



УКРАЇНА

(19)

(и) о&lt;£о во (із) С2

(51) 7 C02F1/54, 9/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І  
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДИ

(21)98126600

(22)15.12.1998

(24)15.02.2001

(46)15.02.2001, Бюл №1, 2001 р.

(72) Марієвський Віктор Федорович, Баранова Ганна Іванівна, Фалеїдиш Ніна Федосівна, Нижник Юрій Васильович, Семиноженко Володимир Петрович, Гриньов Борис Вікторович, Редько Віктор Володимирович

(73) МАРІЄВСЬКИЙ ВІКТОР ФЕДОРОВИЧ, БАРАНОВА ГАННА ІВАНІВНА

(56) А.С. СРСР № 1430359, С02F1/54, 9/00, 1988.

(57) 1. Спосіб очистки води, що включає обробку коагулянтном і флокулянтном - полігексаметилenguанідном з наступним виділенням осаду, відстоюванням і фільтруванням, який відрізняється тим, що як полігексаметилenguанід беруть полігексаметилenguашдин з молекулярною масою 8 000-45 000. 2. Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що полігексаметилenguанід вносять одноразово в кількості 1-5 мг/дм.

Винахід відноситься до області обробки води, а саме до реагентної обробки води шляхом знезараження і коагуляції, і може бути використаний в технології підготовки питної води із поверхневих і підземних вод, а також в технологіях очистки і доочистки стічних і технічних вод.

Відомо багато технологічних схем підготовки питної води, що включають процеси окислення, коагуляції, відстоювання, фільтрування, поєднання яких визначаються якістю вихідної води. До найважливіших в технології підготовки питної води відноситься процес знезараження води. Традиційно, для знезараження природної води обробляють окисниками, зокрема хлором і його сполуками, озоном.

Відомий спосіб очистки води включає: обробку природних вод окисником (хлором), коагулянтном (сульфатом алюмінію), відстоювання і фільтрування (СНІП 2.04.02-84, с 23) /1/. Згідно з цим способом, у змішувач при безперервному перемішуванні подають хлорвмісний реагент, зокрема хлорну воду, що містить 3-10 мг/дм<sup>3</sup> активного хлору, і через 1-3 хвилини - коагулянт - сульфат алюмінію. Воду з добавленими реагентами після змішування відстоюють і відділяють очищену питну воду фільтруванням через фільтр, заповнений кварцевим піском.

Недоліком способу /1/ є низька якість питної води, обумовлена вторинним забрудненням очищеної води великою кількістю хлорорганічних сполук, що утворюються при взаємодії хлору з органічними домішками вихідної води і практично не вилучаються на наступних стадіях очистки (Г.В. Славинская. Влияние хлорирования на качество питьевой воды. Химия и технология воды, 1991, т.

13, №1, с.1013-1019)/2/. Це підтверджується і нашими даними, одержаними при обробці по відомому способу /1/ води р. Десна з такими показниками, кольоровість - 53 град., каламутність - 3,8 мг/дм<sup>3</sup>, лужність - 3,6 мг-екв/дм<sup>3</sup>, окислюваність - 11,6 мгО/дм<sup>3</sup>, колі-індекс -1700, мікробне число - 2100. Після очистки (доза хлору 6-8 мг/дм<sup>3</sup>) вода мала такі показники: кольоровість - 18 град., каламутність - 0,8 мг/дм<sup>3</sup>, лужність - 2,9 мг-екв/дм<sup>3</sup>, окислюваність - 6,8 мгО/дм<sup>3</sup>, колі-індекс - < 3, мікробне число - 36, хлороформ - 248 мкг/дм<sup>3</sup>. За всіма контрольованими показниками очищена вода відповідає гігієнічним вимогам ГОСТ 2874-82. Вода питна /3/, проте вміст хлороформу в очищеній воді перевищує в 4 рази гранично допустиму концентрацію (60 мкг/дм<sup>3</sup>) (Державні санітарні правила і норми "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання". Затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України 23.12.1996 р. № 383) /4/, що засвідчує значне забруднення води хлорорганічними сполуками.

