

УДК: 504.064.3

**Т.В. МАГЛЬОВАНА** (канд. хім. наук, доц.)

Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, м. Черкаси

**О.Л. ЗАВ'ЯЛОВА** (канд. тех. наук, доц.)

**В.К. КОСТЕНКО** (д-р тех. наук, проф.)

ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» МОН України, м. Покровськ

## ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ШАХТНИХ ВОД З ВИКОРИСТАННЯМ ГУАНІДИНОВИХ ФЛОКУЛЯНТІВ

Проведено обґрунтування використання гуанідинових флокулянтів для підвищення ефективності очищення шахтних вод. Доочищення шахтної води (шахта Краснолиманська) проводили флотаційним методом, суть якого полягає у використанні властивостей поверхнево-активної речовини полігексаметиленгуанідин гідрохлориду, що є діючою речовиною реагента «Акватон-10», адсорбуватися разом із речовинами – забруднювачами води на поверхні пухирців повітря (бульбашково-плівкова екстракція).

**Ключові слова:** шахтні води, гуанідинові флокулянти, флотація, бульбашково-плівкова екстракція

**Постановка проблеми.** Прогресуюче виснаження природних ресурсів внаслідок господарської діяльності людини та усвідомлення загрози глобальної екологічної кризи в результаті постійно зростаючого антропогенного навантаження на екосистеми сприяють теоретичним розробкам та переходу до практичного впровадження моделей сталого розвитку. В умовах формування сталого суспільства концепція мінімізації шкідливого техногенного впливу на гідро-, біо- та атмосферу є однією з найактуальніших. Очищення промислових стічних вод, яке забезпечить їхнє повторне використання в замкнених технологічних циклах або безпечний скид до природних водойм – одна з умов екологічного благополуччя планети [3].

Особливо гостро проблеми очищення стічних вод постають у вугільній промисловості, підприємства якої характеризуються великими об'ємами шахтних вод, які за багатьма показниками не відповідають сучасним вимогам правил охорони поверхневих вод від забруднення, відповідно до СанПіН 4630. Внаслідок скидів шахтних вод до гідрографічної мережі щорічно надходить понад 2 млн. т мінеральних солей. Основними забруднюючими речовинами шахтних вод є завислі речовини та неорганічні йони. Шахтні води утворюються у гірничих виробках і в загальному вигляді їх можна охарактеризувати відповідним фізико-хімічним складом, що наведено в таблиці 1 [10].

**Результати аналізу останніх досліджень та публікацій.** На сьогодні практично всі схеми обробки шахтних вод (очищення і водопідготовка) включають в себе різні комбінації таких методів як: біоочищення, йонний обмін, коагуляція, знезараження, окиснення, відстоювання, сорбція, фільтрація, флотація. Можливі сотні поєднань зазначених методів, але тільки невелика кількість з них можлива для промислового використання [1-3, 8, 10].

До того ж деякі технології очищення стічних вод із використанням біохімічних і коагуляційних методів, не відповідають сучасним вимогам до якості очищеної води. Утворення значних обсягів осадів, під час процесів коагуляції, тягне за собою відчуження великих площ для зберігання та утилізації отриманих відходів очищення [1, 2, 8, 10].

Крім того, зазначені вище методи очищення, потребують використання дорогих витратних матеріалів (фільтраційні завантаження, хімічні реагенти тощо), мають великі габарити водоочисних установок, високі експлуатаційні витрати, що обмежує їхнє використання. Найбільш слабкою ланкою технології очищення стічних вод є коагуляція. Серед коагулянтів найбільш поширеними є солі алюмінію, застосування яких супроводжується залуженням води та підвищенням її мінералізації [1, 2, 4, 6, 8, 10].

Необхідність механічного внесення коагулянтів вимагає великих його витрат і великих виробничих площ для зберігання та утилізації відстоюючого осаду. Вартість утилізації даного осаду перевищує вартість самого очищення, оскільки даний осад підлягає спеціальній обробці (зневодненню або термічній утилізації) та вивезенню на спецполігон [6].

