

Paulina OLESIAK, Longina STĘPNIAK\*

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska  
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa  
\*e-mail: stepniak@is.pcz.czyst.pl

## Wpływ twardości wody i pH roztworów na efektywność sonosorpcji substancji humusowych na węglu aktywnym

Badania miały na celu określenie wpływu twardości i pH wody na skuteczność sorpcji substancji humusowych (SH) prowadzonej w układzie klasycznym oraz po ultradźwiękowej modyfikacji roztworu SH. W przypadku sonosorpcji istotne było wykazanie, jak podane parametry (twardość i pH) wpływają na skuteczność ultradźwiękowego wspomaganie sorpcji klasycznej. Jako sorbent zastosowano granulowany węgiel aktywny ROW 08 Supra. Adsorbat stanowił wodny roztwór SH o stężeniu 20 mg/dm<sup>3</sup>. Roztwór SH na bazie wody dejonizowanej sporządzono z preparatu soli sodowej kwasów humusowych. Proces sorpcji prowadzono w warunkach statycznych. Badano skuteczność procesów sorpcji i sonosorpcji z wodnych roztworów SH o pięciu stopniach twardości wody. Badania procesu sonosorpcji polegały na modyfikacji ultradźwiękowej roztworu SH przed sorpcją w układzie klasycznym. Do sonifikacji badanych próbek wykorzystano dezintegrator ultradźwiękowy VCX 750 o częstotliwości 20 kHz i mocy 750 W. Zastosowano następujące parametry ultradźwiękowe: czas nadźwiękowania 5 minut, amplituda drgań 114 μm. Natężenie pola ultradźwiękowego wynosiło około 60 W/cm<sup>2</sup> i było wystarczające do utworzenia się w roztworze pęcherzyków kawitacyjnych i generowania wolnych rodników. Dla oceny skuteczności procesu sorpcji i sonosorpcji SH badano zmiany zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i absorbancji UV<sub>254</sub>.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zawartość jonów Ca<sup>2+</sup> poprawia skuteczność sorpcji SH. Skuteczność procesu wyrażona poprzez zmiany RWO i absorbancji UV<sub>254</sub> była najwyższa dla wody o V stopniu twardości. Odnotowano w tym przypadku skuteczność sorpcji SH wynoszącą 78% (dla RWO). Skuteczność metody ultradźwiękowej do wspomaganie sorpcji SH w znacznym stopniu zależy od twardości wody. Zawartość jonów Ca<sup>2+</sup> zmniejsza skuteczność oddziaływania ultradźwięków na SH i w konsekwencji efekty sorpcji. Wzrost skuteczności procesu był najwyższy dla wody dejonizowanej (dla RWO 20%). Przy wysokiej twardości wody notowano niekorzystny wpływ modyfikacji ultradźwiękowej SH. Sorpcja SH zachodziła z najwyższą skutecznością (potwierdzoną obniżeniem RWO i absorbancji UV<sub>254</sub>) przy niskim pH = 2,5. Wzrost pH zmniejsza skuteczność stosowania metody ultradźwiękowej do wspomaganie sorpcji SH.

**Słowa kluczowe:** ultradźwięki, adsorpcja, substancje humusowe

### Wstęp

Substancje humusowe (SH) są związkami organicznymi naturalnie występującymi w środowisku wodno-gruntowym. Pochodzą z humifikacji szczątków roślinnych i zwierzęcych. Same nie są substancjami toksycznymi, jednak w połączeniu z metalami ciężkimi, pestycydami i innymi związkami tworzą stabilne w wodzie

i trudno degradowalne kompleksy o charakterze nawet kancerogennym. Procesy utleniania stosowane w technologii wody zawierającej SH generują uboczne produkty utleniania (UPU). Przy zastosowaniu chlorowania wody w celu jej dezynfekcji SH są prekursorami THM-ów. SH w znaczący sposób wpływają także na obniżenie wskaźników organoleptycznych wody, takich jak smak i zapach. Widoczna jest też zmiana barwy wód o podwyższonej zawartości SH. Substancje humusowe są molekułami o dużych masach cząsteczkowych i rozbudowanej strukturze. Występują we wszystkich wodach naturalnych, ale ich stężenie i struktura zależą m.in. od rodzaju wód i gleb, z którymi mają kontakt, składu chemicznego wód i pH. SH występują najczęściej w postaci soli sodowej kwasów humusowych. W strukturze SH są liczne grupy karboksylowe, fenolowe i in. Ładunek elektryczny SH pochodzi ze zdysocjowanych grup funkcyjnych, w niższych przedziałach odczynu z grup karboksylowych, w obojętnych i alkalicznych zakresach pH, również z fenolowych i innych. To czyni je elektroujemnymi i nadaje im właściwości silnie adsorpcyjne. Grupy funkcyjne substancji humusowych biorą udział w sorpcji jonowymiennej [1-3].

