

## Оценка степени возможного пересыщения растворов при ионном обмене в пористых средах

Н.А. Тихонов<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 16.11.2024; после доработки 10.01.2025; подписана в печать 15.01.2025)

Изучается явление изотермического пересыщения в пористой среде при ионном обмене на основе математического моделирования. Явление заключается в том, что образуется раствор концентрации существенно более высокой, чем максимальная растворимость вещества в обычных условиях, и не происходит выпадения осадка внутри пор ионита. В работах ряда авторов был отмечен общий характер явления и дано объяснение устойчивости пересыщенного раствора в микропорах. Вопрос о том, почему не происходит выпадения осадка в порах большего размера, остается открытым. В настоящей работе предложена модель изменения количества частиц конденсируемой фазы в порах и получены оценки, позволяющие определить степень возможного пересыщения в зависимости от параметров процесса. Показано, что рассматриваемое явление можно объяснить не изменением термодинамических условий в пористой среде по сравнению с обычными условиями, а эффектом динамического равновесия между объединением частиц конденсированной фазы во внутренней части пор, их диффузии и их распадом вблизи поверхности зерен ионита. Предложенная гипотеза подтверждена количественным изучением и сравнением с имеющимися опытными данными.

PACS: 07.05.Tr УДК: 53.03

Ключевые слова: математическое моделирование, изотермическое пересыщение, ионный обмен, динамическое равновесие.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.80.2530105](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.80.2530105)

### ВВЕДЕНИЕ

Явление изотермического пересыщения проявляется в том, что в пористой среде при процессах ионного обмена могут образоваться растворы с концентрациями на порядок выше максимальной растворимости веществ, а осаждение в среде не происходит. Осадок выпадает только после выхода из ионита.

Впервые экспериментальное наблюдение эффекта отмечено в работе [1]. Концепция изотермического пересыщения в ионном обмене была введена в [2, 3], где был обнаружен аналогичный эффект для аминокислот. Позднее были исследованы процессы ионного обмена, сопровождающиеся изотермическим пересыщением, приводящим к образованию неорганических солей, таких как карбонат магния, сульфат кальция, сульфаты натрия и калия, двойные соли аммония и магния и т. д. [4–7], с использованием различных катионных и анионных смол. Кроме того, на основе изотермического пересыщения можно интерпретировать геохимические процессы рудообразования. В этих процессах пересыщенные природные растворы движутся через пористые среды [8]. Это указывает на то, что рассматриваемое явление носит общий характер [7, 9]. Результаты исследований эффекта изотермического

пересыщения при разных режимах проведения процесса приведены в [10, 11].

Практическая значимость явления изотермического пересыщения заключается в способности эффективно обрабатывать концентрированные растворы и тем самым преодолевать один из основных ограничений применения ионного обмена для технологии. Примером применения этого для технологии являются результаты, полученные в [3, 4, 6, 12, 13].

Привлекает внимание вопрос о причинах стабилизации многократно пересыщенного раствора в ионообменном слое. В [9] было получено объяснение устойчивости пересыщенного раствора в микропорах гелевых ионитов. Суть его заключается в том, что образование кристаллических ядер энергетически выгодно только начиная с некоторого количества входящих в него частиц, тогда как в микропорах этого количества может не существовать.

Труднее объяснить, почему пересыщенный раствор стабилизируется в больших порах или зернистых трещинах. Были высказаны некоторые предположения [7, 9] указывающие на то, что в порах сорбента могут возникать условия, которые могут замедлить образование твердой фазы. Это отталкивание заряженных коллоидных мицелл и функциональных групп на поверхности ионообменника, или наоборот, формирование слоя мицелл, очищающего основную часть порового раствора от конденсированной фазы до уровня ее растворимости.

\* E-mail: [niktandr@yandex.ru](mailto:niktandr@yandex.ru)

Эти объяснения имеют свои недостатки. Например, в первом случае отсутствие осадка не связано с размером пор, и количественных оценок стабилизации раствора в порах нет. Во втором случае наши количественные оценки показывают, что иммобилизация раствора из-за образования слоя мицелл на поверхности сорбента недостаточна для необходимого снижения концентрации конденсированной фазы в порах. До сих пор вопрос о причинах стабилизации пересыщенного раствора в не слишком малых порах слоя ионообменника остается открытым.

Имеются работы [12], в которых описание изучаемого явления дается на основе использования уравнений кинетики реакций, где в соответствующих уравнениях вводятся скорости осаждения и растворения компонент. Эти скорости, как правило, вычисляются из экспериментальных данных и не проясняют физическую картину процесса.

В общем случае процесс осаждения можно разделить на два этапа: на образование первичных центров кристаллизации и на объединение агрегированных частиц пересыщенной фазы между собой [14, 15]. В работе [16] показано, что явление пересыщения можно объяснить распадом таких частиц вблизи поверхности зерен ионита. Явление изучалось на основе математического моделирования с количественным рассмотрением предложенной гипотезы. В настоящей работе развит этот подход и сделана попытка получить оценку возможной степени пересыщения раствора в зависимости от параметров процесса ионного обмена.

