

УДК 502.7+54.058

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВОДООЧИСТНОГО ЦИКЛА НА ОСНОВЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ**

Т.А. Тимофеева

И.Ю. Переладов

Канд. хим. наук

И.Э. Сулейменов

В работе проанализированы количественные характеристики очистного цикла воды, основанного на использовании полиэлектrolитных гидрогелей. Предложена методика расчета параметров очистной технологии. Обсуждаются особенности ее применения в случае возникновения масштабных экологических бедствий и других чрезвычайных ситуаций.

Целый ряд событий последнего десятилетия свидетельствует о реальности возникновения масштабных экологических бедствий, связанных с производственными авариями [3, 6]. Более того, общество постепенно осознает, что свести вероятность техногенной катастрофы к нулю вряд ли удастся и нужно ставить вопрос о технологиях управления рисками. Так, в работе чл.- корр РАН С.П. Курдюмова [4] говорится: "Управление рисками - одна из важнейших технологий нашей цивилизации. Она соответствует магистральному пути прогресса - менять одни угрозы и опасности на другие. Например, опасность голодать и мерзнуть - на риск пожинать плоды заражения воды, земли, воздуха, связанные с работой тепловых или атомных станций". Принимая во внимание также неубывающую вероятность террористических актов и диверсий, связанных с использованием высокотоксичных и радиоактивных веществ и микробиологических препаратов, представляется целесообразным ставить вопрос о разработке и последующей комплектации подразделений МЧС оборудованием, предназначенным для получения больших объемов пригодной для употребления воды из зараженных источников.

Основные прогнозируемые особенности последствий крупномасштабных аварий или террористических проявлений в случае, когда оказываются затронутыми значительные водные ресурсы, вытекают из предположения о низкой концентраций примесей в воде при их высокой токсичности. Точнее, наибольшую опасность представляет именно распределе-

ние высокотоксичной компоненты по крупным участкам гидрографической сети. В этом случае придется решать задачу о снабжении водой для хозяйственно-бытовых нужд значительного числа людей в течение сравнительно больших промежутков времени.

Принципиальное решение проблемы очистки воды от высокотоксичных примесей при низких и сверхнизких концентрациях, было дано в [10, 2]. Возможность глубокой очистки воды по способу [10, 2] определяется особенностями поведения полиэлектролитных гидрогелей в водных растворах. Имеет место эффект перераспределения концентраций [1], заключающийся в том, что при набухании геля в растворе концентрация примеси внутри образца оказывается намного меньше, чем снаружи. Говоря об области низких концентраций можно утверждать, что гидрогель поглощает чистую воду, а примеси остаются в окружающем растворе. Отделяя очищенную воду от гидрогеля с помощью электрического тока, можно замкнуть цикл, реализовав тем самым технологию очистки. Дальнейшее внедрение очистной технологии на основе полиэлектролитных гидрогелей требует разработки методики инженерного расчета параметров цикла, что и составляет предмет настоящей работы.

Построение методики будет проведено на примере, связанном с очисткой воды от примесей низкомолекулярной соли. Это один из наиболее сложных случаев, поскольку поступление низкомолекулярной соли вовнутрь гидрогеля также может иметь место (в отличие от, например, механических примесей или биологических загрязнителей). Методика расчета включает в себя определение показателей производительности отдельного цикла и расчет затрат времени и электроэнергии на его выполнение.

Количество воды, получаемое при выполнении одного цикла, определяется, прежде всего, концентрацией соли в обрабатываемом растворе. Как было показано ранее [1], рассматриваемая физико-химическая система обладает повышенной устойчивостью по отношению к изменению зарядовых чисел ионов. Поэтому расчет можно проводить исходя из среднего солесодержания электролита в системе, проводя его так, как если бы в обрабатываемой воде присутствовала только 1:1 соль.

