

Л.М. Василяк

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В СИСТЕМАХ ДЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ

*Объединённый институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, vasilyak@yandex.ru*

До конца XX века дезинфекция воды фактически отождествлялась с хлорированием. В 70-х годах было обнаружено, что образующиеся при хлорировании побочные продукты, в основном галогенорганические соединения, в питьевой воде представляют опасность для здоровья людей, а в сточных водах наносят серьезный ущерб экологии водоемов [1, 2]. Это послужило мощным толчком к развитию альтернативных методов обеззараживания. Среди множества химических и физических методов, обладающих бактерицидным действием, практическое применение в промышленных масштабах получило весьма ограниченное их число: из реагентных – применение озона, диоксида хлора, гипохлорита натрия и перекиси водорода, из физических методов – обеззараживание УФ излучением. Другие методы обеззараживания, такие как бромирование, йодирование, термообработка, обработка ионами некоторых металлов, γ -излучением, высоковольтными разрядами, переменным электрическим током, ультразвуком (УЗ), используются редко из-за их высокой энергоёмкости или сложности аппаратуры, а также из-за возможности образования в процессе обработки воды побочных продуктов [1–3]. Тем не менее интерес к этим способам обеззараживания сохраняется, так как необходимо обеззараживать различные типы сточных и питьевых вод. Вместе с тем полностью отказаться от хлорирования питьевой воды, подготавливаемой из поверхностных водоисточников, не представляется возможным, поскольку хлорагенты обладают пролонгированным действием, необходимым для консервации питьевой воды в процессе транспортировки до потребителя. Сочетание физических и химических методов обеззараживания позволяет значительно повысить эпидемическую безопасность питьевой воды и минимизировать образование побочных продуктов.

Ограничением применения УФ метода является сильное поглощение УФ излучения некоторыми типами вод, содержащих большое количество минеральных солей или взвешенных частиц. Если размер частиц превышает 50 мкм, то эффективность обеззараживания УФ излучением микроорганизмов, находящихся внутри, существенно падает [4, 5]. В том случае, когда требуемая УФ доза становится высокой, возникает вопрос, есть ли способы уменьшения УФ дозы либо эксплуатационных и капитальных затрат при одновременном использовании двух или нескольких методов.

Для повышения эффективности обеззараживания некоторые производители оборудования предлагают применять дополнительную обработку воды ультразвуком. В частности, на российском рынке представлено промышленное оборудование для обеззараживания воды, сочетающее в себе обработку УФ излучением и ультразвуком. В качестве преимущества такого оборудования перед традиционными системами УФ облучения анонсируются более выраженный эффект обеззараживания и отсутствие необходимости в очистке кварцевых чехлов. Рассмотрим возможности применения ультразвука в системах обеззараживания воды.

Обеззараживание воды ультразвуком

Ультразвук – это упругие колебания и волны, частота которых выше 15–20 кГц [6–8]. При воздействии ультразвука на жидкость возникают специфические физические, химические и биологические эффекты, такие как кавитация, капиллярный эффект, диспергирование, эмульгирование, дегазация, обеззараживание, локальный нагрев и многие другие [6–11]. Биологическое действие УЗ известно давно [6, 7, 10, 11]. Эффект воздействия УЗ на микроорганизмы зависит от интенсивности УЗ воздействия и может быть диаметрально противоположным. При низких интенсивностях и малых временах воздействия ультразвук может стимулировать активность и рост микроорганизмов [7, 10–13]. Именно это свойство УЗ используют при кратковременной обработке активного ила на

станциях аэрации, что позволяет ускорить биологические и химические процессы в аэротенках при первичной очистке сточной воды [14–16]. Однако такие процессы в очищенной или обеззараженной воде крайне нежелательны и могут привести к неприятным последствиям. Например, согласно исследованиям [17], обработка упакованной питьевой воды ультразвуком с частотой 22 или 35 кГц в течение 15 с никак не влияла на ОМЧ, однако при увеличении времени экспозиции до 30 секунд ОМЧ увеличилось более чем в 10 раз [17].

