

РОЗРОБКА ПРОМИСЛОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ БЕЗПЕЧНОГО ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ БІОЦИДОМ НЕОКИСНОЇ ДІЇ

М.О. Сусь, Т.Є. Мітченко, Н.В. Макарова

Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

e-mail: msus87@gmail.com

В роботі досліджено умови технологічної реалізації процесу знезараження води за допомогою полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) з подальшим видаленням надлишку реагенту на слабкокислотному макропористому катіоніті. Показана принципова можливість організації багатоциклового процесу видалення ПГМГ різними формами (H^+ , Na^+) слабкокислотного катіоніту до значення залишкової концентрації реагенту $0,1 \text{ мг/дм}^3$. В ході досліджень доведено, що запропонована технологія забезпечує ефективне видалення біоциду з води та не призводить до її вторинного мікробіологічного забруднення. Встановлено, що ПГМГ, вилучений під час регенерації зберігає свої біоцидні властивості та може повторно використовуватись для знезараження води в замкненій технології. Розроблені принципові технологічні схеми організації процесу видалення ПГМГ: одностадійна схема з одноразовим використанням катіоніту та замкнена багатоциклова схема в режимі сорбції-регенерації з повторним використанням ПГМГ. На основі даних, отриманих в ході математичного моделювання та техніко-економічних розрахунків, сформульовані оптимальні умови проведення процесу видалення ПГМГ, обґрунтовано вибір форми катіоніту та технологічної схеми організації процесу в залежності від об'єкту знезараження.

Ключові слова: знезараження води, біоцид, ПГМГ, слабкокислотний катіоніт, сорбція, регенерація, загальне мікробне число (ЗМЧ).

Вступ

На сьогоднішній день знезараження води відіграє важливу роль як в питному, так і в промисловому водопостачанні. Різноманітні мікроорганізми, небезпечні для здоров'я людини, є загрозою також і для трубопроводів та водопідготовчого обладнання, оскільки призводять до поступового біологічного обростання його поверхні, мембранних елементів тощо. Крім того, останнім часом все частіше виникає проблема, пов'язана з необхідністю «консервації» води при її тривалому транспортуванні (забезпечення водного і залізничного транспорту питною водою), для доставки якісної та безпечної питної води населенню в країни з її дефіцитом чи регіони, що зазнали стихійного лиха [1]. Універсальний метод хлорування, що найчастіше використовується сьогодні, має суттєві недоліки: висока корозійна активність хлор-реагентів та здатність до утворення токсичних побічних продуктів в ході знезараження води різного складу. Більш безпечні методи озонування та УФ-опромінення досить дорогі і не мають пролонгованої дії. Таким чином, пошук ефективних, безпечних та недорогих технологій знезараження води є актуальним сьогодні.

В останні роки зростаючої популярності набуває використання ефективних і в той же час більш екологічно безпечних біоцидних реагентів неокисної дії [2]. Водночас, через недостатню вивченість їхніх властивостей та характеру впливу на живі організми, основною областю застосування цих біоцидів є промислова водопідготовка [3]. Тим не менше, існують приклади ефективного знезараження питної води за допомогою реагентів на основі полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) – неокисного біоциду широкого спектру дії [4]. Залежно від складу води і її призначення ефективні концентрації біоциду варіюють в діапазоні $1,5 - 4,3 \text{ мг/дм}^3$ [4, 5]. Разом з тим залишкова кількість ПГМГ в очищеній воді регулюється в межах певних встановлених норм. Так, в Україні його залишкова концентрація не повинна перевищувати 1 мг/дм^3 для питної води та $0,1 \text{ мг/дм}^3$ для водойм господарсько-побутового призначення [4]. Проте, останнім часом збільшилась кількість робіт присвячених дослідженню токсичних та мутагенних властивостей ПГМГ, що свідчать про небезпечність тривалого впливу даного біоциду на живі організми в концентраціях, що перевищують $0,1$ та навіть $0,03-0,01 \text{ мг/дм}^3$ [6]. Необхідність, з

одного боку, використовувати певні дієві концентрації біоциду, а з іншого – забезпечувати відповідність досить жорстким вимогам до залишкових концентрацій у воді, потребує розробки методу та технології ефективного видалення надлишку ПГМГ після стадії знезараження.

