

Magdalena KUSIAK¹ i Longina STĘPNIAK¹

METODY SONOCHEMICZNE USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WODY

SONOCHEMICAL METHODS OF REMOVING THE ORGANIC IMPURITIES FROM WATER

Abstrakt: Wody powierzchniowe charakteryzują się zmiennością składu i stężeń organicznych zanieczyszczeń zarówno naturalnych, jak i antropogennych. Zanieczyszczenia i domieszki organiczne, na skutek przemian chemicznych wywołanych utlenianiem i dezynfekcją, mogą stać się prekursorami szkodliwych ubocznych produktów tych procesów (UPU/UPD). Usuwanie zanieczyszczeń organicznych jest więc ważnym problemem technologii wody. Zmniejszenie organicznego zanieczyszczenia wody uzyskuje się metodami: koagulacji, adsorpcji, utleniania i procesów membranowych. Prowadzone są także badania nad możliwością zastosowania w tym celu innych rozwiązań. Są one skierowane na tzw. metody hybrydowe, łączące metody chemiczne z fizykalnymi. Przykładem mogą być procesy pogłębionego utleniania, w których jako inicjatory rodników hydroksylowych wykorzystuje się promieniowanie ultrafioletowe oraz fale ultradźwiękowe. Badania literaturowe wskazują, że niekonwencjonalna metoda ultradźwiękowa jest opisana na podstawie efektów uzyskanych dla wód preparowanych (najczęściej komercyjnymi preparatami kwasów humusowych). Z punktu widzenia składu substancji humusowych w wodach powierzchniowych (gdzie dominują kwasy fulwowe) uzasadniona jest weryfikacja tych efektów w środowisku wód naturalnych. Przedstawiono wyniki badań dotyczące efektów stosowania pola ultradźwiękowego o dużym natężeniu i stałej częstotliwości 24 kHz. Obiektem badań była woda powierzchniowa. Testy laboratoryjne prowadzono przy zmiennym czasie nadźwiękowania i różnej amplitudzie drgań. Kontrolę zmian zanieczyszczenia organicznego wody zapewniały głównie analizy wskaźnika OWO. Badano także wpływ pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych mierzonych wskaźnikiem OWO. W tym celu eksperymenty prowadzono dla pH wody naturalnej oraz przy odczynie zasadowym i kwaśnym. Na początku badania i po zastosowaniu metody sonochemicznej wykonywano oznaczenia parametrów: OWO, RWO, barwy, utlenialności, UV_{254} , mętności, pH i temperatury. Na ich podstawie oceniano efekty procesu w zależności od zmiennych parametrów ultradźwiękowych.

Słowa kluczowe: uzdatnianie wody, zanieczyszczenia organiczne, ultradźwięki

Potrzeba zminimalizowania ilości reagentów zużywanych w procesie uzdatniania wody oraz zmniejszenia zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) do jak najniższego poziomu zapoczątkowała poszukiwania bardziej skutecznych metod usuwania zanieczyszczeń organicznych, które równocześnie nie prowadziłyby do powstawania UPU/UPD i nie obciążałyby środowiska naturalnego. Stąd coraz większym zainteresowaniem cieszą się metody pogłębionego (zaawansowanego) utleniania (*Advanced Oxidation Processes* - AOP). Są to metody kombinowane, łączące chemiczny proces utleniania z czynnikami fizycznymi, takimi jak ultradźwięki, promieniowanie ultrafioletowe oraz dodatki katalizatorów (TiO_2 , MnO_2 , Fe^{2+}). Połączenie tych metod powoduje powstawanie rodników hydroksylowych ($OH\cdot$) o bardzo wysokim potencjale utleniającym 2,8 V. Jest on wystarczająco skuteczny w usuwaniu związków organicznych poprzez ich przekształcenie do ditlenku węgla i wody. Ważne jest, że nawet przy niepełnym utlenieniu materii organicznej uzyskuje się prostsze formy o mniejszych masach molekularnych, podatne na biodegradację [1, 2]. Pole ultradźwiękowe (UD) - dzięki zjawisku kawitacji ultradźwiękowej - może również samodzielnie inicjować tworzenie się

