

# АКТИВИРОВАННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

**Рассмотрены процессы фотохимического окисления загрязняющих веществ при подготовке питьевой воды, получившие название «активированные окислительные процессы». Рассмотрены классы загрязняющих веществ, механизмы окисления под воздействием монохроматического и полихроматического ультрафиолетового излучения и окислителей (перекись водорода, озон). Приведены данные о проводимых исследованиях и промышленном внедрении технологии.**

## Введение

**А**ktivированные окислительные процессы (АОП) относятся к методам глубокого окисления, получившим развитие и практическое применение в последние десять лет. Данный метод предполагает совместное использование химических окислителей, таких как озон или перекись водорода, и ультрафиолетового облучения с целью разложения различных загрязняющих веществ. В основе технологии АОП лежат два механизма воздействия: прямой фотолиз и окисление радикалами  $\bullet\text{ОН}$ , которые образуются в воде в результате фотолиза окислителей (перекись водорода, озон). При этом фотолиз является селективным процессом, поскольку соединения имеют различную чувствительность к УФ излучению, а  $\bullet\text{ОН}$  окисление – неселективным, за счет высокого окислительного потенциала радикалов  $\bullet\text{ОН}$  (табл. 1). В результате процессы АОП могут разрушить соединения, устойчивые к обычному озонированию или окислению перекисью водорода. Основной мотивацией использования АОП является необходимость удаления из воды так называемых микрозагрязнителей антропогенного происхождения [1-6], количество

**С.В. Храменков\***,  
кандидат технических наук, генеральный директор, Московское государственное унитарное предприятие «Мосводоканал» (МГУП «Мосводоканал»)

**К.Е. Хренов**,  
первый заместитель генерального директора, МГУП «Мосводоканал»

**Е.В. Шушкевич**,  
заместитель генерального директора – начальник Управления водоснабжения, МГУП «Мосводоканал»

Таблица 1

Окислительная способность различных частиц и реагентов

Частица/соединение	Окислительная способность, В
Фтор	3,03
Гидроксильный радикал	2,80
Атомарный кислород	2,42
Озон	2,07
Перекись водорода	1,77
Перманганат	1,67
Бромноватистая кислота	1,59
Диоксид хлора	1,5
Хлорноватистая кислота	1,49
Йодноватистая кислота	1,45
Хлор	1,36
Бром	1,09
Йод	0,54

которых в водоисточниках в последнее время значительно выросло.

Развитие аналитических методов контроля и накопление данных о неблагоприятном воздействии различных соединений неизбежно приводит к расширению перечня контролируемых соединений и необходимости разработки методов для их удаления. Одной из основных тенденций последнего десятилетия является пристальное общественное и научное внимание к микрозагрязнителям в питьевой воде – веществам, способным оказывать негативное влияние на живые организмы даже при следовых концентрациях (нг/л).

\* Адрес для корреспонденции: [post@mosvodokanal.ru](mailto:post@mosvodokanal.ru)

К микрозагрязнителям относятся:

1. продукты, разрушающие эндокринную систему:

♦ фармацевтически активные вещества (гормоны, антибиотики и пр. лекарства);

♦ продукты личной гигиены;

2. пестициды и гербициды. Фоновое присутствие в воде следовых концентраций пестицидов характерно для стран с развитой аграрной промышленностью. Ряд пестицидов относятся к веществам, разрушающим эндокринную систему, другие обладают токсичными, мутагенными или канцерогенными свойствами;

3. устойчивые антропогенные загрязнения, такие как 1,4-диоксан и N-нитрозодиметиламин (НДМА). В последние годы было доказано, что НДМА помимо того, что является продуктом выработки ракетного топлива и каучуковой промышленности, является также побочным продуктом обеззараживания (хлорирования). В Калифорнии (США) предельная допустимая концентрация НДМА в питьевой воде составляет 10 нг/л;

4. вещества, обуславливающие неприятные запахи (геосмин, метилизоборнеол);

5. микроцистины водорослей.

