

**Т.Є. МІТЧЕНКО**, докт. техн. наук, **Н.В. МАКАРОВА**, канд. техн. наук,  
**О.А. ШЕВЧУК**, **М.О. СУСЬ**, НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна

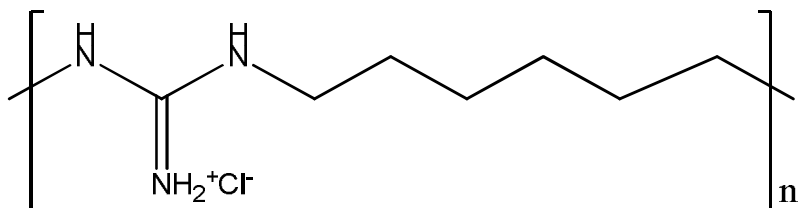
## **ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИБІР ОПТИМАЛЬНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ НАДЛИШКУ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ**

Запропоновано метод зниження надлишку полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) після стадії дезінфекції до встановлених нормами значень 1 і 0,1 мг/дм<sup>3</sup> з використанням ПГМГ-селективних сорбентів. Встановлено, що слабокислотний макропористий катіоніт володіє досить високою здатністю сорбувати ПГМГ і, як наслідок, є придатним для ефективного його видалення. Крім того, показано перспективну можливість регенерації катіоніту хлоридною кислотою.

The method of polyhexamethyleneguanidine (PHMG) excess reduction to the standard values of 1 and 1,0 mg/L after water disinfection using selective sorbents was proposed. It has been found that weak acidic macroporous cation exchange resin has sufficiently high ability to sorb PHMG. Consequently, it can be used for efficient removal of PHMG. In addition, promising ability of cation exchange resin regeneration using hydrochloric acid was shown.

Проблема підготовки питної води, її очистка й знезаражування, досі залишається відкритою і особливо актуальною. Поряд із хлоруванням, озонуванням, обробкою води активним мулом й іншими методами, в останні роки як дезінфектанти все частіше використовують високомолекулярні флокулянти. Особлива увага практиків і вчених приділяється класу дезінфікуючих засобів на основі солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ).

Солі ПГМГ представляють собою високомолекулярні похідні азотистої основи – гуанідину. Елементарні ланки макромолекул полігуанідинів включають гуанідинові угруповання із трьома атомами азоту, електрони яких делокалізовані [1]. Структурна формула елементарної ланки макромолекули ПГМГ:



де  $n = 30 - 90$ .

Характерною особливістю ПГМГ є те, що в розчинах залежно від умов він може перебувати в двох конформаціях – згорнутій і розгорнутій. Так, в розбавлених розчинах відбувається дисоціація іоногенних груп полімеру, в результаті чого збільшується кількість незкомпенсованих протиіоном  $\text{Cl}^-$  позитивнозаряджених центрів. Це призводить до електростатичного відштовхування фіксованих зарядів і, як наслідок, розгортання макроклубків (розгорнута конформація). В свою чергу, згорнуту конформацію ПГМГ набуває в присутності індиферентних електролітів, на зразок хлориду натрію  $\text{NaCl}$ . При введенні  $\text{NaCl}$  збільшується кількість протиіонів хлору, що компенсують позитивний заряд на макромолекулах, призводячи до згортання макроклубків [2].

Завдяки специфічній хімічній будові ланок – поєднанню в ланках полімерного ланцюга полярних та неполярних фрагментів – і самій полімерній природі ПГМГ проявляє властивості катіонного поліелектроліту, адгезиву та поверхнево-активної речовини. Крім того, солі ПГМГ володіють широким спектром біоцидної активності: вони здійснюють бактерицидну, віруліцидну, спороцидну, фунгіцидну, альгіцидну, пестецидну, інсектицидну дію [1]. Поєднання біоцидної активності і флокулюючої дії солей ПГМГ створює можливість їх застосування у вигляді розчинів індивідуального препарату чи в суміші з іншими компонентами для дезінфекції та знезараження:

- інструментів медичного призначення;
- водозабірних споруд і технологічного обладнання;
- засобів зберігання і транспортування мінеральних вод;
- плавальних та лікувальних басейнів;
- стічних вод;
- ліній розливу фасованих питних вод і контейнерів для їх зберігання.