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: mkusiak@is.pcz.czest.pl, stepniak@is.pcz.czest.pl

rodników hydroksylowych, nadtlenu wodoru i ozonu. Wygenerowane wolne rodniki stają się głównym źródłem tzw. reakcji sonochemicznych. Ich intensywność przy dodatkowym połączeniu ultradźwięków z reagentami chemicznymi bądź wprowadzeniu fazy gazowej (powietrza, argonu) może się jeszcze zwiększyć. Rodniki hydroksylove, reagując z molekułami różnych substancji (rozpuszczonych czy zawieszonych w wodzie), prowadzą do ich chemicznego rozpadu: utleniania lub destabilizacji. Potwierdzono wpływ metod sonochemicznych na degradację wielu związków organicznych, najczęściej jednak w badaniach wykorzystywano substancje modelowe, np.: tetrachlorek węgla (CCl_4) czy fenol. Badania nad zastosowaniem niekonwencjonalnej metody ultradźwiękowej do usuwania organicznych domieszek z wody opisane są na podstawie efektów uzyskanych dla wodnych roztworów preparowanych komercyjnymi preparatami kwasów humusowych. Przykładowe wyniki tych badań przytoczono poniżej.

Naddeo i współprac. [3] zbadali efektywność ultradźwiękowego usuwania naturalnej materii organicznej (NOM). Badania pokazały, że stopień usuwania NOM jest uzależniony od czasu i intensywności nadźwiękawiania. Roztwory o objętości 300 cm^3 sporządzono z komercyjnego preparatu kwasów humusowych firmy Aldrich. Nadźwiękawianie prowadzono przy użyciu dezintegratora Sonics & Materials VCX-750, wyposażonego w sonotrodę o średnicy 1,3 cm i wytwarzającego falę o częstotliwości 20 kHz oraz natężeniu pola od 7 do 42 W/cm^2 . Zawartość NOM mierzono jako OWO oraz absorbcją dla zakresu długości fali $\lambda = 220\div 620 \text{ nm}$. Autorzy odnotowali redukcję stężenia kwasów humusowych (mierzonych jako OWO) na poziomie od 24,5 do 34,9%, po 20 minutach nadźwiękawiania i przy natężeniu 42 W/cm^2 . Jednakże wyniki pomiaru absorbcji nie korelowały z OWO. Wzrost pochłaniania promieniowania UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) i wzrost mętności roztworów poddanych nadźwiękawianiu autorzy tłumaczą agregacją rozszczepionych fragmentów kwasów humusowych. Wskazują również, że pomiar OWO tego nie ujmuje.

Y.-S. Ma i J.-G. Lin [4] zbadali wpływ różnych metod wstępnego uzdatniania na usuwanie kwasów humusowych z wody. W tym celu porównali skuteczność trzech układów: ultradźwięki, tlen O_2 oraz ultradźwięki/ O_2 . Użyto generatora ultradźwiękowego o charakterystyce: 20 kHz, moc do 160 W, natężenie $126,5 \text{ W/cm}^2$. Parametrami reprezentującymi skuteczność danego układu były: potencjał oksydacyjno-redukcyjny, BZT₅ oraz OWO. Substratem badań były roztwory sporządzone z kwasów humusowych (Tokio Chem. HO161) i wody dejonizowanej. Początkowe stężenie OWO wynosiło $18,6 \pm 0,4 \text{ mg/dm}^3$. Proces skojarzony ultradźwięki/ O_2 okazał się najskuteczniejszy w mineralizacji kwasów humusowych - obniżenie OWO po 120 min nadźwiękawiania o 52,6%. Metody niełączone wykazały zmniejszenie wartości OWO w przypadku samych UD - 26,5%, i dla samego O_2 - 27,4%. Autorzy wykazują w eksperymencie, że hybrydowy proces (UD/ O_2) podnosi usuwalność OWO i redukuje zapotrzebowanie na chlor.

W opisanym przez Shemer i Narkis [5] doświadczeniu wykorzystano procesor ultradźwiękowy (20 kHz, natężenie pola $3,75 \text{ W/cm}^2$) do usuwania trihalometanów z wodnych roztworów. Autorzy zestawili efektywność usuwania THM w zależności od czasu nadźwiękawiania. W ciągu 180 min działania pola UD usunięto sonochemicznie 100% CHCl_3 i podczas sonodegradacji - 80% CHBr_3 , 60% CHJ_3 .

