

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ПРОЦЕСУ ВИДАЛЕННЯ З ВОДИ БІОЦИДНОГО ПРЕПАРАТУ НА ОСНОВІ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ СЛАБКОКИСЛОТНИМ КАТІОНІТОМ

М. О. Сусь, Т. Є. Мітченко, Н. В. Макарова,
Національний технічний університет України “КПІ”, м. Київ
e-mail: msus87@gmail.com

Робота присвячена дослідженню механізму взаємодії полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) із слабкокислотним катіонітом та характеру впливу ряду факторів на сорбцію ПГМГ катіонітом для організації ефективного процесу видалення надлишку ПГМГ з води.

Встановлено, що ПГМГ взаємодіє з катіонітом за іонообмінним механізмом. Крім того, показано, що ефективність сорбції ПГМГ залежить від форми катіоніту та іонного складу води.

Ключові слова: ПГМГ, слабкокислотний катіоніт, механізм взаємодії, вплив факторів, ефективність сорбції.

Вступ

У зв'язку із значним рівнем мікробіологічного забруднення води, а також через недосконалість існуючих методів її дезінфекції останнім часом все частіше застосовуються з метою знезараження води реагенти на основі ПГМГ, що характеризується широким спектром біоцидної дії [1]. Проте широке використання цих препаратів обмежується утворенням надлишку ПГМГ у воді після стадії дезінфекції в кількостях, що перевищують значення, рекомендоване для питної води [2].

Для вирішення цієї проблеми, нами було запропоновано використання селективних по відношенню до ПГМГ іонообмінних смол. В ході попередніх досліджень [3] за результатами порівняльного аналізу широкого ряду смол, було встановлено, що найкраще сорбує ПГМГ слабкокислотний макропористий катіоніт з карбоксильними функціональними групами. Було показано принципову можливість глибокого видалення ПГМГ з води з використанням зазначеного катіоніту. Крім того, було досліджено процес десорбції ПГМГ з катіоніту регенераційними агентами різної природи і встановлено, що найефективнішим з них є хлоридна кислота.

Постановка задачі

Як показали попередні дослідження, використання слабкокислотного катіоніту є досить перспективним та дієвим. Проте, для організації ефективного процесу видалення надлишку ПГМГ після стадії дезінфекції необхідно, по-перше, дослідити механізм взаємодії біоциду з катіонітом, по-друге, визначити фактори, що впливають на сорбцію ПГМГ та встановити характер їх впливу. В межах даної роботи було досліджено наступні фактори:

- іонна форма катіоніту;
- присутність іонів жорсткості в воді;
- присутність та рівень концентрації хлориду натрію в воді;
- вплив рівня концентрації хлоридної кислоти на ефективність десорбції ПГМГ з катіоніту.

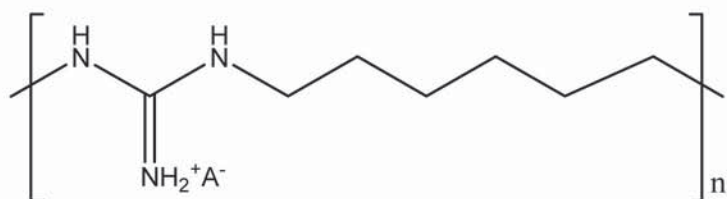
Об'єкти і методи досліджень

Об'єкти дослідження

В якості об'єктів дослідження використовували біоцидний препарат «АКВАТОН-30» (марка А), що являє собою 30 % водний розчин ПГМГ та макропористий акриловий слабкокислотний катіоніт.

Солі ПГМГ $((C_7H_{15}N_3)_n \cdot HA$, де А – кислотний залишок) представляють собою похідні азотистої сполуки - гуанідину. Вони відносяться до класу поліелектролітів (а саме, полікатіонів – полімерів), ланцюги яких містять функціональні групи, що здатні до

електролітичної дисоціації (іоногенні групи). Будову цих сполук можна описати наступною структурною формулою:



ПГМГ добре розчиняється у воді, не має запаху і смаку, не викликає алергії у людей та не призводить до корозії обладнання. Поряд з тим володіє широким спектром біоцидної дії, проявляє властивості адгезиву та поверхнево-активної речовини [1]. В водних розчинах, залежно від умов, може перебувати у згорнутій та розгорнутій конфігураціях [4].