Metody usuwania SH z wody to koagulacja, procesy membranowe, utlenianie chemiczne oraz adsorpcja na węglu aktywnym. Proces koagulacji SH (koloidów barwnych) wymaga często stosowania dużych dawek koagulantów. Obok czynnika ekonomicznego stwarza to problemy wtórnego zanieczyszczenia wód i środowiska (np. związkami glinu). Wykorzystanie membran do zatrzymywania dużych cząstek SH jest często związane z ich blokowaniem (tzw. fouling). W procesie chemicznego utleniania SH są prekursorami wspomnianych UPU i THM-ów, związków o silnej toksyczności i mutagenności. Uważa się, że najkorzystniejszym sposobem usuwania z wody większości związków organicznych, w tym również SH, jest wykorzystanie węgla aktywnych. Węgłe aktywne (WA) są materiałami sorbującymi zanieczyszczenia w sposób nioselektywny. Jeden sorbent może wiązać na powierzchni wiele substancji o różnym charakterze, np. związki organiczne i nieorganiczne. Powierzchnia węgla jest podatna na modyfikację - zarówno chemiczną, jak i fizyczną. Bardzo ważna z ekonomicznego punktu widzenia jest także możliwość regeneracji WA, co wydłuża czas pracy i obniża koszty eksploatacji złożeń [4-6].

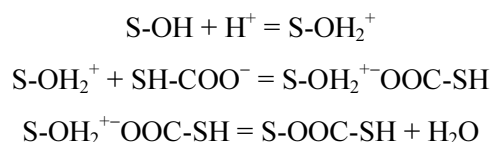
Obecność jonów wapnia  $\text{Ca}^{2+}$ , decydujących o twardości wody, ma wpływ na przebieg i skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji i sorpcji. Przebieg i efektywność procesu koagulacji zależą w znacznym stopniu od zasolenia wody, a zwłaszcza jej twardości. Badania dla wody o stężeniu SH =  $50 \text{ g/m}^3$  z zastosowaniem siarczanu glinu jako koagulantu (w dawkach  $0,1\div 27 \text{ g Al/m}^3$ ) wykazały, że lepsze wyniki uzyskiwano w wodzie o większym zasoleniu [7]. Zasadniczo uważa się, że twardość wody jest czynnikiem wspomagającym usuwanie barwy. Obecność kationów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  poprawia działanie koagulantów. Obniżenie barwy wody poddawanej koagulacji, ze wzrostem jej twardości, spowodowane jest tworzeniem się większych cząsteczek SH połączonych ze sobą za pomocą kationów, np.  $\text{Ca}^{2+}$ .

Istotnym parametrem z punktu widzenia przebiegu tych procesów jest też pH wody. Szczególnie dotyczy to usuwania SH, których dysocjacja zależna jest od pH i zwiększa się ze wzrostem pH. Wiadomo też, że SH są skuteczniej usuwane przy odczynie kwaśnym, co jest uwarunkowane ich strukturą i ładunkiem. Wyjaśnia się to tym, że węgiel aktywny ma dodatni ładunek powierzchniowy i są wówczas możliwe oddziaływania elektrostatyczne z obdarzoną ujemnym ładunkiem substancją humusową.

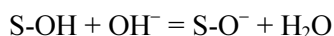
Duży stopień usuwania SH zapewnia również koagulacja wapnem. Jej skuteczność jest wprost proporcjonalna do wytrąconego w wodzie węglanu wapnia  $\text{CaCO}_3$ , a głównie wodorotlenku magnezu  $\text{Mg(OH)}_2$ . Na stopień usuwania SH w tym procesie miała wpływ twardość węglanowa i odczyn pH oczyszczanej wody. Przy dużej twardości węglanowej i wysokim odczynie pH sprawność usuwania tych zanieczyszczeń dochodziła do 75÷98% [8]. Autorzy pracy [9] również wykazali, że ze wzrostem twardości wody i spadkiem siły jonowej usuwanie SH w procesie koagulacji zwiększa się. Udowodniono też, że koagulacja domieszek wody z wcześniejszym dawkowaniem chlorku wapnia poprawia skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych [10]. Jak wykazano, wskutek użycia węglanu wapnia można zwiększyć efektywność usuwania substancji organicznych. Jest to szczególnie widoczne dla odczynu zasadowego (pH = 9,5), mniej przy pH = 7,5 [11].