В ході попередніх досліджень було запропоновано спосіб видалення ПГМГ після стадії дезінфекції за допомогою макропористого слабкокислотного катіоніту з карбоксильними групами та показано високу його ефективність [7].

На даному етапі метою роботи було: дослідити можливість зниження концентрації ПГМГ у воді до значення 0,1 мг/дм³ (в 10 разів нижче діючих нормативів для питної води в Україні); перевірити можливість реалізації процесу видалення ПГМГ в циклічному режимі; провести техніко-економічні розрахунки та розробити принципові технологічні схеми організації процесу безпечного знезараження води різного призначення за допомогою ПГМГ.

Об'єкти і методи досліджень

Об'єктами дослідження були:

1) зворотньоосмотична вода, що внаслідок тривалого зберігання мала досить високу мікробіологічну забрудненість. Основні характеристики води наведено в таблиці 1;

Таблиця 1. Основні хімічні та мікробіологічні характеристики води

Загальний солевміст, мг/дм ³	Загальна твердість, мг-екв/дм ³	Кальцій, мг-екв/дм ³	Магній, мг-екв/дм ³	ЗМЧ*, КУО**/см ³
10	0,05	0,04	0,01	> 1000

*ЗМЧ – загальне мікробне число, **КУО – колоній-утворюючі організми

2) водний розчин ПГМГ з вихідною концентрацією 5 мг/дм³;

3) макропористий слабкокислотний катіоніт, характеристики якого наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Основні характеристики досліджуваного катіоніту

Функціональний тип	Функціональна група	Природа матриці	Тип пористої структури	ПОЄ** г-екв/дм ³
Слабкокислотний катіоніт	Карбоксил	АДВБ*	Макропористий	3,8

*АДВБ – акрил-дивінілбензолна матриця; ** ПОЄ – повна обмінна ємність.

Дослідження процесів сорбції ПГМГ слабкокислотним катіонітом та регенерації катіоніту проводились в динамічних умовах, параметри яких наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Умови проведення експерименту

Стадія процесу	Параметр	Значення, од. виміру
Сорбція	<ul style="list-style-type: none"> концентрація розчину ПГМГ - форма катіоніту- швидкість подачі розчину ПГМГ- 	5 мг/дм ³ Na ⁺ або H ⁺ 20 лит. об/год.
Регенерація	<u>I - переведення катіоніту в H-форму:</u> <ul style="list-style-type: none"> регенераційний агент – витрата HCl - швидкість подачі HCl - <u>II - переведення катіоніту в Na-форму:</u> <ul style="list-style-type: none"> регенераційний агент – витрата NaOH - швидкість подачі NaOH - 	0,5 % HCl 15 лит. об. 2 лит. об/год. 5 % NaOH 10 лит. об. 3 лит. об/год.

В рамках мікробіологічних досліджень визначали загальне мікробне число в зразках вихідної та обробленої води методом фільтрації з використанням мембранних фільтрів зі стандартним діаметром пор (0,45 мкм) та стандартних поживних середовищ фірми «Sartorius stedim biotech» (Німеччина).

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження можливості організації багатоциклового режиму сорбції-регенерації ПГМГ з використанням Na^+ та H^+ -форм катіоніту.

На рис.1 представлені вихідні криві сорбції ПГМГ різними формами катіоніту, отримані в двоциклового режимі сорбція-регенерація.

