



УКРАЇНА

(19) UA (11) 26575 (13) U  
(51) МПК (2006)  
C02F 1/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ

1

2

(21) u200706140

(22) 04.06.2007

(24) 25.09.2007

(46) 25.09.2007, Бюл. № 15, 2007 р.

(72) Хірна Тетяна Віталіївна, Бабиш Євгеній Михайлович, Скляр Надія Іванівна, Антіпов В'ячеслав Степанович, Горбань Наталя Сергіївна, Кисельов Валентин Анісімович, Крестецька Світлана Леонідівна, Ревякіна Наталія Юріївна

(73) Хірна Тетяна Віталіївна, Бабиш Євгеній Михайлович, Скляр Надія Іванівна, Антіпов В'ячеслав Степанович, Горбань Наталя Сергіївна, Кисельов Валентин Анісімович, Крестецька Світлана Леонідівна, Ревякіна Наталія Юріївна

(57) 1. Спосіб знезараження води з використанням комбінованого впливу електронного пучка та озону, який **відрізняється** тим, що обробку електронним пучком з інтенсивністю опромінення 4,8-6,0 кГр та озонування при вмісті  $O_3$  в повітряно-кисневій суміші 20 мг/мл здійснюють одночасно, протягом 5 хвилин, в присутності  $Cu^{2+}$  в концентрації 0,6-1,0 мг/дм<sup>3</sup>.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що створення відповідної концентрації іонів міді досягається за рахунок розташування на дні камери обробки мідної пластини, площа поверхні якої складає 30 % від загальної площі камери.

Корисна модель відноситься до галузі обробки води, зокрема до способів знезараження за допомогою комбінації фізичних та хімічних засобів впливу, що можуть бути застосовані при очищенні природних, мінералізованих і стічних вод.

Найбільш доступним та поширеним способом знезараження води є хлорування, що характеризується широким спектром протимікробної дії, економічністю та технологічною простотою. До ознак, спільних із рішенням, що заявляється, належить використання процесу окислювальної модифікації, що забезпечує комплексний вплив на структуру та функції мікробної клітини. Однак, на ефективність знезараження суттєво впливає інтенсивність та компонентний склад забруднення, зокрема поверхнево активні речовини, за певних концентрацій здатні невілювати бактерицидний ефект хлору. До факторів, що заважають отриманню бажаного технічного результату належить і формування та розповсюдження стійких до дії хлору (хлорорезистентних) штамів мікроорганізмів, а також досить високі рівні МБК для ентеровірусів, спорових форм бактерій, цист простіших та яєць гельмінтів, що змушує підвищувати концентрацію активного хлору та тривалість експозиції (з 1,5 до 24 годин). Це, в свою чергу суттєво впливає не тільки на органолептичні властивості води, але й

на рівень забруднення токсичними речовинами, до яких належать багато сполучень хлору.

На сьогодні єдиною альтернативою хлоруванню, яка надбає певне поширення в технологічних схемах очищення води, є озонування. Придатними для практики водопостачання режимами озонування є 4-12 хвилинна експозиція при концентрації  $O_3$  в оброблюваній воді 0,5-1,0 мг/л [1]. Озон ( $O_3$ ) є нестабільною речовиною, що легко розпадається з утворенням атомарного кисню - потужного окислювача, знезаражуючий потенціал якого у 15-20 разів вище, ніж у хлору. Поряд зі знезараженням озонування забезпечує також дезодорацію та деградацію певного спектру токсичних речовин (зокрема сполучень хлору), що особливо цінно при обробці питної води.

Одержанню бажаного технічного результату заважають певні обмеження застосування  $O_3$  в якості єдиного дезинфікуючого засобу, особливо при високому рівні мікробного навантаження: (i) - бактериостатичний ефект не є тривалим, внаслідок швидкого розкладення озону в обробленій воді (20-30 хв.); (ii) - під впливом озону, (так саме, як і під впливом хлору) спостерігається перехід бактерій в некультурабельний стан [1], зворотна реакція якого, з урахуванням швидкості елімінації  $O_3$  та за умов відсутності інших дезинфектантів,

(13) U

(11) 26575

(19) UA

може відбуватися швидше, ніж при хлоруванні; (iii) - на ефективність процесу знезараження суттєво впливає якість води та технологічний рівень попередньої обробки, що робить його малопридатним для очистки стічних вод.

Загальновизнана доцільність комбінування цього методу з іншими засобами, зокрема відомий метод сумісного застосування озону та іонів міді та цинку [2], однак рівень токсичності води після обробки суттєво звужує сферу його застосування.