W przypadku adsorpcji SH również na uwagę zasługuje obecność w uzdatnianej wodzie kationów dwuwartościowych, szczególnie jonów wapnia  $\text{Ca}^{2+}$ . Jony te, reagując z powierzchnią sorbentu, zwiększają jego powierzchnię sorpcyjną [12]. Jednocześnie obecność jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w roztworze podwyższa pH, co skutkuje wzrostem stopnia strącania osadu [13].

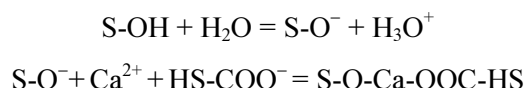
Warianty hipotetycznego modelu adsorpcji SH na adsorbencie opisano w pracy [3]. W środowisku kwaśnym dochodzi do wymiany ligandu pomiędzy protonem grupy  $\text{OH}_2^+$ , pochodzącym z sorbentu (S), a grupą karboksylową substancji humusowej (SH). Przedstawiono to schematycznie poniżej:



Istotną rolę pH w procesie sorpcji SH potwierdzono dla sorbentu Norit SA Super. Wykazano, że w środowisku alkalicznym następuje zmiana potencjału elektrokinetycznego sorbentu z dodatniego na ujemny:



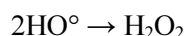
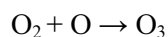
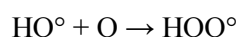
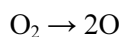
Brak zatem w tych warunkach powinowactwa elektrostatycznego węgla aktywnego i kwasów humusowych. Jak wnioskowano w wymienionej pracy [3], powoduje to obniżenie skuteczności sorpcji. W przypadku gdy sorbent i SH mają ujemny ładunek, wiązanie może być wynikiem mostkowania poprzez wielowartościowe kationy, jak  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  czy  $\text{Al}^{3+}$ . Ich obecność w roztworze SH może poprawić niską efektywność procesu sorpcji:



W niniejszej pracy badano dwa procesy - sorpcję i sonosorpcję. Proces sonosorpcji prowadzono z zastosowaniem ultradźwiękowej metody wspomaganie sorpcji.

Ultradźwięki (UD) są to fale sprężyste o częstotliwości powyżej 20 kHz. Obszar, w którym rozchodzą się fale ultradźwiękowe, nazywany jest polem ultradźwiękowym i oznacza zasięg rozprzestrzeniania się energii ultradźwiękowej. Czynne oddziaływania ultradźwiękowe o dużej energii prowadzą zwykle do nieodwracalnych zmian ośrodka. Mają one wpływ na przebieg już zachodzących reakcji, jak i na wzbudzenie nowych. Sonifikacji ultradźwiękowej roztworów towarzyszy zjawisko kawitacji, czyli powstawanie pulsujących pęcherzyków, w których ciśnienie i temperatura mogą wynosić odpowiednio nawet 500 atm i 5000 K. Następstwem zjawiska kawitacji w wodzie mogą być dwa rodzaje oddziaływań na zanieczyszczenia: utlenianie chemiczne przy udziale wysoko reaktywnych wolnych rodników bądź dekompozycja makromolekuł pod wpływem silnej fali udarowej.

Działanie wolnych rodników polega na ich reakcji z substancjami znajdującymi się w ośrodku, co skutkuje ich chemiczną degradacją, utlenieniem lub destabilizacją. Wolne rodniki mają zdolność nieselektywnego utleniania materii organicznej [14-17]. Obok wolnych rodników, np. hydroksylowych  $\text{HO}^\circ$ , w następstwie termicznej dysocjacji cząsteczek wody powstają też ozon i nadtlenek wodoru, według poniższych reakcji:



W wyniku utleniania SH przez  $\text{HO}^\circ$  tworzą się produkty pośrednie, będące rodnikami organicznymi. Mają one zdolność propagowania rozpoczętego przez rodniki  $\text{OH}^\circ$  procesu utleniania, choć nie wykazują już takiego potencjału utleniającego. Ostatecznie produktem końcowym są  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i związki nieorganiczne lub też w przypadku niepełnego utlenienia - związki o mniejszych masach cząsteczkowych [13].