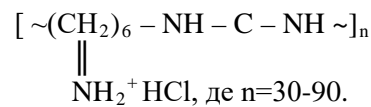
Таблиця 1. Фізико-хімічний склад шахтних вод

Показник	Кількість, мг/дм <sup>3</sup>
Завислі речовини	5–26000
Жорсткість загальна	3–90
Кальцій	15–1700
Магній	5–500
Натрій + калій	15-4000
Залізо	0-1200
Алюміній	0-500
Хлориди	1-6000
Сульфати	2-7500

Флокулянти, що вносяться для оптимізації та інтенсифікації процесу коагуляції, ситуацію не рятують. Для середнього промислового підприємства, що використовує дану схему, коагулянт доводиться закуповувати у великих кількостях, і завозити вагонами, що має значні матеріальні витрати. З метою зниження витрат, коагуляцію можуть тимчасово виключають з технології, а наявні ємності використовувати для природного відстоювання води. В результаті, основне навантаження з водоочищення несуть фільтри, які швидко виходять з ладу [3, 10].

На наш погляд альтернативою вирішення даної проблеми є використання флокулянтів гуанідинового ряду. Надзвичайно привабливим для застосування в технології очищення шахтних вод є здатність флокулянтів гуанідинового ряду добре розчинятись у воді та флокулюючий ефект, що спостерігається за концентрації 1,0-3,0 мг/л.

Найбільш доступним та вивченим серед флокулянтів гуанідинового ряду є полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГМГ-ГХ). 30% розчин ПГМГ-ГХ випускається під торговою назвою «Акватон-10» загальної формули:



«Акватон-10» крім властивостей катіонного флокулянта володіє властивостями комплексоутворювача, має сильні біоцидні властивості. Водні розчини реагенту «Акватон-10» зберігають свої властивості після замерзання та розморожування, не мають кольору, запаху (нелеткі), стійкі та безпечні під час застосування, зберігання і транспортування, не утворюють токсичних мікродомішок під час знезараження води, не агресивні, є вибухобезпечними та незаймистими. За параметрами токсикометрії вони класифікуються як малотоксичні сполуки.

**Формулювання мети роботи і постановка завдань.** Метою досліджень є використання в якості флокулянта для очищення шахтних вод реагента «Акватон-10» діючою речовиною якого є полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГМГ-ГХ).

**Результати досліджень.** ПГМГ відноситься до класу сильних поліоснов (у формі вільної основи він нестійкий). Його макромолекули містять іоногенні групи  $>\text{C}=\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ , що здатні обмінювати аніони, і зумовлюють розчинність полімеру у воді та розбухання макроклубків під дією позитивних зарядів у дуже розведених розчинах. Особливістю ПГМГ-ГХ є те, що до складу мономерної ланки його ланцюгів входять ще дві групи  $-\text{NH}-$ , які спроможні утворювати з іонами металів донорно-акцепторний зв'язок. Число іонізованих  $\text{NH}_2^+$  – груп в макрокатионі ПГМГ-ГХ дорівнює його ступеню полімеризації.

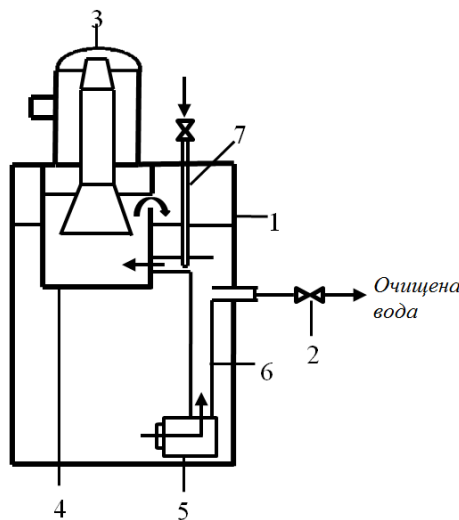
Спектр біоцидної дії ПГМГ-ГХ досить широкий – уже за невисоких концентрацій він активний проти грампозитивних і грамнегативних мікроорганізмів (включаючи мікобактерії туберкульозу), різного роду грибків (пліснявих, дріжджеподібних, дерматофітів тощо). Визначним є те, що ПГМГ-ГХ одночасно впливає не тільки на аеробну, а й на анаеробну мікрофлору, а також знищує віруси. Встановлена антимікробна активність ПГМГ-ГХ по відношенню до збуд-

ників особливо небезпечних інфекцій (сап, чума, холера, легіонельоз). У водному середовищі ПГМГ-ГХ ефективно пригнічує небажану мікрофлору та водорості [5].