Знезаражувальна активність ПГМГ певним чином залежить від рН середовища. Так, в роботі [3] було встановлено, що в лужному середовищі полімер проявляє вищу дезінфікуючу здатність, у порівнянні з нейтральним чи кислотним.

Особливий інтерес представляє можливість застосування ПГМГ в якості біоциду на стадії передпідготовки води в баромембранних технологіях з метою запобігання біообростання мембран. В цьому випадку при дозуванні ПГМГ у вихідну воду відбувається не тільки її дезінфекція, але і ефективно запобігання розвитку мікрофлори на зворотньоосмотичних і

нанофільтраційних елементах, що, в свою чергу, продовжує термін їх експлуатації.

Проте, найперспективнішим є використання ПГМГ для дезінфекції води в системах централізованого господарсько-питного водопостачання [4], що дозволяє замінити традиційні знезаражувальні реагенти (хлор, хлораміни, озон та ін.) і коагулянти (солі алюмінію та заліза), оскільки, на противагу вказаним реагентам, ПГМГ менш токсичний і водночас характеризується більшою ефективністю та пролонгованою дією [5].

На сьогодні препарати на основі ПГМГ промислово випускаються і використовуються переважно у вигляді висококонцентрованих розчинів (АКВАТОН-10, ДЕЗАВІД, СЛАВІН, НІТОЦИД і т.д.) вітчизняного та закордонного виробництва. Однак, мінімальна доза ПГМГ, необхідна для ефективної обробки, знаходиться в діапазоні концентрацій 2,5 – 15 мг/дм<sup>3</sup> [1, 6], тоді як залишкова концентрація ПГМГ в питній воді не повинна перевищувати 1 мг/дм<sup>3</sup> і 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [1, 6]. Крім того, використання ПГМГ на стадії передочистки води з використанням баромембранних методів демінералізації і очистки приводить до осадження останнього на бар'єрному шарі мембрани і, як наслідок, зниженню її проникності [7].

Зазначені проблеми можна вирішити шляхом селективного видалення надлишку ПГМГ після стадії дезінфекції. На жаль, на сьогоднішній день досліджень в даному напрямку надзвичайно мало і вони не є досить ефективними. Так, авторами [8] запропоновано спосіб видалення надлишку ПГМГ, що полягає у фільтруванні кінцевого розчину ПГМГ через піщаний фільтр. В результаті, значна доля ПГМГ затримується, але залишкова його концентрація в промивній воді складає 1,5 – 1,9 мг/дм<sup>3</sup>, що викликає необхідність доочистки води від полімеру.

**Постановка задачі.** Аналіз особливостей застосування реагентів на основі ПГМГ показав, що задля ефективного і безпечного використання сполук ПГМГ в сфері водоочистки необхідна реалізація методів, здатних забезпечити нормований рівень його залишкової концентрації.

Метою даної роботи було вивчення можливості глибокого видалення ПГМГ з водних розчинів методом іонного обміну та порівняльне дослідження ефективності дії іонообмінних смол різного типу.

**Матеріали і методи досліджень.** В ході роботи було досліджено іоніти, які відрізняються за природою, пористою структурою і функціональним типом (табл. 1).