Основным параметром, определяющим обогащение окружающего гидрогель раствора по примеси, является Доннановский множитель α [1], формулу для расчета которого удобно преобразовать к виду:

$$\alpha = \frac{N_0}{2C_0} \left((w-1) + \sqrt{(1-w)^2 + 4 \frac{C_0}{N_0} \left(\frac{C_0}{N_0} + w \right)} \right), \quad (1)$$

где N_0 - плотность сеточного заряда гидрогеля, C_0 - исходная концентрация соли, w - объемная доля, занимаемая гидрогелем в системе.

Зная величину множителя α [1], можно отыскать значение концентрации низкомолекулярной соли внутри гидрогеля C по известной концентрации обрабатываемого раствора C_0 .

$$C = \frac{C_0}{w + \alpha(1-w)}. \quad (2)$$

Управляющими параметрами этой зависимости являются доля объема, занятая гидрогелем w , и плотность сеточного заряда в момент завершения первой стадии цикла N_0 . Вода, обладающая концентрацией примеси, даваемой формулой (2) будет вытеснена из гидрогеля на второй стадии.

Выбирая параметры для методики очистки, можно варьировать степень набухания гидрогеля, которую она достигает в конце первой стадии. Поэтому, выбирая параметры для методики в целом, объем, занимаемый гидрогелем в системе, и плотность сеточного заряда можно рассматривать как независимые. Семейство зависимостей концентрации соли внутри гидрогеля от исходной концентрации раствора при различных плотностях сеточного заряда представлено на рис. 1. Для наглядности на рис. 2. представлено аналогичное семейство для Доннановского множителя α .

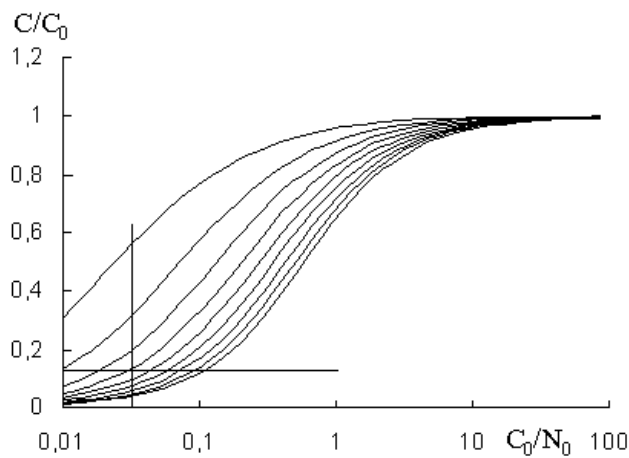


Рис. 1. Зависимость концентрации соли от плотности сеточного заряда гидрогеля.

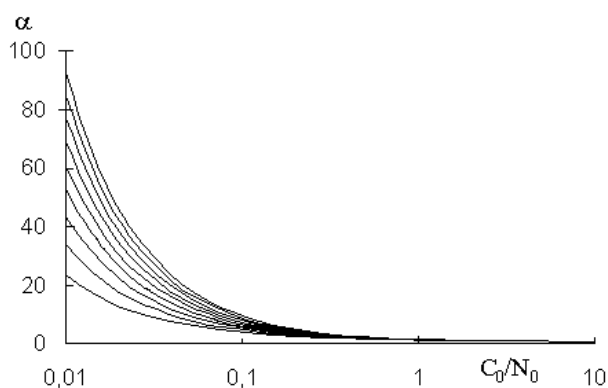


Рис. 2. Зависимость Доннановского множителя α от отношения C_0 / N_0 .

Из графиков, представленных на рис. 1 и 2 видно, что снижение концентрации внутри гидрогеля на два порядка происходит, когда концентрация функциональных групп внутри гидрогеля на два порядка превосходит концентрацию исходного раствора.

Точнее, на первом шаге расчета требуется выбрать допустимое значение показателя C/C_0 . Например, если известно, что концентрация соли в растворе в 10 раз превышает ПДК, то вполне достаточно использовать $C/C_0 = 15...20$.

