



Москва

Тел./Факс: **8 (800) 100-123-7** (Звонки по России бесплатно);

**+7 (495) 617-19 -45, -46, -47, -48; +7(499) 795-77-86**

E-mail: [svarog@svarog-uv.ru](mailto:svarog@svarog-uv.ru)

## **Реализация обеззараживания, дезинфекция воды при помощи ультрафиолетового излучения и перекисью водорода ( $H_2O_2$ ) для инактивации микроорганизмов.**

Компания по водоснабжению N.V, PWN (Северная Голландия) намеревается заменить на одном из предприятий обеззараживания питьевой воды хлорирование до точки перелома на более производительный процесс. При этом преследуются следующие цели: ограничение образования побочных продуктов в процессе дезинфекции воды, повышение степени инактивации болезнетворных микроорганизмов, создание множественных барьеров для регулирования органических загрязняющих веществ.

Было проведено исследование, которое продемонстрировало возможность обеззараживания воды при помощи ультрафиолетового излучения совместно с перекисью водорода  $H_2O_2$  (обработки ультрафиолета / перекисью водорода  $H_2O_2$ ) для первичной дезинфекции воды и регулирования содержания пестицидов при непосредственной обработке поверхностной воды. В задачу настоящего этапа модернизации входит решение проблем, связанных с образованием животных продуктов и необходимостью создания барьеров для болезнетворных микроорганизмов, таких как протоза, а также барьеров для микроскопических загрязнителей, например, пестицидов. В усовершенствованных методах технологии обеззараживания воды (ультрафиолет / перекисью водорода  $H_2O_2$ ) образуемые гидроксильные радикалы действуют в 106-109 раз быстрее, чем озон.

За счет комбинации потребления электроэнергии и концентрации перекиси водорода может быть снижено содержание пестицидов на 80 %. Для этого требуется гораздо большее количество энергии, чем для дезинфекции.

### **Фотолиз и усовершенствованные методы окисления при обработке с использованием ультрафиолета / перекись водорода $H_2O_2$**

Ультрафиолетовый фотолиз основан на поглощении фотонов ультрафиолетового излучения загрязняющими веществами, в результате которого происходит распад этих веществ на более мелкие элементы. Для процесса фотолиза необходимо, чтобы поглощаемая энергия была больше энергии связи.

Наряду с поглощением фотонов ультрафиолетового излучения важным фактором является квантовый выход распада. Составы с высокой поглощающей способностью ультрафиолетового излучения и высоким квантовым выходом очень подвержены фотораспаду. Однако не все вещества обладают достаточной способностью поглощать ультрафиолетовое излучение или имеют высокий квантовый выход. Поэтому для снижения селективности распада может добавляться перекись водорода  $H_2O_2$ , благодаря которой образуются гидроксильные радикалы.

Общее выражение для интенсивности распада загрязняющих веществ представляет собой комбинацию члена, отражающего вклад непосредственного фотолиза ультрафиолетового излучения, и члена, определяющего реакции гидроксильных радикалов:

$$\frac{dc}{dt} = \phi_c \epsilon^0_{abs,C} + k_{C,OH} [C] [OH^-],$$

где  $\phi_c$  – квантовый выход;  
 $\epsilon^0_{abs,C}$  – количество поглощенного света;  
 $k_{C,OH}$  – постоянная скорости реакции гидроксильных радикалов.

### Обеззараживание воды ультрафиолетовым излучением.

Опубликована масса работ об инаktivации фекальных колиформных бактерий ультрафиолетовым излучением. Известно, что вирусы и спорообразующие бактерии более устойчивы к воздействию ультрафиолетового излучения, чем колиформные бактерии. Для вирусов, бактериальных спор и амебных образований требуется в 3, 4, 9 и 15 раз большее облучение ультрафиолетовым излучением, чтобы достичь такого же уровня инаktivации, как и у бактерий *Escherichia coli*.

До сих пор считалось, что цисты протоза не чувствительны к ультрафиолету, однако недавние исследования показали, что цисты *Cryptosporidium parvum* и *Giardia mirus* относительно чувствительны к ультрафиолетовому излучению.

