



Северо-Западный государственный заочный  
технический университет



# Воспроизведение и интенсификация природных процессов очистки воды инструментальными методами

## **Суммарная стоимость пресной воды намного дороже любого другого вида используемого сырья**

Общемировое водопотребление в 2011 г. достигло 3600 км<sup>3</sup> в год, что составляет лишь 5% ежегодно возобновляемых ресурсов.

**Сброс недоочищенных сточных вод** превышает возможности природно-аквальных комплексов к самоочищению, происходит их **деградация**, нарушается биологический баланс, **прекращаются процессы самоочистки**.

По этой причине нехватку питьевой воды вызывает не прямое водопотребление гидроресурсов, а **их качественное истощение**.

*Промышленностью созданы биологически опасные стойкие химические соединения, срок разложения которых в естественных природных условиях составляет до миллиона лет.*

*До 80% из них в тех, или иных концентрациях со временем попадают в воду, для круговорота которой не существует границ*

# П Д К

## **Предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ**

**это максимальная концентрация вредного вещества,  
которая за определенное время воздействия  
не влияет на здоровье человека и его потомство,  
а также на компоненты экосистемы  
и природное сообщество в целом.**

**С учетом природноклиматических особенностей,  
а также повышенной социальной ценности  
отдельных территорий  
для них могут быть установлены  
нормативы предельно допустимой концентрации,  
отражающие особые условия.**

## Лечебные дозы биогенных металлов, входящих в ферменты и белки

Металл	Соль	Разовая доза (мг)	Суточная доза (мг)	Показания к применению
Калий	KCl	2000	6000	Нарушения сердечного ритма
Магний	MgSO <sub>4</sub>	2000	5000	Гипертоническая болезнь, атеросклероз, хроническая коронарная недостаточность, застой желчи, судороги
	MgS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	3000	
Литий	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300	2700	Маниакальные состояния, подагра, для растворения почечных камней
Железо	FeSO <sub>4</sub>	500	1500	Гипохромная анемия
Висмут	BiNO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	500	1000	Энтериты, колиты, язва желудка, язва двенадцатиперстной кишки
Цинк	ZnSO <sub>4</sub>	1000		Грибковые заболевания
Медь	CuSO <sub>4</sub>	5	20	Нейтрализация отравлений (особенно белый фосфор), грибковые поражения
Серебро	AgNO <sub>3</sub>	30	100	Гастрит, язва желудка
Ртуть	HgI <sub>2</sub>	20	60	Сифилис
Мышьяк	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	10	20	Неврозы, лейкозы

## Химическая очистка

Окислительный метод очистки применяют для обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные примеси (цианиды, комплексные цианиды меди и цинка) или соединения, которые нецелесообразно извлекать из сточных вод, а также очищать другими методами (сероводород, сульфиды). Такие виды сточных вод встречаются в промышленных стоках и в общесплавных.

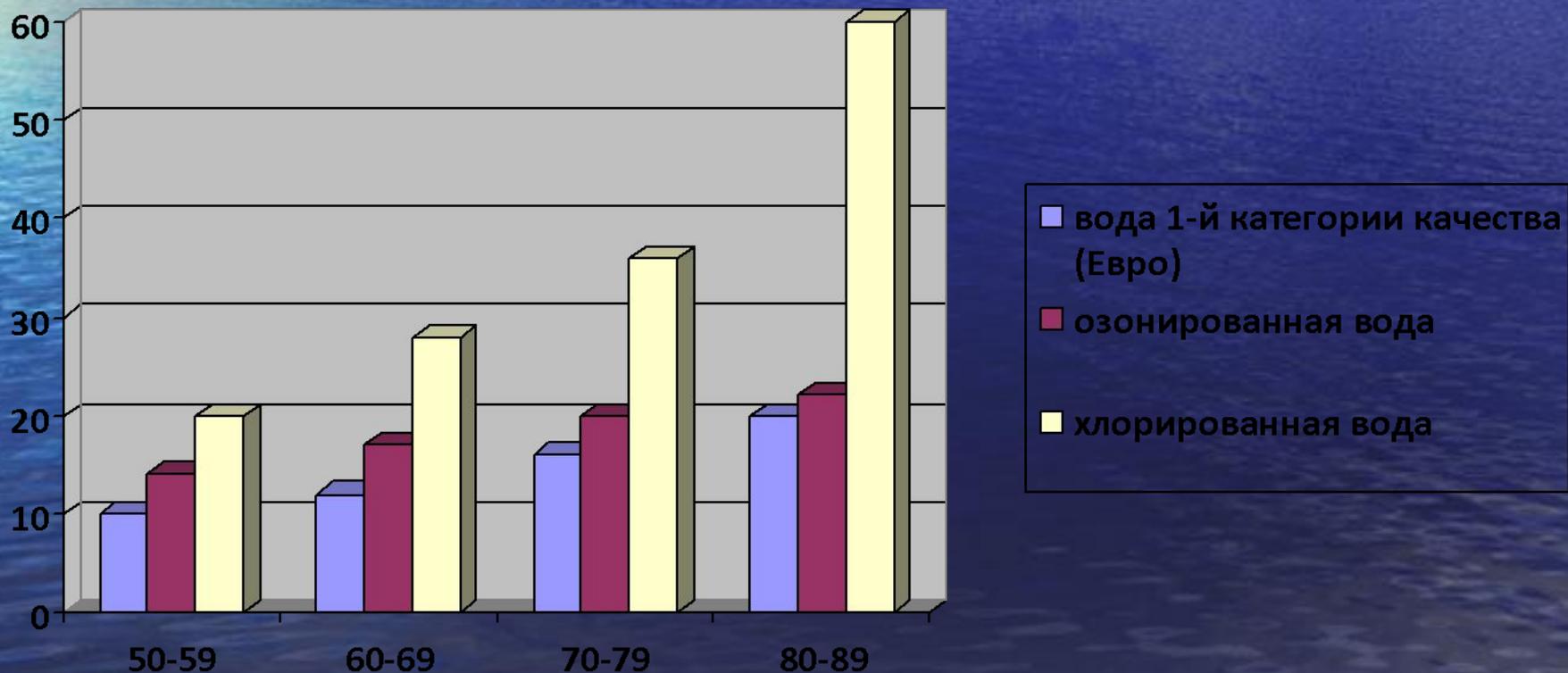
В узком смысле окисление – реакция соединения какого-либо вещества с кислородом, а в более широком – всякая химическая реакция, сущность которой состоит в отнятии электронов от атомов или ионов. В практике обезвреживание сточных вод в качестве окислителей используют хлор, гипохлорит кальция и натрия, хлорную известь, диоксид хлора, озон, технический кислород, кислород воздуха и др.