Характеристики досліджуваного катіоніту приведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Основні характеристики досліджуваного катіоніту

Функціональний тип	Функціональна група	Природа матриці	Тип пористої структури	ПОЄ**, г-екв/дм ³	Гранулометричний склад, мм
Слабкокислотний катіоніт	Карбоксил	АДВБ*	Макропористий	3,8	0,35 – 1,2

Примітки: *АДВБ – акрил-дивінілбензолна матриця;

** ПОЄ – повна обмінна ємність.

Методи дослідження

Для встановлення механізму взаємодії ПГМГ і слабкокислотного катіоніту використовували методи ІЧ спектроскопії, стереомікроскопії, а також проводили сорбційні експерименти для встановлення ступеня еквівалентності обміну (А).

ІЧ спектри отримували методом DRIFT (спектроскопія дифузійного відбиття) на обладнанні фірми Bruker Optics з використанням детектора МСТ, виробництва США, і джерела інфрачервоного випромінювання марки Global, у відповідності з методикою, описаною в [5]. Підготовка зразків смол та ПГМГ також здійснювалась за цією методикою.

Структурному дослідженню за допомогою стереомікроскопа SteREO Discovery.V2.0 фірми Carl Zeiss з цифровою фотовідеокамерою AxioCam підлягали свіжі та ПГМГ-вмісні зразки слабкокислотного катіоніту, забарвлені еозином.

Для встановлення ступеня еквівалентності обміну наважки катіоніту в Na⁺ та Ca²⁺ формах масою 30 мг занурювали у розчин ПГМГ з концентрацією 180 мг/дм³ на 7 годин за умов постійного перемішування. Після розділення фаз розчини аналізували на вміст ПГМГ (фотоколориметричним методом [6]), іонів Na⁺ (методом атомно-абсорбційної спектроскопії з використанням полум'яного спектрометра Perkin Elmer Analyst 300 [7]) та Ca²⁺ (комплексометричним методом [8]).

Всі експерименти щодо встановлення характеру впливу різних чинників на сорбцію ПГМГ слабкокислотним катіонітом проводились в статичних умовах з дотриманням наступних параметрів:

Загальні параметри

- концентрація ПГМГ у вихідному розчині – 10 мг/дм³;
- маса наважки катіоніту – 30мг;
- форма катіоніту – Na⁺;
- об'єм розчину – 200 см³;
- час контакту – 48 годин;

- періодичне струшування.

Спеціальні параметри

- 1) дослідження впливу іонної форми слабкокислотного катіоніту на інтенсивність сорбції проводили з використанням H^+ , Na^+ та Ca^{2+} форм катіоніту;
- 2) для визначення залежності сорбції ПГМГ слабкокислотним катіонітом від присутності іонів жорсткості, у вихідний розчин ПГМГ вводили іони Ca^{2+} та Mg^{2+} для отримання їх концентрації відповідно 3,84 і 0,9 мг-екв/дм³;
- 3) вплив NaCl на сорбцію ПГМГ слабкокислотним катіонітом досліджували, використовуючи серію розчинів з однаковою концентрацією ПГМГ (10 мг/дм³) та різною концентрацією NaCl, відповідно 5; 10; 15; 20; 30; 35; 38 г/дм³;
- 4) дослідження десорбції ПГМГ проводили з використанням серії розчинів HCl з різною концентрацією, а саме: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 %.

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження механізму взаємодії ПГМГ з катіонітом

Отримані ІЧ-спектри часткового відбиття для чистого кристалічного ПГМГ, а також свіжого та ПГМГ-вмісного зразків слабкокислотного катіоніту представлено на рис. 1.

