

Iwona Kłosok-Bazan

Próba zastosowania nanocząstek srebra do kondycjonowania wody w obiegu chłodni kominowej

Chłodzenie jest operacją jednostkową, będącą nieodzowną częścią wielu procesów produkcyjnych. Zasadniczym elementem procesu chłodzenia są urządzenia, w których następuje wymiana ciepła [1]. Chłodnie kominowe są specyficznym wymiennikiem ciepła, w którym panują idealne warunki do rozwoju mikroorganizmów. Duża wilgotność, kontakt ze środowiskiem zewnętrznym oraz względnie stała temperatura sprzyjają ich rozwojowi. W takim środowisku mikroorganizmy rzadko występują w postaci pojedynczych komórek. Wykazują one tendencję do adsorpcji na granicy faz ciała stałe–ciecz, tworząc skupiska zwane błoną biologiczną (biofilmem) [2, 3]. Zdolność do tworzenia biofilmu mają zarówno mikroorganizmy autotroficzne, jak i heterotroficzne. Tworzą one złożone – wielokomórkowe – struktury, w których liczne komórki drobnoustrojów otoczone są warstwą śluzu. Dodatkowo komórki mikroorganizmów wchodzących w skład biofilmu charakteryzują się specjalizacją do pełnienia różnych funkcji i mogą wykazywać odmienne cechy niż podobne komórki żyjące w postaci wolnej [3]. Czynnikiem, który przyspiesza adsorpcję bakterii i formowanie biofilmu są osady mineralne odkładające się na wewnętrznych powierzchniach instalacji wodociągowych, zewnętrznych powierzchniach rurek w skraplaczach natryskowo-wyparnych oraz ścianach zbiorników [4]. Mikroorganizmy osadzone na powierzchniach urządzeń technicznych w postaci biofilmu mogą ograniczać przekazywanie ciepła oraz utrudniać ich pracę przez zmniejszanie przekroju przewodów. Ograniczenie przekazywania ciepła przez biofilm może być czterokrotnie większe niż ma to miejsce w przypadku osadu węglanu wapna. Dodatkowo procesy przemiany materii zachodzące w mikroorganizmach powodują zjawiska korozyjne prowadzące do uszkodzeń instalacji [1, 2, 4–6].

Niebezpiecznym zjawiskiem związanym z obecnością mikroorganizmów w chłodniach jest rozwój patogennych bakterii z rodzaju *Legionella*, które mają zdolność do namnażania się w warunkach naturalnych w temperaturze 20÷50°C. Znane są przypadki zakażenia ludzi znajdujących się w zasięgu oddziaływania chłodni, np. w Edynburgu w 2012 r. Organizacje Health and Safety Executive oraz Edinburgh City Council, poszukując źródeł zakażenia, zamknęły wieże chłodnicze w destylarni whisky w południowo-zachodniej części miasta, typując je jako źródło potencjalnego skażenia [5, 6]. Jedną z dróg szerzenia się

zakażenia jest powietrze, w którym unosi się skażony aerozol o średnicy kropeł 2÷5 μm [7, 8]. Przeżywalność bakterii w aerozolu wzrasta z 3 min do 15 min wraz ze wzrostem wilgotności powietrza z 30% do 80%. Aerozol niesiony wiatrem pozostaje zakaźny nawet w odległości 1 km od chłodni kominowej. Z tego powodu woda w obiegach chłodzących musi być poddawana odpowiednim zabiegom, nie tylko w celu ochrony systemu chłodzącego przed korozją czy też wytrącaniem osadów powstających w trakcie procesu, ale przede wszystkim w celu ograniczenia liczby mikroorganizmów.

