

Longina STĘPNIAK

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

Wpływ twardości wody na usuwanie związków humusowych metodą ultradźwiękową

Impact of Water Hardness on Humic Compounds Removal by Ultrasonic Method

The research aimed to determine the effect of water hardness on the efficiency of removing humic compounds by ultrasound method. This problem was considered in the context of the possibility of using ultrasounds for the treatment of waters containing the tested natural organic admixtures, which complicate water treatment processes. A solution of 10 mg/L humic substances (SH) was prepared from a sodium humic acid formulation. The solutions were prepared on the basis of deionized water, at five degrees of water hardness. The ultrasonic disintegrator VCX 750 with a frequency of 20 kHz and power of 750 W was used for sonification of the examined samples. The following ultrasonic parameters were used: sonication time of 1, 5 and 10 minutes, vibration amplitude 20, 70 and 115 μm . The intensity of the ultrasonic field was sufficient to evoke the impact wave and form cavitation bubbles in the solution. Under these conditions, sonochemical oxidation processes occur, including the generation of free radicals responsible for reactions with high oxidation potential. The energy density determining the dose of ultrasound was from 5.9 to 509 kJ/L, depending on the ultrasonic parameters. To assess the impact of mechanical and chemical processes on SH removal from the water of different hardness, changes in the content of dissolved organic carbon (DOC) were studied. Based on the conducted tests, significant influence of water hardness on the effectiveness of removing humic substances by ultrasound was confirmed. Attention is paid to very hard alkaline water in which SH is dissociated, and Ca^{2+} cations inhibit radical formation. In this case, the sonochemical oxidation in the radical reactions was not intense. The influence of the vibration amplitude and the time of sonication decisive for the energy density introduced into the tested medium was also shown. Over 60% of the effectiveness of the process was recorded in samples of medium hard and hard water. The most favorable SH removal effect was found for hard water and it was 65% ($t = 1\text{min}$, $A = 20\ \mu\text{m}$). In very hard water the process was less effective. The maximum parameters of the applied ultrasonic field did not substantially increase the effects of DOC reduction.

Keywords: ultrasounds, water treatment, humic substances

Wstęp

Substancje humusowe (SH) to naturalne związki organiczne stanowiące 60÷80% całkowitej masy substancji organicznej obecnej w wodach. Średnia zawartość kwasów humusowych w wodach powierzchniowych na terenie Polski wynosi 3,9÷4,9 mg/l, a w podziemnych 2,1÷3,0 mg/l. Silne właściwości sorpcyjne SH

powodują, że w połączeniu z metalami ciężkimi, pestycydami, ftalanami i innymi związkami obecnymi w wodzie tworzą stabilne i trudnodegradowalne kompleksy [1]. Częstym problemem jest uzdatnianie wód podziemnych zawierających żelazo-organiczne kompleksy humusowe. Podczas procesów utleniania i dezynfekcji wody SH są prekursorami związków chloroorganicznych o cechach mutagennych i kancerogennych. Zatem obecność SH wpływa nie tylko na pogorszenie wskaźników organoleptycznych wody, takich jak barwa, smak i zapach, ale również w dużym stopniu komplikuje procesy uzdatniania wody [2, 3].

Substancje humusowe usuwane są z wody w procesie koagulacji, adsorpcji, utleniania chemicznego i w procesach membranowych. Proces koagulacji SH (kolidów barwnych) wymaga często stosowania dużych dawek koagulantów. Obok czynnika ekonomicznego stwarza to problemy wtórnego zanieczyszczania wód i środowiska (np. związkami glinu). Wykorzystanie membran do zatrzymywania dużych cząstek SH skutkuje ich blokowaniem (tzw. fouling). W procesie chemicznego utleniania SH są prekursorami ubocznych produktów utleniania i trihalometanów. Uważa się, że najskuteczniejszym sposobem usuwania większości związków organicznych z wody, w tym również SH, jest wykorzystanie węgla aktywnych [4, 5].

Obecność jonów wapnia Ca^{2+} , decydujących o twardości wody, ma wpływ na przebieg i skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesach koagulacji i sorpcji. Przebieg i efektywność procesu koagulacji zależy w znacznym stopniu od zasolenia wody, a zwłaszcza jej twardości. Badania dla wody o stężeniu SH = 50 mg/l z zastosowaniem siarczanu glinu jako koagulantu wykazały, że lepsze wyniki uzyskiwano w wodzie o większym zasoleniu. Zasadniczo uważa się, że twardość wody jest czynnikiem wspomagającym usuwanie barwy. Obecność kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} poprawia działanie koagulantów [6].