Для процесса обеззараживания воды очень важным параметром является возможность восстановления жизнедеятельности болезнетворных микроорганизмов. Хорошо известно, что некоторые микроорганизмы способны восстанавливаться после облучения ультрафиолетовым излучением. Бактерии *E coli*, инаktivированные ультрафиолетовым излучением низкой интенсивности, восстанавливают свою ДНК после нескольких дней нахождения в темноте. Конечной целью обеззараживания питьевой воды ультрафиолетовым излучением является такое разрушение ДНК болезнетворных микроорганизмов, после которого ее восстановление невозможно.

### Инаktivация микроорганизмов. Лабораторные эксперименты.

Было показано, что бактериофаг MS2 относительно устойчив к инаktivации ультрафиолетовым излучением. В условиях когда фаг MS2, взвешенный в исследуемой в PWN воде, подвергался дозам ультрафиолетового излучения порядка 20-25 мДж/см<sup>2</sup>, достигалось снижение содержания микроорганизмов, соответствующее 1 единице по логарифмической шкале (рис. 1).

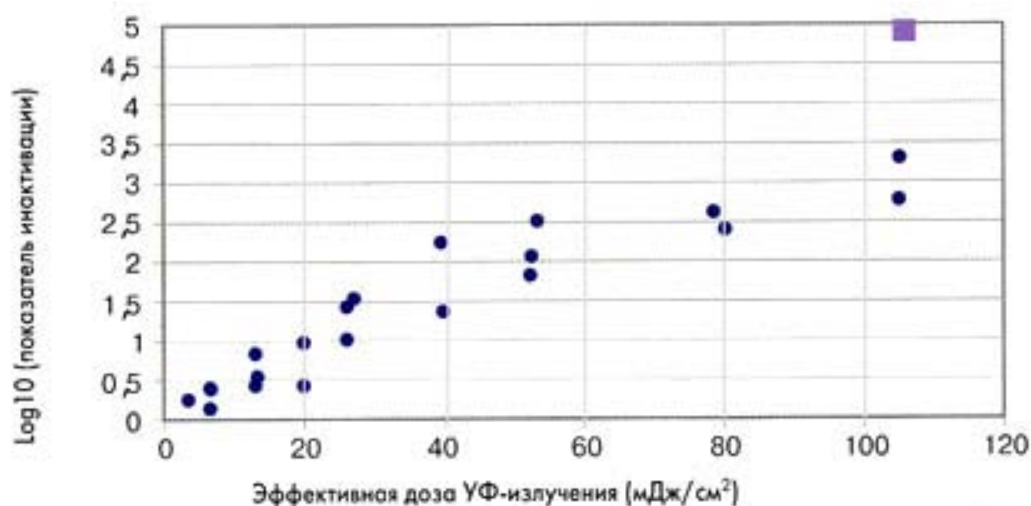


Рис. 1. Логарифм показателя инаktivации фага MS2 при обеззараживании ультрафиолетовым излучением.

Для фага MS2 зависимость логарифма инаktivации от эффективной дозы облучения ультрафиолетовым излучением характеризуется почти линейной функцией, особенно в диапазоне дозы облучения до 50 мДж/см<sup>2</sup>. Это отличается от кривых инаktivации под воздействием ультрафиолетового излучения для *Bacillus subtilis* (рис. 2), *Giardia muris* (рис. 3) и *Cryptosporidium parvum* (рис. 4), для которых явно наблюдаются эффекты искривления и концевые эффекты.

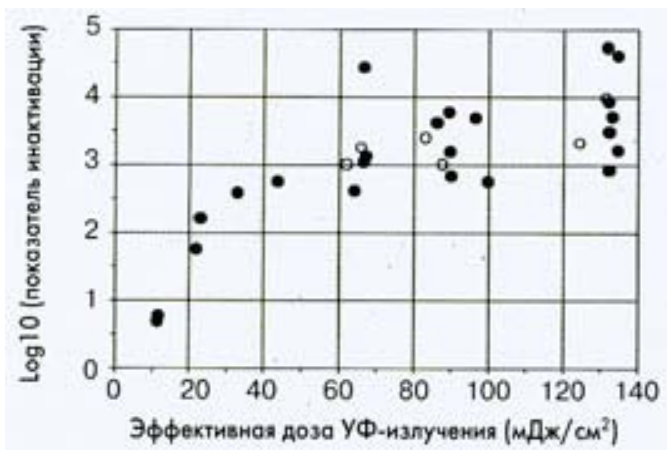


Рис. 2. Логарифм показателя инаktivации эндоспор *Bacillus subtilis* при дезинфекции ультрафиолетовым излучением.