Współczesne środki dezynfekcyjne, takie jak chlor, dwutlenek chloru, ozon czy promienie nadfioletowe są skuteczne, jednak mają różne ograniczenia. Dlatego eksploatatorzy chłodni kominowych poszukują nowych rozwiązań, które pozwolą w skuteczny sposób zabezpieczyć układ chłodzenia wody przed rozwojem mikroorganizmów. Jednym z nich może być zastosowanie nanocząstek srebra, którego działanie antyseptyczne jest znane już od bardzo dawna. Wiadomo, że toksyczne dla mikroorganizmów są jony srebra, które działają bezpośrednio na ich pojedyncze komórki. Dzięki katalitycznym właściwościom jonów srebra utlenieniu ulega materiał genetyczny komórki [10, 11]. Biocydy zawierające kationy srebra działają szczególnie skutecznie, gdyż zakłócają procesy transportu przez błonę komórkową. Dzięki uniwersalnemu mechanizmowi działania, srebropochodne biocydy hamują namnażanie się mikroflory, w tym gronkowca złocistego i opornych grzybów, w tym pleśni, a przy znacznych stężeniach dezaktywują nawet wirusy [11–13]. Dlatego nanocząstki srebra znalazły zastosowanie także w inżynierii środowiska [14].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością zastosowania preparatu zawierającego nanocząstki srebra do zapobiegania rozwojowi mikroorganizmów w układzie chłodzącym Elektrowni Łaziska.

Metody i przedmiot badań

Celem badań było określenie skuteczności działania środka biobójczego, zawierającego nanocząstki srebra o wymiarach ≤ 20 nm osadzone na krzemionce. Preparat, którego receptura jest w trakcie uzyskania ochrony patentowej, dawkowano do wody pochodzącej z obiegu chłodzącego chłodni kominowej zasilanej z ujęcia wody powierzchniowej. Wodę pobraną z układu w ilości 1 dm³ poddano procesowi kondycjonowania w warunkach laboratoryjnych poprzez dodanie środka biobójczego w ilościach 0,5 g/m³, 1,0 g/m³ i 1,5 g/m³. Założono, że minimalny czas kontaktu

wody z tym preparatem powinien wynosić co najmniej 1 h. Po tym czasie każdą próbkę wody poddano analizie mikrobiologicznej, wykonując jednocześnie badania mikrobiologiczne próbek kontrolnych, tj. wody obiegowej. W celu ograniczenia błędów oraz możliwości oceny statystycznej uzyskanych wyników badania wykonano z sześciokrotnym powtórzeniem, w dwóch seriach badawczych.

Analizy mikrobiologiczne wykonano zgodnie z normą EN ISO 6222:1999, oznaczając liczbę kolonii bakterii, które wyrosły na agarze odżywczym po inkubacji w warunkach tlenowych. Analizy objęły dwie grupy mikroorganizmów:

– ogólną liczbę mikroorganizmów w temperaturze $36 \pm 2^\circ\text{C}$ po 48 h inkubacji (organizmy mezofile, dla których optymalna temperatura wzrostu i rozwój umieszcza się w granicach od 30°C do 40°C ; wśród nich mogą znaleźć się bakterie chorobotwórcze, gdyż ich optymalna temperatura jest taka jak ciała ludzkiego),

– ogólną liczbę mikroorganizmów w temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$ po 72 h inkubacji (organizmy psychrofilne, które giną poniżej temperatury 0°C i powyżej 30°C , a najlepiej rozwijają się w temperaturze 15°C ; dla ludzi drobnoustroje te nie stanowią poważnego zagrożenia, jednak ich obecność w wodzie chłodniczej wpływa ujemnie na stan obiektów oraz wymianę ciepła).

Dodatkowo w próbkach wody dwukrotnie oznaczono liczebność bakterii *Escherichia coli*.

Omówienie wyników badań

Analizując wartości najważniejszych wskaźników jakości wody chłodzącej należy stwierdzić, sposób jej przygotowania zapewnił spełnienie wymagań określonych w normie VDI 3803 (tab. 1).