Jak donoszą Chemat i współprac. [6], alternatywą względem konwencjonalnych metod utleniania jest zastosowanie pola o dużym natężeniu ($>10 \text{ W/cm}^2$) w połączeniu z aplikacją komercyjnego utleniacza H_2O_2 . W założeniu badaczy układ taki miał zapewnić wzrost

degradacji i mineralizacji związków organicznych. Użyto pola o częstotliwości 20 kHz i mocy 50 W (w ośrodku 20 W). Wykonano oznaczenia korelujące z zawartością substancji humusowych - OWO i absorbcją UV_{254} . Obniżenie wartości absorbcji wskazywało na całkowite usunięcie syntetycznych kwasów humusowych po 60 min nadźwiękawiania, czego nie potwierdziła analiza OWO (usunięcie tylko 40%). Autorzy tłumaczą to dokładnością oznaczenia OWO, które wykrywa także produkty pośrednie. Po 180 min nadźwiękawiania uznano, że redukcja OWO była na poziomie 90%. W kolejnym etapie eksperymentu porównano efektywność działania utleniacza wspomaganego mieszałem magnetycznym (50 obr/min) i utleniacza wspomaganego ultradźwiękami. Mineralizacja związków organicznych w pierwszym modelu wyniosła 25%, natomiast dla takiego samego czasu kontaktu utleniacza, ale wspomaganego UD, uzyskano 90% mineralizacji. Celem badań było również określenie wpływu pH i stężenia H_2O_2 na degradację kwasów humusowych. Najlepsze efekty (50% względem absorbcji przy $\lambda = 254$ nm) uzyskano dla pH = 3. Analiza wpływu dawki utleniacza (0, 50, 100, 200, 300, 500 mg/dm³) dla 100 mg/dm³ kwasów humusowych wskazała, że najkorzystniejsze wyniki $[OWO]/[OWO]_0$ i $[UV_{254}]/[UV_{254}]_0$ uzyskano dla stężenia H_2O_2 wynoszącego 200 mg/dm³.

Badania literaturowe wskazują zatem, że skuteczność niekonwencjonalnej metody ultradźwiękowej opisana w dotychczasowych badaniach wód preparowanych nie zawsze może być brana pod uwagę w technologii uzdatniania wody. Z punktu widzenia składu substancji humusowych w wodach powierzchniowych (gdzie dominują kwasy fulwowe) uzasadniona jest weryfikacja tych efektów szczególnie w środowisku tych wód naturalnych.

Część doświadczalna

Celem przeprowadzonych badań była ocena skuteczności obniżania zawartości OWO w wodzie powierzchniowej przy zastosowaniu metod sonochemicznych z udziałem pola ultradźwiękowego o dużym natężeniu. Woda naturalna pobrana została ze zbiornika Poraj. Procesowi nadźwiękawiania poddawano próbki o stałej objętości 500 cm³. Zastosowano dezintegrator Hielscher UP400S, który charakteryzował się następującymi parametrami:

- częstotliwość drgań: 24 kHz,
- moc użyteczna: 400 W (300 W w wodzie),
- średnica sonotrody H22: 22 mm ($S = 3,8$ cm²),
- maksymalne natężenie pola ultradźwiękowego: 85 W/cm² (dla wybranej sonotrody i maksymalnej amplitudy $A = 60$ μm).

