



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) A4 (11) 21112

(51) C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

КОМИТЕТ ПО ПРАВАМ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ИННОВАЦИОННОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2007/1766.1

(22) 25.12.2007

(45) 15.04.2009, бюл. № 4

(72) Иргибаева Ирина Смаиловна (KZ); Барашков Николай Николаевич (RU); Арынгазин Аскар Канапьевич (KZ); Шегебаева Гаухар Шаловна (KZ); Киселев Борис Георгиевич (KZ); Алдонгаров Ануар Акылханович (KZ); Биримжанова Динара Асылбековна (KZ); Хантурин Марат Рашитович (KZ); Масалимов Жаксылык Кайырбекович (KZ)

(73) Республиканское государственное казенное предприятие "Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)

(56) Shimada K., K. Shimahara K., Agric.Biol.Chem, 47, 129, 1983

Патент США № 6503507, кл. A61L 9/00, 2003

(54) **СПОСОБ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ
СТОЧНОЙ ВОДЫ ПУТЕМ
КОМБИНИРОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО И
ФОТОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДОВ**

(57) Изобретение относится к области экологии, в частности оно может быть использовано при

обеззараживания воды электролитическим и фотохимическим способами.

Задачей изобретения является разработка способа обеззараживания сточной воды путем комбинирования электролитического и фотохимического методов.

Это достигается тем, что путем комбинирования электролитического и фотохимического методов, согласно изобретению, генерация синглетного кислорода происходит при прохождении загрязненной воды через стеклянную трубку со слоем фотосенсибилизатора, который активируется источником видимого света, при этом электролиз идет при напряжении 20-200 В и переменном токе 0,1-2,0 А, в качестве фотосенсибилизатора используют слой силикагеля, допированного алюминиевой солью флуоресцеина. Электроды сделаны из токопроводящего нетоксичного материала, как нержавеющая сталь. Электрохимическая ячейка является частью проточной системы, одним из компонентов которой служит фотохимическая ячейка, представляющая собой стеклянную трубку со слоем фотосенсибилизатора.

(19) KZ (13) A4 (11) 21112

Изобретение относится к области экологии, в частности оно может быть использовано при обеззараживании воды электролитическим и фотохимическим способами.

Генерирование синглетного кислорода начинает привлекать больше внимания вместе с другими новыми технологиями, такими как озоновая и облучение ультрафиолетом.

В качестве наиболее близкого аналога предлагаемого изобретения являются:

1. Безхлорный способ стерилизации сточной воды низковольтным электролизом растворов, содержащих карбонаты и фосфаты (Shimada K. and K. Shimahara K., Agric. Biol. Chem, 47, 129, 1983)

2. Способ стерилизации сточной воды генерированием синглетного кислорода с помощью нерастворимых солей флуоресцентных красителей (R.C. Allen, Oxygen activatable formulations for disinfection or sterilization. US Pat. № 6,503,507, 2003).

К недостаткам вышеуказанных способов относится дорогостоящее оборудование, потребление большого количества электроэнергии, при котором возникают серьезные проблемы безопасности, невысокая степень обеззараживания загрязненной воды.

Задачей изобретения является разработка способа обеззараживания сточной воды путем комбинирования электролитического и фотохимического методов.

Техническим результатом является повышение степени обеззараживания сточной воды, комбинирование электролитического и фотохимического методов, уменьшение времени очистки, уменьшение количества *E. Coli* В в загрязненной воде.

Это достигается тем, что путем комбинирования электролитического и фотохимического методов, согласно изобретению, генерация синглетного кислорода происходит при прохождении загрязненной воды через стеклянную трубку со слоем фотосенсибилизатора, который активируется источником видимого света, при этом электролиз идет при напряжении 20-200 В и переменном токе 0,1-2,0 А, в качестве фотосенсибилизатора используют слой силикагеля, допированного алюминиевой солью флуоресцеина. Electrodes сделаны из токопроводящего нетоксичного материала, как нержавеющая сталь. Электрохимическая ячейка является частью проточной системы, одним из компонентов которой служит фотохимическая ячейка, представляющая собой стеклянную трубку со слоем фотосенсибилизатора.

