

УДК 66.084

І.З. Коваль, В.Л. Старчевський

ІНТЕНСИФІКУЮЧА ДІЯ БАРБОТОВАНИХ ГАЗІВ У ПРОЦЕСАХ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ

The paper investigates the influence of various gases on the microorganisms destruction under the ultrasonic water treatment. Under simultaneous action of gas and ultrasound the effective destruction of *Bacillus* bacteria was achieved for the less process duration as compared with using each agent separately. Water disinfection efficiency at the gas bubbling effect in ultrasound field is about 1,0–1,6 % higher than ultrasound action alone and above 50 % higher than gases effect alone, depending on the gas bubbling nature. The obtained intensification of water disinfection under the simultaneous action of gas and ultrasound shows the importance and practical significance of this method for processing of infected water medium. Moreover, we calculate the values of effective rate constants of microbial cells inactivation and establish dependences of bacteria destruction degrees of time and process conditions. Also, we demonstrate that water purification process from microorganisms is described by the first-order kinetic equation.

Вступ

У процесах знезараження води особливу увагу сьогодні приділяють застосуванню ультразвукової кавітації [1–3]. Руйнування мікроорганізмів дією ультразвуку (УЗ) пояснюється кавітаційними процесами, тобто утворенням, ростом і колапсом в рідині пульсуючих кавітаційних бульбашок, заповнених газом, паром або їх сумішшю. Поблизу точок їх заплескування повністю знищується мікрофлора води, оскільки при колапсі каверн виділена енергія зумовлює процеси деструкції мікробів.

При одночасній дії газу та УЗ (газ/УЗ) на інфіковану воду забезпечується рівномірне диспергування газу в об'ємі води, що є інтенсифікуючим фактором у процесах її знезараження [4, 5], а також широко застосовується в окиснювальних процесах [6]. Так, кавітаційні процеси на початку процесу зумовлюють досить високу швидкість утворення вільних радикалів і, відповідно, окиснення органічних сполук, що пришвидшує накопичення проміжних продуктів та процес окиснення загалом [6]. Тому в процесах кавітаційного знезараження води важливо дослідити вплив барботованого газу на водну систему.

Постановка задачі

Мета роботи – дослідити вплив газу на процес знезараження води в умовах ультразвукової кавітації.

Методика проведення експериментів

У процесах знезараження води використовували кисень, аргон, гелій і вуглекислий газ,

які барботували у воду впродовж всього процесу зі швидкістю $\sim 1 \text{ см}^3/\text{с}$.

Джерелом УЗ-хвиль був генератор УЗДН-2Т з частотою коливань 22 кГц, потужністю 35 Вт та інтенсивністю $1,65 \text{ Вт}/\text{см}^3$. УЗ-коливання передавались магнітострикційним випромінювачем, зануреним в об'єм досліджуваної води ($V = 75 \text{ см}^3$). Безперервне охолодження реактора проточною водою впродовж двогодинної тривалості процесу забезпечувало стабільну температуру реакційного середовища ($298 \pm 1 \text{ К}$).

Тест-мікроорганізмами слугували бактерії роду *Bacillus*. Вибір мікробної культури пов'язаний з домінуванням цих паличкоподібних спорогенних бактерій серед прокаріотів, ідентифікованих нами [5] в природних водах, взятих з різних населених пунктів у Львівській області та стічних вод (пивоварні “Кумпель” і фармацевтичного заводу “Галичфарм”, м. Львів).

Суспензію мікроорганізмів готували на основі дистильованої води. Зразки обробленої води ($V = 1 \text{ см}^3$) відбирали стерильною піпеткою. Здійснювали глибинне висівання культури, використовуючи м'ясо-пептонний агар як поживне середовище. Мікроорганізми культивували в термостаті ТС-80М-3 за температури 37°C протягом 48 год. Кількість мікробних клітин визначали за кількістю колонійутворювальних одиниць, виходячи з того, що кожна колонія виросла з однієї клітини.

Результати і їх обговорення

Експериментальні дані процесу руйнування бактерій роду *Bacillus* при барботуванні газів, дії УЗ та одночасній дії газ/УЗ з різним вихідним числом мікроорганізмів (ЧМ) у мік-

робній суспензії, подані на рис. 1. Ефективність процесу знезараження води узагальнено в табл. 1, 2.