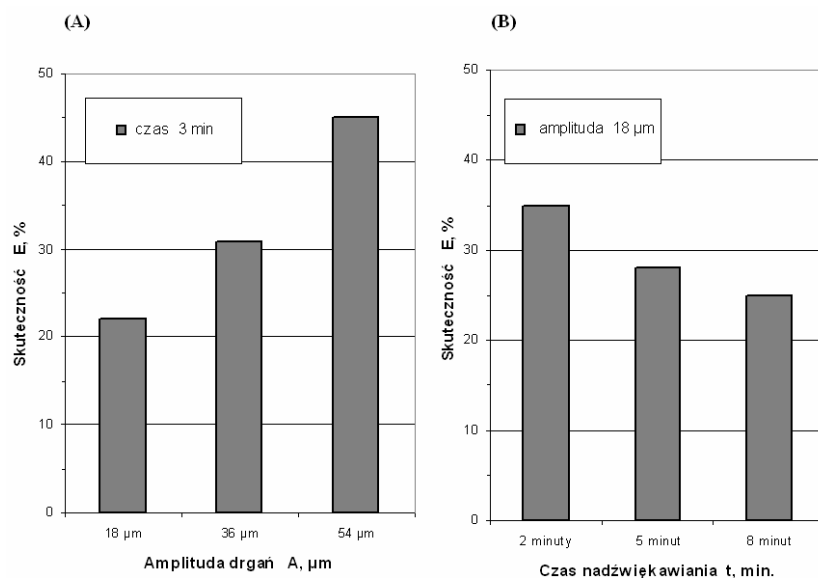
Oceniano wpływ amplitudy drgań i czasu nadźwiękawiania jako podstawowych parametrów ultradźwięków decydujących o poziomie natężenia pola i wprowadzonej energii. W tym celu sprawdzono kombinację parametrów ultradźwiękowych: stała amplituda drgań i różny czas nadźwiękawiania z zakresu 2 do 8 min oraz stały czas nadźwiękawiania przy zróżnicowanej amplitudzie drgań 18, 36, 54 μm. Zważywszy na fakt, że poszczególne frakcje substancji humusowych rozpuszczają się w charakterystycznym dla siebie środowisku, eksperyment prowadzono przy pH wody naturalnej zbiornika (pH = 7,92), odczynie zasadowym (pH = 9,04) i kwaśnym (pH = 3,01). Na początku eksperymentu i po zastosowaniu badanych metod wykonywano oznaczenia wytypowanych parametrów: OWO, RWO, barwy, utlenialności, UV_{254} , mętności, pH i temperatury. Na ich podstawie oceniano efekty procesu w zależności od zmiennych

parametrów ultradźwiękowych. Podstawowym oznaczeniem stosowanym do oceny zmiany zawartości związków organicznych w wodzie był wskaźnik OWO.

Analiza wyników badań

Badana woda powierzchniowa charakteryzowała się następującymi parametrami: OWO = $10,27 \div 14,69 \text{ mg C/dm}^3$, RWO = $8,01 \div 11,97 \text{ mg C/dm}^3$, utlenialność $9,79 \div 10,4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, pH = $7,92 \div 8,55$, mętność $8,31 \div 14,9 \text{ NTU}$.

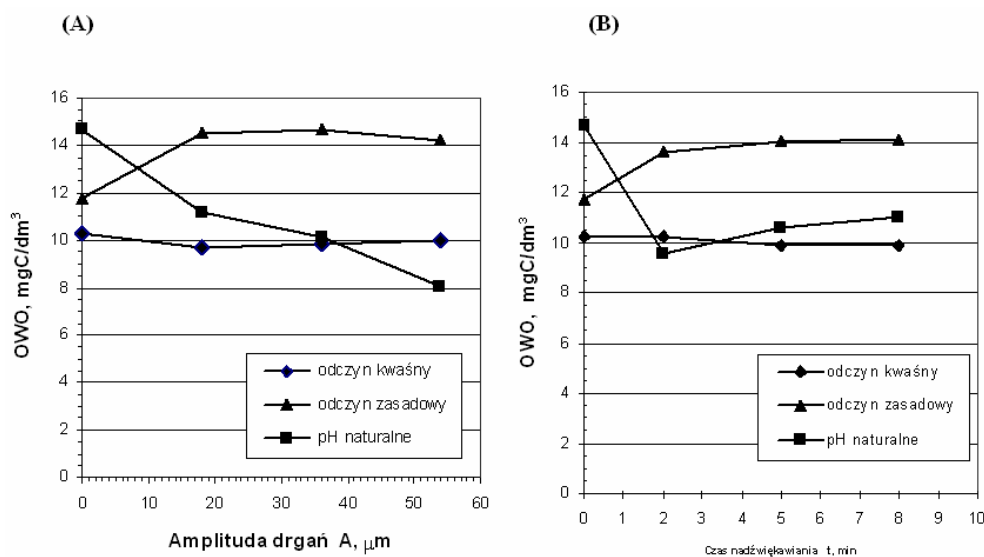
Widoczny w wynikach badań wpływ parametrów ultradźwiękowych wskazuje, że istotne znaczenie dla efektów procesu ma amplituda drgań. Największe obniżenie wartości wskaźnika OWO odnotowano dla najkrótszego czasu nadźwiękawiania i przy najwyższej wartości amplitudy. Wzrost amplitudy drgań pozwala uzyskać zwiększenie natężenia pola ultradźwiękowego, które dla $A = 54 \mu\text{m}$ wynosiło około 75 W/cm^2 . Stosując 3-minutowe nadźwiękawianie, potwierdzono 45% skuteczność obniżenia OWO (zmniejszenie o $6,64 \text{ mg C/dm}^3$) dla badanej wody (rys. 1A). W drugiej kombinacji parametrów stosowano zróżnicowany czas nadźwiękawiania, jednak jego wydłużenie zmniejszało skuteczność procesu usuwania związków organicznych, mierzonych wskaźnikiem OWO (rys. 1B). W rozszerzonych oznaczeniach próbek wody potwierdzono także, że barwa wody i utlenialność uległy zmniejszeniu dla wszystkich przyjętych wartości czasu i amplitudy [7]. Korzystne rezultaty obniżenia OWO uzyskano zatem po krótszym nadźwiękawianiu niż w cytowanych w części literaturowej badaniach wód preparowanych kwasami humusowymi (KH).