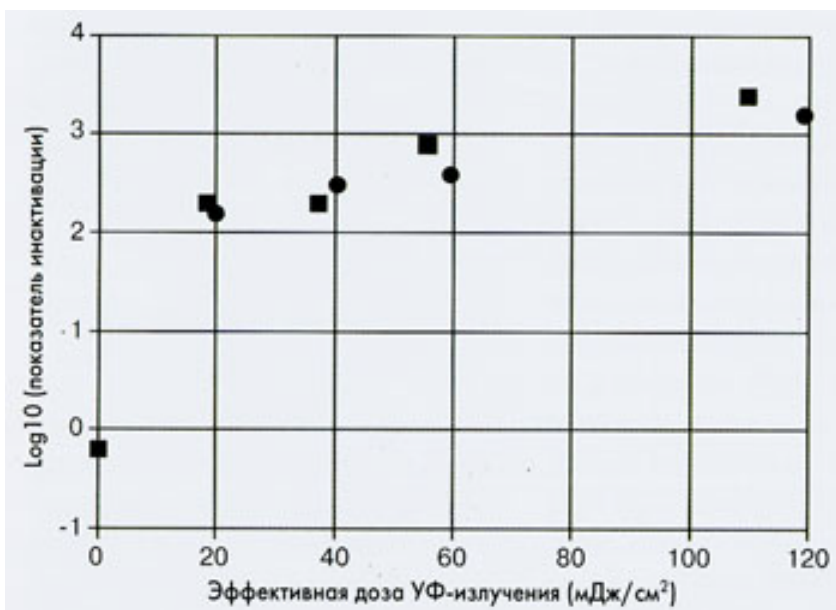


Рис. 3. Логарифм показателя инаktivации цист *Giardia Muris* при дезинфекции ультрафиолетовым излучением.

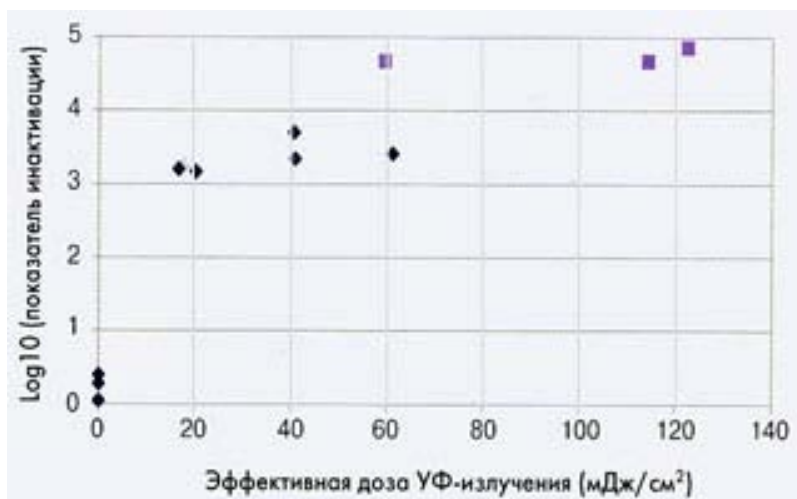


Рис. 4. Логарифм показателя инактивации ооцистов *Cryptosporidium parvum* при дезинфекции ультрафиолетовым излучением.

На рис. 3 представлены в общем виде результаты инактивации ультрафиолетовым излучением эндоспор *Bacillus subtilis*, взвешенных в исследуемой в PWN воде. Отчетливый эффект искривления наблюдался при воздействии на эндоспоры дозами ультрафиолетового излучения, большими 20 мДж/см<sup>2</sup>.