При больших интенсивностях ультразвук подавляет и разрушает микроорганизмы. Длительная обработка воды ультразвуком большой мощности приводит к обеззараживанию [7, 10–13]. Бактерицидное действие УЗ в основном связано с кавитацией. Кавитация - это возникновение в жидкости массы пульсирующих газовых пузырьков. При воздействии УЗ колебаниями в течение всего отрицательного полупериода давления и части положительного наблюдается рост кавитационного пузырька до некоторого максимального размера. Затем пузырек захлопывается, создавая ударные волны с импульсным давлением до нескольких тысяч атмосфер и температурой до 5000 К. Если ударная волна встречает на своем пути препятствие, то она разрушает его поверхность. Кроме того, в кавитационном пузырьке возникают активные радикалы, например радикал ОН, являющийся сильнейшим окислителем. Кавитация возникает при интенсивностях звукового поля выше порогового значения $0,3-1 \text{ Вт/см}^2$. Увеличение частоты приводит к повышению порогового значения интенсивности, соответствующего началу кавитации. С ростом частоты УЗ размеры пузырьков уменьшаются, а их количество растет. При частоте 30 кГц характерный размер кавитационных пузырьков составляет 100 мкм. Чем ниже частота, тем легче получить кавитацию, и тем более агрессивное воздействие оказывает последняя на обрабатываемый объект, поэтому во многих устройствах используют УЗ с частотой 20–22 кГц [6–9].

Для обеззараживания необходима интенсивность УЗ более 2 Вт/см^2 при частоте 20–50 кГц [7, 10–13]. Исследования УЗ обеззараживания сточной воды [18–21] показали, что для уменьшения *e-coli*, или фекальных колиформ, на три порядка необходима обработка воды ультразвуком в течение 60 мин при плотности УЗ мощности 400 Вт/л. Для сравнения: аналогичный эффект обеззараживания УФ облучением обеспечивается при энергетических затратах порядка $0,02-0,04 \text{ Вт}\cdot\text{час/л}$. Согласно работе [19], если принять моноэкспоненциальное уменьшение микроорганизмов по времени, то наблюдаемое уменьшение соответствует обеззараживанию УФ излучением с облученностью 1 мкВт/см^2 . Полученные затраты энергии в несколько тысяч раз выше, чем при УФ обеззараживании сточных вод.

В настоящее время не определены такие важные параметры, как зависимость степени инактивации от мощности УЗ воздействия для различных групп микроорганизмов и условия, при которых обеспечивается эффективное обеззараживание УЗ обработкой. Для практического применения любого метода обеззараживания необходимо иметь критерии и способы контроля эффективности процесса. Для химических методов обеззараживания таким критерием является остаточная концентрация реагента, при УФ обеззараживании контролируется доза облучения при помощи специальных датчиков. Для УЗ обеззараживания отсутствуют критерии и методы контроля процесса, а также нормативные документы, регламентирующие использование ультразвука для обеззараживания питьевой или сточной воды.

Большие энергетические затраты, отсутствие нормативных документов, регламентирующих применение метода, делают способ УЗ обеззараживания неконкурентоспособным для промышленного использования.

Использование ультразвука с УФ излучением или окислителями для обеззараживания воды

Совместное использование разных методов обеззараживания целесообразно в случаях, если один из методов не обладает необходимым свойством (например, УФ облучение не обеспечивает последствие, а хлор недостаточно эффективен в отношении вирусов и простейших) или если совместное использование обеспечивает синергетический эффект и таким образом позволяет интенсифицировать процесс. Интересным вопросом является возможность применения ультразвука совместно с другими методами. УЗ обработка воды повышает эффективность хлорирования [22–24], озонирования [25, 26] или использования химических веществ [26], таких как перекись водорода H_2O_2 или TiO_2 [27]. Вероятными механизмами УЗ воздействия являются разрушение взвешенных частиц, доставка новых порций окислителя в частицы, перемешивание воды у поверхности кристаллов TiO_2 и повреждение микроорганизмов при возникновении кавитации, что уменьшает их сопротивляемость по отношению к окислителям.