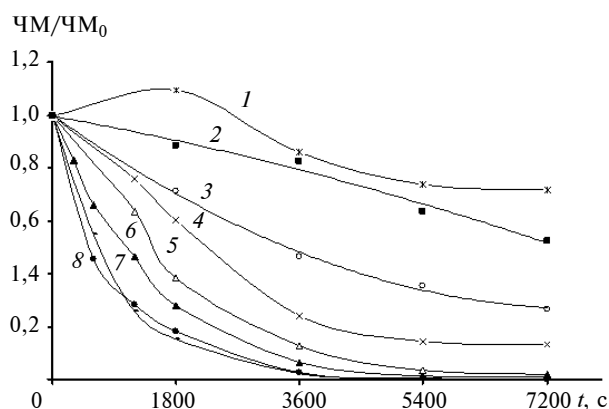


Рис. 1. Залежність відносного числа мікроорганізмів від тривалості барботування газів: O_2 (1), He (2), Ar (3), дії УЗ (4, 5) та за умов одночасної дії газ/УЗ: CO_2 /УЗ (6), O_2 /УЗ (7), Ar/УЗ (8). Вихідні дані: $ЧМ_0 = 7 \cdot 10^4$ кл/см³ (1, 2, 3); $ЧМ_0 = 8 \cdot 10^2$ кл/см³ (4); $ЧМ_0 = 2,8 \cdot 10^4$ кл/см³ (5, 6); $ЧМ_0 = 7 \cdot 10^5$ кл/см³ (7, 8). Умови процесу: $t = 7200$ с, $T = 298 \pm 1$ К, $P = 0,1$ МПа

При барботуванні кисню, гелію та аргону (див. рис. 1, криві 1–3) через мікробну суспензію з $ЧМ_0 = 7 \cdot 10^4$ кл/см³ ступінь зруйнованих клітин (D_d) через 2 год становив відповідно 28,6, 47,7 і 73,6 %. Невисокий показник загинелі тест-культур в атмосфері кисню можна пояснити збільшенням їх кількості на першій стадії процесу тривалістю $t = 1800$ с. Очевидно, при збільшенні концентрації розчиненого кисню у воді мікроби використовували його як джерело живлення, що й зумовило незначне розмноження клітин ($\sim 10 \pm 1\%$).

Криві 4, 5 на рис. 1 описують вплив УЗ на життєздатність бактерій без барботування газів.

При контакті з повітрям вода здатна насичуватись газами повітря, які розчиняються в ній. Проте кавітація зумовлює часткову дегазацію рідини, що триває при атмосферному тиску $\sim 2\text{--}10$ хв [6] залежно від початкової концентрації розчиненого газу у воді, і за першу хвилину дегазації виділяється $\sim 60\%$ розчиненого газу. Тому, вважаємо, що в даних умовах дія УЗ на процес інактивації бактерій досліджувалася за відсутності розчинених газів у воді. Так, після дії УЗ на мікробну суспензію ($t = 7200$ с) з мікробним навантаженням $8 \cdot 10^2$ кл/см³ (див. рис. 1, крива 4) величина ЧМ зменшується в 7,8 рази відносно вихідної ($D_d = 87,1\%$); з $ЧМ_0 = 2,8 \cdot 10^4$ кл/см³ (див. рис. 1, крива 5) величина D_d становить 98,3 %, на відміну від ефективності знезараження води в атмосфері самих газів (табл. 1). Таким чином, наведені дані засвідчують істотну перевагу кавітаційного ефекту в процесах знезараження води порівняно з дією самих газів.

Для дослідження впливу газу на знезараження води в кавітаційних умовах застосовували одночасну дію газу й УЗ (див. рис. 1, криві 6–8). Порівнюючи ступінь інактивації мікробних клітин з однаковим $ЧМ_0$ при дії УЗ та CO_2 /УЗ (див. рис. 1, криві 5, 6 відповідно) встановлено, що в першому випадку $D_d = 98,3\%$, тоді як в другому – 99,4 %. Ефективність $\sim 98,3\%$ при дії CO_2 /УЗ отримано через 1,5 год, а не за дві – як при дії самого УЗ, що вказує на інтенсивне руйнування мікроорганізмів за умов одночасної дії газу та УЗ.

За умов дії УЗ та газ/УЗ величини ефективних констант швидкості руйнування мікроорганізмів (k_d) хоча й коливаються в межах одного порядку, однак відрізняються за значеннями (табл. 2). Останнє вказує на те, що на величину