Моделирование использует результаты имеющихся экспериментальных данных [10] и теоретический материал, представленный в [15, 16].

## 1. ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕСЫЩЕННОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ИОННОГО ОБМЕНА

Будем для краткости называть процесс, протекающий в достаточно большом объеме раствора, где влияние стенок, ограничивающих объем, несущественно, процессом в «колбе». Процессом «в порах» будем называть происходящее в межзерновом пространстве или трещинах гранул слоя зернистого ионита.

Под «пересыщенным» понимаем раствор, концентрация которого больше максимальной растворимости в обычных условиях (в «колбе»).

Будем различать два явления:

- образование пересыщенного раствора при ионном обмене;
- отсутствие выпадения осадка в пористой среде.

Ионный обмен позволяет получить внутри слоя сорбента пересыщенный раствор. Действительно, пусть  $A^+, B^+, C^-$  — ионы,  $AC$  и  $BC$  — вещества,

содержащие эти ионы и соответствующие молекулы. Пусть  $A^+C^-$  — хорошо растворимое вещество, а  $B^+C^-$  — плохо растворимое. Пусть катионит первоначально находится в  $B$  форме, а на вход в колонку подается раствор  $A^+C^-$ . Тогда в результате обмена  $B^+$  на  $A^+$  на ионите и перехода  $B^+$  в раствор внутри сорбционной колонки образуется раствор  $B^+C^-$ . Он может оказаться пересыщенным при достаточной концентрации  $A^+C^-$  на входе.

## 2. ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ИОНИТА

У поверхности сорбента и в микропорах имеется слой раствора, для краткости его будем называть «прилегающим» слоем, где потенциал заметно изменяется, а следовательно, концентрация ионов заметно отличается от остального раствора.

Пусть на поверхности сорбента расположены функциональные группы  $G^-$ , которые нейтрализуются положительными ионами  $B^+$  из раствора. Концентрации нейтральных групп  $BG$ , ионов  $B^+$  вблизи поверхности сорбента и ионов  $G^-$  связаны соотношением ассоциации  $P = \frac{[BG]}{[G^-] \cdot [B^+]}$ . В [16]

были проведены расчеты для ионита с обменной емкостью  $a_\Sigma = 3 \frac{2p \text{ экв}}{\text{литр(слоя сорбента)}}$  и коэффициентом ассоциации  $P$ , равным  $10^2$  литр/моль. Эти расчеты показали, что в слое раствора толщины примерно  $l \approx 15$  нм, прилегающего к поверхности сорбента, происходит изменение потенциала такое, что концентрация отрицательных ионов в среднем примерно в  $k_c \approx 10^2$  раз меньше, а положительных во столько же раз больше, чем в остальном растворе.

При ионном обмене нет готовых центров кристаллизации. Образование частицы конденсируемой фазы связано с изменением энергии на величину  $\Delta E(r) = 4\pi r^2 \sigma_{\text{час}} - \frac{4\pi}{3} r^3 \cdot w$ , где  $\sigma_{\text{час}}$  — плотность энергии поверхностного натяжения частицы, а  $w$  — изменение энергии молекул конденсированной фазы в единичном объеме при переходе из раствора на частицу. Видно, что существование частиц малого радиуса  $r < r_{\text{min}}$  энергетически невыгодно. В то же время возникающим в результате флуктуаций [15] частицам радиуса  $r > \frac{3\sigma_{\text{час}}}{w}$  энергетически выгодно расти:  $\Delta E < 0$ . Если бы отношение  $w/\sigma_{\text{час}}$  не зависело от  $r$ , то такие частицы росли бы неограниченно, в том числе при концентрациях конденсируемой фазы ниже порога растворимости. Этого не происходит. (Возможные причины, по которым отношение  $w/\sigma_{\text{час}}$  зависит от  $r$ , приведены в [15].) Следовательно, при некотором значении  $r$  значение  $\Delta E$  снова становится положительным. Поэтому существует такой радиус  $R$ , при котором величина  $\Delta E$  достигает отрицательного минимума и размеры частицы устойчивы. Будем называть такие частицы первичными частицами.

Будем при моделировании для простоты считать, что все возникающие в растворе частицы конденса-

рованной фазы приобретают сферическую форму радиуса  $R$ . Дальнейшее слияние пересыщенной фазы будет происходить путем объединения первичных частиц в агрегаты, содержащие несколько первичных частиц. Будем рассматривать процесс для значений времени [17], для которых можно считать, что вся пересыщенная фаза будет находиться в форме первичных частиц и их агрегатов.

Экспериментально в [9] было установлено, что при ионном обмене, сопровождаемом явлением изотермического пересыщения, образующиеся частицы конденсированной фазы заряжены, причем их заряд совпадает с зарядом противоионов. В нашем случае он положителен.

Пусть две одинаковые положительно заряженные первичные частицы конденсированной фазы взаимодействуют. Пусть расстояние между центрами частиц равно  $r$ . Они притягиваются вследствие дисперсионного взаимодействия неполярных молекул и отталкиваются вследствие электростатических сил. Потенциал сил притяжения [15] равен

$$U_{прит}(r) = \frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left( 1 - 4\frac{R^2}{r^2} \right) \right], \quad (1)$$

где  $A$  — константа Гамакера.

