



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002103550/15, 14.02.2002

(24) Дата начала действия патента: 14.02.2002

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2003

(46) Опубликовано: 10.09.2004

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2093472 C1, 20.10.1997.
US 4318883 A, 09.03.1982.
US 5273713 A, 28.12.1993.
US 3951797 A, 20.04.1976.
RU 2108977 C1, 20.04.1998.
WO 89/08079 A1, 08.09.1989.
JP 57-042666 A, 10.03.1982.

Адрес для переписки:

123995, Москва, ГСП-5, ул. Б. Садовая, 1,
корп.4, ФГУП "ГНЦ "НИОПИК", ген. директору
Г.Н. Ворожцову

(72) Автор(ы):

Алексеева В.И. (RU),
Ворожцов Г.Н. (RU),
Каля О.Л. (RU),
Кузнецова Н.А. (RU),
Лужков Ю.М. (RU),
Августинчик Г.Ф. (RU),
Горина Е.Н. (RU),
Коверга А.В. (RU),
Лукьянец Е.А. (RU),
Негримовский В.М. (RU),
Сливка Л.К. (RU),
Храменков С.В. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Государственный научный центр
"Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей"
(RU)

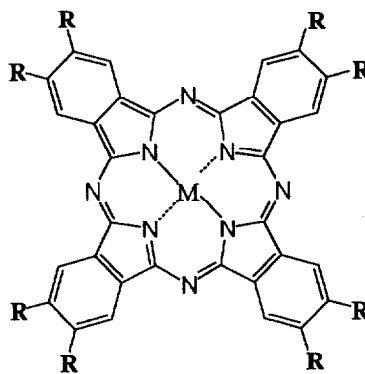
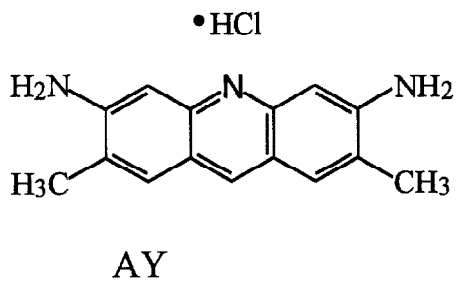
(54) СПОСОБ ФОТООБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ

(57) Реферат:

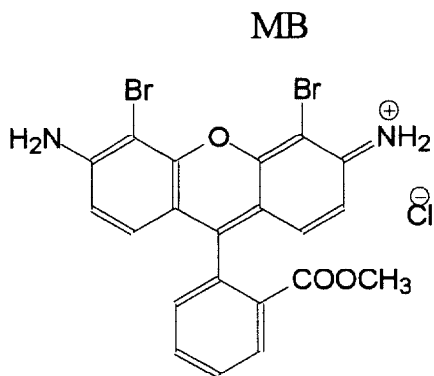
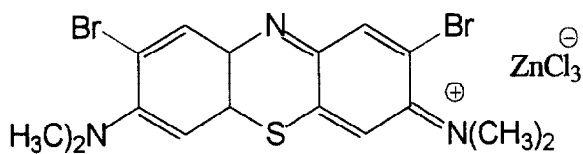
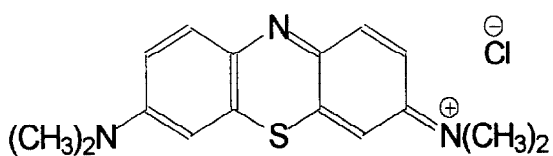
Изобретение относится к области очистки воды от бактериального загрязнения возбужденным кислородом и может быть применено для обеззараживания воды в различных областях. Обеззараживание воды осуществляют с использованием сенсбилизатора и излучения видимого диапазона в присутствии кислорода, причем применяют сенсбилизатор катионного

типа в растворе. В качестве фотосенсибилизаторов используют катионные красители, представляющие собой октапиридиниометил фталоцианин цинка или алюминия или его смесь с акридиновым, родаминовым или фенотиозиновым красителем. Способ обеспечивает эффективную и экологически безопасную технологию полного обеззараживания бактериально загрязненных вод. 1 ил., 2 табл.

Структура фотосенсибилизаторов.