## Хлорирование

Обезвреживание сточных вод хлором или его соединениями – один из самых распространенных способов их очистки от ядовитых цианидов, а также от таких органических и неорганических соединений, как сероводород, гидросульфид, сульфид, метилмеркаптан и др.

Онкогенные и тератогенные химические токсиканты количественно на 90% поступают в организм через воду. В водных средах сосредоточено 95% токсикантов, произведенных промышленной «цивилизацией».

Возрастная вероятность возникновения онкологических заболеваний по фактору воды (ВОЗ 2008г)



# Мутагены

- мутации - химические и физические факторы, вызывающие качественные наследственные изменения генетического материала, приводящие к изменению тех или иных признаков организма.
- Genes (греч.) - рождающий ( рожденный )

**МУТАГЕНЫ ПРЯМОГО ДЕЙСТВИЯ** - соединения, реакционная способность которых достаточна для химической модификации ДНК, РНК и некоторых белков

**ПРОМУТАГЕНЫ** - вещества, которые сами по себе инертны, но превращаются в организме в мутагены.

**Воздействие мутагенов распространяется на белки, играющие структурную роль в организации генома, или принимающие участие в:**

- репликации (самовоспроизведении молекулы нуклеиновых кислот),
- рекомбинации (перераспределении генетического материала родителей в потомстве)
- репарации (восстановлении поврежденной структуры ДНК).

**Подавляющее большинство химических мутагенов это материалы, вещества и препараты на основе ОРГАНИЧЕСКИХ молекул, или их соединений, появившиеся за последние 50 лет интенсивного развития техногенной цивилизации, ранее отсутствовавшие в естественной природной среде .**

Большинство водоканалов насыщает воду свободным хлором.  
Свободный хлор  $\text{Cl}_2$  по СанПиН допускается до 1,2 мг/л.  
Он хлорирует любые органические вещества с образованием хлороформа  $\text{CHCl}_3$ .  
ПДК по хлороформу 0,06 мг/л. ) много протонов  
Дождевая вода  $\text{pH}=4,0$

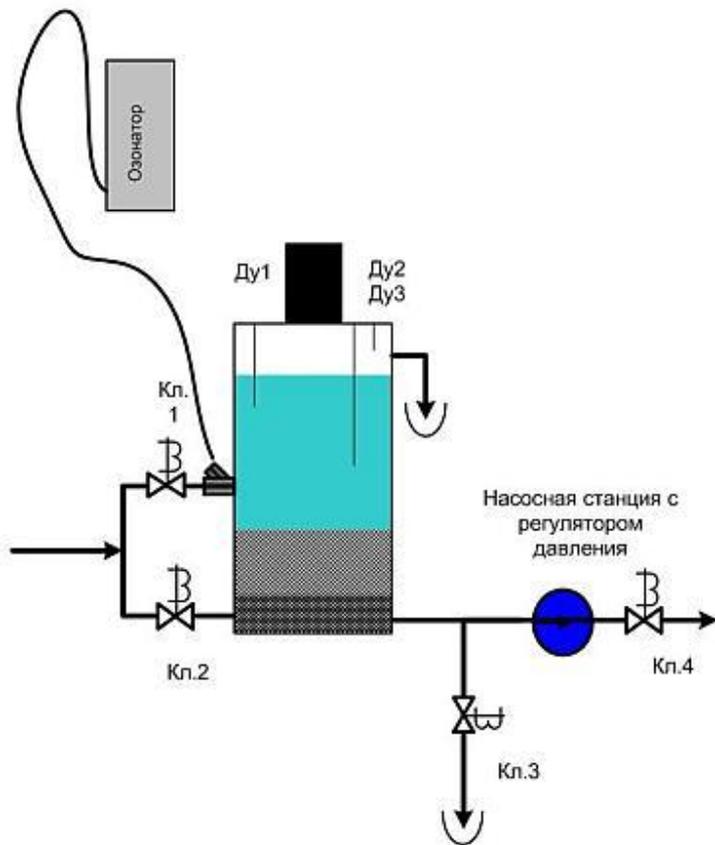
Минимально необходимые показатели контроля качества воды на пищевых предприятиях

$\text{pH}$ , ОВП, РОВ, Солесодержание, Хлориды, Жесткость  
кровь здорового человека  $\text{pH}=7,0$

при  $\text{pH}$  крови =6,0 наступает ацидоз (чаще всего диабет)

При  $\text{pH}$  ниже 5,0 живая клетка угнетается и погибает

**Критерий – общая токсичность воды**



**Озон уничтожает все известные микроорганизмы:**

**бактерии, вирусы, простейших, их споры, цисты и т.д.;**

при этом озон на 51% сильнее хлора и действует в 15-20 раз быстрее. Вирус полиомиелита погибает при концентрации озона 0,45 мг/л через 2 мин,

а от хлора - только за 3 ч при 1мг/л.

На споровые формы бактерий озон действует в 300-600 раз сильнее хлора. Устойчивых к воздействию озона форм микроорганизмов возникнуть

не может, так как этот газ окисляет стенки клетки и цитоплазму. Это завершается механическим разрушением клетки.