Кроме того, наблюдался отчетливый концевой эффект. В одной из работ, освещающих данную проблему, сообщается о снижении содержания микроорганизмов, соответствующем 4 единицам по логарифмической шкале при дозах облучения 60 мДж/см<sup>2</sup>. В рассматриваемом исследовании получены данные снижения содержания, эквивалентные 3 и 4 логарифмическим единицам при облучении 60 и 120 мДж/см<sup>2</sup> соответственно.

Было показано, что цисты *Giardia muris*, взвешенные в исследуемой в PWN воде, относительно чувствительны к инактивации ультрафиолетовым излучением. При дозах ультрафиолетового облучения около 20 мДж/см<sup>2</sup> результат инактивации *Giardia muris* характеризуется показателем, превышающим 2 логарифмические единицы. Однако при дозах облучения, больших 20 мДж/см<sup>2</sup>, на кривой способности ультрафиолетового излучения инактивации инфекционного потенциала цист *Giardia muris* наблюдался отчетливый концевой эффект (рис. 3). Увеличение дозы облучения *Giardia Muris* до 120 мДж/см<sup>2</sup> добавляет только 1 логарифмическую единицу инактивации по сравнению с дозой 20 мДж/см<sup>2</sup>.

Взвешенные в исследуемой в PWN воде ооцисты *Cryptosporidium parvum* очень чувствительны к небольшим дозам ультрафиолетового облучения. В опытах, при которых ооцисты подвергались дозам облучения, равным 20 мДж/см<sup>2</sup>, наблюдалось уменьшение инфекционной способности этих микроорганизмов, соответствующее 3 логарифмическим единицам. Для ооцистов *Cryptosporidium parvum* концевой эффект при увеличении дозы облучения не так выражен, как для цист *Giardia Muris* (рис. 4). При дозах ультрафиолетового излучения, приблизительно равных 120 мДж/см<sup>2</sup>, показатель инактивации выражается значениями 4-5 логарифмических единиц. Однако присутствие концевого спада диаграммы инактивации (рис. 5) указывает на возможное наличие в любой группе ооцистов фракции, устойчивой к ультрафиолетовому излучению. Это предположение требует подтверждения при помощи молекулярного анализа устойчивой к облучению фракции ооцистов. Полученные данные показывают, что обеззараживание воды ультрафиолетовым излучением является очень надежной технологией инактивации

болезнетворных микроорганизмов в питьевой воде. Доза ультрафиолетового излучения, эквивалентная  $105 \text{ мДж/см}^2$ , обеспечивает высокую степень инаktivации фагов и эндоспор и полную инаktivацию цист протоза и ооцист.

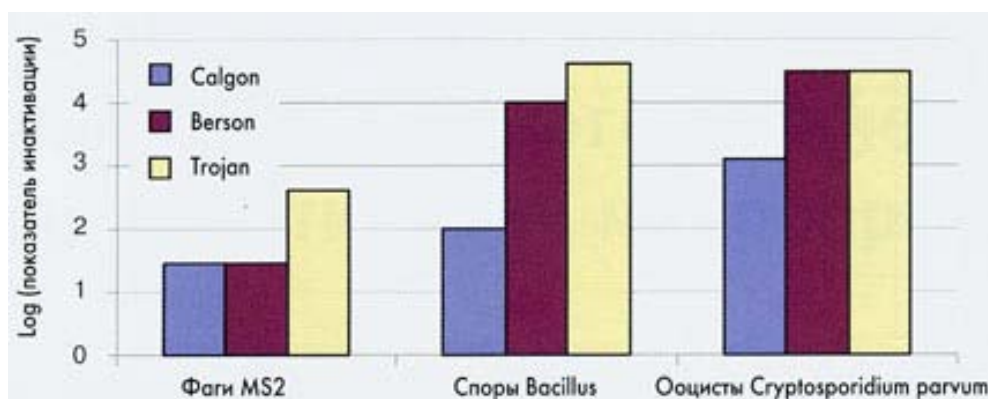


Рис. 5. Инаktivация фагов MS2, эндоспор *Bacillus Subtilis* и ооцистов *Cryptosporidium parvum* при дезинфекции дозами ультрафиолетового излучения  $120 \text{ мДж/см}^2$

### Восстановление жизнедеятельности микроорганизмов.

Важно понимать, что не существует общепринятого мнения о том, вызывает ультрафиолетовое облучение постоянную или временную инаktivацию микроорганизмов. Сравнительно мало известно о способности восстановления поврежденной ДНК цист, переносимых водой болезнетворных микроорганизмов протоза.

