

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ БИОЦИДОВ В ПРОМЫШЛЕННОЙ ВОДОПОДГОТОВКЕ

Terry M. Williams, Heather R. McGinley, Paul L. Wood
Dow Microbial Control, The Dow Chemical Company

Промышленные биоциды используются для регулирования микробного загрязнения в разнообразных промышленных системах водопользования, включая системы охлаждения, производство бумаги, добычи нефти и мембранные технологии. Как правило, программы биоцидной обработки разрабатываются с целью достижения оптимальных результатов, исходя из условий окружающей среды, законодательных требований, эффективности и затрат. К числу серьезных проблем, связанных с использованием биоцидов, относится сброс обработанных стоков (например, продувки) в системы водоподготовки или в природные водоемы. Законодательные нормативы также влияют на количество биоцидов, которые допускается выделять в окружающую среду. Во многих случаях биоциды следует эффективно обезвреживать или нейтрализовать перед тем, как сбрасывать стоки. В данной статье содержится обзор конкретных методик обезвреживания различных окисляющих и неокисляющих биоцидов, находящих повседневно широкое применение, а также приведены примеры данных лабораторных и полевых испытаний.

Ключевые слова: водоподготовка, биоцид, обеззараживание, окислитель, неокисляющий продукт, изотиазолон, глутаровый альдегид, дибромнитрилпропионамид, DBNPA, бронопол, тетракис(гидроксиметил)фосфония сульфат, THPS, хлор, бром.

Введение

Многочисленные технологии биоцидной обработки успешно применяются в водоподготовке на протяжении многих лет для подавления роста микробов и уменьшения загрязнений критически важных технологических поверхностей. К числу биоцидов относятся окислители, такие как хлор, бром, озон, диоксид хлора, перуксусная кислота и неокисляющие продукты, в том числе хлорометил/метилизотиазолон, глутаровый альдегид, DBNPA (дибромнитрилпропионамид), бромнитропропандиол (бронопол), соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и дитиокарбаматы [1-4]. Во многих современных программах обработки неокисляющие биоциды используются в сочетании со стандартными окислительными программами для создания широкомасштабного подхода к подавлению роста микробов. Общая эффективность любого биоцида зависит от его общего спектра активности, механизма действия, устойчивости к условиям окружающей среды и совместимости с компонентами и добавками в системе.

Микробное загрязнение представляет собой серьезную проблему в области водоподготовки, в том числе, для систем охлаждения, целлюлозно-бумажной промышленности, нефтедобычи и мембранных технологий разделения. Неконтролируемое загрязнение может привести к проблемам в эксплуатации, включая микробную коррозию, уменьшение эффективности технологического процесса (теплопередачи и испарительного охлаждения), несоблюдение чистоты в системе и потенциальную угрозу для здоровья [5,6].

К числу серьезных проблем, связанных с использованием биоцидов, относится сброс обработанных стоков (например, продувки) в системы водоподготовки или в природные водоемы. Для соблюдения требований действующего законодательства биоцид должен быть эффективно обезврежен или нейтрализован перед тем, как стоки можно будет сбрасывать, или в случае разлива.

При этом важно, однако, учитывать гидролиз и биологическое разложение (период полураспада) биоцидов, так как эти процессы также представляют собой пути распада (обезвреживания).

В данной статье содержится обзор конкретных методов обезвреживания различных окисляющих и неокисляющих биоцидов, находящих повседневно широкое применение. Обсуждается доступная информация относительно рекомендуемых химических средств обезвреживания, механизма протекания реакций, рекомендуемых дозировок и продуктов процесса обезвреживания. Особое внимание уделено сходству между реакциями, протекающими при обезвреживании, и механизмами антимикробного действия биоцидов.

Обезвреживание неокисляющих биоцидов

Изотиазолонны. Наиболее часто используемый изотиазолоновый биоцид представляет собой смесь в объемном отношении 3:1 5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-она (СМІТ) и 2-метил-4-изотиазолин-3-она (МІТ). СМІТ/МІТ обладает широким спектром действия в отношении бактерий, водорослей и грибов. Несколько лет назад в качестве биоцида для уничтожения водорослей в открытых циркуляционных системах охлаждения был введен в практику DCOI (4,5-дихлоро-п-октилзотиазолин-3-он). Самые новые изотиазолоновые биоциды, разработанные для промышленного применения, делаются на основе МІТ без применения других веществ того же класса [7].

Изотиазолонны - это электрофильные биоциды, поэтому они очень легко реагируют с нуклеофильными соединениями. Как правило, они несовместимы с серой низких степеней окисления (тиолами, сульфидами, сульфитами, тиосульфатами, меркаптобензотиазолом) и с некоторыми азотистыми соединениями (первичными и вторичными аминами). Пути распада этих биоцидов были ранее описаны для большого количества условий окружающей среды [8].