Широкий спектр біоцидної ПГМГ-ГХ обумовлений наявністю в ланках макромолекул полімеру гуанідинових груп, які входять до складу активно діючих речовин багатьох природних та синтетичних лікарських засобів.

Біоцидна дія ПГМГ-ГХ обумовлена тим, що фосфоліпідні клітинні мембрани мікроорганізмів мають негативний сумарний електричний заряд, а тому ефективно сорбують біоцидний полікатион, який руйнує клітинну мембрану, інгібує участь ферментів у обміні речовин, порушує відтворюючу здатність нуклеїнових кислот та білків, а також пригнічує дихальну систему клітини. Такі його дії, поряд з руйнуванням цілісності стінок клітин, призводить до загибелі мікроорганізмів.

Для проведення досліджень використовували водні розчини шахти Краснолиманська. Очищення шахтної води проводили флотаційний методом, суть якого полягає у використанні властивостей поверхнево-активної речовини ПГМГ-ГХ, адсорбуватися разом із речовинами – забруднювачами води на поверхні пухирців повітря (бульбашково-плівкова екстракція). Для реалізації флотаційного методу використовували установку «Аквалегія», схема якої представлена на рисунку 1.



**Рис. 1.** Схема установки «Аквалегія»: 1 – ємність з водою, 2 – крани, 3 – приймач флотоконцентрату, 4 – ємність постійного рівня, 5 – погрузна помпа, 6 – труба, 7 – інжектор повітря.

Досліджувана установка складається із ємності постійного рівня (1), в яку помпою (5) через патрубок (6) подається вода для очищення. В патрубок введено трубку-дросель, через яку у потік води, що очищується, інжектують повітря. Патрубок сполучений з приймачем (збірник для відходів), в якому накопичується флотоконцентрат, звідки він забирається і може проходити повторне знезараження із використанням певної кількості реагенту «Акватон-10» (в залежності від ступеня забруднення).

Суть методу бульбашково-плівкової екстракції шахтної води полягає в тому, що до бульбашок тонко диспергованого у воді повітря прилипають частинки завислих речовин та інші забруднювачі води, спливаючи разом з бульбашками і утворюючи на поверхні води шар піни з речовинами, які вилучаються із води (рис.2). За достатньо малих розмірів бульбашок їхня сумарна поверхня є дуже великою і в наслідок їхнього спливання на межі рідина-повітря накопичуються тверді та рідкі частинки.

Ефект прилипання бульбашок повітря до твердої або рідкої частинки, завислої у воді, залежить, в першу чергу, від здатності до змочування поверхні частинки та характеризується величиною крайового кута. Характер змочування залежить від співвідношення сил протягування

молекул рідини до поверхні і сил взаємного протягування між молекулами самої рідини. Під дією сил взаємного протягування молекули рідини прагнуть опуститися в нижні шари. Для їхнього переходу на поверхню потрібно затратити роботу, яка (в перерахунку на одиницю площі) називається поверхневим натягом. І чим вище поверхневий натяг рідини, тим гірше її змочуюча здатність.

Вода володіє досить високим значенням поверхневого натягу  $\sigma \approx 72,8 \text{ мН/м}^2$ , але додавання до води поверхнево-активної речовини ПГМГ-ГХ за концентрацій 1,0-3,0 мг/л дозволяє суттєво знизити поверхневий натяг до 32,8-40 мН/м<sup>2</sup>. За цих умов спостерігається утворення частинок з достатньо гідрофобною поверхнею які сорбуються на поверхні бульбашки повітря, а потім разом з повітряними бульбашками спливають і накопичуються на поверхні рідини у ємності для відходів у вигляді піни.