Обозначим заряд электрона как  $q$ , валентность иона как  $z$ , а нормированный потенциал  $\frac{\varphi q z}{kT}$  как  $u$ . Вдали от поверхности сорбента потенциал частицы на расстоянии  $r$  от ее центра определяется условиями:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \alpha^2 \operatorname{sh}(u), \quad u|_{r=R} = u_0, \quad u|_{r=\infty} = 0, \quad (2)$$

где  $u_0$  — потенциал на поверхности частицы,  $\alpha^2 = \frac{8\pi q^2 z^2 C_{ion} N}{\varepsilon kT \cdot 10^3}$ , а  $C_{ion}$  — концентрация ионов в растворе.

Энергия электростатических сил отталкивания частиц конденсированной фазы равна

$$U_{отт}(r) = \int_{S_{частиц}} \rho u ds, \quad (3)$$

где  $u$  — потенциал, создаваемый зарядами одной частицы на поверхности другой, а  $\rho$  — плотность заряда на ее поверхности, связанная с  $u_0$ . Используя (2) и (3), можно [16] рассчитать  $U_{отт}(r)$ .

Потенциал притяжения  $U_{прит}$  одинаков в середине поры и у поверхности сорбента, а потенциал электростатического отталкивания существенно меньше. Вначале для более ясного понимания описанной ситуации на качественном уровне.

В середине поры вокруг положительно заряженной частицы возникает отрицательный электрический слой ионов, который экранирует ее поле. Поэтому потенциал  $u(r)$  быстро спадает при удалении от частицы, много быстрее, чем  $u_0 \frac{R}{r}$ . (Последнее

имеет место в растворе при  $C_{ion} = 0$ ). Для потенциала взаимодействия

$$U(r) = U_{прит} - U_{отт} \quad (4)$$

получаем зависимость, изображенную сплошной кривой на рисунке.

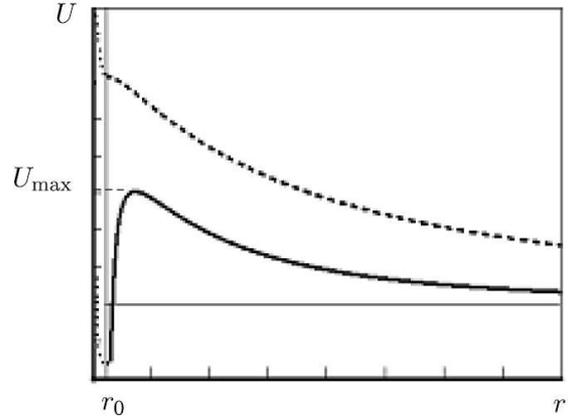


Рисунок. Потенциал взаимодействия частиц. Пунктирная кривая соответствует «прилегающему» слою раствора, сплошная кривая — к остальной части поры

Нижняя кривая на рисунке описывает потенциал взаимодействия частиц, расположенных вне «прилегающего» слоя раствора. При некотором значении  $r$  достигается максимальное значение  $U(r)$ , обозначенное как  $U_{max}$ . Сила взаимодействия равна  $F = -\frac{\partial U}{\partial r}$ . При больших значениях  $r$  частицы отталкиваются, при меньших — притягиваются. Согласно [15], под влиянием короткодействующих молекулярных сил (линия точек на рисунке) частицы остаются разделенными зазором  $r_0 \approx 1 - 2 \text{ \AA}$ . Этот зазор соответствует минимуму энергии взаимодействия, изображенной на кривой на рис.. Частицы, преодолевшие потенциальный барьер  $U_{max}$ , остаются соединенными.

Рассмотрим теперь ситуацию в «прилегающем» к поверхности сорбента слое. Здесь, как указывалось выше, концентрация отрицательных ионов в среднем равна  $C^- \approx C_{ion}/k_c$ , а положительных ионов  $B^+ \approx C_{ion} \cdot k_c$ , где  $k_c \approx 10^2$ . Некомпенсированная часть положительных зарядов в растворе с концентрацией  $(B^+ - C^-)$  в «прилегающем» слое притягивается и удерживается в нем (в виде диффузного слоя [15]) полем зарядов  $G^-$ , расположенных на поверхности зерен сорбента. Ионы  $C^-$  участвуют в формировании экранирующей оболочки вокруг положительно заряженных частиц конденсированной фазы. Поскольку в «прилегающем» слое  $C^- \ll C_{ion}$ , то эта оболочка намного слабее, чем в середине поры. В приведенных выше уравнениях уменьшение концентрации должно учитываться при определении  $\alpha$  в выражениях (2). Как следствие, происходит значительное увеличение  $u(r)$  на расстоянии нескольких нанометров.

В работе [16] были проведены количественные численные расчеты. Они показали, что указанное изменение  $u(r)$  и соответствующего изменения  $U_{omn}(r)$  в «прилегающем» слое достаточно, чтобы потенциал взаимодействия частиц  $U(r)$  стал монотонно убывающей функцией  $r$  (верхняя кривая на рисунке).