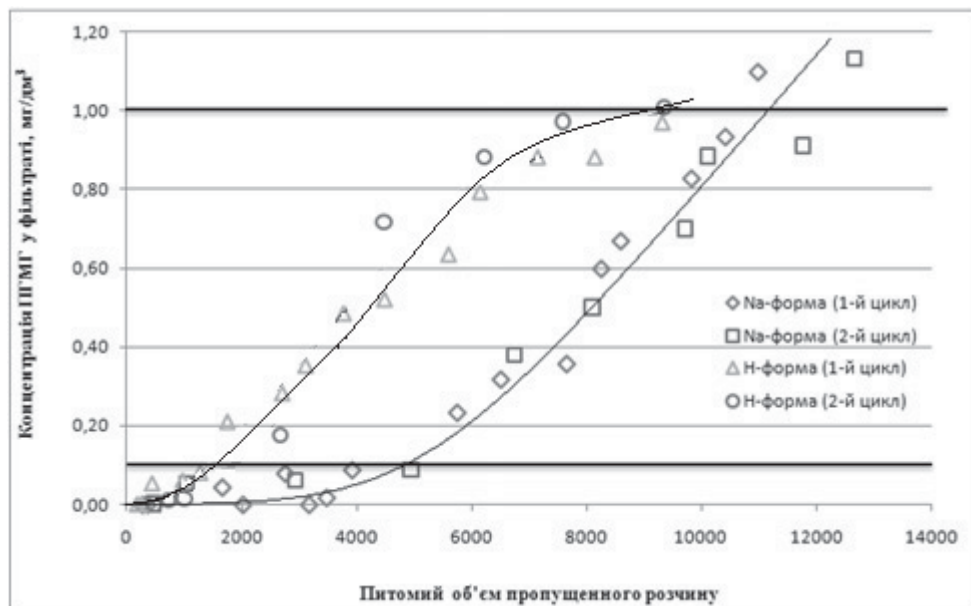


Рис. 1. Вихідні криві сорбції ПГМГ різними формами катіоніту в двоциклового режимі.

Аналіз отриманих вихідних кривих сорбції показав, що даний спосіб дозволяє знизити залишкову концентрацію біоциду не лише до значення $1,0 \text{ мг/дм}^3$, але й до $0,1 \text{ мг/дм}^3$. При цьому до моменту досягнення проскокової концентрації $0,1 \text{ мг/дм}^3$ об'єм води, очищеної одиницею об'єму смоли, складає близько 5000 пит. об. у випадку використання Na^+ -форми катіоніту та 1500 пит. об. у випадку H^+ -форми. Щодо концентрації $1,0 \text{ мг/дм}^3$, то ці значення складають понад 10500 пит. об. та близько 9000 пит. об. для Na^+ -і H^+ -форм, відповідно.

Крім того, як свідчать результати другого циклу сорбції, для обох форм катіоніту, завдяки високому ступеню регенерації, спостерігається практично повне відновлення сорбційних властивостей.

Таким чином, обидві форми катіоніту можуть бути використані для організації багатоциклового процесу ефективного видалення ПГМГ з води як до концентрації $1,0$, так і до $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Дослідження мікробіологічних показників на різних етапах процесу.

Оскільки запропонований спосіб видалення ПГМГ, в першу чергу, є складовою технології знезараження води, необхідною його характеристикою є збереження бактеріологічної чистоти води після контакту з катіонітом і вилученням надлишку біоциду. З цією метою у зразках води аналізували ЗМЧ на різних етапах експерименту. Результати досліджень представлені в табл. 4.

Як свідчать отримані дані, знезаражена за допомогою ПГМГ вода внаслідок контакту з катіонітом не лише звільняється від надлишку біоциду, але й залишається безпечною з точки зору мікробіологічного забруднення.

Таблиця 4. Результати аналізу ЗМЧ зразків води на різних етапах експерименту, КУО/см⁵

Вихідна вода	ЗМЧ у зразках			Вимоги до ЗМЧ згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10
	Вода, знезаражена ПГМГ	Фільтрат після катіоніту в H^+ -формі	Фільтрат після катіоніту в Na^+ -формі	
200	0	2	1	< 100

Крім того, в ході досліджень було встановлено, що ПГМГ, вилучений внаслідок регенерації катіоніту, повністю зберігає свої бактерицидні властивості і може бути використаний для знезараження води в наступних циклах (рис. 3.).

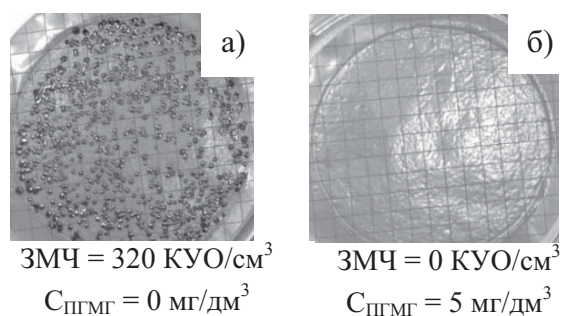


Рис. 3. ЗМЧ вихідної води (а) та води після контакту з розчином ПГМГ, вилученим під час регенерації (б)

ЗМЧ = 320 КУО/см³
C_{ПГМГ} = 0 мг/дм³

ЗМЧ = 0 КУО/см³
C_{ПГМГ} = 5 мг/дм³

Принципові технологічні схеми знезараження води за допомогою ПГМГ.