По этому показателю и кривым рис. 1 можно определить примерное значение N_0 , характеризующее гидрогель. Детальный расчет этого показателя не целесообразен, поскольку промышленностью выпускаются гидрогели с фиксированным набором значений N_0 , соответствующих различным маркам гидрогелей. Кроме того, при сравнительно небольших изменениях концентраций исходного раствора не целесообразно переходить от одной марки гидрогеля к другой. Следовательно, по отношению C/C_0 определить можно именно объем, который гидрогель будет занимать в конце первой стадии цикла.

Параметр w проще всего отыскать графически. Проведем вдоль оси абсцисс прямую, соответствующую выбранному значению C/C_0 , а вдоль оси ординат - прямую, соответствующую отношению C_0/N_0 . Точка пересечения этих прямых должна лежать на кривой, отвечающей такому параметру w , при котором обеспечивается требуемая глубина очистки. Иными словами,

рис. 1 фактически представляет собой номограмму для оценки параметра w , обеспечивающего достижение выбранного значения C/C_0 .

На рис.1 и 2 видно, что по мере приближения w к единице, степень очистки снижается (Доннановский множитель уменьшается). С физико-химической точки зрения это вполне понятно: если гидрогель занимает практически весь объем системы, то поддержание больших значений α означало бы очень высокую степень концентрирования раствора над гелем. В тоже время, при этих условиях согласно [1] происходит резкое уменьшение сил, растягивающих полимерную сетку. Поэтому Доннановский множитель не может иметь больших значений, когда гидрогель занимает почти весь объем системы.

Таким образом, на первом этапе определяется максимальный объем, который может занимать гидрогель в конце первой стадии. Зная равновесную степень набухания (которая для данной марки гидрогеля фиксирована), можно вычислить количество гидрогеля, загружаемого в рабочий объем по формуле:

$$m_g = \frac{\rho V(1-w)}{Q}. \quad (3)$$

Зная объем, который гидрогель занимает в начале первой стадии, теперь легко определить количество очищенной воды:

$$V_{\text{воды}} = V(1-w) - V_2, \quad (4)$$

где V_2 - объем, занимаемый гидрогелем в конце второй стадии. Для определения этой величины уже необходимо установить кинетические параметры (время набухания и время коллапса).

При интенсивном перемешивании кинетика набухания гидрогеля полностью определяется только свойствами самой сетки. Поэтому при расчетах длительности первой стадии можно воспользоваться работой [9], в которой теоретически и экспериментально было изучено набухание гидрогеля в чистой воде. В ней было показано, что набухание гидрогеля их сухого состояния протекает в два этапа. Первый этап характеризуется сосуществованием двух (слабо и сильно набухшей) фаз. На этом этапе степень набухания зависит от времени как корень квадратный, а коэффициент пропорциональности определяется коэффициентом диффузии, который имеет тот же порядок, что и для ионов щелочных металлов.

В работе [5] было показано, что результаты [9] обобщаются на случай солевых растворов. Самым важным для целей настоящей работы явля-

ется тот факт, что переход от одного механизма набухания к другому, происходит при значении $Q \approx 0,8Q_0$. Этот показатель является практически постоянным и не зависит от внешних условий и характеристик гидрогеля.

Следовательно, выбор длительности первой стадии определяется фундаментальными физико-химическими закономерностями и может быть осуществлен исходя их условия:

$$Q(t_1) \approx 0,8 Q_0, \quad (5)$$

где t_1 - время завершения первой стадии.

Другими словами, в конце второй стадии степень набухания гидрогеля должна достичь 0,8 от максимального значения. Для определения времени завершения первой стадии справедлива формула:

$$t_1 \approx Dl^2 \frac{Q}{Q_0}, \quad (6)$$

где D - эффективный коэффициент диффузии, l - характерный размер частиц дисперсии гидрогеля.