Таблиця 1

## Основні характеристики іонітів

№ зразка	Функціональний тип	Природа матриці	Тип пористої структури	Іонна форма
1	Слабокислотний катіоніт	ПА-ДВБ	Макропористий	Na <sup>+</sup>
2	Сильнокислотний катіоніт	СДВБ	Гелевий	Na <sup>+</sup>
3	Слабоосновний аніоніт	СДВБ	Макропористий	Cl <sup>-</sup>
4	Слабоосновний аніоніт	ПА-ДВБ	Гелевий	Cl <sup>-</sup>
5	Сильноосновний аніоніт	СДВБ	Макропористий	Cl <sup>-</sup>
6	Сильноосновний аніоніт II типу	СДВБ	Гелевий	Cl <sup>-</sup>
7	Сильноосновний аніоніт	ПА-ДВБ	Гелевий	Cl <sup>-</sup>
8	Сильноосновний аніоніт I типу	СДВБ	Гелевий	Cl <sup>-</sup>

\* Примітки: ПА-ДВБ – поліакрил-дивінілбензолна матриця, СДВБ – стиролдивінілбензолна матриця

Для експериментів використовували воду наступного складу (табл. 2):

Таблиця 2

## Склад води

Показник	Значення
pH	7,37
Загальна жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,88
Кальцій, мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,84
Магній, мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,04
Лужність загальна, мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,5
Залізо загальне, мг/дм <sup>3</sup>	0,27
Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	11,7
Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	50,4
Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	20,0
Сухий залишок, мг/дм <sup>3</sup>	328

При проведенні експериментів в статичних умовах зразки іонітів наважною 30 мг заливали водним розчином ПГМГхлориду (вихідна

концентрація 58,7 мг/л). Час контакту при постійному струшуванні складав 24 годин.

Після закінчення контакту визначали залишкову концентрацію ПГМГ в розчині. Вимірювання концентрації ПГМГ в водних розчинах проводили фотоколориметричним методом визначення оптичної густини продукту взаємодії ПГМГ з органічним барвником еозином при довжині хвилі 540 нм [2].

При проведенні динамічних досліджень іоніт № 1 об'ємом 10 см<sup>3</sup> завантажували в колонку і пропускали через нього розчин ПГМГ з концентрацією 5 мг/дм<sup>3</sup>. Швидкість пропускання розчину через колонку складала 200 питомих об'ємів за годину (об/об·год), подачу розчину здійснювали згори-вниз.

**Результати досліджень і їх обговорення.** Результати експериментальних досліджень приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Сорбційна здатність досліджених іонітів щодо ПГМГ

№ зразка	Рівноважна концентрація ПГМГ в розчині, мг/дм <sup>3</sup>	Кількість адсорбованого ПГМГ, мг/Гсмоли	Коефіцієнт розподілу Kd <sub>масовий</sub>
1	13,7	150,0	1472
2	54,4	14,6	269
3	54,8	13,1	239
4	55,6	10,0	180
5	56,5	7,5	133
6	56,9	7,0	123
7	56,7	7,0	123
8	57,3	5,0	87

Порівняльна оцінка здатності різних іонітів видаляти ПГМГ показала, що серед досліджених іонообмінних смол найвищою сорбційною спорідненістю до ПГМГ характеризується слабокислотний макропористий катіоніт в Na<sup>+</sup>-формі, синтезований на основі поліакрилової кислоти та ДВБ, що містить карбоксильні функціональні групи.

В той же час, слід відмітити, що як гелеві, так і макропористі катіоніти, відмінні за функціональним типом, не проявили високої селективності до даного біоцидного полімеру.

Зважаючи на те, що іоніт № 1 проявив найвищу, у порівнянні з іншими іонітами, сорбційну здатність до ПГМГ, його було обрано для проведення досліджень в динамічних умовах.

Результати динамічних експериментів, проведених з використанням іоніту № 1, показали можливість зниження концентрації ПГМГ у воді з  $5 \text{ мг/дм}^3$  в початковій воді до  $< 0,1 \text{ мг/дм}^3$  при незмінно низьких бактеріологічних показниках якості води. Вихідна крива сорбції ПГМГ на катіоніті, представлена на рисунку.