Основными обеззараживающими реагентами для *немедленного* уничтожения изотиазолонов являются бисульфит натрия или метабисульфит натрия [9]. Стехиометрическое мольное соотношение в реакции между бисульфитом натрия (NaHSO_3 ; молекулярная масса 104) и 5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-оном (молекулярная масса 149) или 2-метил-4-изотиазолин-3-оном (молекулярная масса 114) составляет 1:1. Следовательно, 104 ppm бисульфита натрия прореагируют и поглотят 149 ppm 5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-она или 114 ppm 2-метил-4-изотиазолин-3-она.

Бисульфит атакует СМІТ и МІТ по связи между атомами азота и серы, приводя к образованию молекулы изотиазолонна с раскрытым кольцом и ковалентно связанной по атому серы сульфитной группой (рис. 1). Как только изотиазолоновое кольцо раскрывается, биоцид теряет свою биологическую активность и оказывается эффективным образом обезврежен. Эта реакция очень чувствительна к pH. В кислой среде (pH < 6) она протекает довольно быстро и завершается менее чем за 3 минуты. В щелочных условиях (pH > 8) она протекает медленнее и может быть обратимой.

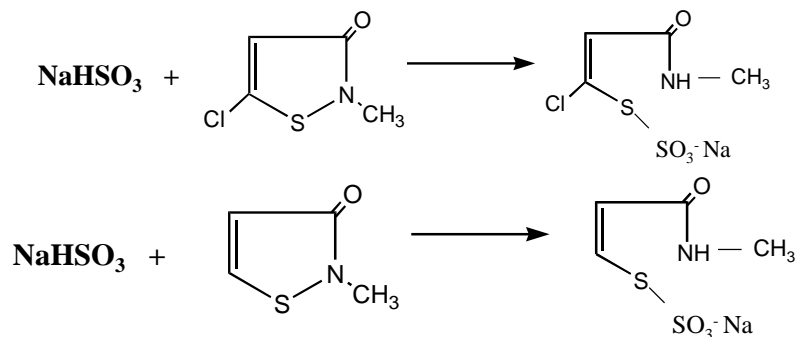


Рис. 1. Реакция хлорметилизотиазолонна (СМІТ) и метилизотиазолонна (МІТ) с бисульфатом.

Результат разрушения действующих веществ в СМІТ/МІТ под действием бисульфита натрия зависит от рН, концентрации и времени контакта. Для того, чтобы более 90% изотиазолонна было обезврежено в течение 3 минут, содержание бисульфита должно быть примерно в 20 раз выше, чем содержание действующего вещества в воде при рН 6 и ниже. Для вод с нейтральным рН требуется более высокая концентрация биоцида (около 30:1) и более длительное время контакта.

Исследования токсичности, проведенные на рыбах, показали, что технологические стоки, содержащие изотиазолоны, не проявляют токсичности в отношении рыбы при обезвреживании их бисульфитом натрия [9]. В этих испытаниях 2,1 ppm СМІТ/МІТ обезвреживался 100 ppm бисульфита натрия. Высокое содержание бисульфита объяснялось тем, что сточные воды не подкислялись (рН 7,4). Измерялась смертность в популяции синезаберного солнечника. При наличии в воде биоцида погибали все рыбы, тогда как в случае обезвреженного биоцида токсичность для рыб отсутствовала после 4 суток наблюдения.

Химическая реакция тиолов с хлорметилизотиазолонами показана на рисунке 2. Как и в случае с бисульфитом, наиболее реакционноспособной оказывается связь азот-сера. Нуклеофильная атака в этом положении приводит к раскрытию кольца и образованию дисульфидного комплекса, что приводит к потере антимикробной активности (обезвреживанию). Для галогензамещенных изотиазолонов, таких как СМІТ и DCOIT при продолжении реакции тиолы также могут вытеснить связанный с кольцом хлор в 5 положении. Эти реакции с тиолами также имеют место при контакте биоцидов с микроорганизмами и считаются базовым механизмом антимикробной активности, вследствие чего наступает угнетение клеточного метаболизма и роста [10].

Альтернативный метод обезвреживания изотиазолоновых биоцидов включает использование органических тиолов, таких как цистеина гидрохлорид. В исследованиях было показано, что при воздействии таких же концентраций цистеина, как и в случае с бисульфитом, наступает быстрое и эффективное обезвреживание биоцида. Хотя цистеин дороже бисульфита, было показано, что он обеспечивает низкую общую токсичность стоков (при этом использовались очень чувствительные методы тестирования, такие как фотолуминесцентная система MICROTOX™) [11].

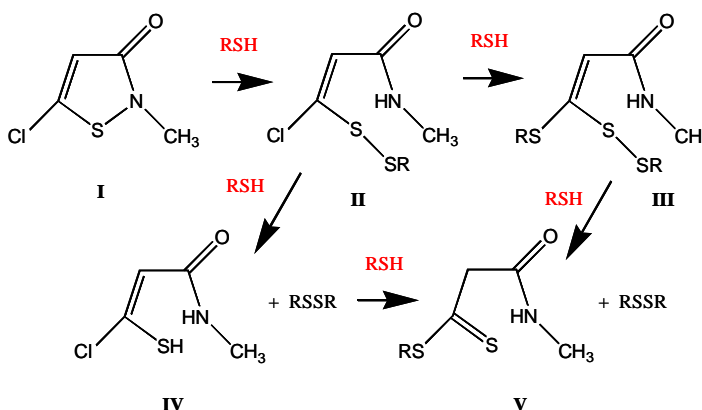


Рис. 2. Реакция хлорметилизотиазолонна с тиоловыми соединениями.