Суттєвим недоліком способу /1/ є також наявність на стадіях водопідготовки великого і складного в експлуатації реагентного господарства, яке відрізняється великою небезпечністю в екологічному плані.

Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю і досягнутим результатом є спосіб очистки води (А.С.СРСР №1430359 А1, С 02 F 1/54,9/00. Опубліковане 15.10.1988 р. в Бюл №38) /5/, який складається з обробки води коагулянтном - сірчаноокислим алюмінієм, флокулянтном - полігексаметилenguанідом (ПГМГ). відстоювання води після введення реагентів, фільтрування і знезара-

СО  
Г"  
Ф СМ  
∞

&lt; Э

ження очищеної води біоцидним реагентом ПГМГ, Відомий спосіб /5/ призначений для очистки стічних вод від емульгованих нафтопродуктів, дрібно-дисперсних механічних домішок, продуктів біологічної очистки в нафтопереробній, машинобудівній галузях промисловості, теплоенергетиці, а також в схемах доочистки побутових стічних вод.

Для очистки води використовують флокулянт поліексаметиленгуанідин з молекулярною масою 50 000-135 000.

Реагент одержують поліконденсацією низькомолекулярного ПГМГ (метациду) з епіпорлдрином у водних лужних розчинах.

Молекулярна маса реагента залежить від кількості прореагованого епіхлоргідрину і молекулярної маси вихідного метациду.

У відомому способі 1b/ стічну воду, що містить 166,6 мг/дм нафтопродуктів і 205,7 мг/дм<sup>3</sup> завислих речовин при механічному перемішуванні (250 об/хв), обробляють 2,5 см<sup>3</sup> 1%-ного розчину сірчанокислого алюмінію (коагулянт), суміш перемішують 2 хв і вводять 0,1%-ний розчин ПГМГ з молекулярною масою 50 000-135 000 в кількості 1-3 мг/дм, перемішують ще 2 хв при тій же швидкості мішалки і для завершення процесу формування пластівців перемішують суміш ще протягом 8-10 хвилин зі швидкістю 10 об/хв, після чого відстоюють суміш протягом 30 хвилин і фільтрують через гранульовану загрузку (пінополістироп, або керамзит, або кварцовий пісок) зі швидкістю 10 м/год В очищену воду повторно вводять реагент ПГМГ, як біоцид, в кількості 3,0-75,0 мг/дм<sup>3</sup> для знезараження води з метою пригнічення життєдіяльності всіх видів мікроорганізмів.

Відомий спосіб /5/ дозволяє ефективно очищати стічні води від нафтопродуктів (ступінь очистки 89,7 - 97,1%), механічних завислих часток (на рівні 100%) і одержувати біологічно стабільну воду лише після повторного введення ПГМГ з молекулярною масою 50 000-135 000 в дозах 3,0 - 75,0 мг/дм<sup>3</sup> в попередньо очищену воду коагуляцією, відстоюванням і фільтруванням.

Нами проведено дослідження ступеня очистки води р. Десна відомим способом /5/ і визначення флокулюючої і знезаражуючої здатності ПГМГ з молекулярною масою 50 000-135 000 при очищенні річкової води.

Річкову воду з показниками якості: кольоровість - 48 град., каламутність - 3,8 мг/дм<sup>3</sup>, коли-індекс - 2 800, мікробне число - 3100, очищали і знезаражували відомим способом /5/. 8 дослідів використовували ПГМГ з молекулярною масою 100 000 в.о. Доза реагента як флокулянта становила 3 мг/дм, як біоцида - 8 мг/дм<sup>3</sup>. Після фільтрування вода мала такі показники, кольоровість - 24 град., каламутність - 0,488 мг/дм<sup>3</sup>, коли-індекс - 96, мікробне число - 117, залишковий алюміній - 0,36 мг/дм<sup>3</sup>, ПГМГ - 0,11 мг/дм<sup>3</sup>.