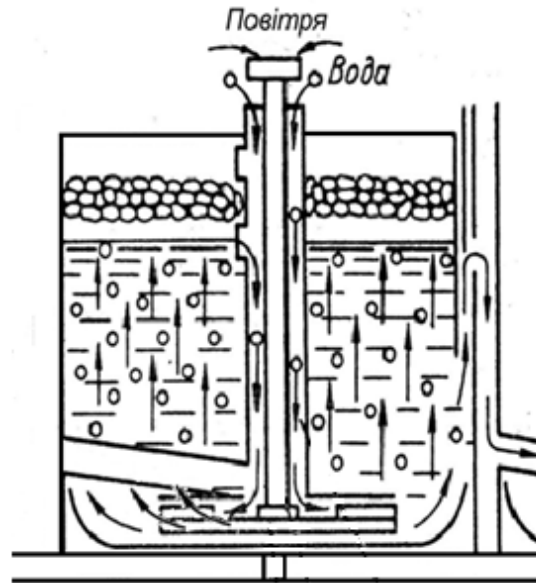


Рис. 2. Схема флотаційного процесу

Отже, вступаючи у взаємодію з речовинами-забрудниками, ПГМГ-ГХ, проявляє властивості аніонообмінника та поверхнево-активної речовини, разом з ними виводиться в збірник для відходів, залишаючи очищену воду. Перевагами даної установки є відсутність накопичення шкідливих речовин в фільтруючих пристроях, що виключає небезпеку неконтрольованого їх викиду в очищену воду.

Отримані результати очищення шахтної та модельної води, що представлені в таблиці 2 і 3 відповідно, дозволяють говорити про зниження концентрації йонів токсичних металів до значень, що відповідають нормативним санітарно-гігієнічним та екологічним вимогам до стічних вод, що дозволить значно зменшити їх надходження у природні водойми.

Таблиця 2. Ефективність очищення шахтної води наведено в таблиці

Найменування показника	вода до очищення	вода після очищення
Твердість, мг/дм <sup>3</sup>	8,2	5,2
Fe <sup>3+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	0,05	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	840	798
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	454	450

Здатність до зв'язування йонів металів реагентом «Акватон-10», скоріше за все пов'язана з комплексоутворюючими властивостями реагенту – він має в своєму складі гуанідинову групу, що містить три атоми нітрогену, які здатні віддавати електрони на утворення донорно-акцепторних зв'язків (рис. 3).

Таблиця 3. Ефективність очищення модельної води

Найменування показника	Модельна вода до очищення	Модельна вода після очищення	ГДС для стічної води
Fe <sup>3+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	9,0	0,1	2,5
Cr(IV), мг/дм <sup>3</sup>	0,58	0,01	0,1
Cu <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	2,4	0,1	0,5
Ni <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	12,5	0,08	0,5
Zn <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	14,74	0,03	1,0
Pb <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	0,15	<0,0001	0,1
Кольоровість	110 Град	18 Град	
Каламутність	3,2 мг/дм <sup>3</sup>	0,99 мг/дм <sup>3</sup>	
ХСК	310 мгО/дм <sup>3</sup>	15 мгО/дм <sup>3</sup>	

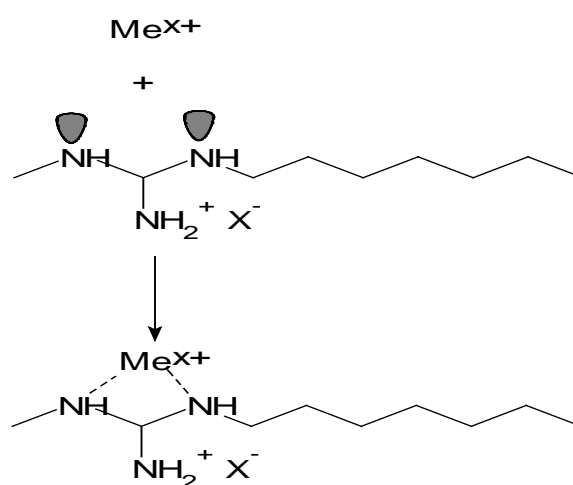


Рис. 3. Схема зв'язування йонів металів у комплекс з ПГМГ-ГХ

Крім ефективного зменшення кількості йонів металів цей реагент дозволяє знизити мутність та кольоровість води до вимог стандарту.