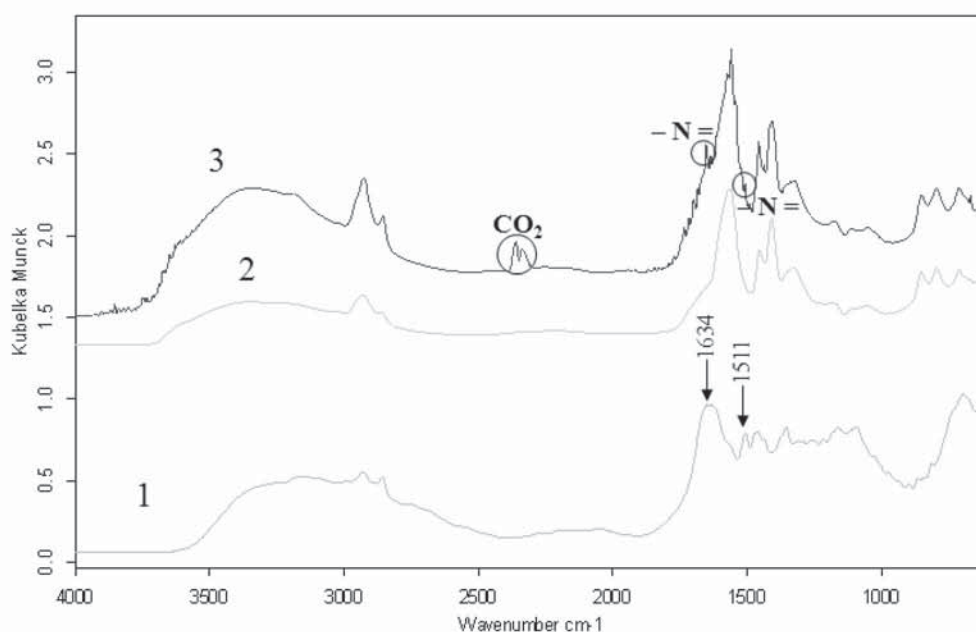


Рис. 1. Інфрачервоні спектри ПГМГ (1), свіжого (2) і ПГМГ-вмісного (3) зразків слабкокислотного катіоніту.

Аналізуючи отримані спектри встановили, що при довжині хвилі 1634 та 1511 cm^{-1} на спектрі катіоніту, що містить ПГМГ, з'являються піки, які відповідають смугам поглинання імінних груп, характерних для ПГМГ і відсутніх на спектрі свіжого катіоніту. Інші явні зміни у спектрі ПГМГ-вмісного катіоніту не спостерігаються. У нашому випадку, це може свідчити про іонообмінну природу сорбції ПГМГ слабкокислотним катіонітом і відсутність інших видів взаємодії.

Виходячи з цього припущення, процес взаємодії ПГМГ з слабкокислотним катіонітом можна описати наступними реакціями для катіоніту в Na та Ca-формах відповідно:



Для перевірки адекватності даних рівнянь було проведено експеримент щодо встановлення ступеня еквівалентності обміну. З цією метою до і після контакту визначали

кількості ПГМГ та іонів металів у відповідних розчинах. Значення ступеня еквівалентності обміну розраховували за формулою:

$$A = \frac{C_0^{ПГМГ} - C_{к}^{ПГМГ}}{C_p^{Me} - C_p^{Me}} \cdot 100\%$$

де $C_0^{ПГМГ}$, C_0^{Me} - концентрації ПГМГ та іонів металів у вихідному розчині; $C_p^{ПГМГ}$, C_p^{Me} - рівноважні концентрації компонентів.

Результати експерименту приведено у табл. 2.

Таблиця 2. Результати дослідження ступеня еквівалентності обміну між ПГМГ та катіонітом

Стан системи	Система 1		Система 2	
	Кількість компоненту в розчині, мг-екв		Кількість компоненту в розчині, мг-екв	
	ПГМГ	Na	ПГМГ	Ca
Вихідний стан, C_0	0,116	0	0,116	0
Рівноважний стан, C_p	0,092	0,025	0,1	0,017
A, %	96		94	

З отриманих даних бачимо, що для обох систем ступінь еквівалентності обміну має досить високе значення, що являється підтвердженням власне іонообмінної взаємодії між катіонітом і ПГМГ.

Окрім хімічного механізму взаємодії, важливо було встановити локалізацію поглиненого ПГМГ в іоніті. З цією метою було отримано стереомікроскопічні фотографії ПГМГ-вмісного та свіжого зразків слабкокислотного катіоніту, забарвлених еозином (рис. 2).