**Озон разрушает окислительно-восстановительную систему бактерий и их протоплазму.**

**После окончания обработки озон превращается обратно в кислород. Благодаря этому передозировка озона не является проблемой.**



**Дозы озона в зависимости от состава обрабатываемой воды, составляют до 5 мг/л, время контакта озono-воздушной смеси с водой для гарантированного эффективного окисления органических примесей 15 мин.**

**Универсальным показателем стерилизации воды является остаточная концентрация растворенного озона в воде. Для надежной стерилизации концентрация остаточного озона в сточной воде должна составлять 0,2 г/м<sup>3</sup>.**

**Время «жизни» озона в воде — 10–15 мин.**

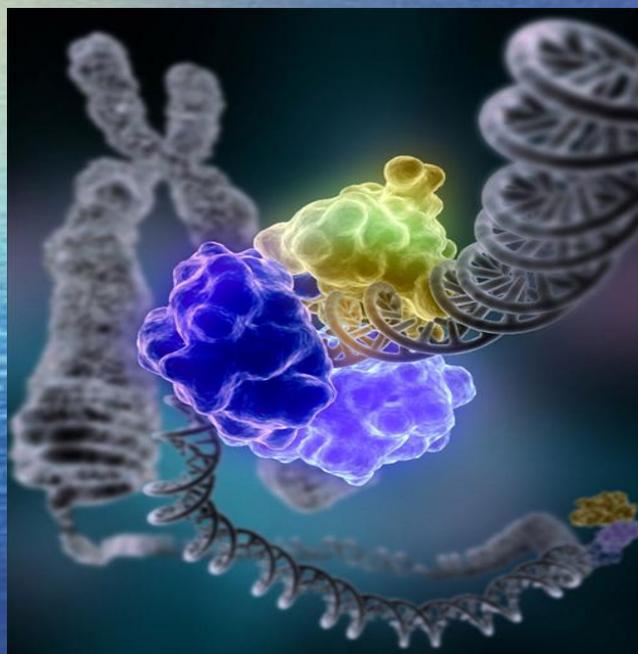
**Однако, есть загрязнения, не поддающиеся окислению и, следовательно, не удаляемые озоном (соли жесткости).**

**При большом содержании в воде солей жесткости озонирование не может быть единственным методом очистки, оно является только одной (наиболее важной) из ступеней.**

**Дополнительным преимуществом использования озонирования является-то, что при относительно высокой стоимости первичных капитальных затрат, эксплуатационные затраты связаны только с потреблением электроэнергии (в среднем 0,015– 0,025 кВт на 1 г озона).**

Генетические мутации, представляющие наибольшую видовую угрозу пролонгированного действия для биологических организмов вызывают полихлорированные бифенилы

**Воздействие данного вида мутагенов распространяется на основные белки, играющие структурную роль в организации генома**



Первичные мутации проявляются уже во втором поколении

**В четвертом поколении блокируется способность к воспроизводству генома**



**ИТОГ: Биологический вид вымирает**

# Естественные процессы очистки и восстановления воды в природе

Поверхностные водоемы, водяной пар (облака), ледники



# Технология гетерогенного каталитического фотоокисления.

Технологии удаления загрязнителей можно классифицировать на

- **разделительные** (коагуляция, флотация, мембранные, сорбция)
- **деструктивные** (окислительные, пиролиз).

В первом случае происходит отделение из очищаемой воды загрязнителей, которые накапливаются и должны быть подвергнуты захоронению, либо последующей деструктивной обработке.

Во втором случае загрязнители полностью разрушаются, либо переводятся в безопасное состояние.

## Предпочтительность деструктивных технологий.

- Из деструктивных технологий наиболее применяемыми и безопасными являются окислительные процессы с участием **озона, пероксида водорода, кислорода**.
- В настоящее время интенсивно разрабатываются методы, так называемого, **усиленного окисления**, основная часть этих методов **основана на использовании реакций с участием свободных радикалов** в следующих системах:
  - гомогенные системы без облучения:  $O_3/H_2O_2$  ,  $O_3/OH-H_2O_2 /Fe^{2+}$  (реагент Фентона);
  - гомогенные системы с облучением:  $O_3/УФ$  ,  $H_2O_2/УФ$  ,  $O_3/H_2O_2/УФ$  , фото-Фентон, ультразвук, вакуумный ультрафиолет, электронный пучок;
  - гетерогенные системы с облучением:  $TiO_2/O_2/УФ$ ;
  - гетерогенные системы без облучения: электро-Фентон.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ

Известно, что одновременная обработка воды окислителями (озон, пероксид водорода) и ультрафиолетовым светом увеличивает скорость окисления растворенных органических молекул в 100 -10000 раз, при этом наблюдается взаимное усиление действия озона и УФ света. Эффективному разложению подвергаются различные **органические загрязнители воды:**

- **галогенуглеводороды** (винилхлорид, дихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен, хлорбензол, хлорфенолы, полихлорированные бифенилы),
  - **ароматические** (бензол, толуол, ксилол, этилбензол)
  - **полициклические** (нафталин, антрацен, пирен, бензпирен) углеводороды,
  - **гербициды** (атразин, пропазин, бромазил),
  - **другие вредные соединения** (фенолы, спирты, альдегиды, масла, жиры, карбоновые кислоты и т.д.),
- **Обычно реакции идут до **полной минерализации**** органических соединений, наблюдается также детоксикация ряда неорганических соединений (нитриты, цианиды, гидразин и т.д).