Отримані результати дають підстави для використання реагенту «Акватон-10» для удосконалення технологій очищення шахтних вод. Але технологічний регламент використання досліджуваного реагенту для очищення шахтних вод необхідно розробляти після проведення досліджень за участі фахівців територіального закладу державної санітарно-епідеміологічної служби та напрацювання графіку контролю показників якості води.

Ефективність перебігу процесів знезараження і очищення води із застосуванням реагенту «Акватон-10» залежить від багатьох факторів найбільш вагомими з яких є:

- температура води;
- якісні і кількісні параметри забруднення шахтної води;
- величина і співвідношення застосовуваних доз коагулянту і реагенту «Акватон-10»;
- порядок введення реагентів в технологічному процесі обробки шахтної води;
- швидкість змішування реагентів з водою.

За кольоровості води 26-35 градусів (платинової шкали) достатньою для знезараження води є доза 1,5-2,5 мг/дм<sup>3</sup> діючої речовини реагенту «Акватон-10». За таких умов очищення і знезараження води можна проводити виключно реагентом «Акватон-10» без використання інших коагулянтів.

За кольоровості води 36-45 градусів (платинової шкали) слід використовувати реагент «Акватон-10» у дозі 2,5-3,5 мг/дм<sup>3</sup> (без використання інших коагулянтів).

За додатковому використанні коагулянту в дозах 10-15 мг/дм<sup>3</sup> доза реагенту «Акватон-10» може бути зменшена до 1,5-3,0 мг/дм<sup>3</sup>. Для знезараження високозабруднених вод доцільним є введення реагенту «Акватон-10» у воду з одночасним використанням коагулянту.

Це дозволяє досягти надійного і стійкого ефекту знезараження води дозами 1,5- 3,0 мг/дм<sup>3</sup> реагенту «Акватон-10» (незалежно від рівня її хімічного і біологічного забруднення) та зменшити дозу коагулянту у 2-4 рази у порівнянні з традиційною технологією. Слід зазначити, що зменшення дози коагулянту в присутності реагенту «Акватон-10» супроводжується відповідним зменшення об'єму осаду, що, в свою чергу, дозволяє збільшити проміжок часу між вивільненням відстійників та зменшити об'єми скидів у доквілля токсичних сполук (зокрема, алюмінію).

Використання реагенту «Акватон-10» для очищення шахтних вод потребує постійного контролю гранично допустимої концентрації (ГДК) діючої речовини – ПГМГ-ГХ в очищеній воді.

Визначення залишкової концентрації діючої речовини реагенту у воді проводили згідно з "Методикою виконання вимірювань масових концентрацій солей полігексаметиленгуанідину у водах спектроскопічним методом - МВВ 081/36-17-98"[7], затвердженою Держстандартом України або за експрес-методикою визначення масової концентрації діючої речовини реагенту «Акватон-10» у воді [9]. Використання тестового методу визначення ПГМГ-ГХ у водних розчинах дозволяє отримати достовірні результати навіть за високих концентрацій йонів Mg(II), Ca(II), хлорид- і сульфат йонів та контролювати ГДК діючої речовини реагента «Акватон-10».

ПГМГ-ГХ відноситься до речовин, що нормально біорозкладаються. Процеси біодеградації суттєво прискорюються після переміщення у донний шар, про що свідчить зниження на 80 % вмісту гуанідинових сполук вже після першого переміщення через шар «активного мулу». А тому використання для обробки забруднених вод реагенту «Акватон-10» діючою речовиною якої є ПГМГ-ГХ у концентраціях, що не перевищують гранично допустимі, не має і не може представляти загрозу для гідробіотів та є екологічно безпечним.

**Висновки.** Використання флокулянтів гуанідинового ряду дозволяє суттєво знизити показники мутності, кольоровості, вміст важких металів, із досліджуваних вод до значень, що відповідають нормативним санітарно-гігієнічним та екологічним вимогам до стічних вод, що в подальшому дозволить зменшити їхнє надходження в природні водойми. При цьому знижуються дози коагулянтів, а в деяких випадках можна повністю відмовитись від використання коагулянтів.