Для обезвреживания разливов или обезвреживания оборудования в случае загрязнения СМІТ/МІТ рекомендуется использовать 5% раствор бисульфита натрия в сочетании с 5%

раствором бикарбоната натрия. Объемное соотношение обезвреживаемого биоцида и обезвреживающего раствора должно составлять 1:10. Для полноты реакции рекомендуется оставлять обезвреживающий раствор в контакте с разлитым биоцидом в течение как минимум 30 минут. Для обезвреживания DCOIT рекомендуется 10% раствор тиосульфата натрия [12].

Глутаровый альдегид. Эффективность глутарового альдегида связывают с наличием в молекуле двух альдегидных групп, расположенных на идеальном расстоянии для того, чтобы при встрече с амином образовать устойчивую структуру. Альдегиды - это весьма реакционноспособные электрофильные функциональные группы, которые реагируют с аминами, сульфидами, тиолами и другими нуклеофилами (рис. 3).

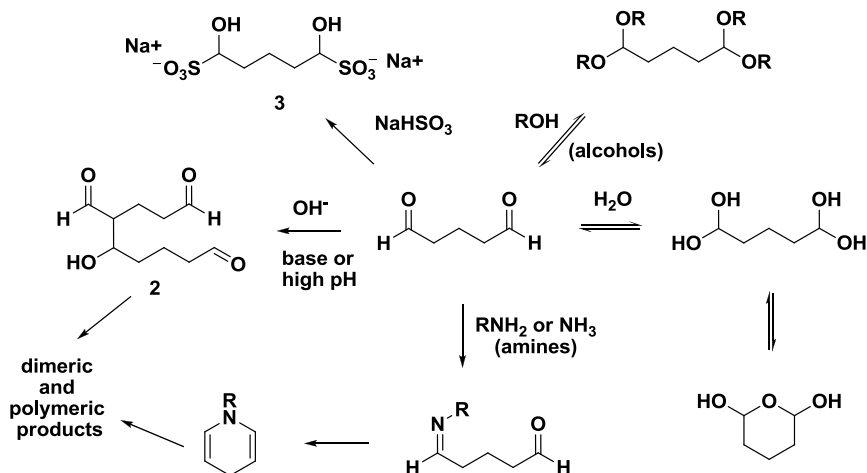


Рис. 3. Реакционная способность глутарового альдегида в отношении различных нуклеофилов.

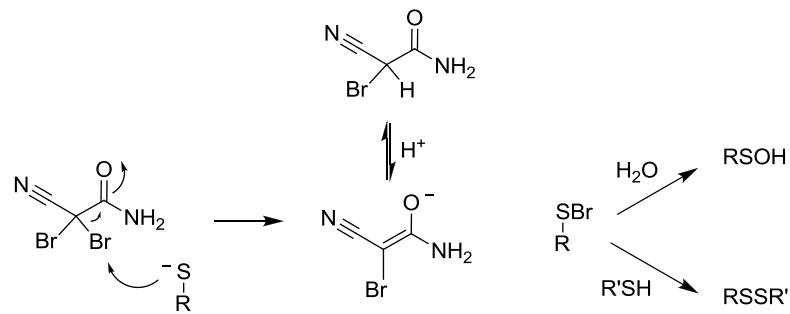
Глутаровый альдегид используется в микроскопии как фиксирующий реагент. Тот же самый принцип "обездвиживания" относится и к его антимикробному действию: белки оказываются перекрестно связаны через аминогруппы.

При хранении в больших количествах возможна необратимая полимеризация глутарового альдегида из-за повышенного значения pH или наличия примеси аминов. В кислой среде и в тех концентрациях, в которых он применяется в промышленности, полимеризация обычно не является проблемой. Намеренное обезвреживание глутарового альдегида в рабочих концентрациях достигается одним из двух способов: (1) обработкой щелочами или (2) обработкой бисульфитом натрия.

Добавление щелочи к остаточному глутаровому альдегиду приводит к образованию неактивного вещества, такого как соединение 2 на рисунке 3. Этот метод пригоден для концентрации глутарового альдегида, не превышающей 2%. Для полного обезвреживания обрабатываемый раствор следует выдержать в течение 4-8 часов при pH ~ 12. После периода выдержки перед сбросом или утилизацией необходимо провести нейтрализацию стоков (путем добавления хлористого водорода до достижения нейтрального значения pH) [13]. Обезвреженный продукт биологически разлагается подобно свежему глутаровому альдегиду и обладает хорошими токсикологическими показателями. Например, его LC₅₀ для толстолобого голяна в 200 раз превышает этот же показатель для свежего (необезвреженного) глутарового альдегида [14].