Пусть пара частиц, преодолев потенциальный барьер  $U_{\max}$ , объединилась вне «прилегающего» слоя и вошла в него. Сила отталкивания между частицами  $F = -\frac{\partial U}{\partial r}$  в этом слое положительна, что приводит к разрушению пары.

В случае неподвижного раствора, «в колбе», влияние тонкого слоя с измененным потенциалом у поверхности не существенно. Во всей остальной части происходит сегментация пересыщенного раствора с постепенной кристаллизацией [15] и осаждением сформировавшихся крупных частиц на поверхность.

Ситуация при прохождении пересыщенного раствора в слое ионита отличается от ситуации «в колбе» в следующем:

1. Узкий слой раствора ограничен поверхностью зерен ионита. Отношение площади поверхности, ограничивающей раствор, к его объему значительно больше, чем «в колбе».
2. Происходит интенсивное перемещение слоя раствора относительно ограничивающей поверхности. Диффузия носит конвективный характер и может проходить существенно интенсивнее, чем молекулярная диффузия.

Эти факторы оказывают влияние на кинетику образования осадка.

При перемещении слоев раствора относительно поверхности зерен часть времени элемент раствора находится в средней части зазора, а затем переходит в прилегающую к поверхности зерна зону. Вдали от поверхности сорбента происходит соединение частиц, а вблизи от поверхности — их разделение.

### 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

В агрегатах первичные частицы, как указано выше, остаются разделенными зазором и удерживаются силой взаимодействия, потенциал которой показан на рисунке. Будем называть агрегат, содержащий  $n$  первичных частиц, — агрегатом порядка  $n$ , ( $n = 1, 2, \dots$ ). Обозначим концентрацию — число таких агрегатов на единицу объема раствора — как  $N_n$ .

Как известно, частицы разных размеров имеют в среднем одинаковую кинетическую энергию теплового движения. В то же время заряд агрегатов, состоящих из нескольких первичных частиц, больше, чем у одной. Тем самым потенциальный барьер при объединении и распаде агрегатов больше, чем у малых частиц. Поэтому будем считать, что

увеличение размера агрегата происходит за счет встречи и объединения с одной первичной частицей, а уменьшение размера — за счет отделения первичной частицы. Иными словами, будем пренебрегать возможностью слияния агрегатов и возможностью отделения от агрегата частицы большего размера, чем первичная.

Ассоциацию и распад первичных частиц и агрегатов можно рассматривать в различных модельных приближениях. В данной работе мы будем изучать процесс в рамках представления о том, что агрегаты представляют собой достаточно плотные структуры. При этом присоединение первичной частицы или отрыв ее от агрегата происходит только на поверхности агрегата. Радиус агрегата в простейшем приближении пропорционален  $n^{1/3}$ . Вероятность подхода первичной частицы на близкое расстояние к агрегату  $n$ -го порядка пропорциональна произведению количества таких частиц в единице объема и площади поверхности агрегата, то есть пропорциональна  $N_n N_1 \cdot n^{2/3}$ . Будем считать частоту объединений и отрыва первичных частиц от поверхности агрегата также пропорциональной  $n^{2/3}$ .

Рассмотрим модель процесса «в порах». Отношение объема раствора в порах к площади поверхности гранул сорбента составляет  $\frac{V}{S} \approx \frac{r_{\text{гран}}}{7}$ , где  $r_{\text{гран}}$  — средний радиус гранулы. Такова средняя толщина слоя раствора  $h$ , прилегающего к поверхности. При модельном изучении представим себе пору как плоский слой толщины  $2h$  между поверхностями сорбента, в котором происходит перенос и перемешивание раствора. Пусть  $x$  — координата, перпендикулярная поверхности сорбента ( $x = 0$  на поверхности). Исследуем распределение  $N_n(x)$ .

Рассмотрим поток раствора постоянной скорости  $q$ , идущий вдоль поверхности сорбента, с неоднородной по сечению потока концентрацией агрегатов  $N_n$ . В силу симметрии  $\frac{\partial N_n}{\partial x}(h) = 0$ . В направлении  $x$  происходит конвективная диффузия частиц с коэффициентом диффузии  $D$ . Поскольку диффузия определяется перемешиванием движущегося раствора, то в модельном приближении можем считать величину  $D$  одинаковой для агрегатов разного порядка.