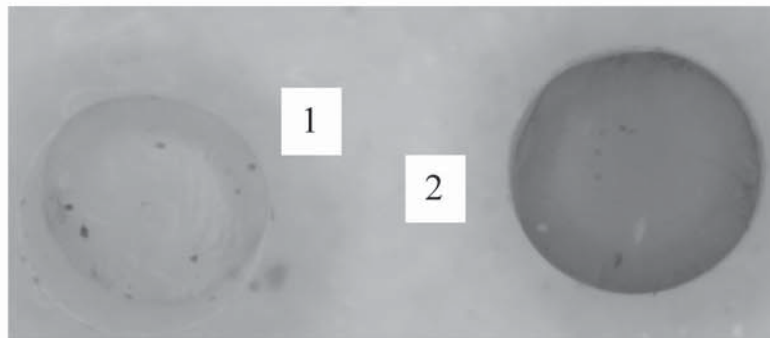


Рис. 2. Стереомікроскопічна фотографія діаметральних розрізів свіжого (1) та після контакту з ПГМГ (2) зразків катіоніту.

Механізм взаємодії ПГМГ з еозином полягає у асоціації аніону барвника з четвертинним аміном гуанідинового угруповання. Це призводить до утворення інтенсивно забарвленого комплексу рожевого кольору, що можна спостерігати у випадку ПГМГ-вмісного зразку катіоніту, зображеного на рис.2 (позиція 2). Крім того, судячи із фотографій, сорбція ПГМГ відбувається у всьому об'ємі зерна катіоніту.

Таким чином, на даному етапі досліджень було встановлено, що взаємодія ПГМГ зі слабкокислотним катіонітом відбувається за іонообмінним механізмом усім об'ємом зерна.

Дослідження впливу різних факторів на процес сорбції-десорбції ПГМГ катіонітом

Результати дослідження впливу іонної форми катіоніту на ефективність сорбції ПГМГ з водного розчину представлено на рис. 3.

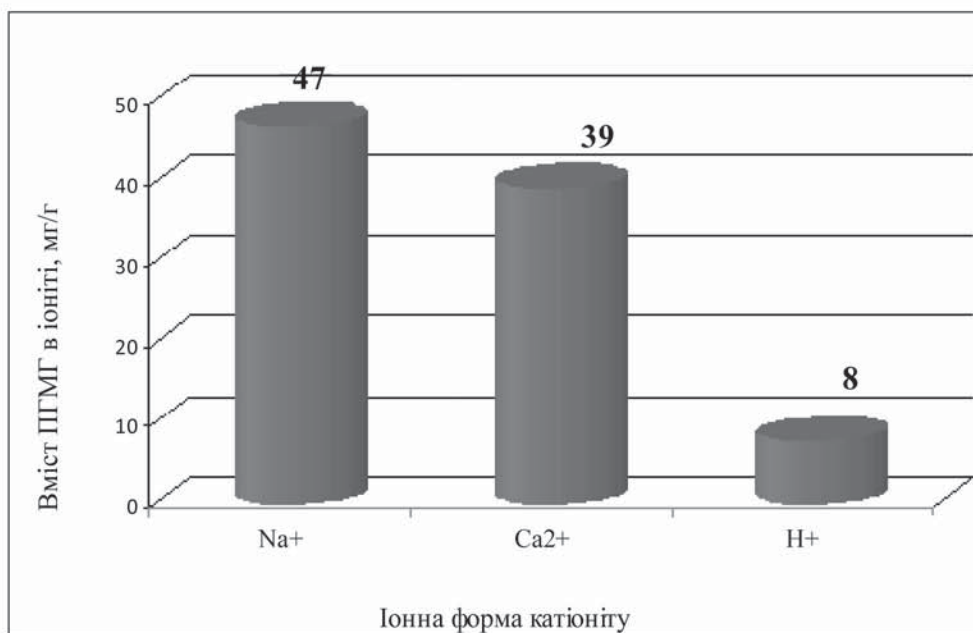


Рис. 3. Сорбційна здатність різних іонних форм катіоніту щодо ПГМГ.

Як бачимо, найкраще сорбує ПГМГ катіоніт у Na-формі. Сорбційна здатність Ca-форми нижча на 17 %, а найгірші сорбційні властивості спостерігаються у H-форми катіоніту.

На основі цих даних можна зробити висновок про те, що ПГМГ найбільш споріднений до Na-форми катіоніту, і тому використання саме цієї форми катіоніту є найдоцільнішим для його видалення з водних розчинів.

На рис. 4 показано залежність ефективності сорбції ПГМГ слабкокислотним катіонітом в Na⁺ - формі від наявності іонів жорсткості в розчині.