Obecność jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w roztworze SH poddanym sonifikacji może mieć niekorzystny wpływ na skuteczność modyfikacji UD przed procesem adsorpcji. Wapń działa bowiem inhibującą w procesie tworzenia wolnych rodników [18, 19]. Jednocześnie ze względu na fakt, że postać SH zmienia się zależnie od pH, skuteczność sorpcji SH i modyfikacji ultradźwiękowej tego procesu przy różnym odczynie roztworu może być także zróżnicowana. Mechaniczna dekompozycja wielkoczą-

steczkowych związków humusowych w polu ultradźwiękowym może zwiększyć dostępność małych porów sorbentu. Ogranicza to efekt wykluczenia sorbatów o dużych cząsteczkach w procesie adsorpcji na drobnoporowatych węglach aktywnych. Niezależnie od mechanizmów, jakie zajdą na skutek działania pola UD (chemiczne/fizyczne), zakłada się że powstaną takie formy SH, które nie będą powodować blokowania porów węgla, a tym samym staną się bardziej podatne na pełną sorpcję z wykorzystaniem mikroporów.

Badania miały na celu określenie wpływu twardości i pH wody na skuteczność sorpcji SH prowadzonej w układzie klasycznym oraz po ultradźwiękowej modyfikacji roztworu SH. W przypadku sonosorpcji istotne było wykazanie, jak podane parametry (twardość i pH) wpływają na skuteczność ultradźwiękowego wspomaganie sorpcji klasycznej.

## 1. Metodyka badań

W badaniach jako sorbent zastosowano granulowany węgiel aktywny ROW 08 Supra (powierzchnia właściwa -  $796 \text{ m}^2/\text{g}$ , z przewagą mikroporów - 43%). Adsorbat stanowił wodny roztwór SH o stężeniu  $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Roztwór SH na bazie wody dejonizowanej sporządzono z preparatu soli sodowej kwasów humusowych firmy Acros Organics (zawartość kwasów humusowych 50÷60%).

Badano skuteczność procesów sorpcji i sonosorpcji z wodnych roztworów SH o pięciu stopniach twardości wody. Stopnie twardości określają następujące zakresy zawartości  $\text{CaCO}_3$ : bardzo miękka (I) -  $0\div 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , miękka (II) -  $100\div 200 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , średniej twardości (III) -  $200\div 350 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , twarda (IV) -  $350\div 550 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , bardzo twarda (V) -  $>550 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Wodę o określonym stopniu twardości (zawartości wapnia w  $\text{mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ ) otrzymywano, dawkując do roztworu SH odpowiednią ilość  $\text{CaCl}_2$  ( $0,6\div 6,6 \text{ ml}/\text{dm}^3$ ). W próbkach roztworu SH o stopniach twardości od I do V odnotowano pH w zakresie  $6,86\div 7,92$ . Roztwór SH na bazie wody destylowanej miał odczyn lekko zasadowy,  $\text{pH} \sim 7,34$ . W badaniach zależności skuteczności badanych procesów od pH wody, w celu obniżenia lub podwyższenia pH roztworu SH, dodawano odpowiedniej ilości 1% roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub 10% roztworu  $\text{NaOH}$ .

Proces sorpcji prowadzono w warunkach statycznych, tj. odważano 0,5 g węgla aktywnego, wsypywano go do kolby o pojemności 500 ml i wlewano do niej roztwór SH sporządzony w objętości  $250 \text{ cm}^3$  (roztwór podstawowy lub po procesie sonifikacji). Kolby umieszczano na wytrząsarce laboratoryjnej (140 obrotów/minutę) na czas 2 godzin. Następnie pozostawiano próby na 22 godziny kontaktu statycznego. Po 24 godzinach prowadzenia procesu sorpcji zlewano roztwór z węgla i poddawano go analizie.