Wartość pH wody, istotna z punktu widzenia jej korozyjności oraz tendencji do wytrącania osadów, wynosiła $8,3 \pm 1$, przy zasadowości ogólnej w zakresie $0,8 \div 2,1 \text{ val/m}^3$. Przewodność właściwa, ściśle związana z zasoleniem wody, oscylowała wokół wartości $600 \mu\text{S/cm}$, co jest wartością bezpieczną, gdyż woda o zbyt wysokiej przewodności wykazuje właściwości korozyjne. Wskaźnikiem kontrolnym liczby cykli zateżenia jest zawartość chlorków w wodzie obiegowej, która mieściła się w przedziale $56 \div 58 \text{ gCl}^-/\text{m}^3$, przy czym zawartość siarczanów wynosiła

$114 \div 119 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$. Miarą obecności cząstek nierozpuszczalnych, których wytrącanie i akumulacja może obniżyć wydajność cieplną układu chłodzenia jest zawartość zawiesin. Badana woda była bezbarwna, z niewielką ilością zawiesin około 4 g/m^3 . O podatności wody na zakwity biologiczne i/lub tworzenie biofilmu może świadczyć jej utleniałość, która w badanym czasie przyjmowała wartości z przedziału $4,4 \div 5,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$.

Woda wykorzystana do badań charakteryzowała się dużym zróżnicowaniem składu mikrobiologicznego, ponieważ utrzymanie stałej jakości wody w warunkach technicznych nie jest możliwe. Ogólna liczba mikroorganizmów w wodzie, na próbkach której testowano skuteczność środka biobójczego, w zależności od czasu prowadzenia badań wahała się w szerokim zakresie od 47 jtk/cm^3 do 434 jtk/cm^3 w przypadku inkubacji w temperaturze 36°C w czasie 48 h oraz od 95 jtk/cm^3 do 713 jtk/cm^3 , kiedy inkubację prowadzono w temperaturze 22°C przez 72 h. Tak duże zróżnicowanie składu mikrobiologicznego badanej wody wynikało najprawdopodobniej z procesu technologicznego, ponieważ w trakcie badań układ ten został zasilony świeżą wodą. Wzrost liczby bakterii psychrofilnych może świadczyć między innymi o pojawieniu się w wodzie łatwo przyswajalnych związków organicznych. Obecność węgla organicznego w wodzie w ilości $0,1 \text{ gC/m}^3$ może spowodować wzrost liczby bakterii do 10^8 jtk/cm^3 [4]. Należy także podkreślić, że w grupie bakterii mezofilnych znajdują się bakterie chorobotwórcze, które mogą być odpowiedzialne za potencjalne skażenie aerozolu wydostającego się z chłodni.

Podczas pierwszej serii badawczej woda poddana dezynfekcji zawierała stosunkowo niewielką liczbę mikroorganizmów mezofilnych (109 jtk/cm^3), przy dużej liczbie mikroorganizmów psychrofilnych (657 jtk/cm^3). Zastosowanie nanocząstek srebra wpłynęło na dezaktywację, niezależnie od zastosowanej dawki, około 50% mikroorganizmów mezofilnych i około 80% mikroorganizmów psychrofilnych. Średnia liczba mikroorganizmów mezofilnych w wodzie po dezynfekcji mieściła się w przedziale $46 \div 59 \text{ jtk/cm}^3$, a psychrofilnych $80 \div 122 \text{ jtk/cm}^3$. Nie odnotowano korelacji pomiędzy skutecznością procesu a wartością zastosowanej dawki środka biobójczego. W drugiej serii badawczej woda pobrana z układu chłodzącego charakteryzowała się dużo mniejszą liczbą mikroorganizmów mezofilnych – 74 jtk/cm^3 oraz psychrofilnych – 95 jtk/cm^3 .