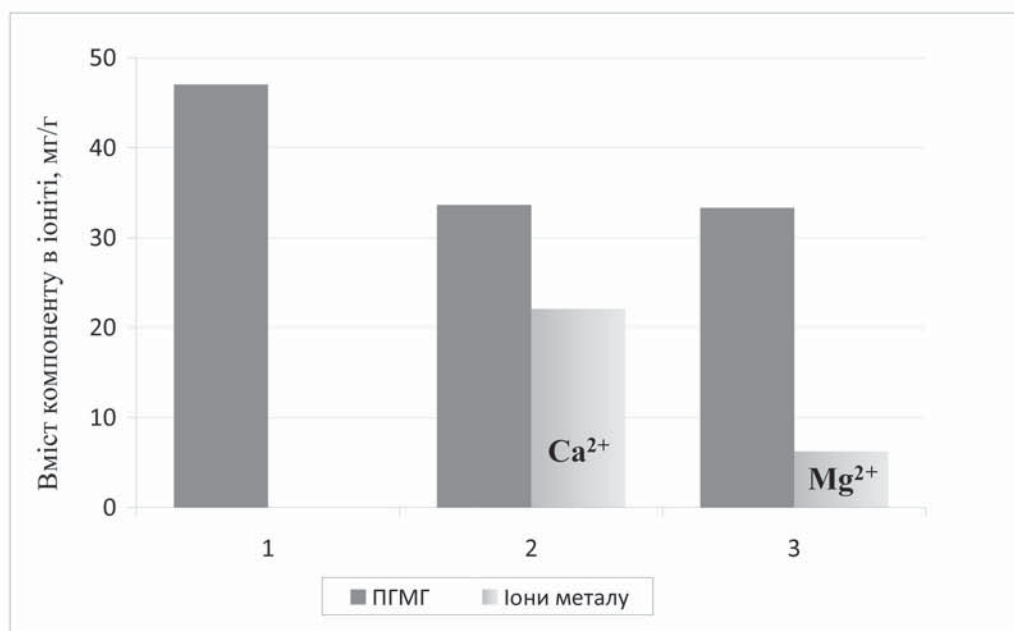


Рис. 4. Сорбція ПГМГ та іонів жорсткості з водних розчинів катіонітом в Na-формі
1 – ПГМГ; 2- ПГМГ та Ca²⁺; 3 – ПГМГ та Mg²⁺.

Отримані дані свідчать про те, що наявність у воді іонів жорсткості (Ca²⁺ та Mg²⁺) помітно знижує сорбцію ПГМГ. В той же час відбувається конкурентне поглинання катіонітом іонів жорсткості (рис. 4), що і є причиною зниження сорбції ПГМГ.

Результати дослідження впливу концентрації натрію хлориду на сорбцію ПГМГ представлено на рис. 5.

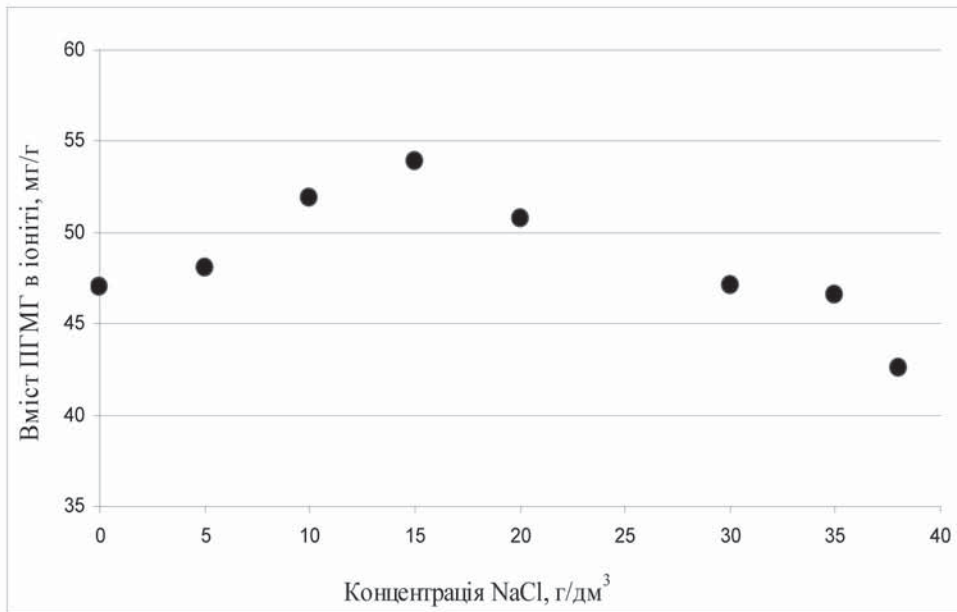


Рис. 5. Вплив вмісту NaCl в водному розчині на сорбцію ПГМГ катіонітом в Na-формі.