Найближчим аналогом рішення, що заявляється є спосіб [3], що передбачає озонування (концентрація озону в оброблюваній воді 0,5-1 мг/л) із наступною обробкою електронним пучком (енергія електронів 0,8 MeV, інтенсивність електронного пучка 10 mA) та сорбцію органічних речовин, що важко піддаються деградації, активованим вугіллям. Під впливом електронного пучка у водному середовищі утворюються гідратовані електрони  $e^-$ ,  $H^+_{aq}$ ,  $OH^-_{aq}$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ , що забезпечують не тільки знезараження, але і детоксикацію, а також потенціюють ефект озонування за рахунок прискорення розпаду  $O_3$  та підвищення концентрації атомарного кисню в оброблюваній воді. До позитивних якостей цього способу також належить менший рівень залежності ефективності знезараження від ступеню попередньої очистки води, що робить його придатним для використання в технологіях обробки стічних вод. До ознак, спільних з рішенням, яке заявляється, належить комбіноване використання озону та електронного пучка, а також близький режим озонування, оскільки 5-хвилинна експозиція при концентрації 20 мг/мл  $O_3$  в повітряно-кисневій суміші забезпечує його присутність у воді в кількостях 1-1,5 мг/л. До причин, що заважають отриманню бажаного технічного результату належить висока енергоємність, та, відповідно, собівартість методу: наші власні дослідження показали, що послідовна обробка озоном та електронним пучком поступається в ефективності одночасному застосуванню цих агентів та забезпечує стійкий бактерицидний ефект лише при досить високих енергетичних затратах (інтенсивності пучка  $>8$  кГр та озонування протягом 10 хвилин).

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб знезараження води з викори-

станням комбінованого впливу електронного пучка та озону, в якому, за рахунок введення додаткового бактерицидного агента та добору оптимальних параметрів забезпечити підвищення ефективності знезараження при зниженні енергоємності процесу.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб, що передбачає одночасне застосування електронного пучка, озонування, та насичення води іонами міді, суттєвими ознаками якого є інтенсивність опромінення 4,8-6,0 кГр, вмісті  $O_3$  в озонкисневій суміші 20 мг/мл, тривалість озонування 5 хвилин, концентрація  $Cu^{2+}$  0,6-1,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Нами було встановлено, що одночасне застосування озонування та електронного пучка дозволяє знизити ефективну дозу опромінення, крім того, було взято до уваги той факт, що іони деяких металів, зокрема міді [4] можуть бути каталізаторами процесів утворення окисних радикалів у водному середовищі, однак токсичні властивості зумовлюють нормативне обмеження їх присутності у воді 0,1-1,0 мг/дм<sup>3</sup>, що було визначено в якості лімітуючого фактора при розробці способу, що заявляється.

Відповідно до поставленої мети були застосовані установки непроточного типу для одночасної обробки води озоном та електронним пучком, що формується резонансним прискорювачем, з енергією до 4 MeV і струмом 0,5 A в імпульсі тривалістю 2 мкс. Для озонування використовувався озонатор продуктивністю 4 г озону в годину. Для збагачення іонами міді дно сталеві камери для обробки води було вислано мідною пластиною (площа якої складала 30% від площі поверхні всієї камери).

Досліджено вплив електронного пучка і озонування на концентрацію іонів  $Cu^{2+}$  в оброблюваних зразках. Як видно з даних, наведених в Таб. 1, характер впливу електронного пучка на процеси іонізації дозволяє визначити нижню межу інтенсивності опромінення 3,2 кГр, оскільки концентрація іонів металу під впливом низькоінтенсивного опромінення (1,6 кГр) була майже вдвічі вище, ніж при застосуванні більш високих доз (3,2-6,4 кГр).

Таблиця 1

Концентрація іонів міді після опромінення дистильованої води в мідній камері при різних режимах дії електронного пучка

Кількість дослідів	Дослід		Контроль	
	Режим опромінення (кГр)	Концентрація іонів міді (мг/дм <sup>3</sup> )	Тривалість перебування води в камері	Концентрація іонів міді (мг/дм <sup>3</sup> )
5	1,6	0,65±0,1	2	0,04±0,01
7	3,2	0,35±0,05	4	0,052±0,003
7	4,8	0,34±0,09	6	0,048±0,004
5	6,4	0,33±0,1	8	0,084±0,002

Дослідження впливу озонування на процеси іонізації (Таб.2) виявив пряму кореляцію між концентрацією озону в розчині та концентрацією іонів  $Cu^{2+}$  та дозволило визначити оптимальний режим

озонування (5 хвилинна експозиція при концентрації озону в озонкисневій суміші 20 мг/дм<sup>3</sup>) для діапазону інтенсивності опромінення 3,2-6,4.

Таблиця 2

Концентрація іонів міді після озонування дистильованої води в мідній камері при різних режимах

Концентрація озону (мг/дм <sup>3</sup> )	Кількість дослідів	Середні концентрації іонів міді (мг/дм ) в пробах			
		Дослідних		контрольних	
		Тривалість озонування (хвилини)	Результати досліджень	Тривалість перебування води в камері (хвилини)	Результати досліджень
1	2	3	4	5	6
10,0	9	2	0,12±0,01	2	0,03±0,001
10,0		5	0,17±0,01	5	0,04±0,001
		8	0,21±0,01	8	0,054±0,004
15,0	15	2	0,13±0,01	2	0,058±0,004
		5	0,22±0,02	5	0,049±0,003
		8	0,26±0,02	8	0,03±0,001
20,0	15	2	0,15±0,01	2	0,04±0,001
		5	0,29±0,02	5	0,03±0,002
		8	0,5±0,04	8	0,05±0,002
30,0	9	2	0,52±0,02	2	0,04±0,001
		5	0,84±0,05	5	0,035±0,001
		8	1,5±0,01	8	0,06±0,002