**разложению подвергаются практически все органические загрязнители воды, в том числе так называемая «чертова дюжина».**

# «чертова дюжина»

## Мутагены

- греч. -genes-рождающий ( рожденный )
- мутации - химические и физические факторы, вызывающие наследственные изменения

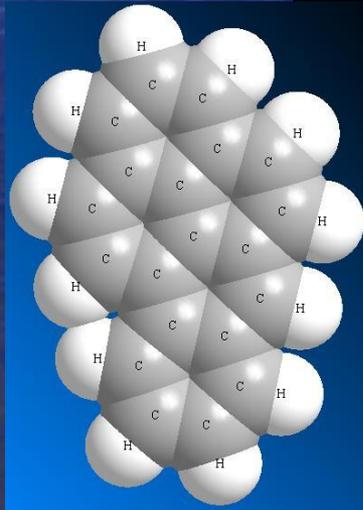
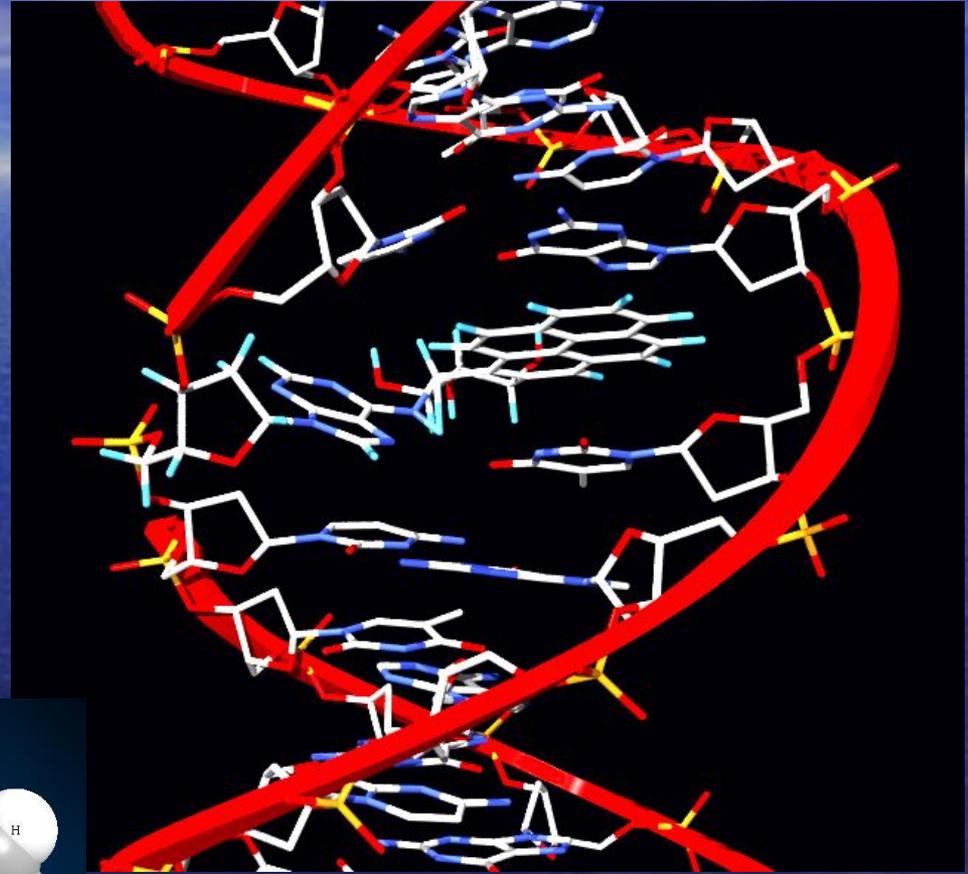
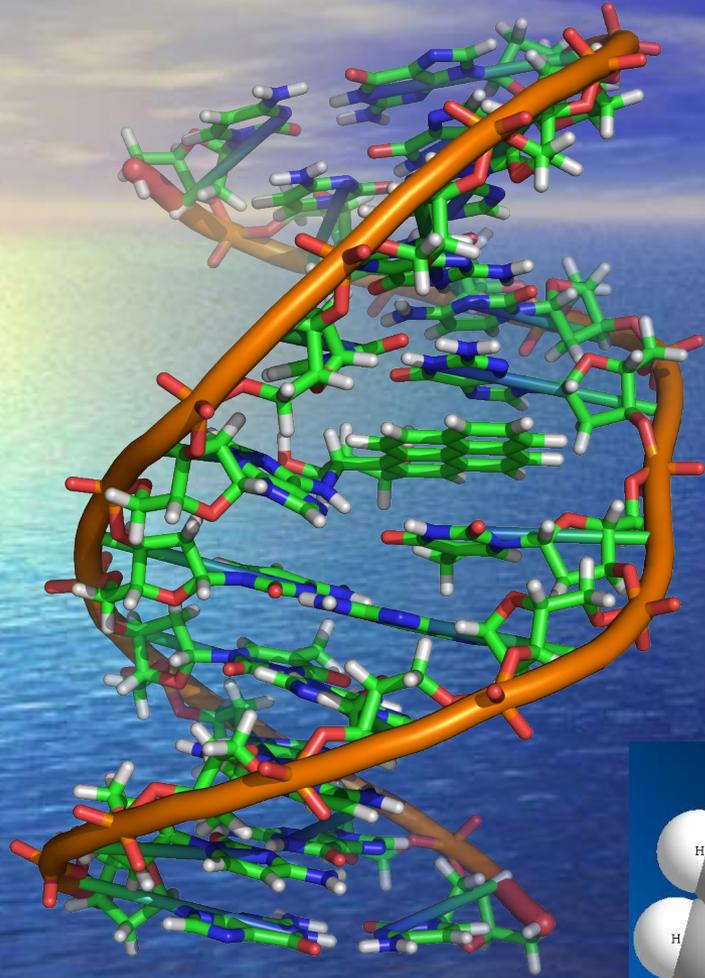
**МУТАГЕНЫ ПРЯМОГО ДЕЙСТВИЯ** - соединения, реакционная способность которых достаточна для химической модификации ДНК, РНК и некоторых белков

**ПРОМУТАГЕНЫ**- вещества, которые сами по себе инертны, но превращаются в организме в мутагены

Воздействие мутагенов распространяется на белки, играющие структурную роль в организации генома, или принимающие участие в:

- репликации (самовоспроизведении молекулы нуклеиновых кислот),
- рекомбинации (перераспределении генетического материала родителей в потомстве)
- репарации (восстановлении поврежденной структуры ДНК).