Tabela 1. Wybrane wymagania jakości wody chłodzącej wg normy VDI 3803 [15]
Table 1. Selected quality requirements of cooling water according to VDI 3803 norm [15]

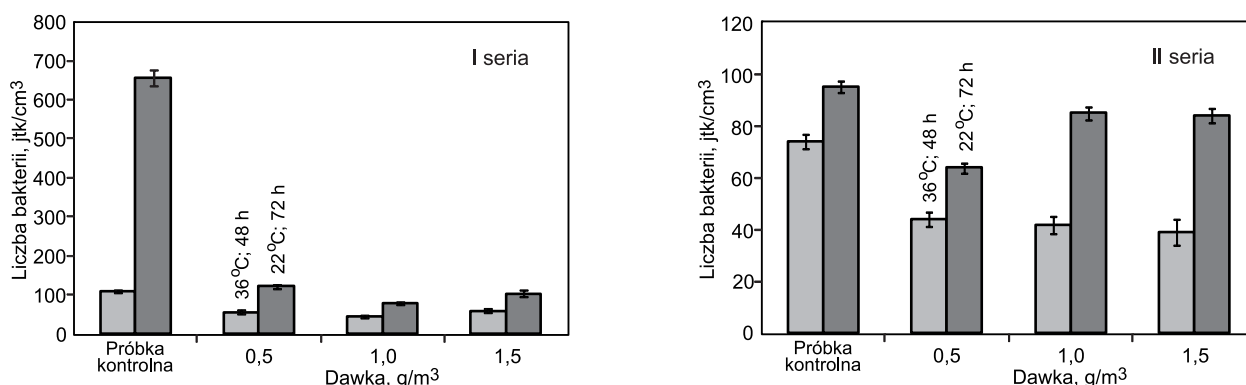
Wskaźnik, jednostka	Materiał mający kontakt z wodą		
	stal węglowa, metale kolorowe ¹⁾	stal węglowa, materiały powlekane	tworzywa sztuczne, stal Cr-Ni-Mo
Wymagania ogólne	woda klarowna, bezbarwna, bez zawiesin		
pH ²⁾	7,5÷8,5		
Przewodność właściwa, $\mu\text{S/cm}$	<2200	<2500	<3000
Twardość węglanowa, °tw	<4		
Chlorki ³⁾ , gCl^-/m^3	<200	<250	<400
Siarczany ³⁾ , $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	<325	<400	<600
Utleniałość, gO_2/m^3	<100		
Liczba bakterii w 1 cm^3	<10000 ⁴⁾		

¹⁾ instalacja mieszana

²⁾ przy stosowaniu chemikaliów kondycjonujących wartość pH może leżeć poza zakresem

³⁾ przy stosowaniu inhibitorów dopuszczalne są w szczególnych przypadkach większe wartości (zalecana kontrola korozyjności)

⁴⁾ w razie wzrostu liczby bakterii ponad 10 tys. w 1 cm^3 konieczne jest zastosowanie dawki uderzeniowej biocydu



Rys. 1. Skuteczność nanocząstek srebra w dezaktywacji bakterii mezofilnych i psychrofilnych w dwóch seriach badawczych
Fig. 1. Silver nanoparticle efficacy in mesophilic and psychrophilic bacteria deactivation (two series tested)

Średnia liczba mikroorganizmów mezofilnych po kontakcie z nanocząstkami srebra wynosiła 39 ± 44 jtk/cm³, a psychrofilnych 64 ± 81 jtk/cm³. Wyniki badań uzyskanych w obu seriach badawczych zestawiono na rysunku 1.

Stwierdzono, że stopień dezaktywacji mikroorganizmów w drugiej serii badań nie był aż tak znaczący jak w pierwszej, niemniej jednak ogólna liczba mikroorganizmów oznaczonych w wodzie po kontakcie z nanocząstkami srebra była istotnie mniejsza. W obu seriach badawczych w wodzie pozostała pewna grupa mikroorganizmów opornych na działanie preparatu. Nie wynikało to jednak z jego niewystarczającej ilości, gdyż zwiększenie dawki nie przyniosło wzrostu skuteczności procesu. Można przypuszczać, co potwierdzają najnowsze badania [16], że są mikroorganizmy, jak np. *Bacillus* sp., które adaptują się do obecności srebra i mają zdolność do nabierania oporności w stosunku do jego właściwości cytotoksycznych. Problem ten wymaga jednak dalszych badań.