Istotnym parametrem z punktu widzenia przebiegu procesu usuwania związków organicznych jest odczyn wody. Szczególnie dotyczy to usuwania SH, których dysocjacja zależna od pH zwiększa się ze wzrostem tego parametru. Wiadomo też, że SH są skuteczniej usuwane przy odczynie kwaśnym, co jest uwarunkowane ich strukturą i ładunkiem. Stosowany w procesie adsorpcji węgiel aktywny ma dodatni ładunek powierzchniowy i są wówczas możliwe oddziaływania elektrostatyczne z ujemnie naładowaną substancją humusową [6].

Yan i inni [7] 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. Jak wykazano, wskutek użycia węglanu wapnia można zwiększyć efektywność usuwania substancji organicznych. Jest to szczególnie widoczne dla odczynu zasadowego (pH 9,5), słabiej przy pH 7,5.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania nad usuwaniem substancji humusowych z zastosowaniem metody ultradźwiękowej. Skutek ten przypisywany jest reakcjom sonochemicznym i fali udarowej generowanej w czasie kawitacji ultradźwiękowej. W licznych badaniach potwierdzono degradację chemiczną wielu

związków organicznych w wyniku procesu pogłębionego utleniania. W polu ultradźwiękowym o natężeniu wystarczającym do wzbudzenia kawitacji obserwuje się także efekty mechanicznej degradacji związków wielkocząsteczkowych w wyniku rozerwania wiązań podwójnych. Fala udarowa może powodować destabilizację hydrofilowych koloidów humusowych poprzez wpływ na ich otoczki hydratacyjne oraz ochronne. Udział wymienionych efektów jest zróżnicowany zależnie od wielkości, budowy i formy związków poddawanych nadźwiękawianiu, a także parametrów ultradźwiękowych.

Problem skuteczności metody ultradźwiękowej do usuwania różnych zanieczyszczeń z wody w procesie jej uzdatniania jest wciąż przedmiotem wielu badań. Badania wpływu ultradźwięków na usuwanie substancji humusowych z wody wskazują na niską skuteczność procesu [8-11]. Z tego powodu prowadzone są badania nad możliwością wspomaganiania innych procesów, jak np.: koagulacja, adsorpcja, utlenianie. Eksperymenty prowadzone są zazwyczaj dla wody preparowanej, rzadziej dla wody naturalnej. Jak wspomniano, w przebiegu wspomaganianych procesów uzdatniania wody istotnym czynnikiem jest zarówno zawartość jonów Ca^{2+} , jak i odczyn wody. Parametry te wpływają także na procesy ultradźwiękowe [12-18].

W fazie kompresji pęcherzyków kawitacyjnych ma miejsce termiczna dysocjacja cząsteczek wody, która w kolejnych reakcjach prowadzi do utworzenia wolnych rodników (H° , HO° , HOO°). 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. Obok wolnych rodników, np. hydroksylowych HO° , powstaje też ozon i nadtlenek wodoru. W wyniku utleniania SH przez HO° tworzą się produkty pośrednie, w tym rodniki organiczne HOO° . Pomimo niższego potencjału utleniającego, rodniki organiczne mają zdolność propagowania rozpoczętego przez rodniki hydroksylowe procesu utleniania. Produktem końcowym utleniania rodnikowego są CO_2 , H_2O i związki nieorganiczne lub też w przypadku niepełnego utlenienia - związki o mniejszych masach cząsteczkowych [8, 10, 12, 18, 20].

Obecność jonów Ca^{2+} w roztworze SH poddanym sonifikacji może mieć istotny wpływ na skuteczność usuwania SH w procesach utleniania. Wysokie stężenia wapnia działają bowiem inhibitująco w procesie tworzenia wolnych rodników. Jednocześnie ze względu na fakt, że postać SH zmienia się zależnie od pH, skuteczność metody ultradźwiękowej przy różnym odczynie roztworu może być także zróżnicowana. Mechaniczna dekompozycja związków humusowych, również w postaci kompleksów wapniowo-humusowych, może w polu ultradźwiękowym zwiększyć efekt usuwania z wody SH [19, 20].