Традиционные методы очистки природных и сточных вод малоэффективны для удаления этих соединений, а такие методы глубокой очистки как сорбция и обратный осмос обладают избирательной эффективностью, что недостаточно для надежного контроля за микрозагрязнителями [6, 7].

Технологии АОП демонстрируют высокий потенциал среди других процессов удаления микрозагрязнителей. Однако на эффективность фотоокисления сильно влияют такие показатели качества воды, как общий органический углерод, обусловленный присут-

**М.Н. Козлов,**  
кандидат технических наук, начальник  
Управления новой техники и системного развития, МГУП «Мосводоканал»

**С. В. Костюченко,**  
кандидат физико-математических наук, председатель совета директоров, НПО «ЛИТ»

**С.В. Волков,**  
коммерческий директор, НПО «ЛИТ»

**Д.А. Левченко,**  
начальник проектно-технологической службы, НПО «ЛИТ»

**П.С. Париков,**  
инженер группы Научно-исследовательских работ Проектно-технологической службы, НПО «ЛИТ»

**Н.Н. Кудрявцев,**  
член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, ректор, ГОУ ВПО Московский физико-технический институт (государственный университет)

**С.Г. Зайцева,**  
генеральный директор, ООО «ТАЛИС»

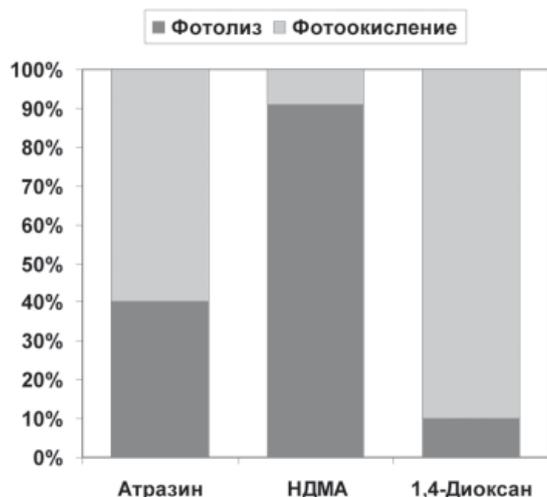
ствием натуральных органических веществ, жесткость, нитраты и чувствительность веществ к фотолизу. На *рис. 1* показан вклад фотолиза и окисления радикалами •ОН в процесс разложения на примере трех загрязняющих веществ. Так, при разложении пестицида атразин оба процесса задействованы примерно в равных долях НДМА преимущественно разрушается в процессе фотолиза, а 1,4-диоксан с помощью фотоокисления. Поэтому основные технические параметры (доза окислителя, доза ультрафиолета) необходимо определять экспериментальным путем для конкретной воды и целевых загрязняющих веществ [6].

Характерной особенностью процессов АОП является возможность разложения веществ, присутствующих в следовых концентрациях (нг/л) и потому недоступных для большинства других методов очистки.

В качестве источников УФ излучения в процессах АОП используют лампы низкого и среднего давления. С технической точки зрения основными отличиями ламп низкого и среднего давления являются мощность и спектр излучения. Лампы среднего давления имеют мощность единичной лампы в 10-20 раз больше, чем у ламп низкого давления. Второе принципиальное отличие – это спектр излучения. Лампы низкого давления также иногда называют монохроматическими, поскольку спектр их излучения приходится на одну длину волны 254 нм. Лампы среднего давления излучают широкий спектр от 200 до 800 нм, поэтому их еще называют полихроматическими. Это второе отличие является очень важным для процессов фотоокисления. Оно обуславливает различную эффективность ламп низкого и среднего давления в процессах прямого фотолиза и фотоокисления. В общем случае, чем короче длина волны, тем мощнее ее воздействие и выше потенциал применения в процессах фотоокисления.