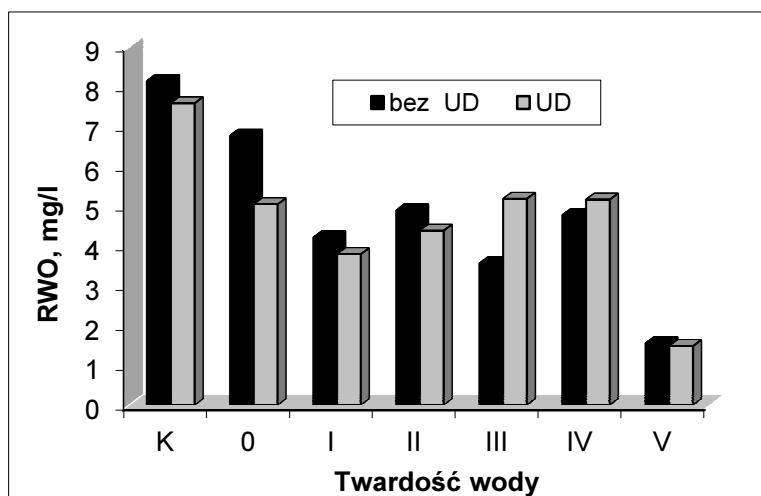
Badania procesu sonosorpcji polegały na modyfikacji ultradźwiękowej roztworu SH przed sorpcją w układzie klasycznym. Do sonifikacji badanych próbek (o objętości  $250 \text{ cm}^3$ ) wykorzystano dezintegrator ultradźwiękowy VCX 750 (Sonics) o częstotliwości 20 kHz i mocy 750 W. Zastosowano następujące parametry

try ultradźwiękowe: czas nadźwiękowania 5 minut, amplituda drgań 100% (114  $\mu\text{m}$ ). Natężenie pola ultradźwiękowego przy tych parametrach wynosiło około 60  $\text{W}/\text{cm}^2$ . Poziom natężenia był wystarczający do utworzenia się w roztworze pęcherzyków kawitacyjnych i generowania wolnych rodników.

Do oceny skuteczności procesu sorpcji i sonosorpcji SH badano zmiany zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i absorbancję  $\text{UV}_{254}$ . Oznaczenia wykonywano z zastosowaniem analizatora węgla multi N/C 2100 firmy Analytik Jena (zgodnie z normą PN-EN 1484:1999) i spektrofotometru Thermo Electron Corporation Helios  $\alpha$  SpectroLab. Skuteczność procesu sorpcji i sonosorpcji w roztworach SH o różnym stopniu twardości podawano w odniesieniu do efektów uzyskanych dla próby roztworu SH w wodzie dejonizowanej. Dla uzyskania powtarzalności przeprowadzonego eksperymentu wykonywano minimum trzy powtórzenia każdej z badanej próbek, a przedstawione wyniki są wartością średnią z oznaczeń.

## 2. Wyniki badań

Na podstawie analizy wyników badań RWO (rys. 1) stwierdzono, że sorpcja SH z roztworów zawierających jony wapnia zachodziła z najwyższą skutecznością dla wody bardzo twardej (78%). Dla pozostałych stopni twardości wody proces sorpcji przebiegał z podobnym efektem usuwania SH, a skuteczność wynosiła od 33 do 48%. Skuteczność sorpcji SH była najniższa dla wody dejonizowanej (17%).

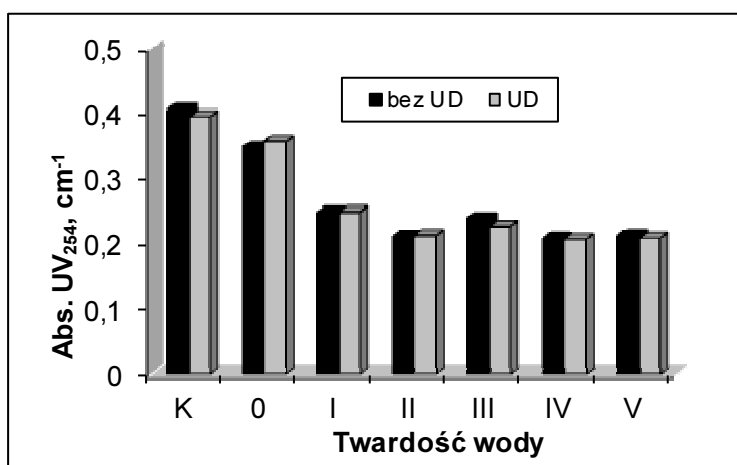


Rys. 1. Zmiany RWO w zależności od stopnia twardości wody (K - roztwór niepoddany sorpcji, 0 - woda dejonizowana)

Fig. 1. Changes of DOC depending on water hardness (K - the solution not subjected to sorption, 0 - deionized water)

Proces sonosorpcji był również najbardziej efektywny dla wody bardzo twardej (82%). Dla pozostałych stopni twardości wody wzrost stężenia  $\text{Ca}^{2+}$  powodował zmniejszenie skuteczności usuwania SH tą metodą. Analizując efekty ultradźwiękowej modyfikacji procesu sorpcji, obserwuje się więc niekorzystny wpływ wzrostu zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Skuteczność wspomaganie sorpcji SH była najwyższa dla wody dejonizowanej (wzrost skuteczności o 20%) i niższa dla wody miękkiej (5÷6%). Dla wody twardej notowano niekorzystny skutek nadźwiękowania roztworów przed sorpcją SH. Obserwowane relacje mogą być wynikiem inhibującego wpływu jonów  $\text{Ca}^{2+}$  na proces tworzenia rodników, co skutkowało niższym efektem sonochemicznych reakcji utleniania SH.