PymPcM : M= Zn, Al; R=CH₂Py⁺Cl⁻



R U 2 2 3 5 6 8 8 C 2

R U 2 2 3 5 6 8 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002103550/15, 14.02.2002

(24) Effective date for property rights: 14.02.2002

(43) Application published: 10.08.2003

(46) Date of publication: 10.09.2004

Mail address:

123995, Moskva, GSP-5, ul. B. Sadovaja, 1,
korp.4, FGUP "GNTs "NIOPIK", gen. direktoru
G.N. Vorozhtsovu

(72) Inventor(s):

Alekseeva V.I. (RU),
Vorozhtsov G.N. (RU),
Kalija O.L. (RU),
Kuznetsova N.A. (RU),
Luzhkov Ju.M. (RU),
Avgustinchik G.F. (RU),
Gorina E.N. (RU),
Koverga A.V. (RU),
Luk'janets E.A. (RU),
Negrimovskij V.M. (RU),
Slivka L.K. (RU),
Khramenkov S.V. (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriatie "Gosudarstvennyj nauchnyj
tsentr "Nauchno-issledovatel'skij institut
organicheskikh poluproduktov i krasitelej" (RU)

(54) **WATER PHOTODISINFECTING METHOD**

(57) Abstract:

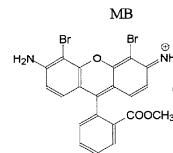
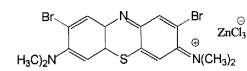
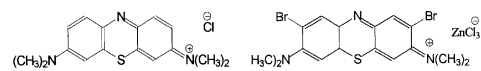
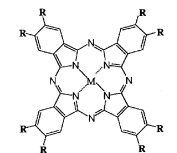
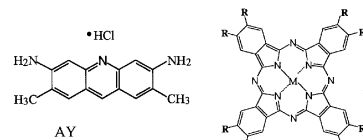
FIELD: water treatment.

SUBSTANCE: water is treated to eliminate bacterial contamination by excited oxygen using sensitizer and visible light emission in presence of oxygen, said sensitizer being of cation type in solution, more particularly cationic dyes, namely zinc or aluminum octapyridinimethyl-phthalocyanine or phenothiazine dye.

EFFECT: ensured effective and environmentally safe technology for full disinfecting of bacterially contaminated water.

1 dwg, 2 tbl, 22 ex

Структура фотосенсибилизаторов.



Изобретение относится к области очистки воды от бактериального загрязнения возбужденным кислородом и может быть применено для обеззараживания воды в различных областях.

Одним из важнейших этапов технологии водоподготовки и водоочистки является обеззараживание. Для уничтожения бактерий и микроорганизмов в воде до сих пор наиболее широко используется хлорирование, однако все большее внимание уделяется разработке экологически безопасных методов обеззараживания воды, которые позволили бы устранить или снизить потребность в хранении, транспортировке или производстве хлора, представляющего опасность как для человека, так и для окружающей среды.

Известен способ обработки питьевой и сточных вод озоном [Патент РФ №2109690, кл. С 02 F 1/32, 1998]. Озон окисляет органические примеси и убивает микроорганизмы в водной среде.

Недостатком способа является его дороговизна, связанная со сложной конструкцией установки, с потреблением большого количества электрической энергии, использованием мощных источников тока высокого напряжения и высокой коррозионной активностью озона.

Известен способ обработки бактериально загрязненной воды ультрафиолетовым светом [Ю.И. Скурлатов, Е.В. Штамм. Химия и рынок. 2001. Т.16. №3. С.32-33]. Бактерицидное действие УФ-света связано с тем, что излучение с длиной волны 260 нм эффективно разрушает молекулы ДНК микроорганизмов, присутствующих в природных и сточных водах. В отличие от хлорирования или озонирования, УФ-обеззараживание воды не сопровождается изменением ее химического состава или появлением каких-либо побочных продуктов.

Однако этот метод является энергоемким и требует больших капитальных и эксплуатационных затрат, обусловленных необходимостью использования мощных кварцевых погружных ламп и очистки их от налипаний.

Капитальные затраты и стоимость очистки воды могут быть снижены, если вместо УФ-ламп использовать искусственные или естественные источники видимого света.

Известен способ обработки бактериально загрязненной воды возбужденным кислородом, полученным путем введения в воду гетерогенного фотосенсибилизатора с последующим облучением его видимым светом [патент РФ №2093472, кл. С 02 F 1/30, 1997], выбранный в качестве прототипа.

Недостатком данного способа является его низкая эффективность вследствие локализации сенсбилизатора на носителе и отсутствия возможности его проникновения в бактерии и микроорганизмы.

Задача изобретения - создание эффективного экологически безопасного способа фотообеззараживания воды с использованием сенсбилизатора активных форм кислорода и излучения видимого диапазона.