Таблиця 1. Залежність ступеня руйнування бактерій від часу й умов процесу

Умови процесу	$ЧМ_0$, кл/см ³	Тривалість процесу знезараження води (хв) за ступеня руйнування бактерій								D_d після $t = 120$ хв, %
		30 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	98 %	99 %	
УЗ	$8 \cdot 10^2$	~ 22	39	47	55	73	—	—	—	87,1
УЗ	$2,8 \cdot 10^4$	—	~ 17	28	40	52	70	114	—	98,3
CO_2 /УЗ	$2,8 \cdot 10^4$	—	—	~ 13	27	41	55	86	105	99,4
He	$7 \cdot 10^4$	80	—	—	—	—	—	—	—	47,7
O_2	$7 \cdot 10^4$	~ 138	—	—	—	—	—	—	—	28,6
O_2 /УЗ	$7 \cdot 10^5$	—	—	—	—	~ 18	42	65	83	99,8
Ar	$7 \cdot 10^4$	32	56	78	108	—	—	—	—	73,6
Ar/УЗ	$7 \cdot 10^5$	—	—	—	~ 8	~ 27	46	68	83	99,9

k_d впливає природа газу, барботованого через водну систему, що є предметом подальших досліджень. Зазначимо, що величини k_d , обчислені за умов газ/УЗ, більші від k_d при дії самих газів (див. табл. 2).

Таблиця 2. Коефіцієнти кореляції прямих (R_d^2) та ефективні константи швидкості руйнування бактерій роду *Bacillus*

Умови процесу	ЧМ ₀ , кл/см ³	R_d^2	$k_d \cdot 10^4$, с ⁻¹
УЗ	$8 \cdot 10^2$	0,949	$3,21 \pm 0,05$
УЗ	$2,8 \cdot 10^4$	0,988	$5,82 \pm 0,02$
CO ₂ /УЗ	$2,8 \cdot 10^4$	0,993	$7,35 \pm 0,01$
He	$7 \cdot 10^4$	0,945	$0,82 \pm 0,06$
O ₂	$7 \cdot 10^4$	0,866	$0,92 \pm 0,14$
O ₂ /УЗ	$7 \cdot 10^5$	0,993	$9,76 \pm 0,01$
Ar	$7 \cdot 10^4$	0,992	$1,91 \pm 0,01$
Ar/УЗ	$7 \cdot 10^5$	0,997	$10,1 \pm 0,01$

Було встановлено, що прямі залежності відношення ЧМ/ЧМ₀ від тривалості процесу спрямляються в напівлогарифмічних координатах кінетичного рівняння першого порядку (рис. 2).

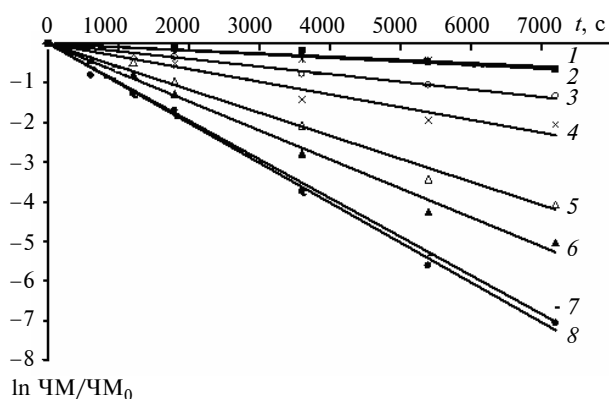


Рис. 2. Напівлогарифмічні залежності відносного числа мікроорганізмів від тривалості барботування газів: He (1), O₂ (2), Ar (3), дії УЗ (4, 5) та за умов одночасної дії газ/УЗ: CO₂/УЗ (6), O₂/УЗ (7), Ar/УЗ (8)

З даних табл. 1 бачимо, що ефективність знезараження води при дії УЗ (ЧМ₀ = $2,8 \cdot 10^4$ кл/см³) ~ 98 % було досягнуто через 114 хв, тоді як при дії CO₂/УЗ – через 86 хв. Величину $D_d \approx 99$ % за умов одночасної дії УЗ та газів (кисню й аргону) було досягнуто через 83 хв, тоді як за цей же час при дії лише УЗ вона становила ~ 83 % (ЧМ₀ = $8 \cdot 10^2$ кл/см³) і ~ 95 % (ЧМ₀ = $2,8 \cdot 10^4$ кл/см³). Тобто за умов

одночасного застосування газу в УЗ-полі інтенсивніше протікають процеси інактивації мікробних клітин, що й пояснює важливість барботування газу в умовах акустичної кавітації.

Аналогічний процес зменшення тривалості очищення стічних вод (однак при одночасному застосуванні УЗ та сорбенту (вугільного, глинистого), за якого знижується величина хімічного споживання кисню) досліджено в [7]; дію УФ/УЗ описано в [8]; Ag-наночастинки/УЗ – в [9]; гетерогенний каталізатор TiO₂/УЗ – в [10]. Як бачимо, комбіновані методи знезараження води за участю дії УЗ зменшують тривалість процесу загалом.