В стационарном по времени режиме для числа агрегатов порядка  $n \geq 2$  имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_n}{\partial x^2} + K N_{n-1} N_1 (n-1)^{2/3} - \\ - K N_n N_1 \cdot n^{2/3} + k N_{n+1} (n+1)^{2/3} - \\ - k N_n \cdot n^{2/3} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Второе слагаемое в средней части этого уравнения определяет увеличение количества агрегатов порядка  $n$  за счет соединения первичной частицы с агрегатом порядка  $(n-1)$ ; третье — уменьшение за счет соединения и перехода в агрегат порядка  $(n+1)$ ; следующие слагаемые описывают результат отрыва первичной частицы от поверхности агрегата.  $K$

и  $k$  — соответствующие коэффициенты. Возле поверхности  $x = 0$  в «прилегающем» слое толщины  $l \ll h$  агрегаты разрушаются. Пренебрегая величиной  $l$  по сравнению с  $h$ , при модельном описании считаем  $l$  равной нулю. Тогда при  $x = 0$  для  $n \geq 2$  имеем  $\frac{\partial N_n}{\partial t} = D \frac{\partial N_n}{\partial x} - \alpha N_n$ , где  $D \frac{\partial N_n}{\partial x}$  — поток агрегатов из средней части слоя, где они образуются, к границе. Параметр  $\alpha$  характеризует скорость распада агрегатов возле границы сорбента. Она зависит от скорости потока раствора. Степень распада  $\alpha$  тем меньше, чем меньше времени проводят агрегаты возле границы сорбента (чем быстрее их пронесит мимо границы). Поэтому будем считать, что  $\alpha \sim 1/q$ .

Для того, чтобы использовать условие сохранения суммарной концентрации по объему, удобно перейти от числа частиц к их массам. Обозначим символом  $M_n(x)$  массу всех первичных частиц, входя-

щих в агрегаты порядка  $n$ , то есть  $M_n = N_n n \cdot \mu$ , где  $\mu$  — масса одной первичной частицы.

Рассмотрим случай установившегося потока, на входе которого общая концентрация пересыщенной фазы в форме агрегатов постоянна по времени и равна  $M$ . В потоке нет источников вещества, а происходит лишь переход пересыщенной фазы из агрегатов одного порядка в другой. Согласно допущению, коэффициент конвективной диффузии для всех агрегатов одинаковый. Поэтому в результате диффузионного выравнивания общая концентрация  $M$  в установившемся режиме будет одинаковой по  $x$ . В то же время величина  $M_n$  для каждого  $n \geq 2$  зависит от  $x$  в соответствии с правым равенством в (5). Учитывая сказанное, для описания установившегося по времени распределения  $M_n(x)$  из (5) для случая «в порах» получаем краевую задачу:

$$\begin{cases} \frac{D}{n} \frac{\partial^2 M_n}{\partial x^2} + \frac{K}{\mu} \frac{M_{n-1}}{n-1} M_1 (n-1)^{2/3} - \frac{K}{\mu} \frac{M_n}{n} M_1 \cdot n^{2/3} + k \frac{M_{n+1}}{n+1} (n+1)^{2/3} - k \frac{M_n}{n} n^{2/3} = 0 & \text{для } n \geq 2, \\ M_1(x) = M - \sum_{n=2}^{\infty} M_n, \\ \left( D \frac{\partial M_n}{\partial x} - \alpha M_n \right) \Big|_{x=0} = 0 & \text{для } n \geq 2, \quad \frac{\partial M_n}{\partial x} \Big|_{x=h} = 0 & \text{для всех } n. \end{cases} \quad (6)$$

К случаю «колбы» можем перейти, устремляя  $h$  к бесконечности. Распределение  $M_n$  будет описываться первым уравнением (6), в котором отсутствует диффузионный член  $\frac{D}{n} \frac{\partial^2 M_n}{\partial x^2}$ , и останется справедливым второе соотношение (6). Обозначим  $S(x) = \sum_{n=2}^{\infty} M_n(x)$ . Тогда  $S(x) + M_1(x) = M = \text{const}$ . В «порах» распад агрегатов у границы  $x = 0$  и диффузия существенно меняют соотношение  $M_1(x)$  и  $S(x)$  по сравнению со случаем «в колбе»: средний уровень  $S$  убывает, а  $M_1$  соответственно растет.

#### 4. РАСЧЕТ УСЛОВИЙ, ПРИ КОТОРЫХ НЕВОЗМОЖНО ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКА

В осадок могут выпадать только достаточно крупные частицы. Они образуются из той части пересыщенной фазы, которая входит в сумму  $S$ . Поэтому именно величина  $S$  определяет то, будет ли происходить выпадение осадка. Пусть «в колбе» значению концентрации максимальной растворимости  $M_{\max}$  соответствует  $S_{\max}$ . «В порах» уменьшение  $S$  (и соответствующее увеличение  $M_1$ ) происходит под влиянием распада частиц у поверхности сорбента. Это приводит к тому, что при значении  $M$ , превосходящем концентрацию растворимости «в колбе»  $M_{\max}$ , величина  $S$  может оказаться меньше  $S_{\max}$  и быть недостаточной для выпадения осадка.

Наша дальнейшая задача будет заключаться

в получении мажорантной оценки для  $S$  «в порах» при заданном  $M$ . Получив такую оценку, мы можем определить значение  $M > M_{\max}$ , при котором  $S = S_{\max}$ . Тем самым получим оценку степени допустимого пересыщения раствора в сорбенте  $M/M_{\max}$  при котором нет появления осадка.

Представим уравнение задачи (6) в виде

$$\frac{\partial^2 M_n}{\partial \xi^2} = A_n - \gamma A_{n-1}, \quad (7)$$

где  $A_n = M_n n^{-1/3} - M_{n+1} (n+1)^{-1/3}$ ,  $\gamma = p M_1$ ,  $p = \frac{K}{\mu k}$ ,  $\xi = x \sqrt{\frac{k}{D}}$ .