Celem badań była ocena skuteczności metody ultradźwiękowej do usuwania związków humusowych z wody o zróżnicowanej twardości. Skuteczność badanego procesu jest wynikiem zastosowanych parametrów ultradźwiękowych i efektów będących wypadkową zjawisk sonochemicznych zachodzących w roztworze.

1. Metodyka

W badaniach zastosowano wodny roztwór SH o stężeniu 10 mg/l. Roztwór SH na bazie wody dejonizowanej sporządzono z preparatu soli sodowej kwasów humusowych firmy Acros Organics (zawartość kwasów humusowych 50÷60%).

Skuteczność metody ultradźwiękowej do usuwania SH badano dla pięciu zakresów twardości wody określonych podaną zawartością CaCO_3 : bardzo miękka 50 mg/l, miękka 150 mg/l, średniej twardości 250 mg/l, twarda 450 mg/l i bardzo twarda 550 mg/l. Roztwory SH o danej twardości otrzymywano, dawkując do roztworu SH CaCl_2 w ilości równoważnej zawartości jonów Ca^{2+} (17÷220 mg/l). Odczyn roztworów SH o zróżnicowanej twardości mieścił się w zakresie pH 6,86÷7,92.

Do badań zastosowano dezintegrator ultradźwiękowy SONICS Vibracell VCX 750 o mocy 750 W oraz stałej częstotliwości drgań 20 kHz. Przygotowane próbki o objętości 100 ml poddawano nadźwiękowaniu w układzie porcjowym. Energia ultradźwiękowa wprowadzana była do roztworu za pomocą sonotrody o średnicy $d = 13$ mm. Wytwarzano pole ultradźwiękowe o zmiennej amplitudzie drgań (20% - 20 μm , 60% - 70 μm , 100% - 115 μm). Czas ekspozycji, w którym poddawano działaniu ultradźwięków próbki roztworów SH, był zmienny i wynosił 1, 5 i 10 min. Moc akustyczna wykorzystana w badaniach była w zakresie 10÷90 W. Natężenie pola ultradźwiękowego zależnie od amplitudy drgań zwiększało się w przedziale 7÷65 W/cm^2 . Wartości te są wystarczające do wzbudzenia procesów sonochemicznych i hydrodynamicznych związanych z kawitacją. Wielkość wprowadzanej energii wahała się w przedziale od 587 do 50 951 J, natomiast gęstość energii była w zakresie od 5,9 do 509 kJ/l. Podane wartości były zależne od amplitudy drgań i czasu nadźwiękawiania. Na wzbudzenie i intensywność procesów sonochemicznych wpływa zwiększenie natężenia pola ultradźwiękowego (amplitudy drgań), a czas trwania wzbudzonych procesów i ich efekty rosną wraz z dłuższym czasem ekspozycji w polu ultradźwiękowym. Zwiększanie obu parametrów, tj.: amplitudy i czasu nadźwiękawiania, powoduje podwyższenie ilości energii i jednocześnie kosztów procesu.

Podstawowym parametrem, za pomocą którego określano zawartość substancji humusowych w próbkach wody poddawanych oddziaływaniu energii pola ultradźwiękowego, była zawartość rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). W wyniku przeprowadzonej wcześniej ekstrakcji kwasów humusowych (KH) z roztworu o różnych stężeniach (z preparatu SH) ustalono zależność $\text{RWO} = f(\text{KH})$. Zależność potwierdziła bardzo wysoką korelację obu oznaczeń, jednak wartości RWO były niższe o około 20% od zawartości kwasów humusowych.

Poszczególne serie badawcze próbek roztworu SH o danej twardości wykonywane były w innym dniu. Mogło to wpływać na zróżnicowaną wartość RWO w próbce odniesienia.

Oznaczenia wskaźnika RWO wykonywano za pomocą analizatora Multi N/C 2100 firmy Analytik Jena (zgodnie z normą PN-EN 1484: 1999). Przed analizą próbki sączono przez filtr 0,45 μm .