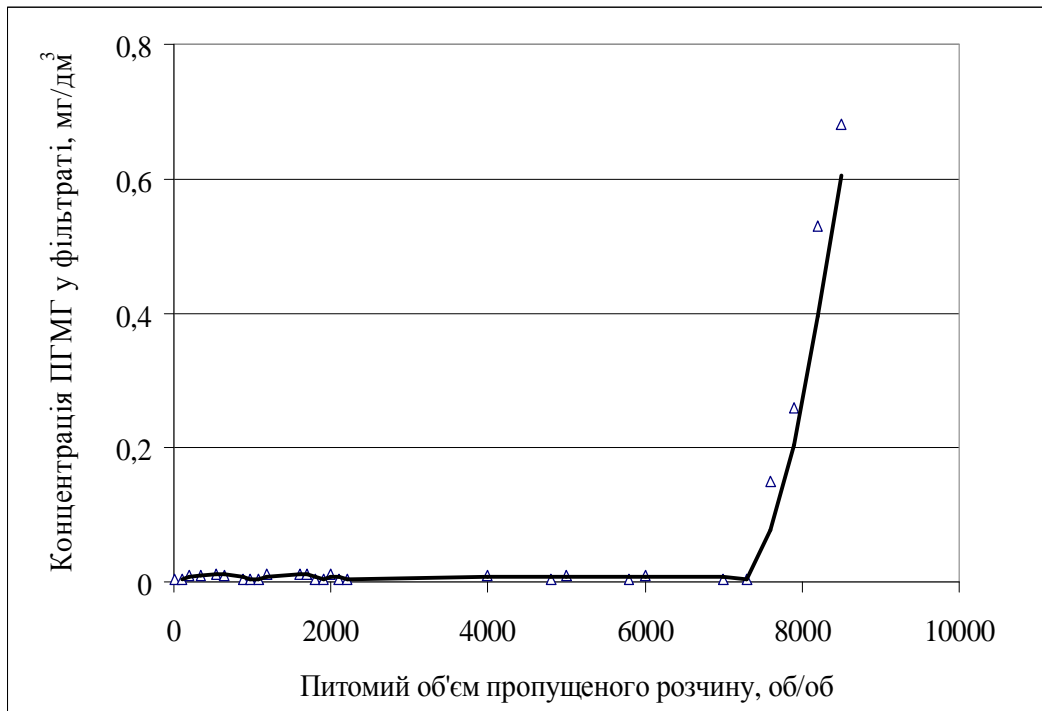


Рис. 1. Вихідна крива сорбції ПГМГ на іоніті № 1

Як випливає з рисунка, об'єм води, очищений одиницею об'єму іоніту до досягнення проскокової концентрації  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ , складає не менше  $7000 \text{ об/об}_{\text{сорбенту}}$ , а до  $1 \text{ мг/дм}^3$  – до  $8800 \text{ об/об}_{\text{сорбенту}}$ .

Крім того, враховуючи важливість такої характеристики ефективності сорбенту як здатність до відновлення робочої ємності, були проведені дослідження процесу регенерації іоніту № 1. Результати наведені в табл. 4.

Аналіз експериментальних даних, одержаних при різних умовах проведення регенерації, показав, що найбільш ефективним реагентом є хлоридна

кислота HCl з концентрацією 0,5 %. Та ж сама кислота з вищою концентрацією виявилась менш ефективною, оскільки 5 % HCl характеризується вищим вмістом іонів Cl<sup>-</sup>, що призводить, як зазначалось вище, до часткової компенсації позитивного заряду на полімері, і, як наслідок, до набуття ним згорнутої конформації та зниження здатності до відновлення ємності.