Предлагаемое изобретение для обеззараживания и стерилизации воды, загрязненной бактериями и другими микроорганизмами, использует сочетание электролитического и фотохимических способов. При этом эффект обеззараживания достигается при генерировании реакционно-активных частиц, таких как гидроксильные радикалы, являющихся продуктами электролиза, а также синглетного кислорода, получаемого в результате фотохимической реакции. Система обеззараживания воды состоит из

электрохимической ячейки, являющейся частью системы динамического потока, и фотохимической ячейки, предназначенной для генерирования синглетного кислорода. Для экспериментального исследования процессов обезвреживания сточной воды, загрязненной непатогенными бактериями *Escherichia coli* В (*E. Coli* В) использовано устройство (см. фиг.1). Основными элементами этого устройства являются: насос (1), расходомер (2), прозрачная стеклянная труба со слоем фотосенсибилизатора (3), люминесцентная лампа видимого света (4), пластиковая электрохимическая ячейка с экранирующими электродами (5).

Отличительной особенностью предлагаемого способа является возможность комбинировать генерацию синглетного кислорода в фотохимической ячейке при прохождении загрязненной воды через стеклянную трубку со слоем фотосенсибилизатора, который активизируется источником видимого света низкой интенсивности с генерацией гидроксильных радикалов вследствие прохождения переменного тока через электрохимическую ячейку, сквозь которую прокачивается сточная вода, содержащая сульфаты, карбонаты или фосфаты в качестве электролитов.

Более того, неожиданным эффектом предлагаемого способа является то, что в случае совместного действия электролиза и фотохимической генерации синглетного кислорода стерилизационный эффект оказывается выше, чем сумма стерилизационных эффектов от каждого из двух компонентов (электрохимический и фотохимический эффект) в отдельности.

Для выяснения природы активных частиц, ответственных за стерилизацию загрязненной воды электролизом была проведена серия специальных экспериментов. В частности, для подтверждения присутствия гидроксильных радикалов, на генерацию которых в процессе электролиза использовался метод спиновой ловушки, хорошо зарекомендовавший себя в биологии и биохимии. Если *n*-нитрозодиметиланилин (RNO) используется как ловушка, процесс образования гидроксильных радикалов может отслеживаться путем измерения интенсивности поглощения с максимумом около 440 нм. Преимущество RNO, как спиновой ловушки, состоит в том, что ее реакция с гидроксильными радикалами, очень селективно, и RNO не чувствителен ни к синглетному кислороду, ни к различным перекисным соединениям. Экспериментальное доказательство генерирования синглетного кислорода, как результат фотохимического процесса было получено, используя процедуру, которая включает спектрофотометрическое определение комплекса (цистеинато-N,S)бис(этилендиамин)кобальта (III) $[(Co(en)_2(S-cys)]^+(BF_4)^-$ в водном растворе. Это соединение имеет интенсивный максимум поглощения при 287 нм и не реагирует с триплетным кислородом в водном растворе. Однако его реакция с синглетным кислородом количественно приводит к образованию сульфенато продукта $[Co(en)_2(SO-cys)]^+(BF_4)^-$ - который имеет полосу поглощения при 370 нм.

Отношение между интенсивностями поглощения на длинах волн 287 и 370 нм может использоваться для того, чтобы контролировать образование синглетного кислорода.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение.

Пример 1. Деионизированная вода объемом 2 литра, содержащая 0.5% смеси монофосфата и дифосфата натрия (1:1 мол) с концентрацией *E. Coli* В 12×10^8 помещалась в устройство, схема которого показан на фиг.1. Для проведения этого эксперимента фотохимическая ячейка не использовалась, и стерилизация воды осуществлялась исключительно путем прокачивания воды через электрохимическую ячейку с переменным током

0.5-0.6 А, напряжением 50 В и скоростью потока 40 литров/мин. Эксперименты были выполнены для каждого промежутка времени экспериментальной обработки (5, 10, 15, 20 и 30 минут). Были взяты пробы 10 мл через открытую крышку электрохимической ячейки, и образцы были сохранены при 4°C до микробиологического анализа. Колонии были подсчитаны после инкубации в течение 48 ч при 35°C. Результаты электрохимической стерилизации, из которых следует, что концентрация бактерий могла быть уменьшена в 10^6 раз в пределах 30 минут эксперимента, показаны в Таблице 1.