Після знезараження очищеної води шляхом обробки її ПГМГ (доза 8 мг/дм<sup>3</sup>) вода мала такі показники якості: кольоровість - 16 град., каламутність - 0,76 мг/дм<sup>3</sup>, коли-індекс - <3, мікробне число - 12, залишковий алюміній - 0,16 мг/дм<sup>3</sup>. ПГМГ - 3,8 мг/дм<sup>3</sup>.

Із викладеного витікає, що на стадіях коагуляції, відстоювання і фільтрування у відомому способі /5/ не досягається достатній рівень знезара-

ження і очистки води, тому що мікробіологічні показники і кольоровість води перевищують встановлені нормативи (коли-індекс - <3, мікробне число - 100, кольоровість - 20 град /3/).

Після додаткового введення ПГМГ (8 мг/дм<sup>3</sup>) в очищену воду досягається необхідний ступінь знезараження води і зменшення кольоровості, проте має місце додаткове забруднення очищеної води ПГМГ, концентрація якого у воді перевищує в 3,8 рази гранично допустиму (ГДК). Загальна доза ПГМГ в даному випадку складає 11 мг/дм<sup>3</sup>.

Згідно з вимогами, (Гігієнічний сертифікат № 19.ФЦ.03.940.П 254 71. Д7 від 27.06.97 р.) /6/, вміст ПГМГ у воді водоймищ нормується на рівні 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, а залишкові концентрації у питній воді не повинні перевищувати 1,0 мг/дм<sup>3</sup>. Введення 3,0-75,0 мг/дм<sup>3</sup> ПГМГ в попередньо очищену воду призводить до високих значень залишкової концентрації реагента у воді, які значно перевищують встановлені нормативи для питної води і води водоймищ

Таким чином, основним недоліком відомого способу /5/ є вторинне забруднення очищеної води реагентом ПГМГ, залишкова концентрація якого значно перевищує ГДК, а також високі затрати реагента для досягнення високого ступеня знезараження води. Крім того, підвищення молекулярної маси реагента у відомому способі /5/ не тільки ускладнює його синтез, бо вимагає додаткової трудоемко! стадії поліконденсації, яка пов'язана з додатковими значними витратами реагентів і триває протягом 3-5 годин, а й призводить до необхідності введення реагента в технології очистки води в два етапи: після коагулянта і в очищену воду для її надійного знезараження.

При цьому слід зазначити, що відомі способи /1,5/ очистки води, як з застосуванням окисників, так і біоцидних полімерів на стадії знезараження води не вирішують проблему підвищення якості води, тому що їх реалізація призводить до повторного забруднення очищеної води речовинами, що утворюються при окисненні органічних домішок вихідної води, в першому випадку /1/, або реагентами водопідготовки, в другому випадку /5/.

Отже, проблема підвищення якості очищеної води, зменшення вартості і витрат реагентів в технологіях водопідготовки є важливою і актуальною, а її вирішення дає можливість одержувати безпечну для здоров'я людей воду та покращити економічні показники технологічного процесу.

В основу винаходу покладена задача - розробити такий спосіб очистки води з застосуванням ПГМГ, який, за рахунок молекулярної маси реагента забезпечив би досягнення технічного результату - підвищення якості очищеної води внаслідок значного зниження залишкової концентрації ПГМГ в воді, тобто усунення вторинного забруднення води реагентом водопідготовки, зниження витрат реагента при досягненні високого ступеня знезараження і очистки води на стадіях коагуляції і відстоювання.