Rys. 1. Skuteczność obniżania OWO przy zmiennej amplitudzie drgań ($t = 3 \text{ min}$) (A) i przy zmiennym czasie nadźwiękawiania ($A = 18 \mu\text{m}$) (B)

Fig. 1. The effectiveness of the TOC decreasing at the changeable vibration amplitude ($t = 3 \text{ min}$) (A) and at the changeable sonication time ($A = 18 \mu\text{m}$) (B)

Dalsze wyniki badań potwierdzają, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych mierzonych OWO zależy od pH wody (rys. 2). Można przypuszczać, że ważna dla procesu jest forma występowania substancji humusowych dominujących w ich składzie. Przy odczynie kwaśnym lub obojętnym KH mogą być głównie w postaci koloidów, ale w wodzie powierzchniowej jest ich niewielka zawartość. Jednocześnie duże natężenie pola ultradźwiękowego nie sprzyja ich koagulacji. Brak efektów przy odczynie kwaśnym ($\text{pH} = 3,0$) jest widoczny w wynikach. Wzrost stopnia dysocjacji występujących w wodzie substancji humusowych na skutek wzrostu pH powodował korzystny efekt zmniejszenia ilości zanieczyszczeń organicznych mierzonych OWO. Obserwowano to przy lekko zasadowym odczynie wody naturalnej wynoszącym $\text{pH} = 7,92$. O skuteczności badanego procesu decyduje w głównej mierze podatność na UD kwasów fulwowych i ich związków, występujących w przewodzie w wodach powierzchniowych. Jako związki dobrze rozpuszczalne w wodzie ulegają dysocjacji już przy niższym pH. Wzrost amplitudy (natężenia) intensyfikuje ten efekt (rys. 2A). Znaczące obniżenie OWO zachodzi już w pierwszych 2 min sonifikacji przy amplitudzie $18 \mu\text{m}$ (rys. 2B). Usuwanie zanieczyszczeń organicznych metodą ultradźwiękową nie zachodziło natomiast w środowisku mocno zasadowym ($\text{pH} = 9,04$).



Rys. 2. Wpływ amplitudy drgań ($A = 18 \mu\text{m}$) (A) i czasu nadźwiękawiania ($t = 3 \text{ min}$) (B) na zmiany wskaźnika OWO w zależności od pH wody

Fig. 2. The influence of the vibration amplitude ($A = 18 \mu\text{m}$) (A) and the sonification time ($t = 3 \text{ min}$) (B) on the TOC index changes depending on the water pH