На основі проведених досліджень можна запропонувати два варіанти реалізації технології знезараження води за допомогою ПГМГ, принципів технологічних схем яких наведено на рис.4:

I. Одностадійна схема без регенерації. При цьому фільтр з катіонітом працює лише в режимі сорбції до вичерпання сорбційної ємності смоли по ПГМГ (проскок 0,1 мг/дм³), після чого катіоніт замінюється свіжим (рис. 4а).

II. Багатоциклова схема з регенерацією. Процес організується в багатоцикловому режимі сорбція-регенерація з повторним використанням для знезараження вихідної води ПГМГ, вилученого в ході регенерації (рис. 4б).

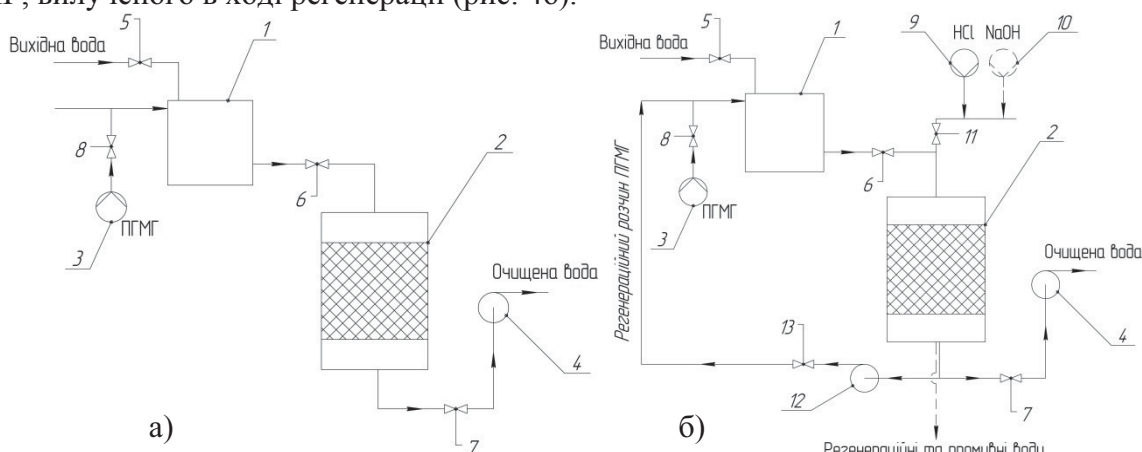


Рис. 4. Технологічні схеми процесу знезараження води за допомогою ПГМГ: 1 – бак-змішувач; 2 – сорбційний фільтр; 3 – насос-дозатор ПГМГ; 4 – насос подачі очищеної води, 9 - насос-дозатор луку; 10 - насос-дозатор кислоти; 12 – насос подачі розчину ПГМГ, вилученого в ході регенерації; 5 – 8, 11, 13 - електромагнітні клапани.

Обидві запропоновані схеми реалізуються наступним чином: вихідна вода подається в бак (1), де змішується з розчином ПГМГ до заданої концентрації, внаслідок чого дезінфікується. Знезаражена вода поступає на сорбційний фільтр (2), завантажений слабокислотним катіонітом, та, проходячи через нього, очищується від ПГМГ. Отримана вода, що відповідає нормативам як по вмісту біоциду, так і за мікробіологічними показниками, за допомогою насосу (4) подається споживачеві. Відпрацьований катіоніт (за схемою I) замінюється свіжим і процес відновлюється.

За схемою II при досягненні проскокової концентрації ПГМГ у фільтраті здійснюється регенерація фільтру. З цією метою через відпрацьований катіоніт пропускають розрахункову кількість соляної кислоти та переводять катіоніт в H⁺-форму. При цьому вилучається ПГМГ, що за допомогою насосу (12) повертається в цикл для повторного застосування в процесі знезараження води. При використанні катіоніту в H⁺-формі сорбент відмивається очищеною водою від кислоти та запускається в роботу. Для переводу катіоніту в сольову форму (Na⁺) через нього додатково пропускають розрахункову кількість розчину луку, відмивають від залишків луку та переводять фільтр в режим сорбції.