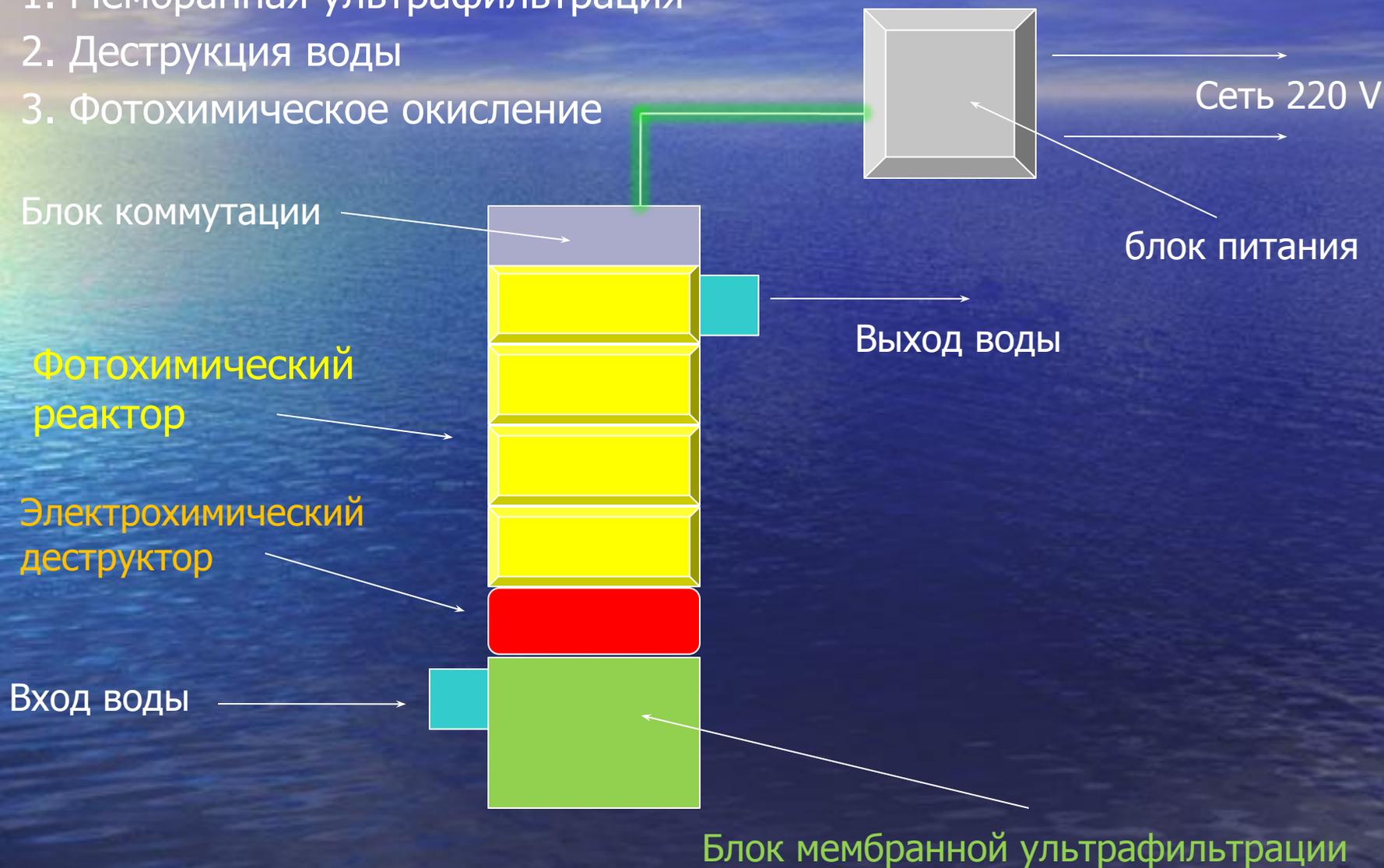
# Разрушение рнк бензпиреном



# Фотонный корректор «Aqwatio»

Совмещение разделительной и деструктивной технологии

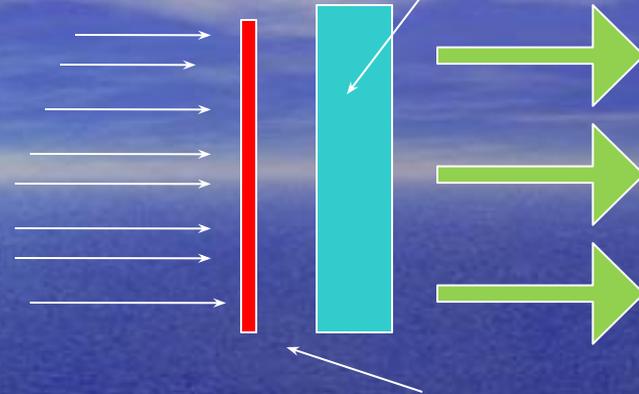
1. Мембранная ультрафильтрация
2. Деструкция воды
3. Фотохимическое окисление