В «колбе», где  $\frac{\partial^2 M_n}{\partial \xi^2} = 0$ , получим  $A_n = \gamma A_{n-1}$  для  $n \geq 1$ . В этом случае обозначим  $M_n$  как  $m_n$ , чтобы не путать со случаем «в порах». Используем геометрическую последовательность для значений  $A_n$ . Получим  $m_k k^{-1/3} = m_2 2^{-1/3} \gamma^{k-2}$ . Отсюда

$$M - m_1 = \sum_{k=2}^{\infty} m_k = m_2 2^{-1/3} \cdot g(\gamma),$$

где  $g(\gamma) = \sum_{k=2}^{\infty} \gamma^{k-1} k^{1/3}$ . Как показал численный расчет,  $\gamma g(\gamma)^{-1}$  на интервале  $0 \leq \gamma \leq 1$  менее чем на 5% отличается от линейной функции  $2^{-1/3}(1-\gamma)$ . Пренебрегая указанным отличием, приходим к уравнению

$$p m_1^2 = 2^{-1/3} m_2 = (M - m_1) 2^{-1/3} (1 - p m_1),$$

то есть к квадратному уравнению относительно  $m_1$ .

Решая его, находим:

$$m_1 = \frac{(pM+1)}{2^{4/3}a} \left[ \sqrt{1 + \frac{27^{7/3}aM}{(pM+1)^2}} - 1 \right],$$

где  $a = p(1 - 2^{-1/3})$ . Таким образом, в «колбе» постоянные по  $x$  значения  $m_1$  и  $S$  зависят от  $M$  и параметра  $p$ , представляющего собой комбинацию физических коэффициентов.

Для случая «в порах»,  $\frac{\partial^2 M_n}{\partial \xi^2} \leq 0$  для  $n \geq 2$ .

Получаем  $A_n \leq \gamma A_{n-1}$ . Приведенные выше равенства (для  $m_k$ ) превращаются в неравенства. Прослеживая цепочку последних, приходим к неравенству  $2^{-1/3}M_2 \leq (M - M_1)/\gamma(pM_1)$ .

Для  $M_1$  получаем задачу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 M_1}{\partial \xi^2} &= aM_1^2 + bM_1 - 2^{-1/3}M - \Delta, \\ \Delta &= (M - M_1)\gamma(pM_1) - 2^{-1/3}M_2 > 0, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\left( \frac{\partial M_1}{\partial \xi} + \alpha_1(M - M_1) \right) \Big|_{\xi=0} = 0, \quad \frac{\partial M_1}{\partial \xi} \Big|_{\xi=h_1} = 0, \quad (9)$$

где  $h_1 = h\sqrt{\frac{k}{D}}$ ,  $\alpha_1 = \alpha\sqrt{\frac{1}{Dk}}$ ,  $b = (pM+1)2^{-1/3}$ .

Чтобы получить мажорантную оценку для  $S$ , нужно оценить снизу  $M_1$ . Легко показать, что решение (8), (9) убывает при уменьшении  $\Delta$ . Поэтому ищем решение этих уравнений для  $\Delta = 0$ . Обозначим это решение как  $\underline{M}_1$ . Мажорантная оценка для  $S$  определяется условием  $\bar{S} = M - \underline{M}_1$ .

Оценим, насколько значение  $\underline{M}_1$  «в порах» отличается от  $m_1$  «в колбе». Будем использовать обозначения:

$$\begin{aligned} y &= (\underline{M}_1 - m_1)\frac{2a}{3\beta}, \quad y_0 = (M - m_1)\frac{2a}{3\beta}, \quad z = \xi\sqrt{\beta}, \\ z_1 &= h_1\sqrt{\beta}, \quad \alpha_2 = \frac{\alpha_1}{\sqrt{\beta}}, \quad \beta = \sqrt{b^2 + 4a2^{-1/3}M}. \end{aligned}$$

Тогда получим следующую задачу для определения зависимости  $y(z)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} &= \frac{3}{2}y^2 + y, \\ \left( \frac{\partial y}{\partial z} + \alpha_2(y_0 - y) \right) \Big|_{z=0} &= 0, \quad \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_{z=z_1} = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Интегрируя и оценивая решение задачи (10), находим, что оно не меньше, чем

$$y(z) = \text{cth}^2\left(\frac{z+c}{2}\right) - 1, \quad (11)$$

где  $\text{cth}\left(\frac{c}{2}\right) = \lambda$ , а  $\lambda$  — решение уравнения  $(\lambda^2 - 1)(\lambda + \alpha_2) = y_0/\alpha_2$ .

При  $\alpha_2 \rightarrow \infty$  выполнено  $\lambda = \sqrt{1 + y_0}$ . Этот случай соответствует граничному условию  $M_n|_{x=0} = 0$  при  $n \geq 2$  в задаче (6), т.е. распаду всех агрегатов на поверхности сорбента. При конечном  $\alpha_2$  находим  $\lambda \approx \sqrt{1 + y_0} \left(1 + \frac{\sqrt{1 + y_0}}{\alpha_2}\right)^{-1}$ .