Skuteczność metody ultradźwiękowej do usuwania SH z roztworów o różnej twardości obliczono w odniesieniu do próbek roztworu SH nienadźwiękawianych, według wzoru:

$$E = \frac{RWO_1 - RWO_2}{RWO_1} \cdot 100\%$$

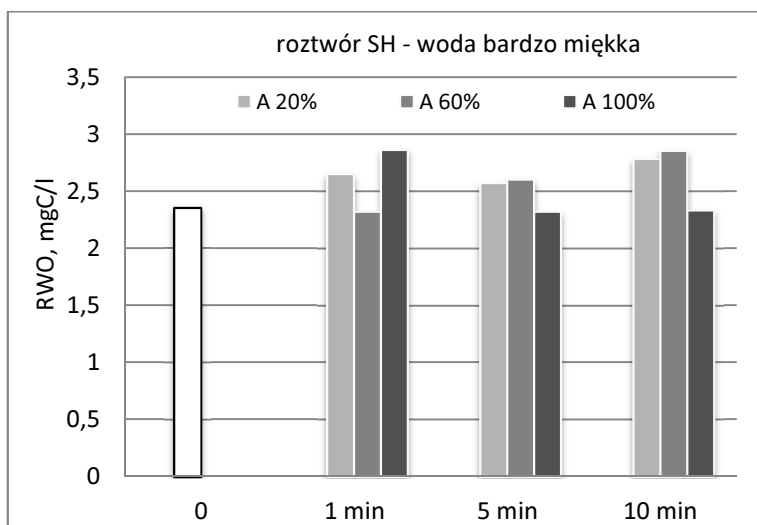
gdzie:

RWO_1 - wartość przed procesem nadźwiękawiania dla danej twardości wody, mg C/l,
 RWO_2 - wartość po procesie nadźwiękawiania dla danej twardości wody oraz określonych parametrów ultradźwięków, mg C/l

W celu oznaczenia twardości wody do próbek roztworów SH wykorzystano metodę wersenianową. Twardość ogólna próbek roztworów w pięciu zakresach twardości wynosiła: woda bardzo miękka 1,07 mval/l, woda miękka 2,28 mval/l, woda średniej twardości 4,50 mval/l, woda twarda 7,35 mval/l, woda bardzo twarda 11,07 mval/l.

2. Wyniki badań i dyskusja wyników

Pierwszą serię badań wykonano dla roztworów substancji humusowych sporządzonych z wykorzystaniem wody o bardzo niskiej twardości (1,07 mval/l). Zmiany RWO przedstawione na rysunku 1 pozwalają stwierdzić, że niezależnie od parametrów ultradźwiękowych (czasu nadźwiękawiania i amplitudy drgań) brak jest efektu obniżenia zawartości SH.

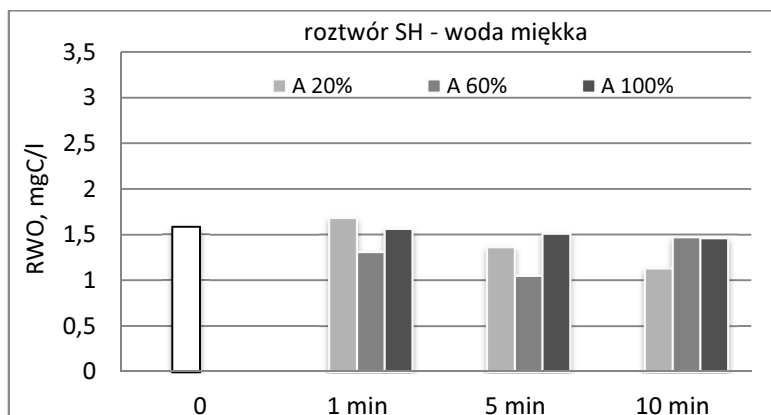


Rys. 1. Zależność zmian RWO od czasu nadźwiękawiania i amplitudy drgań - w roztworze SH w wodzie bardzo miękkiej

Fig. 1. Dependence of DOC changes on the time of sonication and vibration amplitude - very soft water