Техніко-економічні розрахунки процесу знезараження води за допомогою ПГМГ

Технологічні параметри процесу видалення ПГМГ з води слабкокислотним катіонітом розраховувались із використанням однокомпонентної дифузійної моделі динаміки сорбції [8], адекватність застосування якої для математичного опису даного процесу було показано в [9]. Як коефіцієнти моделі (коефіцієнт внутрішньої дифузії, константа Генрі, фізико-хімічні характеристики катіоніту, значення концентрацій) використовували дані попередніх експериментальних досліджень динаміки сорбційного вилучення ПГМГ, отримані для обох (H^+ і Na^+) форм катіоніту [9].

Розрахунки проводили для стандартного адсорбційного апарату діаметром 25,7 см та висотою шару заправки катіоніту 80 см (об'єм заправки – 40 дм³). Вихідна концентрація ПГМГ в розчині складала 5 мг/дм³, проскокова концентрація ПГМГ- 0,1 мг/дм³.

Розраховані залежності технологічних параметрів (тривалості фільтроциклу $T_{ф-ц}$ та ступеня відпрацьованості катіоніту α) процесу сорбції біоциду від лінійної швидкості пропускання розчину крізь шар сорбенту наведено на рис. 5.

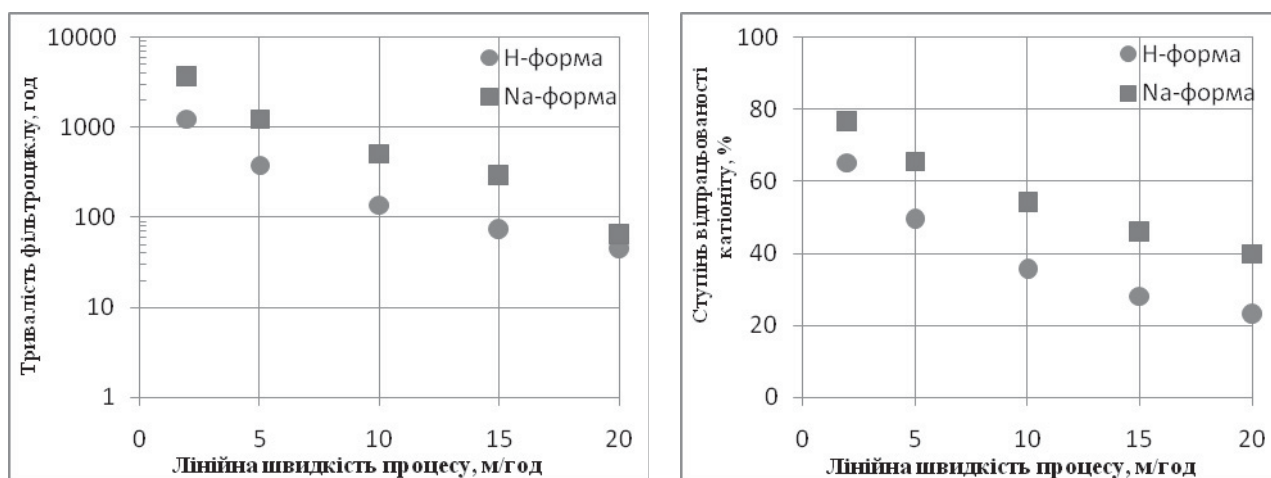


Рис. 5. Залежність $T_{ф-ц}$ та α від швидкості потоку води

Для подальшого вибору оптимальної схеми організації технологічного процесу розрахунки техніко-економічних показників проводили з використанням даних, отриманих за допомогою математичної моделі для обох форм катіоніту і, відповідно, двох режимів (без регенерації та з регенерацією катіоніту). Розрахунки проводили за наступних умов: режим роботи фільтру - безперервний (24 год.), тривалість роботи фільтру - 1 рік. Результати розрахунків представлено графічно на рисунку 6.