Таблиця 4

Дані щодо регенерації іоніту № 1

Умови експерименту				
Регенераційний розчин	0,5 % HCl	5 % HCl	0,5 % NaOH	5 % NaOH
I етап регенерації				
Ступінь регенерації, %	68,8	49,5	0,05	5,7
II етап регенерації				
Ступінь регенерації, %	5,2	2,5	-	-
Загальний ступінь регенерації, %	74,0	52,0	0,05	5,7

\* Примітки: час контакту на кожному етапі складав 2 години

**Висновки.** В результаті проведених порівняльних досліджень ряду іонообмінних смол було встановлено і обрано найбільш селективний по відношенню до ПГМГ слабокислотний макропористий катіоніт в Na<sup>+</sup>-формі. Одержані експериментальні дані показали принципову можливість видалення надлишку ПГМГ з водних середовищ до нормованих значень за допомогою встановленого іоніту, а також можливість його регенерації з використанням 0,5 % HCl. Ступінь регенерації склав 74 %.

Для встановлення механізму взаємодії іоніту з полімером, а також для визначення найефективнішої і водночас доцільної з економічної точки зору концентрації хлоридної кислоти планується проведення додаткових досліджень.

**Список літератури:** 1. Гембицкий П.О. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / П.О. Гембицкий, И.И. Воинцева. – Запорожье: Полиграф, 1998. – 44 с. 2. 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. 3. 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. – № 5. – С. 491 – 504. 4. Кузнецов О.Ю. Очистка и обеззараживание воды

бактерицидным полиэлектролитом / *О. Ю. Кузнецов, Н. И. Данилина* // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 10. – С. 8 – 11. **5.** *Архипчук В.В.* Комплексная оценка токсичности, цито- и генотоксичности полигексаметиленгуанидина с использованием растительных и животных тест-организмов и их клеток / *В.В. Архипчук, В.В. Гончарук* // Химия и технология воды. – 2007. – № 4. – С. 357 – 369. **6.** Реагенты комплексного действия на основе гуанидиновых полимеров. – К.: НТЦ “Укрводбезпека”, 2006. – С. 3 – 80. **7.** *Побигай А.А.* Модифицирование ацетатцеллюлозных мембран и изучение их антибактериальных свойств / [*А.А. Побигай, В.В. Коновалова, А.Ф. Бурбан, М.Т. Брик*]. // Полимерный журнал. 2007 – № 4. – С. 236 – 241. **8.** *Гончарук В.В.* Влияние полигексаметиленгуанидина на процесс коагуляционной очистки речных вод / [*В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, Ю.О. Швадчина, Л.М. Олейник*] // Химия и технология воды. – 2008. – № 5. – С. 552 – 566.

*Надійшла до редколегії 22.03.10*

УДК 620.193.01

**Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ**, докт. техн. наук,  
**О.Н. ЧУНЯЕВ**, канд. техн. наук, **Л.О. ЧУНЯЕВА**, канд. техн. наук,  
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

### **САМООРГАНИЗАЦИЯ КАРБИДНЫХ СЛОЕВ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ПОВЕРХНОСТНОМ ЛЕГИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ КАРБИДООБРАЗОВАТЕЛЯМИ**

В статті наведено результати теоретичного аналізу можливості самоорганізації карбідних шарів при дифузійному поверхневому легуванні залізвуглецевих сплавів карбідоутворювачами. Доведено, що окрім дифузійного поверхневого легування залізвуглецевих сплавів хромом, процес може піти шляхом самоорганізації при поверхневому легуванні молібденом, вольфрамом та ванадієм.

The article presents the results of theoretical analysis of the possibility of the carbide layer self-assembly during diffusion surface alloying of the ferrociron alloys with the carbide-forming elements. It has been proved, that besides diffusion surface alloying of the ferrociron alloys with chromium, the process may follow the self-assembly mechanism during surface alloying with molybdenum, tungsten and vanadium.

**Актуальность темы.** Диффузионное легирование железоуглеродистых сплавов карбидообразователями является одним из интенсивно развивающихся направлений поверхностного модифицирования. В большинстве слу-