З рис. 5 зрозуміло, що вплив присутності натрію хлориду є неоднозначним і залежить від його концентрації у розчині. Так, ріст концентрації NaCl від 0 до 15 г/дм³ сприяє підвищенню сорбції ПГМГ, проте подальше збільшення концентрації електроліту призводить до поступового спаду ефективності сорбції. Пояснити це можна, опираючись на той факт, що ПГМГ в водних розчинах дисоціює і одночасно зазнає конфігураційних перетворень в присутності індиферентних електролітів [6]. Можна припустити, що при невеликих концентраціях NaCl відбувається згортання молекул ПГМГ до ступеня, який призводить до їх ущільнення і, як наслідок, легшого проникнення в пори сорбенту, але ще не є значною завадою для дисоціації ПГМГ, тому процес загалом супроводжується підвищенням сорбції. При подальшому підвищенні концентрації NaCl ступінь згорнутості ПГМГ значно збільшується, що призводить до ускладнення дисоціації останнього і, як наслідок, до зниження сорбції.

В ході дослідження процесу десорбції ПГМГ з катіоніту в межах широкого спектру концентрацій HCl було отримано залежність, представлену на рис. 6.

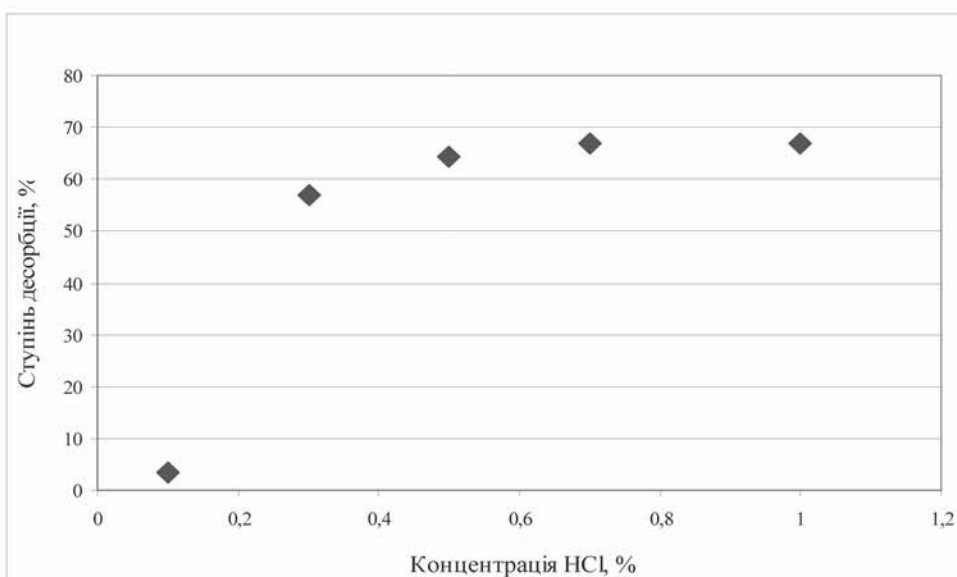


Рис. 6. Залежність ступеня десорбції ПГМГ з іоніту від концентрації HCl.

Як свідчать отримані дані, найвищий ступінь десорбції ПГМГ досягається в межах концентрацій хлоридної кислоти 0.5 – 1.0 % і складає 64 – 67 %. Виходячи з характеристик слабокислотного катіоніту, хлоридної кислоти зазначеної концентрації достатньо для повної (100%) його регенерації. Тому в даному випадку неповну десорбцію ПГМГ з іоніту можна пояснити тим, що через високий вміст ПГМГ в смолі відбувається його часткова полімеризація, що призводить до ускладнення вилучення полімеру з фази сорбенту. Більш детальне вивчення процесу регенерації дозволить уникнути цього ефекту.