Данные указывают на то, что ни *Giardia muris*, ни ооцисты *Cryptosporidium parvum* в искусственных условиях не способны к восстановлению. Данные по восстановлению в естественных условиях цист *Giardia muris* приводятся в табл. 1.

Из этих данных можно заключить, что *Giardia muris* могут в естественных условиях восстанавливаться после ультрафиолетовой обработки при низких дозах облучения порядка  $25 \text{ мДж/см}^2$ . Это существенно ниже значения дозы  $105 \text{ мДж/см}^2$ , необходимой для инаktivации фагов MS2, соответствующей 3,5 логарифмическим единицам. Из-за «конечной точки» модели подопытных животных восстановление в естественных условиях ооцистов *Cryptosporidium parvum* не может быть проверено.

### Распад органических микроскопических загрязняющих веществ.

Лабораторные эксперименты с предварительно обработанной водой озера Иссель.

| Количество прошедших дней | Количество инфицированных мышей / Общее количество мышей |      |                               |      |
|---------------------------|--|------|-------------------------------|------|
|                           | Менее $25 \text{ мДж / см}^2$                            |      | Более $60 \text{ мДж / см}^2$ |      |
| 5                         | 14/35  | 0/34 | 6/20                          | 0/20 |
| 10                        | 35/35  | 1/34 | 20/20                         | 0/20 |
| 15                        | 35/35  | 5/34 | 20/20                         | 0/20 |
| 20                        | 35/35  | 5/34 | 20/20                         | 0/20 |
| 25                        | 35/35  | 6/34 | 20/20                         | 0/20 |
| 30                        | 35/35  | 7/34 | 20/20                         | 0/20 |

Таблица 1. Восстановление в естественных условиях цист *Giardia muris*, подвергнутых воздействию ультрафиолетового излучения для обработки среды.

Для определения первого шага оптимизации потребления электроэнергии и дозирования перекисью водорода  $H_2O_2$  были проведены испытания по распаду атразина. На рис. 6 представлены результаты этих испытаний.