Задача решается тем, что для обеззараживания воды с использованием сенсбилизатора и излучения видимого диапазона в присутствии кислорода применяют сенсбилизатор катионного типа, представляющий собой октапиридинометил фталоцианин цинка или алюминия или его смесь с акридиновым, родаминовым или фенотиазинным красителем.

Структура фотосенсибилизаторов представлена на чертеже.

Предлагаемый сенсбилизатор поглощает свет видимого диапазона с длиной волны в области от 600 до 700 нм. Использование смеси красителей, поглощающих в разных областях спектра, позволяет увеличить эффективность использования световой энергии видимого диапазона, что позволяет повысить фотобактерицидное действие.

Источником активных форм кислорода является растворенный кислород или кислород воздуха. Удаление сенсбилизатора из очищенной воды осуществляется путем адсорбции на активированном угле, ионообменной смоле либо на каком-либо ином адсорбенте.

Эффективность обеззараживающего действия иллюстрируется следующими примерами.

Примеры 1-7

Готовили раствор октапиридинометилфталоцианина цинка октахлорида (PumPcZn, сенсibilизатор) в бактериально загрязненной воде. До начала облучения раствор выдерживали в течение времени инкубации ($t_{инк}$), необходимого для проникновения сенсibilизатора в клетки микроорганизмов. Затем раствор помещали в реактор ($V=200$ 5 мл), снабженный рубашкой для охлаждения током воды и облучали 30 мин видимым светом от внешнего источника. Источником света служила галогенная лампа R7s фирмы OSRAM мощностью 300 Вт, расположенная в прожекторе на расстоянии 15 см от реактора. Раствор во время облучения перемешивали и аэрировали барботированием воздуха. Для 10 определения колиформных бактерий (общие колиформные бактерии, ОКБ) микроорганизмы из 100 мл воды высевались на мембранные фильтры, затем инкубировались в термостате при 37°C в течение суток. Данные о концентрации сенсibilизатора, времени инкубации и ОКБ представлены в табл.1.

Таблица 1

Данные по фотообеззараживанию воды при 15
использовании сенсibilизатора PumPcZn.

Пример №	Концентрация PumPcZn, моль/л	$t_{инк}$, ч	ОКБ (КОЕ в 100 мл)
1	3.7×10^{-6}	0.5	3
2	3.7×10^{-6}	1	1
3	3.7×10^{-6}	2	0
4	3.7×10^{-6}	3	0
5	2×10^{-6}	3	2
6	1×10^{-6}	3.5	10
7	0.5×10^{-6}	3.5	800
Загрязненная вода (контроль)	0		4000

Пример №8 (сравнительный по прототипу).

Гетерогенный фотосенсibilизатор готовили, как указано в [патент РФ №2093472, кл. С 02 F 1/30, 1997], осаждением метиленового голубого (МВ) на сильноокислую катионообменную смолу КУ-2-8 из его раствора в метаноле (0.002 г МВ на 100 г смолы). Бактериально загрязненную воду (ОКБ/100 мл=3000) в количестве 200 мл инкубировали с 45 20 г гетерогенного фотосенсibilизатора в течение 3 ч, затем облучали 30 мин, непрерывно перемешивая током воздуха. После окончания облучения водную фазу отделяли и анализировали на ОКБ, аналогично описанному в примерах №1-7. Показатель ОКБ воды после облучения составил 34.

Примеры №9-13

Бактериальная активность различных фотосенсibilизаторов оценивалась, аналогично описанному в примерах №1-7. Время инкубации составляло 2-3 ч, облучение - 30 мин. Полученные результаты приведены в табл.2.

Пример №14

Раствор бактериально загрязненной воды (ОКБ=1500), содержащий РумРсZn (5×10^{-7} моль/л) и АУ (7×10^{-7} моль/л), инкубировали 2 ч, затем облучали в течение 30 мин и анализировали на ОКБ, аналогично описанному в примерах №1-7. Показатель ОКБ после облучения составил 3 в сравнении с ОКБ=40 и 18 для индивидуальных растворов РумРсZn и АУ той же концентрации соответственно.

Пример №15

Раствор бактериально загрязненной воды (ОКБ=1500), содержащий РумРсZn (5×10^{-7} моль/л) и АУ (1.5×10^{-6} моль/л), инкубировали 2 ч, затем облучали в течение 30 мин и анализировали на ОКБ, аналогично описанному в примерах №1-7. Показатель ОКБ после облучения составил 0 в сравнении с ОКБ=40 и 2 для индивидуальных растворов РумРсZn и АУ той же концентрации соответственно.