Важливим позитивним результатом запропонованого способу є застосування реагента, одержання якого не вимагає додаткової складної стадії поліконденсації, що спрощує і здешевлює технологію очистки води.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб очистки води, що включає обробку води коагулянтном і флокулянтном - полігексаметиленгуанідом з наступним відділенням осаду, відстоюванням і фільтруванням, в якому, згідно з винаходом, як полігексаметиленгуанід беруть полігексаметиленгуанід з молекулярною масою 8 000 - 45 000 в.о. При цьому полігексаметиленгуанід вводять одноразово в кількості 1-5 мг/дм<sup>3</sup>.

Відмінною ознакою запропонованого способу очистки води є обробка вихідної води після введення коагулянта полігексаметиленгуанідом з молекулярною масою 8 000 - 45 000.

Нами встановлено, що при використанні ПГМГ з молекулярною масою 8 000 - 45 000 в.о. процес переходу реагента в малорозчинну форму внаслідок його взаємодії з органічними (гумінові, фульвові, карбонові, амінокислоти тощо) і неорганічними домішками води триває протягом часу, достатнього для досягнення високого ступеня вилучення домішок з води, а також підтримання необхідної концентрації ПГМГ у воді, яка забезпечує надійне знезараження води на стадіях коагуляції і відстоювання, тому відпадає необхідність у додатковому введенні ПГМГ у очищену воду, як це робиться у відомому способі /5/.

При молекулярній масі 50 000-135 000 ПГМГ, внаслідок взаємодії з органічними і неорганічними домішками води значно швидше і при меншому ступені зв'язування шкідливих домішок вихідної води переходить в малорозчинні сполуки, що значно погіршує флокулюючу і знезаражуючу здатність реагента і компенсується у відомому способі /5/ додатковим введенням високих доз ПГМГ у очищену воду.

Висока знезаражуюча і флокулююча здатність ПГМГ з молекулярною масою 8 000-45 000 забезпечує високу якість очищеної води при значно нижчих дозах реагента (1-5 мг/дм<sup>3</sup>), що не тільки виключає вторинне забруднення води реагентом (залишкова концентрація реагента значно нижча ГДК), а й дозволяє провести знезараження на стадії коагуляції і відстоювання.

Крім того, використання запропонованого способу дозволяє покращити економічні показники процесу - зменшити вартість реагента внаслідок спрощення його синтезу і знизити дози ПГМГ в процесі водопідготовки.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак запропонованого способу є необхідною і достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом технічного результату - підвищення якості очищеної води внаслідок зменшення залишкової концентрації ПГМГ в очищеній воді в 7-10 разів і зниження витрат реагента в 4-16 разів в технології водопідготовки при досягненні високого ступеня знезараження води.

Спосіб реалізується наступним чином.

У вихідну воду при механічному перемішуванні послідовно вводять водний розчин сірчанокислого алюмінію, а потім водний розчин полігексаметиленгуанідину з молекулярною масою 8 000 - 45 в кількості 1-5 мг/дм<sup>3</sup>, перемішують, відстоюють і фільтрують через фільтр, заповнений кварцевим піском. Ступінь очистки і знезараження води контролюють за показниками: колі-індекс, мік-

робне число, залишкові концентрації ПГМГ і алюмінію, каламутність, кольоровість.

Аналіз проводять по загальноприйнятих методиках: колі-індекс і мікробне число - за ГОСТ 18963-73 [7], алюміній - за ГОСТ 18165-81 /8/, каламутність і кольоровість - за ГОСТ 3351-74 /9/, ПГМГ - за уніфікованою методикою з еозином (Методические рекомендации №96/225 "Контроль качества и безопасности минеральных вод по химическим и микробиологическим показателям", М., 1997, с.16)/10/. біологічне поглинання кисню (БПК<sub>б</sub>) - за стандартною методикою (Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М. "Химия", 1984 г, с 88-91) /11/.

Вихідною водою може бути різного типу природна вода, а також промислові та частково очищені побутові стічні води.

Приклади реалізації способу.

Прикладі.