Предпочтительным методом обезвреживания растворов, содержащих до 5% глутарового альдегида, является обработка бисульфитом натрия с получением мономерного продукта присоединения (соединение 3). Обычно рекомендуют добавлять 2-3 весовых эквивалента бисульфита из расчета на один весовой эквивалент глутарового альдегида (действующего вещества) [13]. Важно отметить, что сульфит может реагировать с другими компонентами системы (например, с растворенным кислородом или другими альдегидами), поэтому для полного обезвреживания глутарового альдегида может понадобиться больше реагента. Продукт реакции между глутаровым альдегидом и бисульфитом натрия, как было показано исследованиями, неактивен в отношении обычных бактерий при концентрации до 1,7%. Продукт биологически разлагается так же, как и глутаровый альдегид, но имеет лучший токсикологический профиль [14,15].

DBNPA. Дибромнитрилпропионамид (DBNPA) - это быстродействующий биоцид с двумя реакционноспособными атомами брома в позиции заместителей. Считается, что DBNPA действует, окисляя клеточные тиолы до дисульфидов и далее (рисунок 4). Это действующее вещество более быстро реагирует при высоких значениях pH, но по мере повышения pH оно также быстрее распадается. Скорость гидролиза и пути нуклеофильного распада (рисунок 5) подробно освещаются в доступной литературе [16].



R,R' = cellular protein or peptide

Рис. 4. Реакция DNBPA с клеточными тиолами.

DBNPA проявляет синергическое действие в отношении хлора. Однако он несовместим с сильными восстановителями и сильными нуклеофилами, такими как сероводород, сульфиты и бисульфиты, иодиды, меркаптобензотиазол и тионовые биоциды. Эти вещества обезвреживают DBNPA путем дебромирования, что совпадает с путем реакции при уничтожении микроорганизмов [17].

В некоторых случаях отсутствует необходимость обезвреживания DBNPA. Например, при проведении гидравлических испытаний, когда сосуд заполняют водой с однократно добавленным биоцидом, распад путем гидролиза 200 ppm DBNPA в течение нескольких дней или недель обычно происходит в достаточной мере для того, чтобы воду можно было слить без предварительного обезвреживания [18]. Агентство США по вопросам загрязнения окружающей среды (USEPA) издало требование, согласно которому содержащие DBNPA стоки должны проходить вторичную биологическую обработку перед выпуском в окружающую среду, чтобы ускорить распад биоцида и уменьшить его воздействие на окружающую среду. Однако этого не

требуется делать при обработке сточных вод (поскольку высокий уровень биологического загрязнения приводит к быстрому распаду биоцида) и при извлечении вторичной нефти (ввиду ожидаемого ограниченного воздействия). DBNPA запретили применять в проточных системах, поскольку для таких систем обычно требуется много действующего вещества, и обезвреживание обычно невозможно осуществить [19]. Для химического обезвреживания DBNPA стоки обычно обрабатывают двумя эквивалентами бисульфита натрия из расчета на один эквивалент DBNPA.

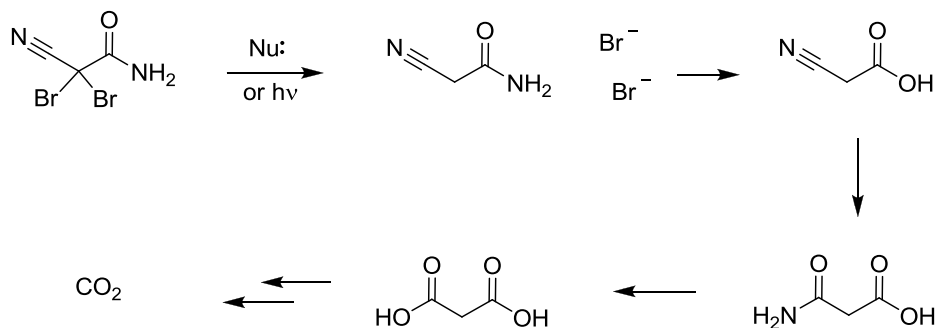


Рис. 5. - Реакция DBNPA с нуклеофилами при освещении солнечным светом.

Бронопол. Бронопол, 2-бром-2-нитропропан-1,3-диол – это медленно действующий длительно сохраняющийся в воде биоцид. Он обладает хорошей химической совместимостью и синергичен с другими биоцидами, в частности, с изотиазолонами. Предполагается, что бронопол действует путем окисления тиолов на поверхности клеток и белков. Shepherd с коллегами описывает бронопол как каталитический окислитель в присутствии кислорода, который действует как основной окислитель (рисунок 6), и как вещество, способное стехиометрически разлагать цистеин или глутатион в отсутствие кислорода [20]. В обоих случаях изменение клеточных тиолов тормозит развитие бактерий или убивает их. В случае аэробной обработки выработка супероксида приводит к дальнейшему окислительному повреждению бактерий - вероятно, это и есть механизм действия биоцида.