На практике большая часть коротковолнового спектра поглощается фоновыми органическими соединениями, наиболее эффективно поглощающими УФ излучение до 240 нм (*рис. 2*.) Поэтому процесс фотолиза соединений в природной воде зависит не только от чувствительности самого соединения к УФ излучению, но и от состава и концентрации натуральных органических соединений [1, 2].

Практически с начала развития технологий АОП и до последних лет считалось, что лампы среднего давления более эффективны для прямого фотолиза и генерации гидроксильных радикалов, чем лампы низкого давления благодаря присутствию коротких волн



**Рис. 1.** Вклад фотолиза и фотоокисления в процесс разложения различных загрязняющих веществ.



**Рис. 2.** Спектр излучения монохроматических и полихроматических ламп и поглощения УФ излучения водой питьевого качества.

в своем спектре. Исследования, проведенные компанией KWR, доказали, что несмотря на то, что при одинаковой дозе УФ облучения и дозе перекиси водорода эффективность разложения целевых веществ выше при использовании ламп среднего давления, но применение ламп низкого давления позволяет обеспечить такую же эффективность разложения при меньших затратах электроэнергии. Преимущество ламп низкого давления обусловлено в 2-3 раза более высоким КПД преобразования электрической энергии в УФ излучение и интенсивным поглощением коротковолнового УФ излучения природной водой [5].

Кроме того, при использовании ламп среднего давления в процессе обработки природ-

ной воды происходит образование нитритов. В экспериментах с очищенной московской водой наблюдалось увеличение концентрации нитритов в 3,5-14 раз до 0,27 мг/л. В других исследованиях, в частности на действующей станции Андайк в Нидерландах, наблюдалось формирование нитритов на уровне порядка 0,5 мг/л, это значение приближается к ПДК на нитриты в ЕС [6, 7].

Поскольку доза УФ облучения традиционно измеряется на длине 254 нм, а при фотоокислении в той или иной степени работает весь спектр УФ излучения, то при сравнении различных технологий АОП использование понятия УФ дозы некорректно.

В 2001 г. Bolton и др. ввели в практику показатель ЭЭП (Электрическая Энергия на Порядок, Electrical Energy per order – EEO), который показывает расход электрической энергии, затрачиваемый на уменьшение концентрации целевого загрязняющего вещества на один порядок. Этот показатель может быть использован как для сравнения различных технологий АОП в аспекте энергопотребления, так и для оценки размеров УФ-оборудования, исходя из необходимой электрической мощности, требуемой для решения конкретных задач водоочистки [1]. Техническая реализация технологии АОП осуществляется введением окислителей (перекись или озон) непосредственно перед УФ реактором. Доза окислителей составляет от 0,5 до 5 мг/л для озона и 2-10 мг/л для перекиси. При этом необходимо обеспечить хорошее перемешивание реагента перед УФ реактором и равномерную экспозицию в УФ реакторе. Поскольку требуемая мощность УФ воздействия для фотоокисления на порядок превышает мощность, используемую для обеззараживания, УФ блок состоит

#### Таблица 2

Примеры промышленных станций с внедренной технологией АОП

Расположение	Производительность, куб. м/сутки	Целевое загрязняющее вещество
Водохозяйственное управление округа Оранж, Калифорния, США	378 400	НДМА, 1,4-диоксан
Городской район водопользования Вест Базин, Калифорния, США	47 300	НДМА
Стоктон, Калифорния, США	нет данных	1,4-диоксан
Станция водоподготовки города Андайк, Голландия	95 000	Пестициды
Корнуэлл, Онтарио, Канада	100 320	Запахи
Водохозяйственное управление округа Вэллей, Калифорния, США	42 560	НДМА, 1,4-диоксан
Водная компания долины Сан Габриэль, Калифорния, США	42 560	НДМА, 1,4-диоксан
Департамент коммунальных служб г. Солт Лейк Сити, Юта, США	16 416	Перхлорэтилен

из нескольких последовательно соединенных УФ реакторов с суммарным энергопотреблением 0,5-1,5 МВт/час. Для обеспечения необходимого гидравлического режима при проектировании УФ реакторов используют компьютерное моделирование гидравлических процессов (CFD) [1, 7].