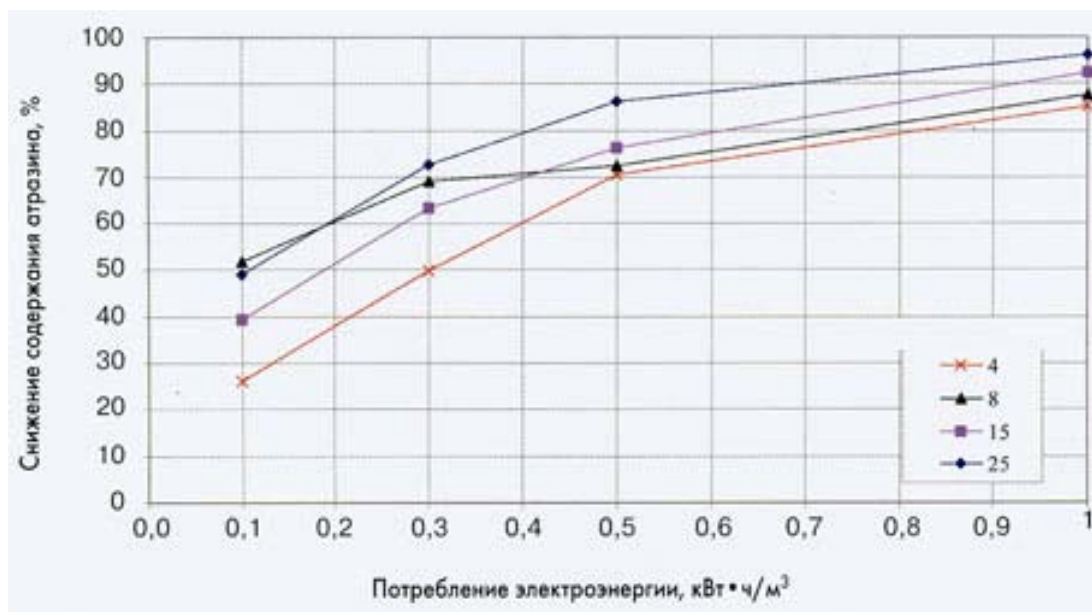


Рис. 6. Снижение содержания атразина при обработке ультрафиолетом / перекисью водорода  $H_2O_2$  в лабораторных экспериментах с предварительно обработанной водой озера Иссель.

В зависимости от дозы перекиси водорода  $H_2O_2$  оптимальное значение потребления электроэнергии лежит в пределах 0,65-1,3 кВт ч/м³. Ни при каких условиях протекания реакции образования бромата не наблюдалось. Указанный процесс оказался экономически эффективным. Снижение концентрации пяти основных загрязняющих веществ: атразин, пиразон, диурон, бентазон и бромасила под воздействием ультрафиолета (0,9 кВт ч / м³) +  $H_2O_2$  (4 г / м³) составило от 70 до 90 % (на новых машинах).

Независимо от условий протекания реакции признаков образования бромата обнаружено не было. При ослаблении интенсивности ультрафиолетового излучения на 20 % снижение содержания АОС было несущественным. Концентрация АОС возросла с 10 мкг/л до 110-140 мкг/л. Поэтому так важна биологическая стабильность после обработки ультрафиолетом / перекисью водорода  $H_2O_2$ . Обработка ультрафиолетом / перекисью водорода  $H_2O_2$  позволяет снизить содержание пестицидов на 80 % без значительного образования первичных пестицидных метаболитов и бромата.

До сих пор основное внимание уделялось комбинированному влиянию ультрафиолетовому фотолизу и окислению гидроксильными радикалами. На второй фазе исследований на экспериментальной установке исследовалось влияние только ультрафиолетового фотолиза, а также дополнительное влияние усовершенствованного метода окисления.

Исследования на экспериментальной установке водообработки, фаза 2.

В процессе ультрафиолетового фотолиза исследовалось снижение содержания одиннадцати видов пестицидов: атразин, пиразон, диурон, бентазон, бромасил, метабензтиаксуон, дикамба, 2, 4- D, ТСА, трихлорпир и метаболит атразина дезетилдезисопропилатразин. Потребление электроэнергии лежало в диапазоне 0,25-2,0 кВт ч/м<sup>3</sup>.

Ультрафиолетовый фотолиз обеспечивает значительное снижение содержания всех наиболее важных загрязняющих веществ. В табл. 2 приведены данные по снижению содержания при потреблении электроэнергии 1 кВт ч/м<sup>3</sup>. Для большинства наиболее распространенных загрязняющих веществ может быть достигнуто снижение содержания на 80 %. В зависимости от способности поглощения ультрафиолетового излучения и величины квантового выхода, с одной стороны, и химической структуры (двойные связи, атомы водорода), с другой стороны, определяющую роль в этом процессе играют либо фотолиз, либо реакции гидроксильных радикалов. Только для ТСА и дезетилдезисопропилатразина не может быть достигнуто снижение содержания на 80 %.

| <b>Пестицид</b>                   | <b>Снижение содержания , %</b> |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| <b>Атразин</b>                    | <b>70</b>                      |
| <b>Пиразон</b>                    | <b>52</b>                      |
| <b>Диурон</b>                     | <b>65</b>                      |
| <b>Бентазон</b>                   | <b>50</b>                      |
| <b>Бромасил</b>                   | <b>42</b>                      |
| <b>Метабензтиаксуон</b>           | <b>50</b>                      |
| <b>Дикамба</b>                    | <b>63</b>                      |
| <b>2,4-D</b>                      | <b>58</b>                      |
| <b>ТСА</b>                        | <b>18</b>                      |
| <b>Трихлорпир</b>                 | <b>52</b>                      |
| <b>Дезетилдезисопропилатразин</b> | <b>30</b>                      |