Совместное применение УФ и УЗ обработки не обладает синергетическим эффектом [19, 20, 28]. Вклад УЗ в инактивацию микроорганизмов по сравнению с УФ воздействием незначителен. Механизм влияния УЗ обработки сточной воды до стадии УФ обеззараживания заключается в том, что УЗ разрушает большие взвешенные частицы, и эффективность обеззараживания УФ излучением микроорганизмов, которые находились внутри, возрастает [19, 20]. Этот эффект не является синергетическим, поэтому УЗ обработку можно провести до обработки УФ излучением. Обработка воды ультразвуком после УФ обеззараживания не дает дополнительного эффекта. В сточной воде содержатся взвешенные частицы в количестве 1–10 мг/л, причем в отличие от питьевой воды частицы с размерами более 50 мкм могут составлять основную часть, например в работе [19] их было 63%. УЗ обработка сточной воды в течение 5 с уменьшала количество взвешенных частиц с размерами более 50 мкм на 25% при объемной мощности УЗ 50 Вт/л (затраченная энергия 250 Дж/л) и на 60% при 310 Вт/л (энергия 1550 Дж/л). Однако, как следует из этих исследований, энергетические затраты на дополнительную УЗ обработку в несколько раз превышают затраты на УФ обеззараживание. Для современных станций УФ обеззараживания сточной воды столь большие энергетические затраты на дополнительную УЗ обработку экономически не оправданы. УЗ обработка питьевой воды вообще не имеет смысла, поскольку в ней содержится мало частиц с большими размерами.

Использование ультразвука для очистки кварцевых чехлов в УФ оборудовании

Использование ультразвука в жидкости для очистки поверхностей известно достаточно давно [6–9]. В системах очистки в основном применяют УЗ низкочастотного диапазона 16–100 кГц, иногда до 1000 кГц. Поскольку мелкие частицы лучше очищаются УЗ более высокой частоты, то в микроэлектронике применяют частоты 60–80 кГц. При УЗ очистке и обеззараживании воды наиболее важными механизмами являются акустические течения, механические напряжения и кавитация. Действие ультразвука при очистке поверхностей в основном сказывается на ускорении процесса растворения загрязнений в растворителях, доставке свежих порций растворителя к загрязненным поверхностям и удалении отделившихся частиц загрязнений из зоны очистки [6–9]. Таким образом, УЗ обработка скорее интенсифицирует процесс химической очистки и облегчает удаление загрязнения, а не заменяет самостоятельно эти процессы. Очищаемые объекты не должны экранировать друг друга от воздействия ультразвука. Твердые материалы обычно обладают хорошей звукопроводностью и не экранируют объект очистки. Если вблизи поверхности возникает кавитация, то она агрессивно действует на поверхность. При этом будет происходить не только очистка поверхности, но и эрозия кварцевого чехла, и неизбежное дальнейшее загрязнение поверхности, и снижение пропускания УФ излучения. Дальнейшая химическая промывка или механическая очистка таких кварцевых чехлов с шероховатой загрязненной поверхностью будет неэффективна. Следует также отметить, что расстояние между минимальной и максимальной интенсивностями УЗ в воде при частоте 20 кГц составляет 3,5 см, что сопоставимо с диаметром кварцевого чехла (4 см), поэтому различные области кварцевого чехла будут в разных условиях, причем некоторые из них всегда будут находиться в областях с низкой интенсивностью УЗ, поэтому очистить чехол будет невозможно. Объекты очистки нужно постоянно ориентировать или вращать их во время очистки. Длина чехла составляет 1,5 м, поэтому вдоль чехла также невозможно обеспечить достаточную для очистки интенсивность ультразвука. В реальных условиях обеззараживания сточных вод элементы установок и кварцевые чехлы загрязняются водорослями и другими достаточно крупными элементами, на которые ультразвук не действует, но зато они хорошо убираются механической очисткой. При других условиях возможность УЗ очистки станет определяться индивидуальными свойствами воды и типом загрязнений. При образовании на поверхности кварцевых чехлов тонкой плотной пленки из неорганических веществ, которые имеют большую энергию связи с поверхностью, УЗ очистка также не эффективна, поскольку такие пленки являются кавитационно стойкими. Если неорганические или органические загрязнения образуют рыхлый слой, то проще и дешевле применять механическую очистку. В настоящее время все ведущие производители УФ оборудования для обеззараживания воды не применяют УЗ для очистки чехлов, а используют механическую очистку и химическую промывку. Российские методические указания по использованию УФ излучения для обеззараживания воды [29, 30] рекомендуют только химическую и механическую очистку кварцевых чехлов, в руководстве США [31] по разработке УФ оборудования в качестве основного метода очистки чехлов советуют применять химическую промывку. Использование ультразвука может повысить эффективность химической промывки, но практической необходимости в этом нет.