Пусть символом  $\langle f \rangle$  обозначено среднее значение функции  $f$  по отрезку при переменной  $z$ , соответствующей  $0 \leq x \leq h$ . Тогда

$$\langle \bar{S} \rangle = M - \langle \underline{M}_1 \rangle = M - \left( m_1 + \frac{3\beta}{2a} \cdot \frac{1}{z_1} \int_0^{z_1} y(z) dz \right).$$

Вычисляя интеграл

$$\begin{aligned} \int_0^{z_1} y(z) dz &= \int_0^{z_1} \left( \text{cth}^2\left(\frac{z+c}{2}\right) - 1 \right) dz = \\ &= -2 \text{cth}\left(\frac{z+c}{2}\right) \Big|_0^{z_1} = 2 \frac{\lambda^2 - 1}{\text{cth}(z_1/2) + \lambda}, \end{aligned}$$

после простых преобразований окончательно получаем в «порах»

$$\begin{aligned} \langle \bar{S} \rangle &= M - \langle \underline{M}_1 \rangle = \\ &= (M - m_1) \left( 1 - \frac{2}{z_1} \left( 1 + \frac{\sqrt{1 + y_0}}{\alpha_2} \right)^{-1} \times \right. \\ &\times \left. \left( \text{cth}(z_1/2) + \sqrt{1 + y_0} \left( 1 + \frac{\sqrt{1 + y_0}}{\alpha_2} \right)^{-1} \right)^{-1} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Рассмотрим значение  $M$ , равное  $M_{\max}$  — концентрации максимальной растворимости «в колбе». Используя полученное выше выражение для  $m_1$ , имеем в «колбе»:

$$\begin{aligned} S_{\max} &= M_{\max} - m_1 \max = M_{\max} - \frac{(pM_{\max} + 1)}{2^{4/3}a} \times \\ &\times \left[ \sqrt{1 + \frac{27^{7/3}aM_{\max}}{(pM_{\max} + 1)^2}} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Нетрудно видеть, что величина  $\langle \bar{S} \rangle$ , определяемая из (12), при  $M = M_{\max}$  меньше  $S_{\max}$  и является монотонно растущей функцией  $M$ . Поэтому из (12) и (13) можно найти значение  $M > M_{\max}$  такое, при котором  $\langle S \rangle = S_{\max}$ . Теоретическая оценка степени допустимого пересыщения раствора в сорбционной колонке, при которой не происходит выпадения осадка, составит  $M/M_{\max}$ .

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА СТЕПЕНЬ ВОЗМОЖНОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ, И СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

Отметим некоторые основные факторы, влияющие, согласно полученным выражениям, на значе-

ние массы агрегатов  $S$ , из которых может формироваться осадок:

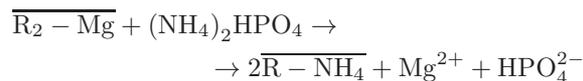
- $S$  растет с ростом общего количества пересыщенной фазы  $M$ ;
- $S$  уменьшается с ростом коэффициента диффузии  $D$  и с уменьшением толщины слоя  $h$ ;
- $S$  уменьшается с ростом значения  $\alpha$ , характеризующего распад агрегатов возле поверхности ионита. Это значение уменьшается с возрастанием скорости потока  $q$  и возрастает с ростом  $G^-$  — некомпенсированного заряда на поверхности ионита.

Таблица. Сравнение экспериментальных результатов, приведенных в работе [10], с результатами нашего моделирования

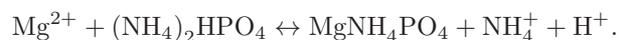
Экспериментальные результаты из [10]			Наши результаты	
Eluent conc (mM)	Flow rate (ml/min)	Precipitation	$\langle S \rangle / S_{\max}$	$\Gamma$
20	1	yes	1.09	320
19	1	yes	1.01	305
18	10	yes	1.06	290
18	5	no	0.98	290
18	1	no	0.93	290
15	10	no	0.80	240
15	1	no	0.75	240
15	0.5	no	0.71	240
10	1	no	0.39	160

Влияние значений  $M$  и  $q$  на выпадение осадка в сорбенте можно проследить на результатах экспериментальных исследований, приведенных в [10]. В этой работе изучалось пресыщение при прохождении

раствора, сопровождаемого ионным обменом



и последующей реакцией



На вход колонки подавался раствор  $(NH_4)_2HPO_4$  концентрации  $M_{\text{вход}}$ . Из [10] следует, что  $M$  — максимальное достигаемое при обмене значение концентрации  $MgNH_4PO_4$  — было приблизительно равно  $M \approx M_{\text{вход}} \cdot 0.9$ .