Високого показника зруйнованих клітин при одночасній дії газу і УЗ досягнули швидше, ніж при дії кожного агента окремо. Це вказує на інтенсивну деструкцію мікробів при газ/УЗ-дії, а також на доцільність застосування газів у процесах кавітаційного знезараження води. Барботування газу сприяє турбулізації потоку і ефективному перемішуванню суспензії в УЗ-полі, забезпечуючи синергічний ефект; сприяє генеруванню додаткових зародків кавітації. За рахунок виникнення синергічних ефектів знижуються енергетичні витрати процесу в зв'язку із меншою його тривалістю, досягається ефективніше знезараження води порівняно з дією газів або УЗ як самостійних знезаражувачих агентів.

Газові бульбашки слугують кавітаційними зародками в реакційному середовищі при дії УЗ [3–6], що в свою чергу пришвидшує процеси руйнування наявних у воді мікроорганізмів. Крім того, барботування газу через свіжо приготувану суспензію запобігає агрегації мікробних клітин та перешкоджає утворенню застійних зон у процесі знезараження води, тобто маємо справу з динамічною системою.

Наведені дані засвідчують ефективний перебіг знезараження води за умов одночасної дії УЗ і газів. Такий комплексний підхід забезпечує більшу ефективність процесу в цілому та відкриває перспективу практичного застосування дії УЗ в атмосфері газів різної природи.

Висновки

У ході досліджень було встановлено інтенсифікуючу дію газів у процесах кавітаційного знезараження води. За умов одночасної дії газу й УЗ досягнуто ефективнішого руйнування спорогенних бактерій роду *Bacillus* за меншої тривалості процесу порівняно із застосуванням

кожного агента окремо. Ефективність газ/УЗ-дії при руйнуванні паличкоподібних бактерій у водному середовищі на 1,5 % перевищує дію самого УЗ та приблизно на 50 % – дію самих газів, що залежить від природи барботованого газу. Тобто досліджено синергічний ефект при одночасній дії газу й УЗ. Підтверджено перебіг

процесу інактивації мікробних клітин за кінетичним рівнянням реакції першого порядку.

У подальших дослідженнях важливим є вивчення впливу природи барботованого газу на процес інактивації мікробів в УЗ-полі з обґрунтуванням дії кожного із застосованих газів.

1. *Potential Uses of Ultrasound in the Biological Decontamination of Water* / T.J. Mason, E. Joyce, S.S. Phull, J.P. Lorimer // *Ultrason. Sonochem.* – 2003. – **6**, N 10. – P. 319–323.
2. *Dehghani M.H.* Effectiveness of Ultrasound on the Destruction of *E. coli* // *Am. J. of Environ. Scien.* – 2005. – **3**, N 1. – P. 187–189.
3. *Гончарук В.В., Маляренко В.В., Яременко В.А.* Использование ультразвука при очистке воды // *Химия и технология воды.* – 2008. – **30**, № 3. – С. 253–277.
4. *Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Кузьо О.М.* Вплив інертного газу на очищення води від біологічних забруднень в умовах кавітації // *Вісник НУ “Львівська політехніка”.* – 2005. – № 536. – С. 178–181.
5. *Koval I., Shevchuk L., Starchevsky V.* Ultrasonic Intensification of the Natural Water and Sewage Disinfection // *Chem. Eng. Transactions.* – 2011. – **24**, N 3. – P. 1315–1320.
6. *Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л.* Ультразвук в процессах окисления органических соединений. – Львів: Вид-во при Львів. ун-ті “Вища школа”, 1987. – 120 с.
7. *Использование ультразвуковой обработки для снижения ХПК при очистке сточных вод углем* / В.В. Маляренко, В.А. Яременко, Е.Н. Жукова, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды.* – 2004. – **26**, № 5. – С. 459–470.
8. *Joyce E.M., Mason T.J., Lorimer J.P.* Application of UV Radiation or Electrochemistry in Conjunction with Power Ultrasound for the Disinfection of Water // *Intern. J. of Environ. and Pollution.* – 2006. – **27**, N 1-3. – P. 222–230.
9. *Tiwari D.K., Behari J.* Biocidal Nature of Combined Treatment of Ag-nanoparticle and Ultrasonic Irradiation in *Escherichia coli* dh5 // *Advances in Biological Research* – 2009. – **3-4**, N 3. – P. 89–95.
10. *Ultrasound-Induced Inactivation of Gram-Negative and Gram-Positive Bacteria in Secondary Treated Municipal Wastewater* / S. Drakopoulou, S. Terzakis, M.S. Fountoulakis et al. // *Ultrason Sonochem.* – 2009. – **5**, N 16. – P. 629–634.

Рекомендована Радою
факультету біотехнології і біотехніки
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
18 травня 2011 року