# Структура процессов

## 1. Мембранная селекция (холодная пастеризация воды)

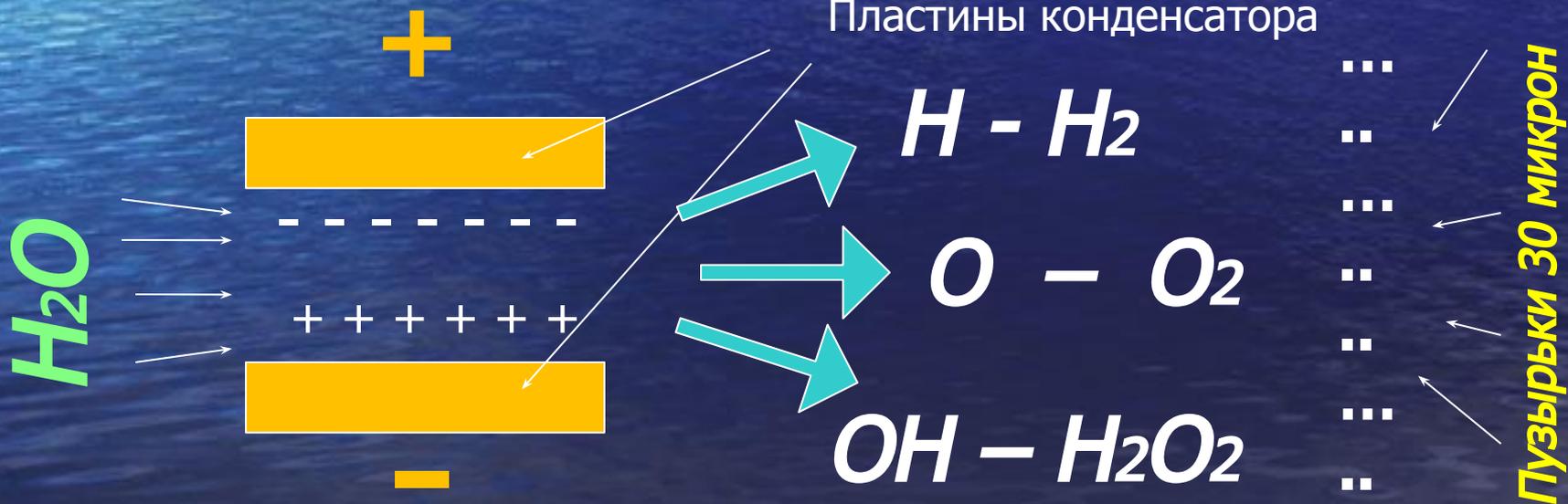
Входной  
поток  
воды



Керамическая  
Основа  
фильтра

Селективная решетка 0,05 микрон

## 2. Электрохимический деструктор



# 3. Фотохимический реактор

Реакция происходит на границе раздела 2-х сред:

- кислород - вода
- озон – вода
- водород - вода
- пероксид водорода – вода

При постоянстве режима разложения воды и размера пузырьков, площадь реакции

Составляет 150 кв.см.

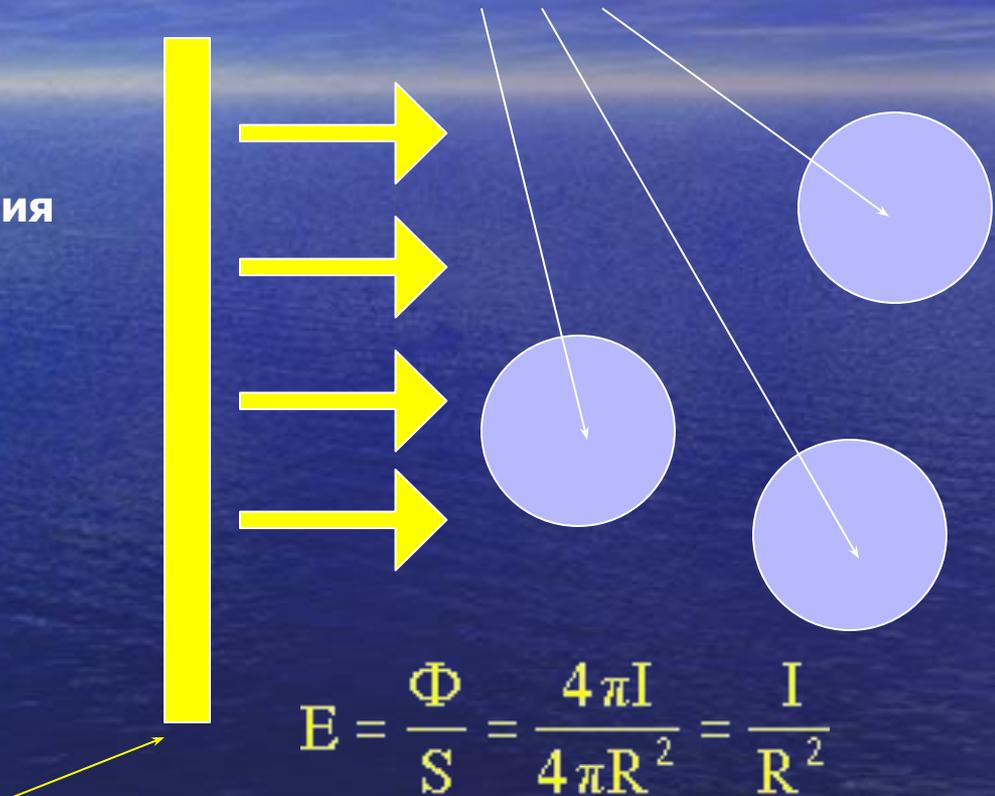
время воздействия ок. 6 сек

В полосе возбуждения кислорода



В полосе возбуждения водорода фотолиз приводит к разложению исходного вещества, поглотившего световую энергию.