Результаты визуального наблюдения за выпадением осадка в зависимости от  $M_{\text{вход}}$  и скорости потока, взятые из таблицы 1 работы [10], приведены в таблице. Рядом, для сравнения, показаны результаты наших расчетов, полученные на основе формул (12), (13) для тех же скоростей потока и концентраций  $M_{\text{вход}}$  при значениях  $D = 7 \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $p = 10^6$  л/моль,  $k = 0.012$  час<sup>-1</sup> и  $h = 0.06$  мм. Представлены значения  $\langle S \rangle / S_{\max}$ , по которым можно судить о возможности выпадения осадка и значения  $\Gamma = M / M_{\text{раств}}$ , где  $M_{\text{раств}} = 5.6 \times 10^{-5}$  моль/л — предельная растворимость  $MgNH_4PO_4$  «в колбе».

Видно, что осадок в опыте выпадает тогда, когда выполнено условия  $\langle S \rangle / S_{\max} > 1$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление изотермического пересыщения раствора в порах ионита можно объяснить не изменением термодинамических условий, по сравнению с обычными, а эффектом уменьшения количества пересыщенной фазы в форме, из которой может формироваться осадок. Это уменьшение является результатом динамического равновесия между объединением частиц конденсированной фазы во внутренней части пор и их распадом вблизи поверхности зерен сорбента.

- [1] Klein G., Cherney S., Ruddick E.L., Vermeulen T. // *Desalination*. **4**, 158 (1968).
- [2] Муравьев Д.Н // *ЖФХ*. **53**. 438 (1979).
- [3] Муравьев Д.Н., Горшков В.И. // *ЖФХ*. **56**. 1560 (1982).
- [4] Mijangos F., Kamel M., Lesmes G., Muraviev D. // *React.Funct.Polym*. **60**. 151 (2004).
- [5] Imtiaj Ali M.D., Schneider P.A. // *Chem. Eng. Sci.***61**(12). 3951 (2006).
- [6] Ortueta M., Celaya A., Mijangos F., Muraviev // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. (2014). D.
- [7] Muraviev D., Khamizov R.K., Tikhonov N.A., Kirshin V.V. // *Langmuir*.**13**(26). 7186 (1997).
- [8] Putnis A., Prieto M., Fernandez Diaz L. // *Geological Magazine*. **132** (1). 1 (1995).
- [9] Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. // ДАН. (2). 216 (1997). (Khamizov R.Kh., Myasoedov B.F., Tikhonov N.A., Rudenko B.A. // *Doklady Phys. Chem.* **356**. 310 (1997).)
- [10] Mijangos F., Celaya A., Ortueta M., Muraviev D. // *Ind. Eng. Chem. Res.***52**. 10276 (2013).
- [11] Ortueta M., Celaya A., Mijangos F., Muraviev D. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. **26**. 405 (2008).
- [12] Garciaa A.C., Hansenc J.S., Baileyc N., Skibsteda L.H. // *Food Res. Int.* **137**. 109539 (2020).
- [13] Vavrusova M., Danielsen B., Garcia A., Skibsted L. // *J. Food Drug Analysis*. **26**. 330 (2018).

- [14] *Cashmore A., Miller R., Jolliffe H. et al. // Cryst. Growth Des.* **23**. 4779 (2023).
- [15] *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М., «Высшая школа», 2007, 444 с. (*E.D. Shchukin, A.V. Pertsov, E.A. Amelina, A.S. Zelenev* in *Studies in interface science*, vol. 12, ed. by *D. Mobius, R. Miller* (Elsevier, Amsterdam, 2001)).
- [16] *Tikhonov N.A. // Journal of Mathematical Chemistry.* **57**. 315 (2019).
- [17] *Ch.M.Mehta, D.J.Batstone // Water Research.* **47**(8). 2890 (2013).

## Estimation of possible supersaturation of solutions at ion exchange in porous media

N. A. Tikhonov

*Department of mathematics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University  
Moscow 119991, Russia  
E-mail: [niktandr@yandex.ru](mailto:niktandr@yandex.ru)*

The phenomenon of isothermal supersaturation of solutions in a porous medium at ion exchange is studied on the basis of mathematical modeling. The phenomenon consists in the fact that the solution with concentration significantly higher than the maximal solubility of the substance is formed in the pores of sorbent and no precipitation occurs. The general nature of the phenomenon has been noted in the works of some authors and an explanation was given for the stability of the supersaturated solution in the micropores of ion exchangers. The question of why sediment does not appear in larger pores remains open. In this paper, a model of changing of the number of condensed phase particles in pores is proposed and estimates are obtained that allow one to determine the degree of possible supersaturation depending on the process parameters. It is shown that the phenomenon under consideration can be explained not by a change in thermodynamic conditions in a porous medium, compared to normal conditions, but by the effect of dynamic equilibrium between the association of condensed phase particles in the inner part of the pores, their diffusion and their decomposition near the surface of the ion exchanger grains. The proposed hypothesis is confirmed by quantitative studies and comparison with available experimental data.

PACS: 07.05.Tp.

*Keywords:* mathematical modeling, isothermal supersaturation, ion exchange, dynamic equilibrium.

*Received* 16 November 2024.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2025. **80**, No. . Pp. .

**Сведения об авторе** Тихонов Николай Андреевич — профессор, доктор физ.-мат. наук; тел.: (495)-939-10-33, e-mail: [niktandr@yandex.ru](mailto:niktandr@yandex.ru).