В технологической схеме очистки природной воды фотоокисление применяется после всех этапов очистки, но до угольных фильтров (если таковые имеются или необходимы). Вопрос о необходимости сорбционной доочистки после фотоокисления решается в каждом конкретном случае, в зависимости от свойств обрабатываемой воды, влияющих на образование побочных продуктов, и используемой технологии АОП.

В настоящее время в мире насчитывается более 10 промышленных станций производительностью от 16 до 378 тыс. м<sup>3</sup>/сут, использующих в своих схемах водоподготовки технологии АОП (табл. 2). Еще 10-20 станций находятся в стадии проектирования [6].

НПО «ЛИТ» – одна из немногих компаний в мире, которая имеет практический опыт в области технологий АОП. Уже более 5 лет НПО «ЛИТ» занимается разработками и практическим испытанием в двух крупных проектах в этой области – в разработке технологии АОП для Мосводоканала и аналогичном международном проекте для г. Шанхай в Китае.

Исследования по заказу Мосводоканала проводятся на экспериментальной станции водоподготовки, моделирующей традиционный процесс очистки отстаиванием и фильтрацией с последующей доочисткой воды на нескольких линиях АОП и возможностью последующей сорбции на угольных фильтрах. Например, обнаружено, что гормон прогестерон может сохраняться в воде на протяжении всех основных этапов очистки воды и оставаться в концентрациях до 10 нг/л, при этом он полностью разлагается технологией АОП с окислителями H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или O<sub>3</sub> при удельном энергопотреблении 0,5 кВт·ч/м<sup>3</sup> на УФ лампах низкого давления и при энергопотреблении 1,5 кВт·ч/м<sup>3</sup> на УФ лампах среднего давления. Исследования с другими микрозагрязнителями, искусственно вносимыми в воду, показали, что технологии АОП также эффективны для удаления атразина, флудиоксона, НДМА, веществ обуславливающих привкус и запах.

Исследования проводятся с применением озона и перекиси водорода на УФ реакторах с лампами среднего и низкого давления. Целью исследований является разработка технологии глубокой доочистки воды, спо-

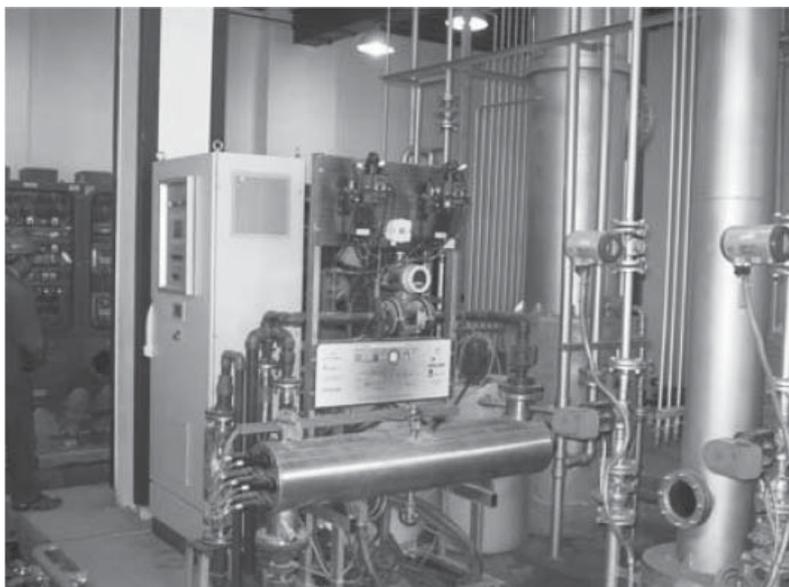


Рис. 3. Пилотная станция в Шанхае.