Микробузырьки размером 30 мкМ



источник комплексного  
УФ-излучения ~ 170-300 нм,

В данном случае R= 0,001 – 0,012 м  
чему соответствует энергия  
0,8-12,4 эВ (80-900 кДж/моль),

# Назначение Фотонного корректора «Aqwatio» - **ДООЧИСТКА** питьевой воды

## **Достижимый эффект:**

- ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ воды от вторичных патогенных биологических, вирусных и бактериологических загрязнений
- Частичное ( а иногда и полное, в зависимости от исходной концентрации) разрушение ряда стойких органических соединений онкогенного и мутагенного действия, в том числе и особотолксичных
- Восстановление природного окислительно-восстановительного потенциала воды (ОВП) до уровня ОВП живой клетки

## **Основные преимущества:**

- Отсутствие расходных материалов в процессе эксплуатации
- Стабильность эффекта очистки при эксплуатации вне зависимости от региональных различий в составе исходной воды (автоматическая подстройка режимов работы под электропроводность воды)
- Сохранение минерального состава исходной воды

## **Регламент:**

1. По мере необходимости (в случае значительного снижения потока воды) ПРОМЫВКА керамического фильтрующего элемента чистой водой
2. Замена УФ-облучателя через 10000 часов работы (14 месяцев непрерывной работы)

## **Примечание:**

- Не рекомендован для работы с водой, прошедшей обработку через систему обратного осмоса ( значительно снижается эффект очистки)
- Не предназначен для работы с соленой водой (возможен выход из строя).

# ОВП воды

Окислительно-восстановительный потенциал

Так называемая «Живая вода»

В водопроводной воде значение колеблется от +40 до -100 мВ

В тканях организма «клеточная вода», участвующая биохимических реакциях, имеет естественный потенциал от -120 до -200 мВ.

В случае недостаточности отрицательного потенциала воды, поступающей в клетки, организм

Употребление воды с отрицательным ОВП не создает дополнительную нагрузку на организм, а при ОВП – 200 мВ и выше (по отрицательному потенциалу) имеет статистически подтвержденный корректирующе-оздоровительный эффект.

В процессе реакций по алгоритму «деструкция-восстановление», происходящих в корректоре «Aqwatio», ОВП воды изменяется и на выходе составляет от – 200 до – 300 мВ. Данная величина зависит от потенциала воды на входе.

На базе совмещения рассмотренных принципов возможно создание типоряда как бытовых, так и промышленных систем очистки водных сред любой производительности.

## Дополнительные возможности использования предлагаемых технологических решений

1. Финишная ступень обеззараживания систем очистки питьевой воды
2. Обеззараживание сточных вод
3. Обеззараживание жидких биоотходов
4. Детоксикация водных сред

Эффективность работы систем по санитарно-эпидемиологическим параметрам (уничтожение бактерий и вирусов) – 100%

Эффективность разложения стойких органических соединений зависит от величины их концентрации в водном растворе.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД

Известно, что одновременная обработка воды окислителями (озон, пероксид водорода) и ультрафиолетовым светом увеличивает скорость окисления растворенных органических молекул в **100 -10000 раз**, при этом наблюдается взаимное усиление действия озона, пероксида водорода и УФ света.

**В создавшейся среде происходит разрушение оболочек и полная гибель всех видов патогенных организмов, размножающихся в водных средах (бактерий, споровых форм и т.д. и продуктов их жизнедеятельности), а так же уничтожение вирусов.**

**В ходе протекающей фотохимической реакции эффективному разложению подвергаются различные органические загрязнители воды:**

- **галогенуглеводороды** (винилхлорид, дихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен, хлорбензол, хлорфенолы, полихлорированные бифенилы),
- **ароматические** (бензол, толуол, ксилол, этилбензол)
- **полициклические** (нафталин, антрацен, пирен, бензпирен) углеводороды,
- **гербициды** (атразин, пропазин, бромазил),
- **прочие соединения** (фенолы, спирты, альдегиды, масла, жиры, карбоновые кислоты и т.д.),

**В зависимости от концентрации органических загрязнений реакции могут идти вплоть до полной минерализации** всех органических соединений, наблюдается также детоксикация ряда неорганических соединений (нитриты, цианиды, гидразин и т.д.).

**Эффективному разложению подвергается большинство органических загрязнители воды, в том числе и относящихся к категории особо токсичных веществ; так называемая «чертова дюжина».**

Использование в качестве окислителя озона при возбуждении его **УФ-светом в максимуме полосы поглощения** дает возможность создать установки, с удельным энергопотреблением в 5-7 раз меньшим, чем при использовании пероксида водорода.

Для максимальной эффективности процесса очистки реакция проводится в гетерогенной системе вода - озono-воздушная смесь при оптимальном соотношении между количеством подаваемого в единицу времени озона и мощностью источника освещения.

Эффективность использования озона при этом процессе существенно повышается (даже для простейшего реактора коэффициент полезного использования озона возрастает с 20 до 70 %).

***Окисление органических молекул идет до полной минерализации, необходимое время контакта для окисления и стерилизации уменьшается по сравнению с озонированием (до нескольких секунд).***

# Технические устройства на основе метода фотохимического озонирования

## бытовое устройство для очистки воды **ОВ-10**

производительностью 30 л/ч.

При испытаниях прибора установлено что при незначительности общего снижения химического потребления кислорода (ввиду малых доз вводимого озона) проявляется

значительный **эффект**

**снижения концентраций**

**ядохимикатов**

(хлорорганических и фосфорорганических) от снижения на несколько порядков до полного исчезновения.

Испытания показали **100% эффект** разложения ядохимикатов: карбофос, рогор, бензпирен, гексахлорциклогексан, ДДТ, ДДД, ДДЭ