Analiza zmian absorbancji  $\text{UV}_{254}$  (rys. 2) potwierdza, że obecność kationów  $\text{Ca}^{2+}$  wpływa korzystnie na efektywność procesu sorpcji. Brak jest natomiast zróżnicowania efektywności sorpcji SH w zależności od stężenia jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w roztworze. Obniżenie absorbancji na poziomie 29÷40% notowano dla badanych stopni twardości wody (I-V), a najniższą wartość dla wody miękkiej.



Rys. 2. Zmiany absorbancji  $\text{UV}_{254}$  w zależności od stopnia twardości wody (K - roztwór niepoddany sorpcji, 0 - woda dejonizowana)

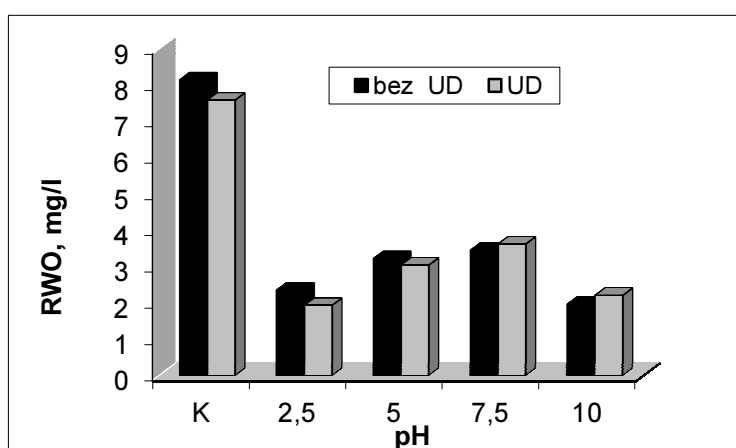
Fig. 2. Changes of  $\text{UV}_{254}$  absorbance depending on water hardness (K - the solution not subjected to sorption 0 - deionized water)

Proces sonosorpcji charakteryzował się podobną skutecznością (30÷42%) dla roztworów o różnym stężeniu jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Nie odnotowano zatem wpływu ultradźwięków na zmiany SH w badanych roztworach, skutkujące zmniejszeniem absorbancji  $\text{UV}_{254}$ .

Otrzymane wyniki badań RWO i absorbancji  $\text{UV}_{254}$  potwierdzają informacje [19], że obecność  $\text{Ca}^{2+}$  w wodzie zwiększa zdolności sorpcyjne substancji humusowych. Skuteczność modyfikacji ultradźwiękowej sorpcji SH, określona zmianą RWO, jest natomiast korzystna w wodzie o niskiej twardości. Brak potwierdzenia

tego faktu zmianą absorbancji  $UV_{254}$  może być związany z powstawaniem w efekcie sonosorpcji SH związków nieorganicznych wykazywanych przy tej długości fali.

Analiza zmian RWO po sorpcji SH prowadzonej przy różnych wartościach pH roztworu (rys. 3) potwierdziła wysoką skuteczność procesu. Największy efekt zanotowano przy odczynie silnie kwaśnym ( $pH = 2,5$ ) oraz mocno zasadowym ( $pH = 10$ ). Ubytek zawartości SH określonych za pomocą RWO wynosił w tym przypadku odpowiednio 71 i 76%. Także przy wartościach  $pH = 5$  i  $7,5$  proces sorpcji wykazywał znaczną skuteczność (58÷60%). Sonosorpcja SH, podobnie jak sorpcja klasyczna, przebiegała najkorzystniej przy  $pH = 2,5$ . Zanotowana skuteczność usuwania SH w tych warunkach wynosiła 75%. Modyfikacja ultradźwiękowa roztworu SH spowodowała nieznaczne podwyższenie skuteczności procesu przy kwaśnym odczynie (do 4%). Wzrost pH zmniejszał skuteczność sorpcji SH z roztworu modyfikowanego ultradźwiękami.