### *Библиографический список*

1. Алипов А.Н., Мягкий Д.Д., Янковская Э.В. Водообеспечение населения, промышленности и сельского хозяйства Донбасса. Вовлечение собственных ресурсов // Вода і водочисні технології. – 2007. – № 4. – С. 17–22.
2. Выбор осадителя при очистке сточных вод от сульфата кальция / Е.О. Сальникова, О.Г. Передерий // Цветные металлы. –1983. – № 12. – С. 22–24.
3. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст]/ А. К. Запольський, М. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін. –К.: Вища школа, 2005. – 671с.
4. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237с.
5. Мариевский В.Ф. Методические и эколого-гигиенические аспекты анализа безопасности воды при использовании некоторых реагентов для ее обеззараживания / В.Ф. Мариевский, А.И. Баранова, Нижник Ю.В. и др. // Вода: химия и экология. — 2011. — № 4. — С. 58-65.
6. Мельник О.И., Олексенко О.А., Панов Ю.Б. Экологические особенности шахтных вод Донбасса // 36. тез III Міжнародної наук. конф. асп. та студ. —Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів// – Т.2. – Донецьк: ДонНТУ, 2004. – С. 106-107.
7. Методика виконання вимірювань масової концентрації полігексаметиленгуанідину у воді спектроскопічним методом - МВВ 081/36-17-98.
8. Монгайт И.Л., Текиниди К.Д., Николадзе Г.И. Очистка шахтных вод. – М.: Недра, 1978. – 173 с.
9. Спосіб визначення концентрації полігексаметиленгуанідину у воді та набір для цього способу. А.с. №83673 UA, МПК G01N 21/78 (11.08.2008). Трохимчук А.К, Магльована Т.В., Баранова Г.І., Нижник Т.Ю.
10. Трус І. М. Очищення високо мінералізованих шахтних вод від сульфатів при використанні вапна та металічного алюмінію [Текст]/ І. М. Трус, В. М. Грабітченко, А. І. Петриченко та ін.// Вісник КрНУ. – Кременчук: КДПУ, 2012. – Вип. 2 (14). – С. 77–79.

*Надійшла до редакції 15.04.2017*

**Т.В. Маглеванная**

Черкасский институт пожарной безопасности имени Героев Чернобыля НУГЗ Украины, г. Черкассы

**Е.Л. Завьялова, В.К. Костенко**

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет» МОН Украины, г. Покровск

#### ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ШАХТНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГУАНИДИНОВЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Обосновано использование гуанидиновых флокулянтов для повышения эффективности очистки шахтных вод. Доочистку шахтной воды (шахта Краснолиманская) проводили флотационным методом, суть которого заключается в использовании свойств поверхностно-активного вещества полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, являющегося действующим веществом реагента «Акватон-10», адсорбироваться вместе с веществами - загрязнителями воды на поверхности пузырьков воздуха (пузырьково-пленочная экстракция).

**Ключевые слова:** шахтные воды, гуанидиновые флокулянты, флотация, пузырьково-пленочная экстракция

**T. Mahlovana**

Cherkasy institute of fire safety named after Chernobyl Heroes of National university of civil defense of Ukraine, Cherkasy

**A. Zavyalova, V. Kostenko**

State higher educational establishment "Donetsk national technical university", Ukraine, Pokrovsk

#### IMPROVING THE EFFICIENCY OF CLEANING MINE WATERS WITH THE USE OF GUANIDINE FLOCCULANTS

The substantiated the use guanidine flocculants for improving the efficiency of purification of mine waters. The purification of mine water (mine Krasnolimanskaya) conducted flotation method, the essence of which is to use the properties of surface-active substance polyhexamethylene guanidine hydrochloride which is active substance of reagent "Aquatone-10", which is adsorbed together with substances - pollutants of water on the surface of air bubbles (bubble film extract).

**Key words:** mine water, guanidine flocculants, flotation, bubble-film extraction