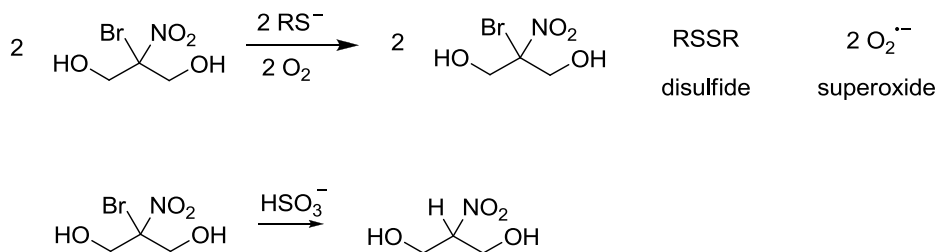


Рис. 6. Реакция бронопола с тиолами и бисульфитом.

Бронопол в целом несовместим с сильными окислителями и восстановителями, такими как свободный хлор и бисульфит натрия [21]. Сероводород и тиомочевина также инактивируют бронопол. При 20°C бронопол устойчив к гидролизу, при pH 6 период полураспада составляет годы, при pH 8 - месяцы. Высокий уровень pH в сочетании с высокой температурой сокращает срок жизни бронопола в растворе. Например, при pH 8 и 60°C ожидаемый срок полураспада бронопола составляет около 3 часов. Как и DBNPA, бронопол может быть обезврежен бисульфитом по механизму дебромирования (рисунок 6). Хотя для сброса в окружающую среду

необходимо разрешение NPDES, бронепоп в целом недолго сохраняется в окружающей среде [22].

THPS. Тетраakis(гидроксиметил)фосфония сульфат, THPS, является химическим предшественником активного биоцидного соединения - трис(гидроксиметил)фосфина (рисунок 7). Эти два химических вещества находятся в равновесии, превращение осуществляется путем гидролиза гидроксиметильной группы при фосфорном центре. Возникающий в результате фосфин представляет собой восстановитель, который разрывает биологические дисульфидные мостики (рисунок 7).

THPS несовместим с бисульфитными солями и окислителями, и эти вещества часто используются как обезвреживающие вещества. В любом случае конечный продукт - это оксид трис(гидроксиметил)фосфина (THPO), который является стабильным и нетоксичным веществом [23]. Один из патентов описывает обезвреживание THPS путем каталитического окисления в присутствии активированного угля и растворенного кислорода [24]. Добавление активированного угля позволяет более эффективно обезвреживать биоцид при высоких pH. Обычно THPS окисляется воздухом в кислой среде, тогда как в системах охлаждения вода обычно ближе к щелочному значению pH. В лабораторных условиях THPS можно также обработать щелочью чтобы ускорить гидролиз до THP, после чего добавляют перекись водорода до образования THPO [25]. Обезвреживание стока, содержащего THPS, обработкой перекисью водорода в накопительном резервуаре, одобрено USEPA в особых случаях [26].

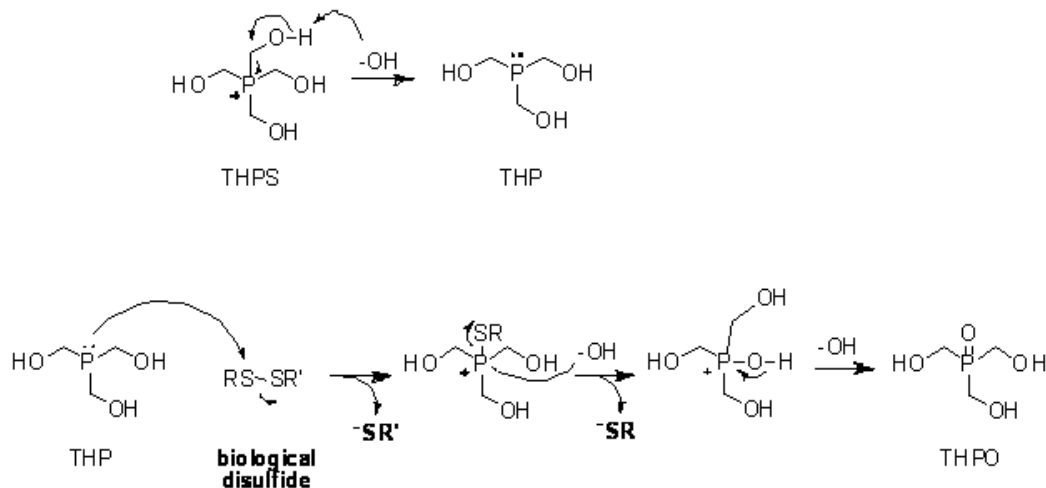


Рис. 7. Реакция THPS с клеточными тиолами.

THPS обезвреживается реакцией с бисульфитами, но не обезвреживается сероводородом. THPS действует как поглотитель сероводорода, не теряя антимикробной активности. Этот продукт также известен тем, что в присутствии аммиака или солей аммония он способен растворять отложения сульфида железа [27]. Однако эта реакция приводит к поглощению THPS, который в противном случае мог бы проявить антимикробную активность.