Rys. 3. Zmiany RWO w zależności od pH roztworu SH (K - roztwór niepoddany sorpcji)

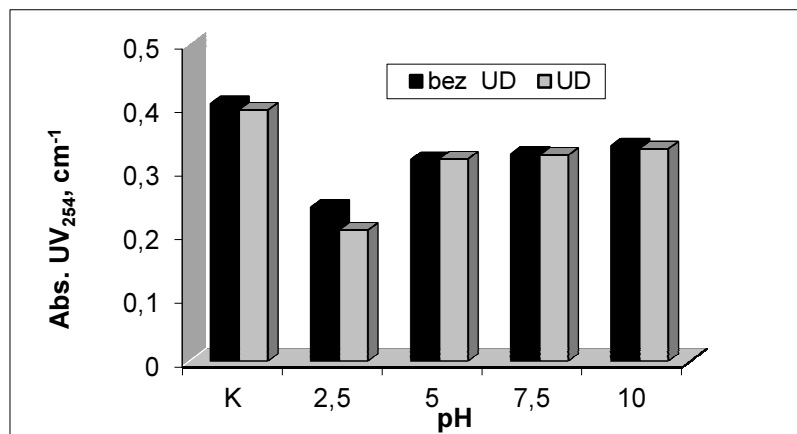
Fig. 3. Changes of DOC depending on the pH of the solution HS (K - the solution not subjected to sorption)

Analiza zmian absorbancji  $UV_{254}$  (rys. 4) potwierdza zależność uzyskaną na podstawie zmian RWO. Najniższe wartości absorbancji po sorpcji SH odnotowano przy  $pH = 2,5$ . Skuteczność procesu sorpcji SH wyrażona zmianą tego parametru wynosiła 40%. Dla pozostałych wartości pH uzyskano obniżenie absorbancji ze zbliżoną skutecznością (17÷22%).

Porównanie efektów sorpcji i sonosorpcji SH, określonych za pomocą zmian absorbancji  $UV_{254}$ , wskazuje, że przy  $pH = 2,5$  modyfikacja ultradźwiękowa wspomagała sorpcję SH (wzrost skuteczności o 8%). Podwyższenie pH skutkowało niższym efektem procesu względem odczynu silnie kwaśnego (16÷18%) i brakiem wpływu ultradźwiękowej modyfikacji procesu. Również inne badania [3, 7] potwierdzają to, że kwasy humusowe są usuwane w bardziej efektywny sposób przy



niskim pH ze względu na ładunek powierzchniowy i strukturę SH. Wraz ze wzrostem pH zwiększa się stopień dysocjacji substancji humusowych.



Rys. 4. Zmiany absorbancji UV<sub>254</sub> w zależności od pH roztworu SH (K - roztwór niepoddany sorpcji)

Fig. 4. Changes of UV<sub>254</sub> absorbance depending on the pH of the solution H (K - the solution not subjected to sorption)

## Wnioski

W warunkach przeprowadzonych badań potwierdzono, że:

- 1) Zawartość jonów Ca<sup>2+</sup> poprawia skuteczność sorpcji SH. Skuteczność procesu wyrażona poprzez zmiany RWO i absorbancji UV<sub>254</sub> była najwyższa dla wody o V stopniu twardości. Odnotowano w tym przypadku skuteczność sorpcji SH wynoszącą 78% (dla RWO).
- 2) Skuteczność metody ultradźwiękowej do wspomaganie sorpcji SH w znacznym stopniu zależy od twardości wody. Zawartość jonów Ca<sup>2+</sup> zmniejsza skuteczność oddziaływania ultradźwięków na SH i w konsekwencji efekty sorpcji. Wzrost skuteczności procesu był najwyższy dla wody dejonizowanej (dla RWO 20%). Przy wysokiej twardości wody notowano niekorzystny wpływ modyfikacji ultradźwiękowej.
- 3) Sorpcja SH zachodziła z najwyższą skutecznością (potwierdzoną obniżeniem RWO i absorbancji UV<sub>254</sub>) przy niskim pH = 2,5.
- 4) Wzrost pH zmniejsza skuteczność stosowania metody ultradźwiękowej do wspomaganie sorpcji SH.

## Podziękowanie

Badania były finansowane z BS-MN-401-321/11. Autorka Paulina Olesiak jest stypendystką projektu DoktoRIS - program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska.