Висновки:

1. Досліджено механізм сорбції ПГМГ макропористим акриловим карбоксильним катіонітом і встановлено, що взаємодія відбувається за іонообмінним механізмом в усьому об'ємі зерна катіоніту.
2. Показано, що ефективність сорбції ПГМГ слабокислотним карбоксильним катіонітом залежить від його іонної форми і зростає в наступній послідовності:
$$R-H \leq R_2-Ca < R-Na$$
3. Вивчений вплив присутності різних катіонів в розчині на сорбцію ПГМГ слабокислотним катіонітом в Na^+ - формі. Встановлено, що вплив збільшується в ряду:
$$Na^+ < Ca^{2+} = Mg^{2+} < H^+$$
4. Встановлено, що іони жорсткоті є конкурентноспроможними по відношенню до ПГМГ під час їхньої сумісної сорбції слабокислотним катіонітом в Na^+ - формі.
5. Показано, що найвищий ступінь десорбції ПГМГ з слабокислотного катіоніту не перевищує 67 % при використанні хлоридної кислоти з концентрацією в межах 0,5 – 1,0 %.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ИЗ ВОДЫ БИОЦИДНОГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА СЛАБОКИСЛОТНЫМ КАТИОНИТОМ

М. О. Сусь, Т. Е. Митченко, Н. В. Макарова,

Национальный технический университет Украины "КПИ", г. Киев
e-mail: msus87@gmail.com

Работа посвящена исследованию механизма взаимодействия полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) со слабокислотным катионитом и характера влияния ряда факторов на сорбцию ПГМГ катионитом для организации эффективного процесса удаления избытка ПГМГ из воды.

Установлено, что ПГМГ взаимодействует с катионитом за ионообменным механизмом. Кроме того, показано, что эффективность сорбции ПГМГ зависит от формы катионита и ионного состава воды.

Ключевые слова: ПГМГ, слабокислотный катионит, механизм взаимодействия, влияние факторов, эффективность сорбции.

PHYSICOCHEMICAL BASES OF THE REMOVAL PROCESS OF BIOCIDAL REAGENT ON BASIS OF POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE FROM THE WATER WITH THE USE OF WEAK ACID CATION EXCHANGE RESIN

M. Sus, T. Mitchenko, N. Makarova,

National technical university of Ukraine "KPI", Kiev
e-mail: msus87@gmail.com

The paper deals with the investigation of polyhexamethyleneguanidine (PGMG) and weak acid cation exchange resin interaction mechanism. In addition, to organize efficient posses of PHMG excess removal from the water it was very important to find out the character of different factors influence on the sorption of PHMG by chosen resin.

The ion exchange mechanism of PHMG and cation exchange resin interaction was established. Besides, it has shown that efficiency of PGMG sorption depends on the resin ionic form and ionic composition of water.

Key words: PHMG, weak acid cation exchange resin, interaction mechanism, factors influence, sorption efficiency.

Список літератури:

1. *Гембицкий П. О.* Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / *П. О. Гембицкий, И. И. Воинцева.* – Запорожье : Полиграф, 1998. – 44с.
2. Применение реагента «АКВАТОН-10» для обеззараживания объектов водоподготовки при централизованном, автономном и децентрализованном водоснабжении : методические рекомендации : // Реагенты комплексного действия на основе гуанидиновых полимеров. – Киев, 2006. – Выпуск 3. – С. 19 – 40.
3. *Сусь М. О.* Порівняльні дослідження та вибір оптимального сорбенту для видалення надлишку полігексаметиленгуанідину з водних середовищ / *М. О. Сусь, О. А. Шевчук, Т. Є. Мітченко, Н. В. Макарова* // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. №11. – С. 128 – 135.
4. *Бектуров Е. А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р. Э.* Катионные полимеры. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 160 с.
5. *Griffiths, P.R.* Fourier Transform Infrared Spectrometry [Text] / *P.R. Griffiths, J.A. De Haseth.* – Wiley-Interscience, 2007. – 704 p. – ISBN 0470106298, 9780470106297,
6. *Нижник Т. Ю.* Вилучення іонів важких металів із водних розчинів з використанням азотовмісного полімерного реагенту: дис. ... кандидата техн. Наук : 30.05.07 / *Нижник Тарас Юрійович.* – К., 2007. – 192 с.,
7. *Фомин Г. С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам : энциклопедический справочник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М., Издательство «Протектор», 2000. – 848 с., ил.
8. *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / *Ю. Ю. Лурье.* – Москва : Химия, 1984. – 448с., ил.