Обезвреживание достигается обработкой THPS четырехкратным весовым эквивалентом бисульфита натрия в щелочной среде [28]. Характер реакции между этими двумя веществами не до конца ясен, но имеется предположение о том, что протекает окислительно-восстановительная реакция [29]. Лабораторные данные показали, что 75 ppm THPS достаточно для того, чтобы уничтожить 6% смешанных аэробных бактерий в течение одного часа в присутствии 30 ppm

бисульфита натрия. Однако уже в присутствии 65 ppm бисульфита натрия за то же время уничтожается только 90% бактерий. Хотя эти данные не дают представления о количестве остаточного THPS, они показывают, что активность вещества быстро тормозится даже при невысокой концентрации бисульфита натрия [30].

Прочие неокисляющие биоциды

На протяжении многих лет в качестве неокисляющих биоцидов для промышленных систем водоподготовки широко использовались различные катионные четвертичные аммониевые соли. Обезвреживание этих веществ достигается физико-химической адсорбцией на твердых материалах, таких как бентонитовые глины, а также путем реакции с веществами анионного характера [31,32]. В качестве типичного подхода описано использование как минимум шестикратного количества глины (по отношению к содержанию ЧАО) перед сбросом стоков в окружающую среду [33]. В качестве анионогенных веществ, используемых для обезвреживания, применяются стеарат натрия, додецилсульфат натрия, додецилглицин, додециламиноэтилглицин, пальмитат натрия, олеат натрия, линолеат натрия, диоктилсульфосукцинат натрия и алкилнафталинсульфонат. Проблемой при использовании глин в качестве нейтрализаторов становится длительное время осаждения инертных материалов и их экологическое воздействие.

Для трибутилтетрадецилфосфония хлорида (ТТРС) в качестве обезвреживающего вещества рекомендуется бентонит. Рекомендуемое соотношение составляет 10 частей бентонита (как взвешенных веществ) : 1 часть активного вещества (ТТРС). Механизм реакции - адсорбция, весь процесс протекает менее чем за 10 минут [34].

Биоцид 4-хлор-2-диалкиламин-s-триазин (другое название - тербутилазин; TBZ) используется в системах водоподготовки в качестве альгицида. Для TBZ рекомендуется использовать в качестве обезвреживающего вещества активированный уголь, поглощающая способность которого составляет 2800 мг TBZ на грамм активированного угля [34].

К числу двух основных карбаматных биоцидов, используемых в системах охлаждения, относятся калиевая и натриевая соли диметилдитиокарбамата (DMDC) и этилен-бис-дितिокарбамат (EBDC). Для обезвреживания дитиокарбаматов используют разбавление и подкисление слабыми кислотами. Нейтрализация наступает при pH 2-3 [35].

Обезвреживание окисляющих биоцидов

К числу окисляющих биоцидов относятся продукты, содержащие свободные галогены (гипохлорит и гипобромит), стабилизированный гипобромит, доноры галогенов (хлор, бром-цианураты и галогенированные гидантоины), перекиси, озон, диоксид хлора и перуксусная кислота [2]. В целом неорганические соединения, содержащие серу в низких степенях окисления (бисульфиты, метабисульфиты или тиосульфаты) традиционно используются для обезвреживания свободных галогенов в системах промышленной водоподготовки. В коммерческих системах тиосульфаты обычно не используются ввиду их более медленного реагирования по сравнению с бисульфитами и метабисульфитами. Базовая реакция бисульфита и метабисульфита с хлором или бромом приводит к образованию кислотной формы галоидной соли (HCl или HBr).

Для доноров галогенов, таких как VCDMH (бромхлордиметилгидантоин), DBDMH (дибромдиметилгидантоин) и NaBr (бромид натрия) рекомендуемые обезвреживающие вещества – бисульфит натрия или метабисульфит натрия [34,36]. Весовая концентрация нейтрализатора по отношению к Cl₂ для этих двух веществ составляет соответственно 1,46:1 и 1,34:1 [37].

Резюме и выводы

Существуют разнообразные технологии и подходы, которые позволяют безопасно и эффективно обезвреживать (нейтрализовать) неокисляющие и окисляющие биоциды, используемые в промышленной водоподготовке (таблица 1). Во многих случаях для обезвреживания используются соединения, содержащие серу в низких степенях окисления, такие как бисульфиты и метафисульфиты, и реакция обычно протекает быстро. Другие подходы включают подкисление, использование активированного угля или диатомовой земли. Обезвреживание имеет критическое значение в тех случаях, когда возникают проблемы с токсичностью стоков и экологическими вопросами. Многие методы обезвреживания также полезны для обработки разливов концентрированных биоцидных продуктов. Важно также учитывать гидролиз и сроки половинного биологического разложения промышленных биоцидов, так как эти процессы для многих действующих веществ представляют собой естественные пути распада (обезвреживания). Любые рекомендованные методы должны пройти проверку для подтверждения их действенности в соответствующих условиях окружающей среды; следует также учитывать сведения, приведенные в паспортах безопасности соответствующих веществ.