Dużą skuteczność działania badanego preparatu odnotowano w odniesieniu do bakterii *Escherichia coli*. W pierwszej serii już przy jego najmniejszej dawce 0,5 g/m³ nie odnotowano obecności tych bakterii, pomimo że w wodzie podawanej dezynfekcji ich średnia liczba wynosiła 17 jtk/cm³. Podobnie było w drugiej serii – wszystkie bakterie (65 jtk/cm³) uległy dezaktywacji już przy najmniejszej dawce preparatu.

Podsumowanie

W przeprowadzonych badaniach wykazano przydatność preparatu biobójczego zawierającego nanocząstki srebra do kondycjonowania wody w obiegu chłodniczym. Skuteczność tego procesu była zróżnicowana i zależała od badanej grupy bakterii wskaźnikowych, natomiast nie zależała od zastosowanej dawki preparatu. Dlatego też konieczne są dalsze badania nad wyznaczeniem skutecznej dawki preparatu zapewniającej ograniczenie rozwoju bakterii w wodzie w urządzeniach chłodniczych.

Praktyczne zastosowanie nanocząstek srebra w zamkniętych obiegach wody chłodni kominowych może być problematyczne z uwagi na ryzyko związane z możliwością zanieczyszczenia środowiska. Woda do celów chłodzenia krąży bowiem w układzie chłodnia kominowa-kondensator, a po osiągnięciu wyznaczonego stopnia zagęszczenia, będącego skutkiem parowania wody, zostaje częściowo odprowadzona do środowiska naturalnego jako tzw. odsoliny. Ścieki, jakimi są odsoliny, charakteryzują się podwyższoną zawartością substancji obecnych w wodach naturalnych oraz substancji wprowadzonych do układu w trakcie

procesów kondycjonowania wody. Niestety ich podczyszczanie ogranicza się najczęściej do usunięcia części zawieszin i korekty pH. Jeżeli przyjąć, że zawartość srebra w odprowadzanych ściekach zostanie ograniczona (do ilości określonej w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego), to i tak ładunek srebra wprowadzanego do środowiska wydaje się być dość wysoki biorąc pod uwagę fakt, że niektóre glony reagują zahamowaniem wzrostu już przy zawartości jonów srebra w wodzie w ilości 0,007 g/m³. Jak dotąd nie ma żadnych badań nad skutecznością strącania związków srebra z odsolin oraz wpływu temperatury na ten proces. Dlatego też przed podjęciem decyzji o wprowadzeniu tego typu środków do obiegów wodnych w chłodniach kominowych należy przeprowadzić dalsze badania obejmujące procesy strącania związków srebra oraz wpływ temperatury na ten proces.

Zaprezentowane wyniki badań są częściowym efektem pracy pt. „Kondycjonowanie wody chłodniczej obiegu chłodni kominowej w TAURON Wytwarzanie SA Oddział Elektrownia Łaziska”, wykonanej w Politechnice Opolskiej na rzecz firmy TAURON Wytwarzanie SA.

LITERATURA

1. T. HAUER: Phototrophic biofilms on the interior walls of concrete Iterson-type cooling towers. *Journal of Applied Physiology* 2010, Vol. 22, No. 6, pp. 733–736.
2. F. LIU, X. CHANG, F. YANG, Y. WANG, F. WANG, W. DONG, C. ZHAO: Effect of oxidizing and non-oxidizing biocides on biofilm at different substrate levels in the model recirculating cooling water system. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2011, Vol. 27, pp. 2989–2997.
3. B. KOLWZAN: Analiza zjawiska biofilmu – warunki jego powstawania i funkcjonowania (Analysis of biofilms – their formation and functioning). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 4–13.
4. J. MARIANOWSKI, A. NALIKOWSKI: Jakość wody w układach chłodzenia – część 3. *Chłodnictwo* 2008, t. XLII, nr 6, ss. 2–7.
5. Guidelines for the Prevention of Uncontrolled Bacteriological Contamination, including *Legionella Pneumophila*, in Cooling Towers and Evaporative Condensers. EUROVENT 2011, 9/7.
6. D.P.K. LANKVELD, A.G. OOMEN, P. KRYSSTEK, A. NEIGH, A. TROOST-de JONG, C.W. NOORLANDER, J.C.H. van EIJKEREN, R.E. GEERTSMA, W.H. DE JONG: The kinetics of the tissue distribution of silver nanoparticles of different sizes. *Biomaterials* 2010, Vol. 31, pp. 8350–8361.