Выбор длительности второй стадии более прост, поскольку коллапс гидрогеля описывается аналогом закона Фарадея [7, 8]. Существование двух этапов коллапса (линейная и экспоненциальная формы закона Фарадея [8]) определяет при этом объем, который гидрогель должен занимать в конце второй стадии. Действительно, пока продолжается линейная стадия коллапса, расход электроэнергии на единицу объема получаемой воды остается постоянным. Увеличение расхода энергии связано с переходом к нелинейному процессу. Поэтому в расчет вполне можно заложить показатель, отвечающий моменту завершения линейной стадии. Эта величина [8] также определяется не конкретным типом используемого полиэлектролитного гидрогеля, а фундаментальными физико-химическими особенностями поведения сеток. Как показано в [8] значение степени набухания, при котором имеет место переход к нелинейной стадии, не превышает 15% от равновесного значения этой величины. Следовательно, длительность второй стадии можно определить с помощью формулы:

$$t_2 \approx \frac{(0,8 - 0,15)Q_0}{kJ}, \quad (7)$$

где k - коэффициент, определяемый аналогом закона Фарадея [8].

Таким образом, комплекс исследований, ранее выполненных в работах [4, 5, 7, 9] позволяет предложить замкнутую методику расчета параметров очистного цикла на основе использования полиэлектролитных гидрогелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы. 1998. 240 с.
2. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я., Сулейменов Э.Н. Использование сильно набухающих полиэлектролитных гидрогелей для повышения извлечения металлов // Комплексное использование минерального сырья. - 1992. - №2(164) С.48-51.
3. Катастрофы и человек. Российский опыт противодействия чрезвычайным ситуациям / Под. Ред. Ю.Л. Воробьева. М. АСЕ-ЛТД, 1997. 295 с.
4. Малинецкий Г.Г., Курдюмов С.П. Нелинейная динамика и проблемы прогноза // Вестник РАН, 2001, Т. 71, № 3, с. 210-232.
5. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Переладов И.Ю., Бектуров Е.А. Общие закономерности набухания полимерных гидрогелей в растворах низкомолекулярных соединений // Проблемы эволюции открытых систем, вып. 5, Алматы. 2003, С.86-93.
6. Шойгу С.К. // Экология и жизнь. 2000. №3. С. 6-8.
7. Budtova T.V., Suleimenov I.E., Frenkel S.Ya. Electrokinetics of the contraction a polyelectrolyte hydrogel under constant electric field.// Polymer Gels and Networks, 1995. 3, 387-393.
8. Ibragim Suleimenov, Igor Pereladov and Esen Bekturov Theoretical description of polyelectrolyte hydrogel collapse in electric field // Euroasian Chem. Tech. J., 2002, №4. P.243-247.
9. Suleimenov I. E., Budtova T. V., Bekturov E. A. The kinetics of swelling of highly swollen hydrogels under the coexistence of two phases //Polymer Science, 2002, V. 44, P.1010 – 1017
10. T. Budtova, I. Suleimenov Physical principles of using polyelectrolyte hydrogels for purifying and enrichment technologies // J. Appl. Polym. Sci., 57, 1653 (1995).

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
Алматинское высшее военное училище МО РК

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТІК ГИДРОГЕЛЬДЕРДІ ҚОЛДАНУ НЕГІЗІНДЕ СУДЫ ТАЗАРТУ АЙНАЛЫМЫНЫҢ ӨЛШЕМДЕРІН ЕСЕПТЕУ

Т.А. Тимофеева
И.Ю. Переладов
Химия. ғылымд. канд. И.Э. Сулейменов

Жұмыста, полиэлектролитті гидрогель қолдануына негізделген, суды тазалау циклінің сандық мінездемесіне талдау жасалыңған. Тазалау технологиясының есептеу параметрлері әдістемесі ұсынылған. Ірі экологиялық апаттар мен қауіпті жағдайларда оның қолдану негіздері көрсетілген.