Таблица 2. Снижение содержания пестицидов при ультрафиолетовом фотолизе при потреблении энергии 1 кВт ч/м<sup>3</sup>

### **Заключение**

На предприятии по водообработке будет внедрена обработка при помощи ультрафиолета / перекисью водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При первичной дезинфекции хлорирование до точки перелома будет заменено дезинфекцией ультрафиолетовым излучением. Дозы излучения, соответствующие 105 мДж/см<sup>2</sup>, обеспечивают высокую степень инактивации фагов (вирусов) и спор, а также полную инактивацию микроорганизмов *Giardia muris* и ооцистов *Cryptosporidium parvum*. Хотя отмечаются случаи некоторого восстановления жизнедеятельности цисты *Giardia muris*, при интенсивности излучения 105 мДж/см<sup>2</sup> этого не может произойти.

Для контроля органических загрязнителей перед уже имеющейся двухступенчатой ГАС - фильтрацией будет внедрена обработка при помощи ультрафиолета / перекисью водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Снижение содержания пестицидов на 80 % может быть достигнуто для широкого диапазона условий процесса обработки (например, от 0,4 кВт ч / м<sup>3</sup> потребления энергии и 15 г / м<sup>3</sup> концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до 0,9 кВт ч / м<sup>3</sup> и 4 г / м<sup>3</sup>). Такая доза ультрафиолетового облучения гораздо выше необходимой для дезинфекции воды. При таких условиях

образование бромата совершенно исключено, а образование первичных метаболитов незначительно.

Компания PWN решила осуществить полномасштабное внедрение обработки при помощи ультрафиолета / перекисью водорода  $H_2O_2$ . Для этого необходимо было решить такие важные проблемы, как удаление остатков перекиси водорода  $H_2O_2$  и обеспечение биологической стабильности. Задача удаления остатков перекиси водорода  $H_2O_2$  может быть решена при помощи GAC - фильтрации, характеристики которой представлены на рис. 7.

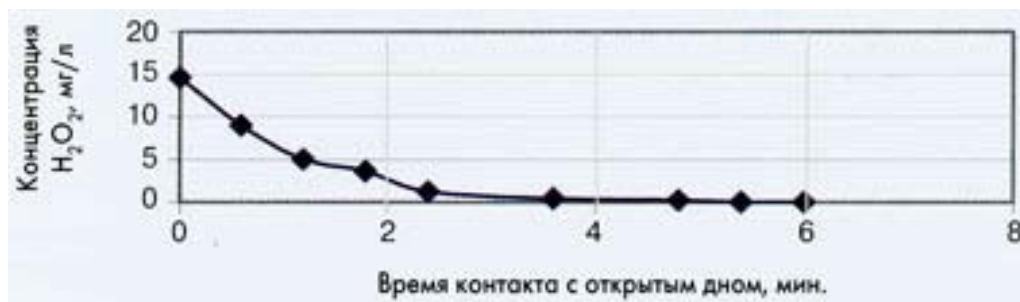


Рис. 7. Удаление остатков перекиси водорода  $H_2O_2$  при помощи GAC - фильтрации как функция времени контакта с открытым дном.

Доказано, что полное удаление перекиси водорода, имеющей концентрацию  $15 \text{ г/м}^3$ , может быть осуществлено за 5 мин. После GAC - фильтрации, характеризующейся временем контакта с открытым дном, равным 40 мин., интенсивность образования биопленки остается очень небольшой по всей длине фильтра, в то время как ДОС увеличивается с 10 до  $40 \text{ мкгAcSeq/l}$ .

На основании этих результатов компания PWN намеревается модернизировать предприятие до следующей конфигурации (рис. 8).



Рис. 8. Предполагаемая схема водообработки на предприятии.

Комбинация обработки при помощи перекиси водорода  $H_2O_2$  и GAC - фильтрации обеспечивает очень надежный и гибкий процесс:

- удаления / инактивации микроорганизмов;
- регулирования органических загрязняющих веществ.

*Научное редактирование выполнено:*

*Ген. директором ЗАО «Сварог», действительный член ВАНКБ А.Н. Ульяновым*