Эффективность ультразвуковой обработки для предотвращения загрязнения кварцевых чехлов УФ ламп или их очистки не доказана. Ни один из ведущих производителей УФ оборудования не использует ультразвук для очистки кварцевых чехлов.

Эксплуатация ультразвукового оборудования

При применении УЗ следует также принимать во внимание процессы, которые могут повлиять на конструкцию установок, режим эксплуатации, эксплуатационные расходы, на требования к размещению и к обслуживающему персоналу и т.д. При этом необходимо обратить внимание на повышенную эрозию под воздействием кавитации и возможное повышенное разрушение конструктивных материалов. Малая длина волны (менее нескольких сантиметров) обуславливает лучевой характер распространения УЗ волн. Вблизи излучателя ультразвук распространяется в виде пучков, по размеру близких к размеру излучателя. Попадая на неоднородности в среде, УЗ пучок ведёт себя как световой луч, испытывая отражение, преломление, рассеяние. Отметим, что УФ лампы низкого давления, применяющиеся в большинстве систем УФ обеззараживания, являются сложными электровакуумными приборами, которые не проходят испытания по воздействию ультразвука, поэтому ресурс УФ ламп может снизиться. Эти процессы разрушения могут усиливаться в концентрированных пучках УЗ волн, слабо расходящихся после излучателя, что хорошо видно на фотографиях УЗ полей, представленных на сайте компании «Сварог–УФ» [32].

Ресурс существующих УЗ излучателей имеет срок службы, примерно соответствующий сроку службы УФ ламп, поэтому к эксплуатационным расходам на замену ламп добавятся расходы по замене УЗ излучателей и генераторов.

Следует отметить, что при использовании УЗ необходимо применять дополнительные меры по защите персонала от воздействия УЗ вибраций и высокочастотного шума. Нормирование ультразвука на рабочих местах в Российской Федерации осуществляется согласно санитарным нормам и правилам 33 и требованиям ГОСТ 34, 35. Отдельно нормируются воздушный (распространяется по воздуху) и контактный ультразвук (распространяется при соприкосновении рук или других частей тела человека с источником ультразвука). Ввиду особой опасности контактного воздействия ультразвука на людей технологический процесс УЗ обработки должен полностью исключать возможность такого воздействия. Установки должны быть сертифицированы на применение ультразвука. Ультразвуковое оборудование должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.051 36. Все наружные поверхности установок ультразвуковой обработки следует покрывать звукоизоляционным слоем. Но даже при этом ультразвук может распространяться по металлическим конструкциям на большие расстояния, особенно по системам с хорошими контактными соединениями, например по системам питьевой или оборотной воды. Ультразвук по этим системам может проникать в помещения с людьми и вызывать головную боль, быструю утомляемость с падением кровяного давления и другие нежелательные последствия. По этим причинам применение ультразвука при обеззараживании сточных вод УФ излучением в открытых каналах практически невозможно.