Таблица 1

Количество *E. Coli* В в растворе фосфатного буфера после стерилизации

| Время эксперимента, мин | Условия обработки | | |
|-------------------------|-----------------------|---|---|
| | Электролиз (Пример 1) | Образов, синглетного кислорода (Пример 2) | Комбинация электролиза и образования синглетного кислорода (Пример 3) |
| 0 | 12×10^8 | 11×10^8 | 9×10^8 |
| 3 | 2×10^8 | 8×10^7 | 3×10^6 |
| 5 | 9×10^6 | 7×10^6 | 4×10^4 |
| 10 | 7×10^5 | 3×10^5 | <1000 |
| 15 | 2×10^5 | 5×10^4 | <1000 |
| 20 | 6×10^4 | <1000 | <1000 |
| 30 | <1000 | <1000 | <1000 |

Таблица 2 показывает результаты измерения интенсивности поглощения RNO с максимумом около 440 нм во время эксперимента по стерилизации *E. Coli* В в растворе фосфатного буфера.

Таблица 2

Результаты измерения сохранения начальной оптической плотности RNO во время эксперимента по стерилизации *E. Coli* В в растворе

| Время эксперимента, мин | Сохранение начальной оптической плотности RNO, % | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Электролиз (Пример 1) | Образов, синглетного кислорода (Пример 2) | Комбинация электролиза и образования синглетного кислорода (Пример 3) |
| 0 | 100 | 100 | 100 |
| 3 | 94 | 96 | 92 |
| 5 | 89 | 91 | 87 |
| 10 | 83 | 87 | 80 |
| 15 | 78 | 83 | 74 |
| 20 | 71 | 78 | 67 |
| 30 | 66 | 72 | 58 |

Пример 2. Деионизированная вода объемом 2 литра, содержащая 0.5% смеси монофосфата и дифосфата натрия (1:1 мол) с концентрацией *E. Coli* В 11×10^8 помещалась в устройство, схема которого показано на фиг.1. Для проведения этого эксперимента электрохимическая ячейка не использовалась, и стерилизация воды осуществлялась исключительно путем прокачивания воды (скорость потока 400 литров/мин) через фотохимическую ячейку, содержащую активное покрытие на основе алюминиевой соли флуоресцеина, адсорбированной на поверхности силикагеля. Эксперименты были выполнены для каждого промежутка времени экспериментальной обработки

(5, 10, 15, 20 и 30 минут). Были взяты пробы 10 мл через открытую крышку электрохимической ячейки, и образцы были сохранены при 4°C до микробиологического анализа. Колонии были подсчитаны после инкубации в течение 48 ч при 35°C. Результаты фотохимической стерилизации, из которых следует, что концентрация бактерий могла быть уменьшена в 10^6 раз в пределах 20 минут эксперимента, показаны в Таблице 1.

Таблица 3 включает данные по подтверждению образования синглетного кислорода при спектрофотометрировании комплекса (цистеинато-N,S)бис(этилендиамин)кобальта (III) $[(Co(en)_2(S-cys)]^+(BF_4)^-$.