7. W. JONIEC: Legionella w instalacjach c.w.u. *Rynek instalacyjny* 2008, nr 3, ss. 82–86.
8. H. STYPULKOWSKA-MISIUREWICZ, K. PANCER: Legionelloza – nowe zagrożenie w Polsce. *Przegląd epidemiologiczny* 2002, vol. 56, nr 4, ss. 567–576.
9. K.-H. CHO, J.-E. PARK, T. OSAKA, S.-G. PARK: The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. *Electrochimica Acta* 2005, Vol. 51, No. 5, pp. 956–960.
10. O. CHOI, C.-P. YU, G.E. FERNANDEZ, Z. HU: Interactions of nanosilver with *Escherichia coli* cells in planktonic and biofilm cultures. *Water Research* 2010, Vol. 44, pp. 6095–6103.
11. M. PIERŚCIENIAK, A. BARAŃSKI, B. GWOREK: Nanocząstki. Zagrożenie środowiskowe? *Przemysł Chemiczny* 2012, nr 4, ss. 564–568.
12. J.S. CHAPMAN: Biocide resistance mechanism. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2003, Vol. 51, No. 2, pp. 133–138.
13. Z. WZOREK, M. KONOPKA: Nanosrebro – nowy środek bakteriobójczy. *Czasopismo Techniczne* 2007, vol. 1, ss. 175–181.
14. J. CHOMA, D. JAMIOŁA, M. JARONIEC: Synteza i właściwości fizykochemiczne kulistych struktur węglowo-srebrowych (Synthesis and physicochemical properties of carbon-silver core-shell structures). *Ochrona środowiska* 2012, vol. 34, nr 4, pp. 3–8.
15. VDI-Standard: VDI 3803. Part 4. Air-conditioning, system requirements – Air filter systems (VDI Ventilation Code of Practice), 2012.
16. C. GUNAWAN, W.Y. TEOH, C.P. MARQUIS, R. AMAL: Induced adaptation of *Bacillus* sp. to antimicrobial nanosilver. *Small* 2013, Vol. 9, pp. 3554–3560.

Kłosok-Bazan, I. Use of Nanosilver for Water Conditioning in Cooling Tower Circulation System. *Ochrona Środowiska* 2014, Vol. 36, No. 2, pp. 43–46.

Abstract: Biocide product containing silver nanoparticles (≤ 20 nm) immobilized on silica was demonstrated as a useful tool for water conditioning in cooling circulation systems. The process efficacy varied depending on the indicator bacteria tested. However, it did not depend on the product dose (dose range 0.5–1.5 g/m³). The biocide product, recipe of which is pending patent approval, was dosed into the water withdrawn from the cooling tower

circulation system of the Laziska Power Plant, supplied by surface water intake. It was shown that the biocide product was effective against *Escherichia coli* as well as mesophilic and psychrophilic bacteria, with the highest efficacy to inactivate *E. coli* (100% at a dose 0.5 g/m³). The product was up to 10% more effective against mesophilic than psychrophilic bacteria. The study results form the basis for further studies on the effective dose of silver nanoparticle containing product that would limit bacterial growth and biofilm formation in cooling systems.

Keywords: Disinfection, cooling towers, biofilm.