Выводы

1. При обеззараживании воды ультразвуком энергетические затраты в несколько тысяч раз превышают затраты энергии при УФ методе, что делает самостоятельное использование УЗ метода неконкурентоспособным.

2. Воздействие малых доз ультразвука имеет противоположный обеззараживанию эффект – стимулирует увеличение общего числа микроорганизмов в воде.

3. В настоящее время использование метода УЗ обработки для обеззараживания воды в коммунальных системах невозможно, поскольку отсутствуют критерии контроля этого процесса и нормативные документы, регламентирующие его применение.

4. Совместное использование УФ и УЗ обработки с целью повышения надежности обеззараживания нецелесообразно. Одновременное применение этих методов не дает синергетического эффекта, используемые дозы УФ облучения и так обеспечивают требуемую степень обеззараживания как сточных, так и природных вод.

5. Применение ультразвука для предотвращения загрязнения или очистки кварцевых чехлов УФ ламп не может заменить традиционно используемые химическую или механическую очистки. В связи с этим ни один из ведущих производителей УФ оборудования не использует УЗ для очистки кварцевых чехлов. Отсутствуют данные о влиянии УЗ на срок службы УФ ламп.

6. При эксплуатации оборудования, имеющего блоки ультразвуковой обработки, необходимо обеспечить защиту персонала от воздействия ультразвука в соответствии с нормативами.