Дослідження сумісного впливу електронного пучка та 5-хвилинного озонування (при концентрації O<sub>3</sub> у повітрянокисневій суміші - 20мг/дм<sup>3</sup>) (Таб. 3), дозволили визначити верхню межу інтенсивності опромінення 6,0кГр, при який досягаються прийнятні (<1мг/дм<sup>3</sup>) концентрації іонів

міді та відбувається ефективна інактивація тест-культури санітарнопоказового мікроорганізма (E.coli ATCC 25922). Крім того, дані таб. 3 ілюструють підвищення ефективності метода за рахунок присутності іонів міді в діапазоні концентрацій 0,6-1,0мг/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 3

Вплив сумісної дії озону та електронного пучка на процеси іонізації та колонієутворюючу активність тест-культури (E.coli ATCC 25922)

Кювета	Кількість дослідів	Режим обробки		Концентрація іонів міді (мг/дм <sup>3</sup> )	Показники росту тест-культури (lg КУО/мл)	
		Озонування (хв.)	Опромінення (кГр)		До обробки	Після обробки
1	2	3	4	5	6	7
сталеві	15	2	3,2	0,05±0,03	8,9±0,2	5,8±0,6
		4	4,8	0,04±0,01		4,1±0,2
		6	6,4	0,04±0,02		2,5±0,5
З мідною пластинкою	20	2	3,2	0,41±0,03	9,2±0,5	5,0±0,3
		4	4,8	0,6±0,01		1,5±0,2
		5	6,0	0,75±0,01		0
		6	6,4	0,98±0,03		0

Можливість здійснення корисної моделі в межах заявленого комплексу суттєвих ознак підтверджують результати дослідження ефективності знезараження проб стічної води (Таб.4) (проведеного у відповідності зі світовими методичними

стандартами [5]), що засвідчують можливість досягнення рівня бактеріальної контамінацій, прийнятого (за діючими в Україні нормативами [5]) для питної води.

Таблиця 4

Ефективність знезараження проб стічної води при комплексному застосуванні озону, електронного пучка та іонів міді

Інтенсивність по-ромінення (кГр)	Три-валість озону-вання	Cu <sup>2+</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )	Бактеріологічні показники оброблюваної води Ід КУО/(дм <sup>3</sup> )					
			Коліформні бактерії		Ентерококи		МАФАМ**	
			вихідні	кінцеві	вихідні	кінцеві	вихідні	кінцеві
3,2	2	0,35±0,0 3	8,8±0,8	5,0±0,3	6,7±0,4	3,3±0,4	7,6±0,6	3,5±0,3
4,8	4	0,60±0,0 1	8,8±0,8	3,1±0,2	6,7±0,4	2,2±0,3	7,6±0,6	2,3±0,2
6,0	5	0,75±0,0 1	8,8±0,8	0,8±0,3	6,7±0,4	0,9±0,1	7,6±0,6	0,6±0,1
6,4	6	0,98±0,0 3	8,8±0,8	0	6,7±0,4	0	7,6±0,6	0

\* концентрація О<sub>3</sub> у повітряно кисневій суміші 20 (мг/дм<sup>3</sup>)

\*\* мезофільні аеробні факультативно анаеробні мікроорганізми

Перелік посилань:

1. Chlorination and ozonation of waste-water: comparative analysis of efficacy through the effect on escherichia coli membranes. A.P. Santorum, A.Muela, I.Barcina // J.Appl.Microbiology.- 1999.- 86.- P.883-888.

2. Патент №2288188 С1(RU;) МПК: C02F1/78C02F1/72. Способ обеззараживания воды с использованием озона и ионов меди и цинка. Имя изобретателя /Имя патентообладателя: Гутенев Владимир Владимирович. Регистрационный номер заявки: 2005118034/15. Дата подачи заявки: 2005.06.14. Дата публикации: 2006.11.27.

3. Publication number: JP10165970; (IPC1-7): C02F1/78; B01D53/66; C02F1/30; C02F1/50 OZONE WATER TREATMENT FACILITY. Inventor: SHIONO

SHIGEO; NAKAZAWA MASAMITSU; KOMATSU NAOTO; KAGEYAMA KOJI. Applicant: HITACHI LTD. Application number: JP19960325032 19961205. Priority number(s): JP19960325032 19961205. Publication date: 1998-06-23.

4. Потапченко Н.Г., Иллышенко В.В., Савлу О.С. Обеззараживание воды при совместном воздействии пероксида водорода и ионов меди // Химия и технология водыю- 1995ю- Т. 17.- С.78-84.

5. ISO/TR 13843:2000. 07.100.20. Water Quality-Guidance on validation of microbiological methods. Ук: Якість води - Настанови щодо затвердження мікробіологічних методів.

6. Наказ МОЗ України №383/1940 від 23.12.96р. ДСанПіН "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-