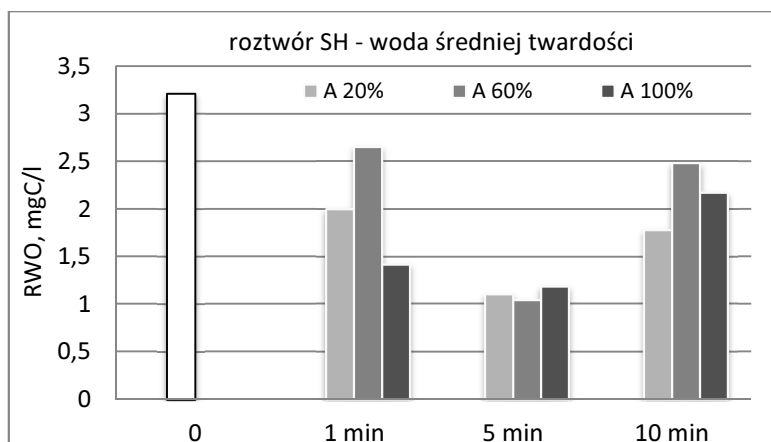
Dalsze badania prowadzono dla roztworu SH w wodzie miękkiej (2,28 mval/l). Obserwuje się w tym przypadku (rys. 2) nieznaczny wpływ ultradźwięków na zawartość RWO w wodzie. Korzystne efekty wystąpiły przy amplitudzie 20 i 60%.

Zastosowanie ultradźwięków dla roztworu SH w wodzie o średniej twardości (4,50 mval/l) spowodowało znaczne obniżenia stężenia SH mierzonego za pomocą RWO (rys. 3). W tym przypadku w próbkach roztworów poddanych ekspozycji w polu ultradźwiękowym w ciągu 5 minut niezależnie od wysokości amplitudy drgań uzyskano obniżenie RWO o około 2 mg C/l. Wydłużenie czasu nadźwiękowania nie poprawiło skuteczności usuwania SH nawet po zwiększeniu amplitudy drgań.



Rys. 2. Zależność zmian RWO od czasu nadźwiękowania i amplitudy drgań - w roztworze SH w wodzie miękkiej

Fig. 2. Dependence of DOC changes on the time of sonication and vibration amplitude - soft water

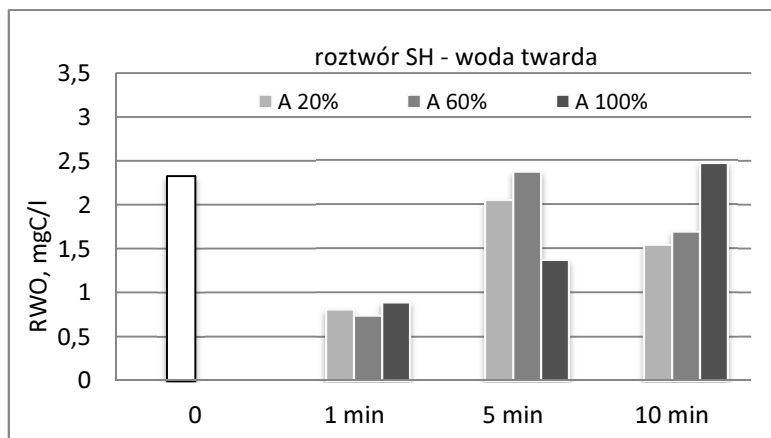


Rys. 3. Zależność zmian RWO od czasu nadźwiękowania i amplitudy drgań - w roztworze SH w wodzie o średniej twardości

Fig. 3. Dependence of DOC changes on the time of sonication and vibration amplitude - medium hard water

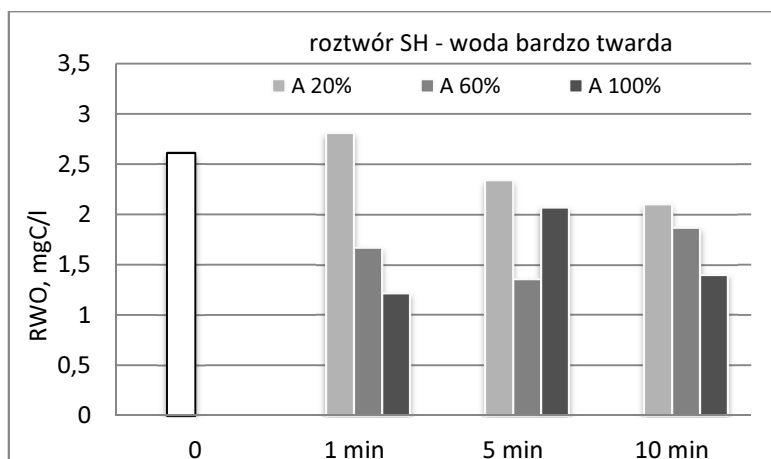
W badaniach roztworu SH w wodzie twardej (7,35 mval/l) efekt zmniejszenia RWO obserwowano dla większości próbek (rys. 4). Największy efekt otrzymano już przy krótkim 1-minutowym nadźwiękaniu (o około 1,5 mg C/l). Zwiększanie parametrów ultradźwiękowych (czas, amplituda) nie w każdym przypadku skutkowało poprawą efektywności.