7. Использование ультразвука дополнительно к ультрафиолетовому облучению не дает преимуществ, а приводит к необоснованному увеличению энергетических затрат и усложняет мероприятия по обеспечению безопасности эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов А.Н., Козлов М. Н., Данилович Д.А., Белов Н.А. Развитие систем обеззараживания сточных вод на московских станциях // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. № 12. Ч. 1. С. 28–32.
2. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П. Образование токсичных продуктов при использовании различных окислителей для очистки воды // Водоснабжение и санитарная техника. 2002. № 2. С. 9–14.
3. Гончарук В. В., Потапченко Н. Г. Современное состояние проблемы обеззараживания воды // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 2. С. 191–217.
4. Madge B.A, Jensen J.N. Ultraviolet disinfection of fecal coliform in municipal wastewater: effects of particle size // Water Environ Res. 2006. V. 78. N 3. P. 294–304.
5. Jolis D., Lam C., Pitt P. Particle effects on ultraviolet disinfection of coliform bacteria in recycled water // Water Environ Res. 2001. V.73. N 2. P. 233–236.
6. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике / Пер. с немец. М.: Иностр. лит., 1957. 726 с.
7. Ультразвук. Энциклопедия / Под ред. И.П. Голяминой. М.: Изд-во. Советская энциклопедия, 1979.
8. Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов / Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский, Г.И. Эскин. М.: Высш. шк., 1987. 352 с.
9. Келлер О.К., Кратыш Г.С., Лубяницкий Г.Д. Ультразвуковая очистка. Л.: Машиностроение (Ленингр. отделение), 1977. 184 с.
10. Эльпинер И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М., 1963. 420 с.
11. Frizzell L. A. Biological Effects of Acoustic Cavitation, in *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects*, Suslick, K. S. (Ed.), VCH Publishers, New York, 1988.
12. Joyce E., Mason T.J., Phull S.S. and Lorimer J.P. The development and evaluation of ultrasound for the treatment of bacterial suspensions // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2002. Vol. 10. P. 315–318.
13. Mason T.J., Joyce E., Phull S.S. and Lorimer J.P. Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2003. Vol. 10. P. 319–324.
14. Zhang Guangming, Zhang Panyue, Chen Yanming. Ultrasonic Enhancement of Industrial Sludge Settling Ability and Dewatering Ability // *Tsinghua science and technology*. 2006. Vol. 11. N 3. P.374–378.
15. Sangave P.C., Pandit A.B. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater // *J. Environ Manage*. 2006. V.80. N 1. P. 36–46.
16. Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M. and Neis U. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization // *Water Research*. 2001. Vol. 35. No. 8. P. 2003–2009.
17. Перевалов В.Д., Рвачев А.П. Ультразвуковая обработка воды // VIII Международный форум "Мир чистой воды – 2006", VIII Международная конференция " Вода, напитки, соки, технологии и оборудование", Москва, 26-29 сентября 2006 г. Сборник материалов конференции. М., 2006. Издательский комплекс МГУПП, 2006. 104 с. (с.91–93).
18. Madge B.A., Jensen J.N. Disinfection of wastewater using a 20-kHz ultrasound unit // *Water Environ Res*. 2002. V. 74. N. 2. P. 159–169.
19. Blume T., Neis U. Improved Waste Water Disinfection by Ultrasonic Pre-treatment // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004. Vol. 11. N 5. P. 333–336.
20. Blume T., Martínez I., Neis U. Wastewater disinfection using ultrasound and UV light // *TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engineering*. 2002. V. 35. P. 117–128. Neis U. (ed): *Ultrasound in Environmental Engineering*.
21. Hua I. and Thomson J.E. Inactivation of *Escherichia coli* by sonication at discrete ultrasonic frequencies // *Water Res*. 2000. Vol. 34. N 15. P. 3888–3893.
22. Blume T., Neis U. Improving chlorine disinfection of wastewater by ultrasound application // *Water Sci Technol*. 2005. Vol. 52. N 10–11. P. 139–144.
23. Duckhouse H., Mason T.J., Phull S.S., Lorimer J.P. The effect of sonication on microbial disinfection using hypochlorite // *Ultrason Sonochem*. 2004. Vol. 11. N 3–4. P. 173–176.
24. Rodgers S.L, Ryser E.T. Reduction of microbial pathogens during apple cider production using sodium hypochlorite, copper ion, and sonication // *J. Food Prot*. 2004. Vol. 67. N.4. P. 767–771.
25. Hua I. and Hoffmann M.R.. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology // *Environ.Sci.Technol*. 1997. V. 31. P. 2237–2243.
26. Jyoti K.K., Pandit A.B. Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation // *Ultrason Sonochem*. 2003. V. 10. N 4-5. P. 255–264.

27. *Dadjour M.F., Ogino C., Matsumura S., Nakamura S., Shimizu N.* Disinfection of *Legionella pneumophila* by ultrasonic treatment with TiO_2 // *Water Res.* 2006. Vol. 40. N. 6. P. 1137–1142.
28. *Joyce.* The Effects of Ultrasound in Combination with UV Radiation or Electrolysis on the Biological Decontamination of Potable Water. Ph.D. thesis Coventry University, 2003.
29. Санитарный надзор за применением ультрафиолетового излучения в технологии подготовки питьевой воды: Методические указания 2.1.4.719-98. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1998. 16 с.
30. Санитарно-эпидемиологический надзор за обеззараживанием сточных вод ультрафиолетовым излучением: Методические указания 2.1.5.732-99. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999. 16 с.
31. Design Manuel Municipal Wastewater Disinfection. EPA/525/1-86/021.32. <http://www.svarog-uv.ru>
32. СанПиН 2.2.4./2.1.8.582-96 «Гигиенические требования при работах с источниками воздушного и контактного ультразвука промышленного, медицинского и бытового назначения» 3435.36.

Поступила 14.05.10

Summary

The analytical analysis of possibilities of application of ultrasound together with УФ radiation or oxidizers is made. Mechanisms of rising of efficiency are surveyed at a decontamination of sewage with the big weighed particles. Application of additional sonication of potable water it is not meaningful. Possibilities of clearing of quartz covers are discussed.