В ємкість прямокутної форми місткістю 12 дм<sup>3</sup>, оснащену механічною мішалкою і двома дозаторами для дозування розчинів сульфату алюмінію і ПГМГ, поміщують 8 дм<sup>3</sup> річкової води (кольоровість - 48 град., каламутність - 12 мг/дм<sup>3</sup>, колі-індекс - 3100, мікробне число - 3700), при перемішуванні зі швидкістю 250 об/хв. додають 24 мл 1%-ного розчину Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, що відповідає дозі 30 мг/дм<sup>3</sup> сульфату алюмінію, суміш перемішують протягом 2 хв. і додають 40 мл 0,1%-ного розчину ПГМГ з молекулярною масою 12 000 в.о. (доза 5 мг/дм<sup>3</sup> ПГМГ). Суміш перемішують ще протягом 2 хв. при тій же швидкості обертання мішалки, а потім для пришвидшення процесу формування пластівців (флокул) продовжують перемішувати суміш на протязі 10 хв. при швидкості 100 об/хв. Для завершення процесу седиментації пластівців гідроксиду алюмінію без перемішування суміш витримують протягом 30 хв. Очищену коагуляцією воду фільтрують через фільтр, заповнений кварцевим піском з діаметром зерен 0,8 -1,2 мм. Швидкість фільтрування - 7 м/год. Профільтровану воду аналізують через 1, 5, 24 і 48 годин за показниками: колі-індекс, мікробне число, вміст алюмінію і ПГМГ, кольоровість, каламутність. Очищена вода відповідає вимогам до питної води ГОСТ 2874-82: колі-індекс < 3, мікробне число - 8, кольоровість - 8 град., каламутність - 0,14 мг/дм<sup>3</sup>, концентрація алюмінію - 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, концентрація ПГМГ - 0,71 мг/дм<sup>3</sup>. Висока якість води зберігається протягом не менш, ніж 48 годин (табл., приклад 10).

Приклад 2.

Спосіб реалізують за прикладом 1. Доочищену стічну воду міських очисних споруд, що має БПК<sub>а</sub> = 7,8 мг О/дм<sup>3</sup>, колі-індекс 110 000, мікробне число 120 000, обробляють при перемішуванні коагулянтном - сульфатом алюмінію (доза 30 мг/дм<sup>3</sup>), ПГМГ з молекулярною масою 35 000 у.о. (доза 4,0 мг/дм<sup>3</sup>), перемішують, відстоюють і фільтрують через фільтр, заповнений кварцевим піском з діаметром зерен 0,8-1,2 мм. Профільтровану воду аналізують. Очищена вода має показники: колі-індекс < 3, мікробне число - 68, БПК<sub>з</sub> -1,3 мгО/дм<sup>3</sup>, що свідчить про високий рівень очистки і знезараження стічної води.

Аналогічно прикладу 1 реалізації способу були проведені досліди по очистці води р. Десна з

застосуванням ПГМГ з молекулярними масами і дозами як в інтервалі значень, що заявляються, так і за його межами. Одержані результати наведені в таблиці.

Встановлено, що заявлені значення молекулярної маси ПГМГ (8 000-45 000) і дози реагенту (1-5 мг/дм<sup>3</sup>) вибрані відповідно до умов, які забезпечують високу якість очищеної води за рахунок високого ступеня її знезараження і очистки та практично повного усунення вторинного забруднення (таблиця, приклади 1-12).

Використання ПГМГ в технології очистки води з позамежними значеннями молекулярної маси не забезпечує належний рівень очистки і знезараження води.