Podsumowanie

Zanieczyszczenia organiczne mierzone wskaźnikiem OWO usuwane były z wody naturalnej w różnym stopniu, w zależności od zastosowanych parametrów pola ultradźwiękowego i wartości pH. W badanej wodzie potwierdzono wpływ natężenia pola

ultradźwiękowego wyznaczonego amplitudą drgań na wzrost skuteczności procesu. Maksymalną skuteczność metody ultradźwiękowej, tj. 45%, uzyskano dla najwyższej amplitudy 54 μm i krótkiego czasu ekspozycji 3 minuty. Dyskusyjnym pozostaje wpływ pH wody na skuteczność procesu. Na podstawie przytoczonych wstępnych wyników badań można wnioskować, że najkorzystniejsze jest środowisko pH wody naturalnej. Nie rozstrzyga to jednak kwestii uniwersalności uzyskanego efektu dla innych wód naturalnych, tj. przy innej wartości pH wody. Stąd też następne badania będą kontynuowane dla wód powierzchniowych o różnym pH. Do ustalenia wstępnych zależności wykorzystane będą wody preparowane kwasami fulwowymi, występującymi w przewodzie w środowisku wody powierzchniowej.

Dalsze eksperymenty będą również skierowane na określenie skuteczności procesu hybrydowego H_2O_2 i UD, w zależności od dawki nadtlenu wodoru oraz kolejności stosowania obu czynników.

Podziękowania

Badania sfinansowano ze środków BW 401/203/07.

Literatura

- [1] Biń A.K.: *Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody*. Ochr. Środow., 1998, **1**(68), 3-6.
- [2] Świdzka R., Czerwińska M. i Kutz R.: *Utlennianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona*. VII Ogólnopol. Konf. Nauk. Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska. Zesz. Nauk. nr 22, Polit. Koszalińska, Koszalin 2005.
- [3] Naddeo V., Belgiorno V. i Napoli R.M.A.: *Behaviour of natural organic mater during ultrasonic irradiation*. Desalination, 2007, **210**, 175-182.
- [4] Ma Y.-S. i Lin J.-B.: *Effect of pre-sonication on removal organic matters resulting from chlorinated humic acids*. Water Sci. Tech., 1998, **38**(6), 253-260.
- [5] Shemer H. i Narkis N.: *Sonochemical removal of trihalomethanes from aqueous solutions*. Ultrason. Sonochem., 2005, **12**, 495-499.
- [6] Chemat F., Teunissen P.G.M., Chemat S. i Bartels P.V.: *Sono-oxidation treatment of humic substances in drinkink water*. Ultrason. Sonochem., 2001, **8**, 247-250.
- [7] Chejduk K.: *Zmiany wskaźnika OWO pod wpływem pola ultradźwiękowego o wysokim natężeniu*. Praca magisterska. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2009.

SONOCHEMICAL METHODS OF REMOVING THE ORGANIC IMPURITIES FROM WATER

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: Surface water is characterized by changeability of composition/content and organic intensity of both natural and anthropogenic impurities. As a result of chemical changes developed in the process of oxidation and disinfection, impurities and organic admixtures may become harbingers of damaging by-products of these processes (OBP/DBP). Thus, removing organic impurities from water is a crucial problem in water technology, which predominates in the research subject matter. The decrease of water organic contamination can be obtained by the following methods: coagulation, adsorption, oxidation and membrane processes. The use of different solutions in this field has been researched recently as well. The present research is aimed at so called "hybrid methods" combining chemical methods with physical factors. For instance, the processes of profound oxidation, in which ultraviolet or ultrasounds are used as hydroxyl radical initiators. The literature based research presented in the first part of the article indicates that the unconventional ultrasound method was described on the basis of the effects obtained with the use of prepared water (most frequently with commercial humic acids preparation). Due to

the composition of humic substances in surface water (where fulvic acids are predominant), the verification of these effects in natural water environment is justified. In the following part of the article we presented the research results concerning the effects of the use of ultrasound field with the high intensity and constant frequency of 24 kHz. The substrate for the research was surface water. The laboratory tests were conducted at changing sonification time and vibration amplitude. Changes in water organic impurity were controlled mainly by the TOC index analyses. What was researched as well, was the influence of water pH on the removal of organic impurities measured by the TOC index. In order to characterize it the experiments were conducted at natural water pH, alkaline and acid reaction. At the beginning of the experiment and after the use of the researched sonochemical method we determined the chosen parameters: TOC, DOC, colour, oxygen consumption, UV_{254} , turbidity, pH and temperature. On the basis of these parameters we evaluated the effects of the process depending on the changing ultrasound parameters.

Keywords: water treatment, organic impurities, ultrasounds