собной обеспечить универсальный барьер от различных антропогенных загрязняющих веществ.

С 2010 г. НПО «ЛИТ» участвует в международном проекте по разработке технологии, направленной на улучшение качества питьевой воды г. Шанхай. В проекте участвуют компании ЛИТ-УФ Европа, Роял Хасконинг, Филипс, Дунеа, Технологический университет Делфта, Норит, компания по использованию водных ресурсов Де Доммель и Национальный инженерно-исследовательский центр в Шанхае.

Для исследований в Шанхае была построена экспериментальная станция (рис. 3), которая дает возможность сравнивать технологии водоочистки. Одной из задач проекта является улучшение качества воды по органолептическим показателям (привкус и запах), а также разработка перспективной барьерной технологии.

Обобщенные результаты различных исследований в России и международном сообществе, а также опыт эксплуатации действующих станций показывают, что технологии АОП, в рамках экономически приемлемых технологических параметров, обеспечивают удаление таких целевых веществ как:

- ◆ запахи (геосмин, метилизоборнеол) – 0,6 log;
- ◆ пестициды (атразин) – 0,7 log;
- ◆ фармацевтические продукты (гормоны, антибиотики и пр.), а также продукты личной гигиены – 1,5 log;
- ◆ устойчивые антропогенные загрязнители (НДМА, 1,4-диоксан) – 1,2 log;
- ◆ микроцистины – 0,9 log;
- ◆ обеззараживание – 8 log.

## Заклучение

**М**етод АОП является одним из наиболее перспективных среди технологий глубокой доочистки воды и направлен на повышение барьерной роли водоочистных сооружений в отношении уже известных и новых загрязняющих веществ.

### Литература

1. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Edited by S. Parson. 2004., IWA Publishing., ISBN: 1 843390175., 356 p.
2. Topudurti K., Tay S., Monschein E. Advanced photochemical oxidation processes. Dec 1998. U.S. EPA NRMRL.
3. McCormick M., Williamson C., Royce A., Leach M., Festger A. Performance of Cornwall's UV/Hydrogen peroxide system for taste and odor control. 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.
4. Collins J.R., Cotton C.A. UV light taste and odor oxidation: Is it ready for widespread use. 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-

### Ключевые слова:

озон,  
ультрафиолет,  
фотоокисление,  
питьевая вода

Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.

5. Guus F. Ijpelaar, Danny J.H. Harmsen, Erwin F. Beerendonk, Debbie H. Metz, Antonie H. Knol, Alice Fulmer, Krijnen S. Effective UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Contaminated Water with LP Lamps 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.

6. Martijn B.J., Kamp P.C., Kruithof J.C. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment an essential barrier in multi barrier approach for organic contaminant control. 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.

7. Lobo W.S., Ried A. Advanced oxidation processes (AOP) the next "silver bullet"... But which process is best? A comparison of treatment processes combining ozone, UV, and hydrogen peroxide. 2007. CDROM Proceedings World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los-Angeles, USA (August 27-29, 2007), International Ultraviolet Association.



S.V. Khramenkov, K.E. Khrenov, E.V. Shushkevich, M.N. Kozlov, S.V. Kostyuchenko, S.V. Volkov, D.A. Levchenko, P.S. Parilov, N.N. Kudryavtsev, S.G. Zaytseva

## ACTIVATED OXIDATION PROCESSES IN DRINKING WATER SYSTEMS

**P**hotochemical oxidation of contaminants in drinking water treatment, so-called «deep photo-oxidation processes» are discussed in the article. The classes of pollutants, the mechanisms of

oxidation under the influence of monochromatic and polychromatic UV radiation and oxidizing agents (hydrogen peroxide, ozone) have been analyzed in the article. The data on current research

and it's practical implementation are presented.

**Key words:** ozone, UV, photooxidation, drinking water