Соотношение интенсивностей A_{370}/A_{287} в течение эксперимента по стерилизации *E. Coli* В в растворе фосфатного буфера в присутствии комплекса (цистеинато-N,S)бис(этилендиамин)кобальта (III) $[(Co(en)_2(S-cys)]^+(BF_4)^-$

| Время эксперимента, минута | Соотношение интенсивностей A_{370}/A_{287} | | |
|----------------------------|--|---|---|
| | Электролиз (Пример 1) | Образов, синглетного кислорода (Пример 2) | Комбинация электролиза и образования синглетного кислорода (Пример 3) |
| 0 | 1,70 | 1,75 | 1,80 |
| 3 | 1,72 | 2,33 | 2,37 |
| 5 | 1,71 | 2,75 | 2,79 |
| 10 | 1,76 | 3,53 | 3,58 |
| 15 | 1,79 | 4,86 | 4,89 |
| 20 | 1,81 | 8,51 | 8,63 |
| 30 | 1,83 | 13,10 | 13,26 |

Пример 3. Деионизированная вода объемом 2 литра, содержащая 0.5% смеси монофосфата и дифосфата натрия (1:1 мол) с концентрацией *E. Coli* В 9×10^8 помещалась в устройство, схема которого показано на фиг.1. Для проведения этого эксперимента использовались обе ячейки - электрохимическая и фотохимическая, то есть стерилизация воды осуществлялась в условиях, которые созданы в результате сочетания условий экспериментов, описанных в примерах 1 и 2. Эксперименты были выполнены для каждого промежутка времени экспериментальной обработки (5, 10, 15, 20 и 30 минут).

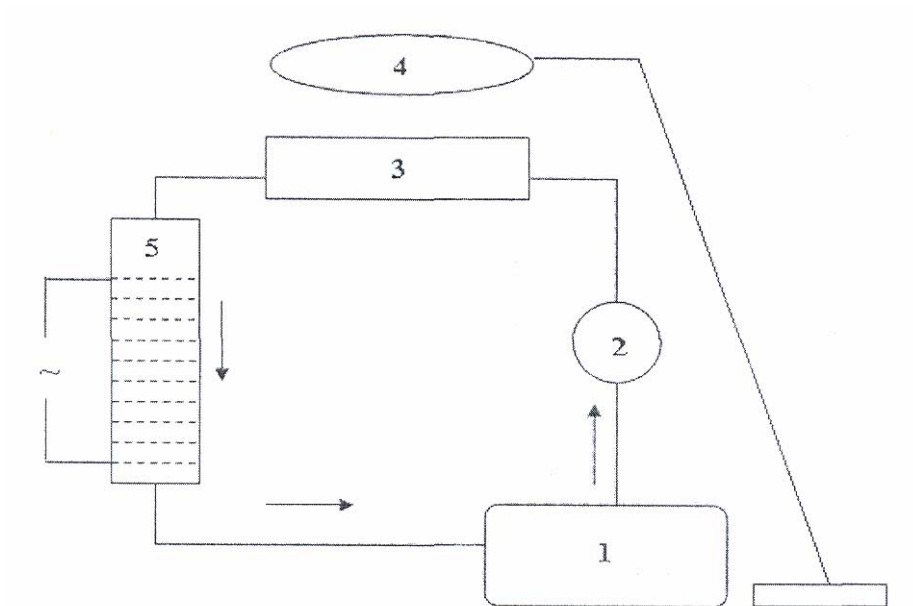
Были взяты пробы 10 мл через открытую крышку электрохимической ячейки, и образцы были сохранены при 4°C до микробиологического анализа. Колонии были подсчитаны после инкубации в течение 48 ч при 35°C. Результаты электрохимической и фотохимической стерилизации, из которых следует, что концентрация бактерий могла быть уменьшена в 10^6 раз в пределах 10 минут эксперимента, показаны в Таблице 1.

Из сравнения данных, представленных в Таблице 1 с данными, представленными в Таблице 3 можно заключить, что есть заметная корреляция между обеззараживающими эффектом и увеличением отношения A_{370}/A_{287} , то есть увеличением концентрации синглетного кислорода в растворе фосфатного буфера.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обеззараживания воды путем комбинирования электролитического и фотохимического методов, включающий генерирование синглетного кислорода и электролиз раствора, содержащего фосфаты, *отличающийся* тем, что генерирование происходит при прохождении загрязненной воды через слой фотосенсибилизатора, электролиз идет при напряжении 20-200 В и переменном токе 0,1-2,0 А.

2. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что в качестве фотосенсибилизатора используют слой силикагеля, допированного алюминиевой солью флуоресцеина.



Фиг. 1