Позамежне значення молекулярної маси ПГМГ (нижче 8000) призводить до різкого погіршення флокулюючої і знезаражуючої здатності реагента, внаслідок чого очищена вода не відповідає гігієнічним вимогам ГОСТ 2874-82 майже за всіма контрольованими показниками (таблиця, приклади 13,14),

№ п/п	Доза ПГМГ, мг/дм <sup>3</sup>	Молеку- лярна маса ПГМГ, тисяч	Показники якості води					
			Кольондекс	Мікробне число	Алюміній, мг/дм*	ПГМГ залиш- ковий, мг/дм	Каламут- ність, мг/дм*	Кольо- ровість, град.
За винаходом								
1	2,0	8	<3	26	0,42	0,56	0,54	15
2	2,0	12	<3	12	0,21	0,48	0,32	11
3	2,0	20	<3	16	0,16	0,42	0,24	10
4	2,0	30	<3	14	0,10	0,38	0,18	16
5	2,0	45	<3	18	0,08	0,28	0,16	18
6	1,0	12	<3	32	0,41	0,38	0,67	18
7	1,5	12	<3	12	0,34	0,42	0,32	14
<b>a</b>	2,0	12	<3	12	0,23	0,48	0,29	12
9	3,0	12	<3	10	0,12	0,64	0,23	10
10	5,0	12	<3	<b>В</b>	0,05	0,71	0,14	8
11	1,0	45	<3	21	0,14	0,26	0,25	19
12	5,0	8,0	<3	14	0,26	0,67	0,29	12
Позамежні значення								
13	2,0	4	27	108	1,20	0,92	3,2	24
14	2,0	6	9	96	0,76	0,68	1,8	21
15	2,0	50	12	48	0,10	0,14	0,12	25
16	2,0	80	36	106	0,08	0,08	0,10	28
17	0,5	12	33	146	0,96	0,05	2,1	26
18	6,0	12	<3	6	0,05	1,32	0,12	6
19	8,0	12	<b>&lt;3</b>	3	0,03	2,08	0,10	4
За прототипом /5/								
20	3,0-флокул. 6,0-біоцид	50	<3	39	0,31	1,8	0,60	19
21	3,0-флокул. 8,0-біоцид	100	<3	12	0,16	3,8	0,76	16
22	3,0-флокул. 6,0-біоцид	100	<3	3	0,10	7,2	1,12	11
Норматив ГОСТ 2874-82			<3	100	0,5	1,0	1,5	20

Реагент з молекулярною масою вищою за заявлену (45 000), внаслідок швидкого осадження його органічними домішками води, не встигає на стадії коагуляції і відстоювання належним чином знезаразити і знебарвити річкову воду, тому за мікробіологічними показниками і кольоровістю очищена вода не відповідає вимогам стандарту на питну воду /3/(таблиця, приклади 15,16).

Доза ПГМГ, менша від заявленої (менше  $1 \text{ мг/дм}^3$ ), є недостатньою для очистки і знезараження річкової води, внаслідок чого очищена вода майже за всіма основними показниками не відповідає вимогам стандарту /3/(таблиця, приклад 17).

Поза межне збільшення дози реагента (вище  $5 \text{ мг/дм}^3$ ) не тільки не покращує основні показники якості води, а й призводить до вторинного її забруднення ПГМГ (концентрація ПГМГ в очищеній воді вище ГДК /6/), (таблиця, приклади 18,19).

Як витікає з наведених даних, запропонований спосіб забезпечує, в порівнянні з відомим /5/, підвищення якості очищеної води, що виражається, насамперед, в запобіганні вторинного забруднення очищеної води реагентом - залишкова концентрація ПГМГ складає  $0,26 - 0,71 \text{ мг/дм}^3$ , що нижче ГДК ( $1,0 \text{ мг/дм}^3$ ), в той же час як використання відомого способу /5/ приводить до концентрацій ПГМГ на рівні  $1,8 - 7,2 \text{ мг/дм}^3$ , що значно вище ГДК, а також в зменшенні витрат реагента з  $4 - 78 \text{ мг/дм}^3$  до  $1 - 5 \text{ мг/дм}^3$ , тобто в 4 -16 разів, при досягненні високого ступеня очистки і знезараження води

Як достоїнство запропонованого способу слід відмітити спрощення технології очистки води внаслідок усунення стадії додаткового введення в очищену воду та спрощення синтезу ПГМГ, що значно покращує економічні показники процесу очистки води.