Таблица 1. Методы обезвреживания биоцидов, применяемых в промышленной водоподготовке

Биоцид	Способ обезвреживания	Комментарии
Хлорметил-метилизотиазолон	Бисульфит	10-30-кратное количество по отношению к биоциду
Глутаровый альдегид	Бисульфит	2-3-кратное количество по отношению к действующему веществу-биоциду
Дибромнитрилпропионамид (DBNPA)	Бисульфит/pH	2-кратное количество по отношению к биоциду; щелочной pH
Бромнитропропандиол (бронопол)	Бисульфит/pH	Щелочной pH (Na OH)
Тетракис(гидроксиметил)фосфония сульфат (THPS)	Бисульфит	4-кратное количество по отношению к биоциду
Алкилдиметилбензиламмония соли (ADBAC)	Бентонитовая глина, анионные ПАВ	не менее 6-кратного количества глины по отношению к ЧАО
Трибутилтетрадецилфосфония хлорид (ТТРС)	Бентонитовая глина	10-кратное количество по отношению к действующему веществу биоцида
Дитиокарбаматы	Подкисление	Понижение pH до 2-3
Галогены/доноры галогенов	Бисульфит, метабисульфит, тиосульфат	1-2-кратное количество по сравнению с количеством свободного галогена

Благодарность

Авторы выражают благодарность Фараху Азарнии (Farah Azarnia, Albemarle Corporation), Джеффри Крамеру (Jeffery Kramer, BWA Water Additives), и Майклу Майеру (Michael Mayer, Mason Chemical Company) за помощь в предоставлении информации по окисляющим и неокисляющим биоцидам.

ЗНЕШКОДЖЕННЯ БІОЦИДІВ В ПРОМИСЛОВІЙ ВОДОПІДГОТОВЦІ

Terry M. Williams, Heather R. McGinley, Paul L. Wood
Dow Microbial Control, The Dow Chemical Company

Промислові біоциди використовуються для регулювання мікробного забруднення в різноманітних промислових системах водокористування, включаючи системи охолодження, виробництво паперу, видобутку нафти і мембранні технології. Як правило, програми біоцидної обробки розробляються з метою досягнення оптимальних результатів, виходячи з умов навколишнього середовища, законодавчих вимог, ефективності і витрат. До числа серйозних проблем, пов'язаних з використанням біоцидів, відноситься скидання оброблених стоків (наприклад, продувки) в системи водопідготовки чи в природні водойми. Законодавчі нормативи також впливають на кількість біоцидів, яку допускається скидати в навколишнє середовище. У багатьох випадках біоциди слід ефективно знешкоджувати або нейтралізувати перед тим, як скидати стоки. У даній статті міститься огляд конкретних методик знешкодження різних окислюючих і неокислюючих біоцидів, що знаходять повсякденне широке застосування, а також представлені приклади даних лабораторних та польових випробувань.

Ключові слова: водопідготовка, біоцид, незараження, окислювач, неокислюючий продукт, ізотіазолон, глутаровий альдегід, дибромнітрілопропіонамід, ДБНПА, бронопол, тетракіс (гідроксиметил)фосфонію сульфат, ТГФС, хлор, бром.

DEACTIVATION OF BIOCIDES IN INDUSTRIAL WATER TREATMENT

Terry M. Williams, Heather R. McGinley, Paul L. Wood
Dow Microbial Control, The Dow Chemical Company

Industrial biocides are used for microbial control in a variety of industrial water systems including, cooling, paper, oilfield, and membrane applications. Biocide treatment programs are typically designed to provide optimal results based on environmental conditions, regulatory needs, efficacy, and cost. An important area of concern relating to biocide use is discharge of the treated effluent (ex., blowdown) into waste treatment systems or natural waters. Regulatory requirements also impact the amount of biocide that may be released. In many cases, the biocide must be effectively deactivated or neutralized prior to discharge of the effluent. This paper will provide a review of the specific methods for deactivating the various oxidizing and non-oxidizing biocides commonly used today. Examples of lab and field data will be presented.

Keywords: water treatment, biocide, disinfection, oxidizer, non-oxidizing product, isothiazolones, glutaraldehyde, dibromonitripropionamide, DBNPA, bronopol, Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate, THPS, chlorine, bromine.

References:

1. NACE International. Biocide Monitoring and Control in Cooling Towers. Item No. 24230, Publication 11206, NACE International, Houston, TX. May, 2006.
2. Nalepa C.J. and T.M. Williams Biocides. Selection and Applications. *The Science and Technology of Industrial Water Treatment*, CRC Press, Boca Raton, 2010, 530 p.
3. Frayne C. Cooling Water Treatment: Principles and Practice, New York, *Chemical Publishing Company*, 1999, 486 p.