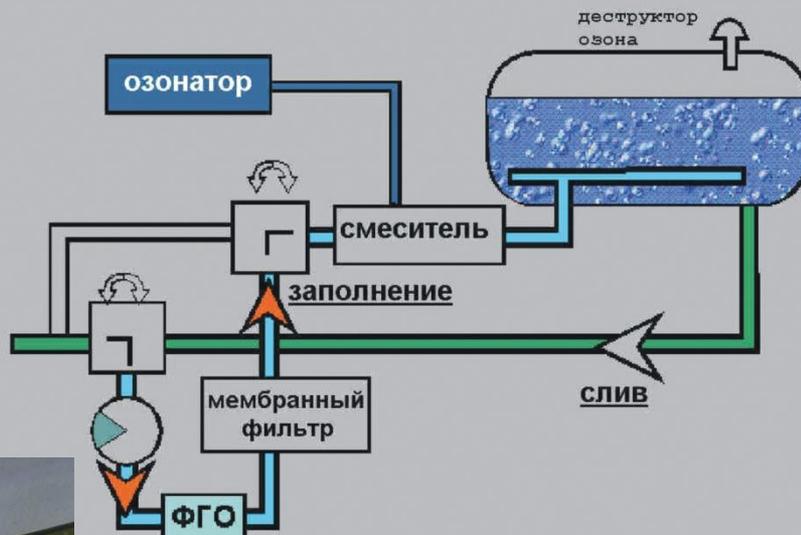


**Мобильная войсковая система очистки и обеззараживания природных вод СООПВ-2 в составе модуль цистерны МЦПТ-5,5 по заказу Мин.обороны РФ. Войсковые испытания, показали полное соответствие требованиям ТТЗ. Система обеспечивает очистку и обеззараживание вод природных источников до уровня требований СанПин 2.1.4.559-96 «Питьевая вода» при **очень высокой исходной бактериальной загрязненности (коли-индекс более 1100).****

По результатам войсковых испытаний система принята к серийному производству.



## Технологическая схема



## Устройство модуль-цистерны





Станция водоподготовки 5 м/ч в школе-интернате пос. Ныда Ямало\_Ненецкого АО



Станция водоподготовки особо чистых биопрепаратов 3 м/ч



**Принцип фотохимического озонирования является универсальным при очистке водных растворов и смесей самого сложного состава.**

Объекты промышленного использования систем ФХО:

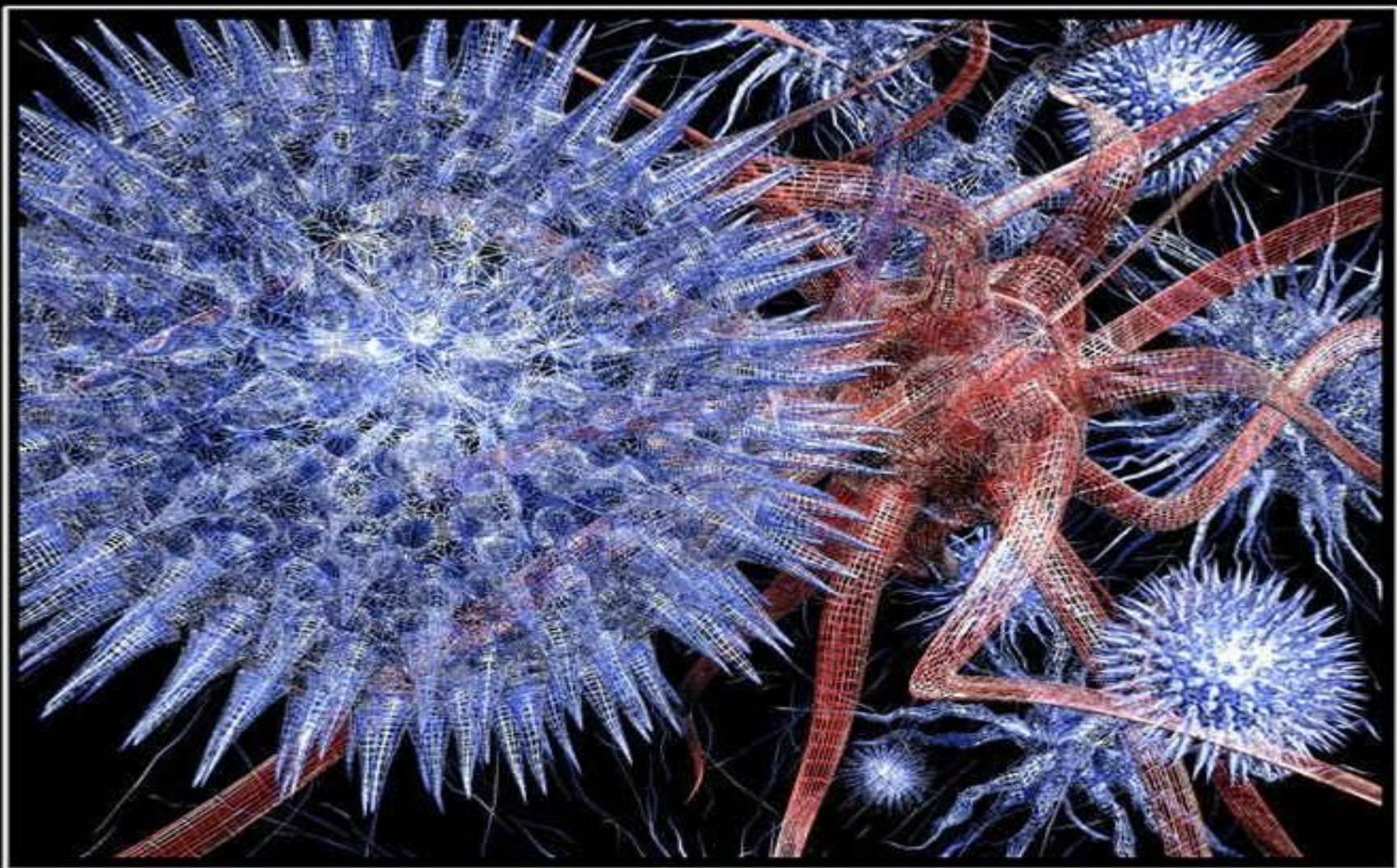
- Система очистки конденсата содового производства Базэл-Цемент Пикалево
- Станция водоподготовки для котлов высокого давления ОАО «Мордов-Цемент»
- Система очистки щелочных маточников ОАО «Пигмент»
- Станция очистки ливневых сточных вод с/х «Предпортовый»
- Станция очистки вод полигона жидких токсичных отходов «Красный Бор»

• Исходный сток



проба после каждой ступени очистки





# ВОЙНА

На земле будет всегда. Вопрос только... С чем?