Пример №16

Раствор бактериально загрязненной воды (ОКБ=130), содержащий РумРсAl (5×10^{-7} моль/л), BrRh123 (5×10^{-7} моль/л) и АУ (7×10^{-7} моль/л), инкубировали 2 ч, затем облучали в течение 30 мин и анализировали на ОКБ, аналогично описанному в примерах №1-7. Показатель ОКБ после облучения составил 0 в сравнении с ОКБ=20, 35 и 5 для индивидуальных растворов РумРсAl, BrRh123 и АУ той же концентрации соответственно.

Пример №17

Раствор бактериально загрязненной воды (ОКБ=130), содержащий РумРсAl (5×10^{-7} моль/л), фенотиазиновый краситель МВ (5×10^{-7} моль/л) и АУ (7×10^{-7} моль/л), инкубировали 2 ч, затем облучали в течение 30 мин и анализировали на ОКБ, аналогично описанному в примерах №1-7. Показатель ОКБ после облучения составил 0, в сравнении с ОКБ=20, 14 и 5 для индивидуальных растворов РумРсAl, МВ и АУ той же концентрации соответственно.

Из данных табл.1 и 2 следует, что катионные красители РумРсZn, РумРсAl, МВ, BrRh123 и АУ являются эффективными сенсibilизаторами фотообеззараживания воды. Очевидно, что положительный заряд на молекуле сенсibilизатора благоприятствует его проникновению в клетки колиформных бактерий, мембраны которых в водной среде имеют отрицательный заряд.

МВ заявлен в прототипе на носителе как гетерогенный фотокатализатор активных форм кислорода. Однако из сравнения примеров №8 (прототип) и №9 следует, что краситель в растворе существенно эффективнее, чем МВ на КУ-2-8: в сопоставимых условиях облучения ОКБ исходной воды снижалось с 3000 до 4 по предлагаемому методу и лишь до 34 по прототипу. Такое различие обусловлено тем, что бактерии убивает лишь тот сенсibilизатор, который находится в клетках микроорганизмов. Локализованный же на носителе сенсibilизатор (прототип) такой возможности не имеет.

Сенсibilизаторы РумРсZn ($\lambda_{\text{макс}}$ 680 нм) и РумРсAl ($\lambda_{\text{макс}}$ 677 нм), предложенные в данном изобретении, превосходят по активности прототип, а также другие сенсibilизаторы для того же спектрального диапазона (МВ, BrMB). Так, для достижения одинакового эффекта обеззараживания при использовании РумРсZn и РумРсAl требуются меньшие концентрации и времена инкубации (примеры №1-7, 10), чем при использовании МВ и BrMB (примеры №9, 11).

Примеры №14-17 демонстрируют, что совместное использование сенсibilизаторов, поглощающих в разных областях спектра, позволяет лучше использовать световую энергию и достигать хорошего обеззараживающего эффекта, превышающего эффект отдельно взятых компонентов.

Обработка водных растворов использованных катионных красителей активированным углем либо катионообменными смолами дает спектрально чистую воду.

Таким образом, предлагаемый способ обеспечивает эффективное и полное обеззараживание бактериально загрязненных вод и превосходит прототип по эффективности.

Данные по фотообеззараживанию воды фотосенсибилизаторами различного типа.

Пример №	Фотосенсибилизатор		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Концентрация (моль/л)	ОКБ до облучения	ОКБ после облучения
	Полное название	Сокращенное название				
9	Метиленовый голубой	MB	655	4×10^{-6}	3000	4
10	Октапиридинометилфталоцианин гидроксид алюминия октагидрат	RuTPcAl	677	4×10^{-6}	760	1
11	Дибромметиленовый голубой цинковая соль	BrMB	633	6.5×10^{-6}	2700	15
12	Дибромродамин 123	BrRh123	510	7×10^{-6}	760	2
13	Акридиновый желтый	AY	442	1×10^{-5}	2700	0

Формула изобретения

Способ фотообеззараживания воды с использованием сенсибилизатора и излучения видимого диапазона в присутствии кислорода, отличающийся тем, что используют сенсибилизатор катионного типа в растворе, представляющий собой октапиридинометилфталоцианин цинка или алюминия или его смесь с акридиновым, родаминовым или фенотиозиновым красителем.