## Literatura

- [1] Filip Z., Demnerova K., Humic substances as natural factor lowering ecological risk in estuaries, *Environmental Security in Harbors and Coastal Areas 2007*, 4, 343-353.
- [2] Paprowicz J.T., Zastosowanie węgla aktywnych do uzdatniania wód powierzchniowych, *Mat. konf. Węgiel aktywny w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, 224-237.
- [3] Świdarska R., Anielak A.M., The significance of electrokinetic potential in the adsorption process of humic substances, *Rocznik Ochrony Środowiska 2004*, 6, 31-49.
- [4] Szlachta M., Adamski W., Wykorzystanie adsorpcji na pylistym węglu aktywnym do usuwania rozpuszczonych substancji organicznych z wody, *Ochrona Środowiska 2009*, 31, 61-66.
- [5] Guochen Z., Tao W., Yujiang L., Xinghai H., Yan W., Guopeng W., Sorption of humic acid to organo layered double hydroxides in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal 2012*, 191, 306-313.
- [6] Lach J., Wolny L., Zawieja I., Wolski P., Effect of the Joule heat-based WG-12 active carbon modification process on the sorption of Cr(III), *Desalination and Water Treatment 2009*, 7, 257-262.
- [7] Świdarska R., Anielak A.M., Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających, *Rocznik Ochrony Środowiska 2004*, 6, 139-158.
- [8] Yan W., Bao-You G., Xiu-Ming X., Wei-Ying X., The effect of total hardness and ionic strength on the coagulation performance and kinetics of aluminium salts to remove humic acid, *Chemical Engineering Journal 2010*, 160, 150-156.
- [9] Kowalski T., Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożę dolomitowe, *Ochrona Środowiska 1993*, 1-2, 45-51.
- [10] Bob M., Walker H.W., Enhanced adsorption of natural organic matter on calcium carbonate particles through surface charge modification, *Colloids and Surfaces 2001*, 191, 17-25.
- [11] Kaleta J., Substancje powierzchniowo czynne w środowisku wodnym, *Inżynieria i Ochrona Środowiska 2005*, 8, 99-116.
- [12] Anielak A.M., Maluarte D.J., Adsorption of acid dyes on active carbon, *Rocznik Ochrony Środowiska 2002*, 4, 527-543.
- [13] Chemat F., Teunissen P.G.M., Chemat S., Bartel P.V., Sono-oxidation treatment of humic substances in drinking water, *Ultrasonics Sonochemistry 2001*, 8, 247-250.
- [14] Mason T.J., Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future, *Ultrasonics Sonochemistry 2003*, 10, 175-179.
- [15] Mason T.J., Joyce E., Phull S.S., Lorimer J.P., Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water, *Ultrasonics Sonochemistry 2003*, 10, 319-323.
- [16] Breitbach M., Bathen D., Influence of ultrasound on adsorption process, *Ultrasonics Sonochemistry 2001*, 8, 277-283.
- [17] Stępnik L., Zastosowanie pola ultradźwiękowego do wspomaganie procesu koagulacji w uzdatnianiu wody, *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006*.
- [18] Stępnik L., Kępa U., Stańczyk-Mazanek E., Influence of a high-intensity field on the removal of natural organic compounds from water, *Desalination and Water Treatment 2009*, 5, 29-33.
- [19] Kowalski T., Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych solami glinu i żelaza, *Ochrona Środowiska 2000*, 77, 15-19.

## **Influence of Water Hardness and pH Solutions on the Efficiency of Sono-sorption of Humic Substances on Activated Carbon**

The use of activated carbons (AC) to remove impurities from water with its treatment brings many benefits, hence the growing interest for the use of AC water purification stations. Among the substances which benefit many difficulties in their removal are included humic substances (HS), among which the most numerous are the sodium salts of humic acids. Studies were conducted to evaluate the effectiveness adsorption of sodium of humic acids with varying hardness and varying pH solutions. In order to assess the influence on the sorption HS sonochemistry in variable hardness and pH, some of the test solutions was subjected to ultrasonic modification. There was used ultrasonic disintegrator Sonics VCX 750 with a capacity of 20 kHz. The study included a process of adsorption on activated carbon pollution, symbol ROW 08 Supra. The process was carried out in dynamic conditions, with a two-hour agitation, and the HS sample solution twenty two-hour atoms and static contact. For the analysis of the sorption tests the following parameters were used: analysis of dissolved organic carbon (DOC) and  $UV_{254}$  absorbance. The obtained results show that the highest levels of water hardness which is the largest  $Ca^{2+}$  content affect a significant reduction in HS out of the water. Test pH equal to 2.5 and in particular 10 also have a positive effect on the efficiency of the process. Intensification of the process through the influence of ultrasonic field has a positive influence on the sorption of HS from the water.

**Keywords:** adsorption, humic substances, ultrasound