemical equilibrium, represented as a system of nonlinear equations, is a crucial step in building an effective dynamic model for a multicomponent solution. This work presents an algorithm for efficiently calculating the chemical equilibrium using extractive phosphoric acid (EPA) as an example. This algorithm can be utilized in the dynamic model to compute the chemical equilibrium at each point of the spatial grid and at each integration step. Furthermore, for substance concentrations in the experiment involving the purification of extractive phosphoric acid, it is shown that the nonlinear system of chemical equilibrium equations yields simple algebraic relationships that accurately relate the concentration of the considered substance's molecules to the overall concentration of substances of all elements in the solution. Additionally, it is demonstrated that for each metal, only molecule sorption of one type of salt can be considered due to the low concentration of other types, thus reducing the number of differential equations in the dynamic model of the acid retardation method.

PACS: 07.05.Tp

Keywords: acid retardation method, salt and acid separation, chemical equilibrium, mathematical modelling, Newton's method

Received 31 December 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2023. **78**, No. 3. Pp. 332–338.

Сведения об авторе Казначеев Михаил Александрович — аспирант; тел.: (495) 939-10-33, e-mail: kaznacheev.michael@mail.ru.