4. Paulus W., Ludensky M. Directory of Microbicides for the Protection of Materials a Handbook. Microbiological control in cooling systems, Netherlands, 2005, 650 p.
5. Fleming H.C., Geesey G.G. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems, New York, NY: Springer-Verlag, 1991, 220 p.
6. Mittleman M.M., Geesey G.G. Biological Fouling of Industrial Water Systems. A Problem Solving Approach, San Diego, Water Micro Associates, 1987, 357 p.
7. Williams T.M. Isothiazolone biocides in water treatment applications. Corrosion, Patent US, no. 04083, 2004.
8. Krzeminski S.F., Brackett C.K., Fisher J.D., Spinnler J.F. Fate of Microbicidal 3-isothiazolone compounds in the environment. Products of degradation. *J. Agric. Food Chem.*, 1975, 23, (6), pp. 1068-1075.
9. KATHON™ WT Cooling Tower, Air Washer and Papermill Slimicide. Rohm and Haas Technical Bulletin, CS-456B, 1986.
10. Williams T.M. The mechanism of action of isothiazolone biocides. CORROSION/2006, paper no. 06090, Houston, NACE International, 2006.
11. Williams T.M. Reeve ., P.F.D. Method of detoxifying industrial discharge waters. Rohm and Haas Company, US Patent no. 5.641.411 A1, 1997.
12. ERIDEN™ PF. Microbicide. Rohm and Haas Technical Bulletin, CS-669A, 2001.
13. Glutaraldehyde Safe Handling and Storage. The Dow Chemical Company, Midland, MI, 2003.
14. Cawley T.J., Leung H.W., Blessing R.L. Ecotoxicity of deactivated glutaraldehyde. *Toxicology Letters*, 1998, 95(Supp 1), pp. 235-236.
15. Jordan S.L., Russo M.R., Blessing R.L., Theis A.B. Inactivation of glutaraldehyde by reaction with sodium bisulfate. *J. Toxicol. Environ. Health*, 1996, 47(3), p. 299-309.
16. Exner J. H., Burk G.A., Kyriacou D. Rates and Products of Decomposition of 2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide. *J. Agr. Food Chem.*, 1973, 21(5), pp. 838-842. doi: 10.1021/jf60189a012
17. DOW Antimicrobial 7287 and DOW Antimicrobial 8536: The fast-acting, broad-spectrum biocides with low environmental impact. *The Dow Chemical Company*, Midland, MI, 2002.
18. The Use of DBNPA as a Hydrotest Biocide. *The Dow Chemical Company*, Midland, MI, 2003.
19. USEPA RED Fact Sheet for DBNPA. Document no. 738-F-94-023. Available at: <http://nepis.epa.gov>. (1994)
20. Shepherd J.A., Waigh R.D., Gilbert P. Antibacterial Action of 2-Bromo-2-Nitropropane-1, 3-Diol (Bronopol). *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1988, 32 (11), pp. 1693-1698.
21. Product Information Sheet for BIOBAN BP 10/30, *The Dow Chemical Company*, Midland, MI, 2003.
22. Reregistration Eligibility Decision Bronopol, USEPA Case 2770.
23. MSDS for THPO, Cytec Industries, 2004.
24. Cooper K.G., Talbot R.E., Davis K.P., Saunders M.A. Deactivation of Phosphonium Biocides. Albright & Wilson Ltd, Patent US No. 5.030,358, 1991.
25. Cristau H.J., Brahic C., Pirat J.L. Cristau H.J., Brahic C., Pirat J.L. *Tetrahedron*, 2001, 57, 44, pp. 9149-9156. *Tetrahedron*, 2001, 57, 44, pp. 9149-9156. Doi:10.1016/S0040-4020(01)00929-2
26. Fact Sheet for NPDES Permit no. MA0040240. Available at: <http://pubweb.epa.gov>.
27. Jeffery J.C., Odell B., Stevens N., Talbot R.E. Self-assembly of a novel water soluble iron(II) macrocyclic phosphine complex from tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate and

- iron(II) ammonium sulfate: single crystal X-ray structure of the complex. *Chem. Commun.*, 2000, pp. 101-102. doi: 10.1039/A908309J
28. AQUACAR™ THPS 75 Water Treatment Microbiocide Antimicrobial for Industrial Water Treatment. Applications. The Dow Chemical Company. Product bulletin, 53-01944-07/15/06-PS.
 29. McIlwaine D.B., Paulus W. Oilfield application of biocides. In *Directory of Microbicides for the Protection of Materials a Handbook*, Netherlands, 2005, pp. 157-175.
 30. Unpublished data.
 31. Jacob, J. T. Detoxification of residual quaternaries. Chemed Corporation. Patent US, no. 4204954, 1980.
 32. Vasconcellos S.R., Lyons L.A., Mohn. M.F. Detoxification agents for surfactant based biocides. Betz Laboratories Inc. Patent US, no. 5169536, 1992.
 33. Personal communication: Michael Mayer (Mason Chemical Company)
 34. Personal communication: Jeffery Kramer (BWA Water Additives).
 35. Alco Chemical Corporation. AQUATREAT™ Microbicides. Section III. Handling and Toxicology: Neutralization for disposal.
 36. Personal communication: Farah Azarnia (Albemarle Corporation)
 37. White G.C. *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. 4th Edition. New York, John Wiley & Sons, 1999, 1062 p.