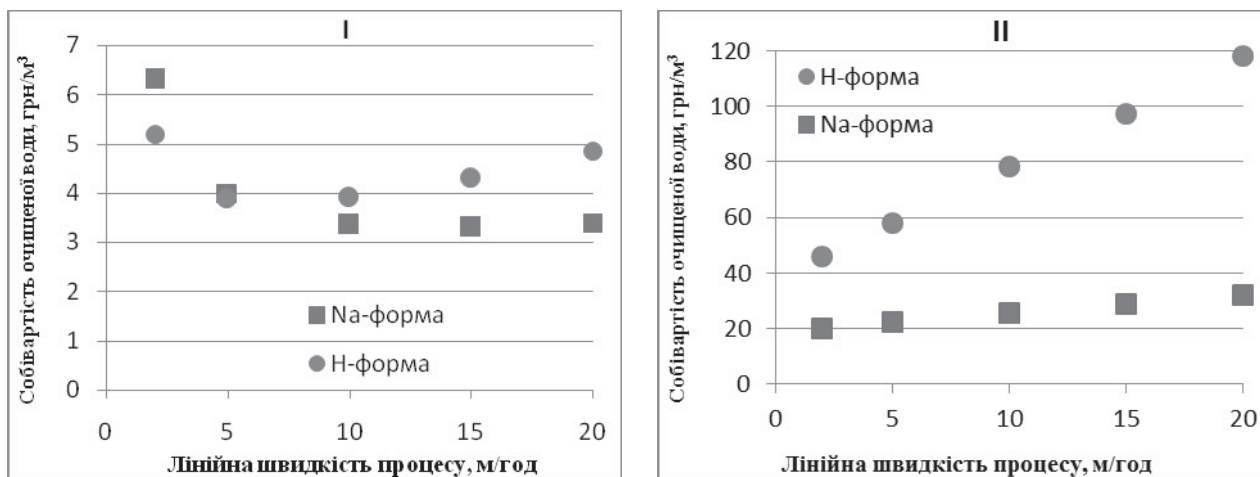


Рис. 6. Залежність собівартості очищеної води від форми катіоніту і режиму процесу. (I – режим з регенерацією; II – режим без регенерації).

Аналізуючи дані, представлені на рисунках, можна сформулювати наступні оптимальні умови організації процесу видалення надлишку ПГМГ з води катіонітом:

1. В багатоцикловій замкненій схемі з регенерацією для процесів з невисокою швидкістю (до 10 м/год) можна використовувати катіоніт як в H^+ -формі, так і в Na^+ -формі, оскільки при цьому собівартість очищеної води відрізнятиметься не суттєво. Разом з тим, при підвищенні швидкості (продуктивності) процесу у випадку H^+ -форми собівартість очищеної води, на відміну від Na^+ -форми, зростає, що пояснюється збільшенням кількості циклів сорбції-регенерації і, як наслідок, зростанням витрат на реагенти. Таким чином, для процесів з великою продуктивністю в даному варіанті схеми доцільно застосовувати катіоніт в Na^+ -формі (наприклад, для пунктів очистки та розливу питної води та ін.)
2. Найменша собівартість очищеної води для одностадійної безрегенераційної схеми спостерігається при використанні катіоніту в Na^+ -формі. Однак, при цьому підвищення швидкості (продуктивності) процесу призводить до зростання собівартості очищеної води, що пов'язано з витратами на заміну катіоніту. Таким чином, даний варіант технологічної схеми доцільно використовувати для процесів очистки води з невисокою продуктивністю (системи забезпечення питною водою залізничного і водного транспорту, доставка невеликих об'ємів води в умовах надзвичайних ситуацій).

Висновки:

1. Показана принципова можливість організації багатоциклового процесу видалення ПГМГ різними формами слабкокислотного катіоніту до значення залишкової концентрації реагенту $0,1 \text{ мг/дм}^3$.
2. Встановлено, що ПГМГ, вилучений в ході регенерації, зберігає свої біоцидні властивості та може повторно використовуватись для знезараження води в замкненій технології.
3. Розроблені принципові технологічні схеми реалізації процесу видалення ПГМГ: одностадійна схема з одноразовим використанням катіоніту та замкнена багатоциклова схема сорбції-регенерації з повторним використанням ПГМГ.
4. На основі даних, отриманих в ході математичного моделювання та техніко-економічних розрахунків, були сформульовані оптимальні умови проведення процесу видалення ПГМГ в залежності від об'єкту знезараження води.

РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ БЕЗОПАСНОГО ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ БИОЦИДОМ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

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

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

В работе исследованы условия технологической реализации процесса обеззараживания воды с помощью полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) с последующим удалением избытка реагента на слабкокислотном макропористом катионите. Показана принципиальная возможность организации многоциклового процесса удаления ПГМГ разными формами (H^+ , Na^+) слабкокислотного катионита до значения остаточной концентрации реагента $0,1 \text{ мг/дм}^3$. В ходе исследований доказано, что предложенная технология обеспечивает эффективное извлечение биоцида из воды и не приводит к ее вторичному микробиологическому загрязнению. Установлено, что ПГМГ, извлеченный во время регенерации, сохраняет свои биоцидные свойства, и может повторно использоваться для обеззараживания воды в замкнутой технологической схеме. Разработаны принципиальные технологические схемы организации процесса удаления ПГМГ: одностадийная схема с одноразовым использованием катионита и замкнутая многоцикловая схема в режиме сорбции-регенерации с повторным использованием ПГМГ. На основе данных, полученных в ходе математического моделирования и технико-экономических расчетов, сформулированы оптимальные условия проведения процесса извлечения ПГМГ, обоснован выбор формы катионита и технологической схемы организации процесса в зависимости от объекта обеззараживания.

Ключевые слова: обеззараживание воды, биоцид, ПГМГ, слабокислотный катионит, сорбция, регенерация, общее микробное число (ОМЧ).

DEVELOPMENT OF INDUSTRIAL PROCESS OF SAFE WATER DISINFECTION WITH NON-OXIDIZING BIOCID

M. Sus, T. Mitchenko, N. Makarova

National Technical University of Ukraine "KPI", Kiev

e-mail: msus87@gmail.com

The conditions of the technological implementation of the process of water disinfection using polyhexamethyleneguanidine (PHMG) followed by removal of reagent excess by macroporous weak acid cation-exchange resin (CER) were studied. The principal possibility of PHMG removal with different forms (H^+ , Na^+) of CER to the value of the residual concentration of the reagent 0.1 mg/L in multicycle process was shown. It was demonstrated that the proposed technology provides an effective biocide removal from the water and does not lead to its secondary microbial contamination. It was ascertained that PHMG recovered during regeneration maintains its biocidal properties and can be used for disinfection of water in a closed circuit process. The basic technological schemes of the process of PHMG removal were developed: single-stage scheme with one-time use of CER and a closed-cycle scheme with absorption-regeneration mode and PHMG reuse. According to data obtained during mathematical modeling and engineering-and-economical calculations optimal conditions for the process of PHMG removal were formulated. The choice of ionic form of CER and technological schemes of the process according to the object of disinfection was establish.

Keywords: disinfection of the water, biocide, PHMG, weak acid cation-exchange resin, sorption, regeneration, total microbial count (TMC).

Список літератури:

1. Coping with water scarcity — Challenge of the twenty-first century / UN-Water, Food and Agriculture Organization. — 2007. — 29 p.
2. Сусь М.О. Використання біоцидних реагентів різної природи у водопідготовці / М.О. Сусь, Т.Є. Мітченко // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2011. — №3(5). — С. 39 — 48.
3. Сусь М.А. Биоциды для промышленной водоподготовки / М.А. Сусь // Вода и водоочистные технологии. Научно-практический журнал. — 2012. — №3(63). — С. 12 — 18.
4. Методичні рекомендації щодо застосування засобу «АКВАТОН-10» для знезараження об'єктів водопідготовки і води при централізованому, автономному та децентралізованому водопостачанні.
5. Воинцева И.И. Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид для очистки и обеззараживания воды как альтернатива реагентам-окислителям. Часть 2 / И.И. Воинцева // Вода: химия и экология. — 2011. — №8. — С. 28 — 35.
6. Гончарук В.В. Дезинфицирующие свойства полигексаметиленгуанидина хлорида и факторы, влияющие на его активность / В. В. Гончарук, Н. Г. Потапченко, В. Н. Косинова, Т. И. Левадная // Химия и технология воды. — 2006. — 28, №5. — С. 491 — 504.
7. Сусь М.О. Фізико-хімічні засади процесу видалення з води біоцидного препарату на основі полігексаметиленгуанидину слабокислотним катіонітом / М.О. Сусь, Т.Є. Мітченко, Н.В. Макарова // Журнал «Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті». — 2010. — №1(1). — С. 4 — 11.
8. Венецианов Е.В. Динамика сорбции из жидких сред / Е.В. Венецианов, Р.Н. Рубинштейн. — М. : Наука, 1983. — 238 с.
9. Сусь М.О. Математичне моделювання процесу видалення ПГМГ з води слабокислотним катіонітом / М.О. Сусь, Н.В. Макарова // Технології очищення стічних вод і водопідготовки : тези доповідей Міжнар. наук.-техн. конфер. (3–5 грудня 2013 р.). — Київ : НТУУ «КПІ», 2013.