Wyniki badań roztworów SH w wodzie bardzo twardej (11,07 mval/l) (rys. 5) wskazują na mniejszy efekt procesu w porównaniu do próbek roztworu SH w wodzie o mniejszej twardości. Szczególnie mały efekt obniżenia RWO miał miejsce po zastosowaniu ultradźwięków o niskim natężeniu, przy amplitudzie $A = 20\%$.



Rys. 4. Zależność zmian RWO od czasu nadźwiękowania i amplitudy drgań - w roztworze SH w wodzie twardej

Fig. 4. Dependence of DOC changes on the time of sonication and vibration amplitude - hard water



Rys. 5. Zależność zmian RWO od czasu nadźwiękowania i amplitudy drgań - w roztworze SH w wodzie bardzo twardej

Fig. 5. Dependence of DOC changes on the time of sonication and vibration amplitude - very hard water

Badania prezentowane w pracy obejmowały również analizę zmian pH roztworów SH w wodzie o różnej twardości poddawanych nadźwiękawianiu. Wyniki badań potwierdziły, że w efekcie działania ultradźwięków w roztworach kwaśnych obserwuje się wzrost pH, natomiast w roztworach zasadowych obniżenie pH. W przypadku wody o najwyższej twardości pH roztworu obniżyło się z 7,92 do 6,06.

Wyniki badań skuteczności usuwania substancji humusowych z roztworów o różnej twardości, z zastosowaniem ultradźwięków, zestawiono w tabeli 1. Analiza wskazuje, że najwyższe skuteczności tego procesu osiągnięto przy czasie nadźwiękawiania 1 i 5 minut. Skuteczność ta zależy od twardości wody i amplitudy drgań wynosiła 34÷68%. Wysoką skuteczność (62÷68%) uzyskano dla roztworów SH w wodzie o średniej twardości i twardej. Wartości te prawie nie zależały od amplitudy drgań.

Tabela 1. Skuteczność usuwania SH z roztworów wodnych o różnej twardości w zależności od parametrów pola ultradźwiękowego

Table 1. Effectiveness of SH removal from water of different hardness, depending on the parameters of ultrasonic field

Skuteczność usuwania SH z roztworów wodnych o różnej twardości									
Czas nadźwiękawiania, min	1			5			10		
Amplituda, %	20	60	100	20	60	100	20	60	100
woda miękka									
Skuteczność, %	-	17	1	-	34	4	28	-	8
woda średniej twardości									
Skuteczność, %	38	17	56	66	68	63	45	23	32
woda twarda									
Skuteczność, %	65	68	62	12	-	41	34	27	-
woda bardzo twarda									
Skuteczność, %	-	36	54	10	48	21	20	28	46

W tabeli 2 zestawiono maksymalną skuteczność procesu uzyskaną dla roztworów SH w wodzie o różnej twardości. Mając na uwadze badany wpływ twardości wody na skuteczność usuwania SH, można stwierdzić, że zmniejszenie RWO było największe dla roztworów w wodzie o średniej twardości i twardej, skuteczność wynosiła 68%. Dla roztworów SH w wodzie twardej zastosowano w tym celu krótki czas ekspozycji (1 min), zatem ilość energii dawkowej do układu była znacznie mniejsza.

Analizując kryterium ekonomiczne, wzięto pod uwagę skuteczność i ilość energii wprowadzonej do układu. Ilość energii zależy od amplitudy drgań i czasu nadźwiękawiania. W tabeli 3 zestawiono skuteczność procesu w wodnych roztworach SH zbliżoną do maksymalnej, jednak uzyskaną przy niższej energii. Analizowane wartości porównano z tymi w tabeli 2. Dla wody średniej twardości i twardej

w roztworach SH uzyskano wysoką skuteczność przy niższej amplitudzie drgań - 20%. Przykładowo, obniżenie zawartości SH (jako RWO) dla roztworu z wodą twardą o ponad 1,5 mg C/l (skuteczność 65%) uzyskano przy udziale niskiej energii 587 J.

Tabela 2. Najkorzystniejsze efekty badanego procesu

Table 2. The most beneficial effects of the studied process

Rodzaj wody w roztworach SH	Miękka	Średniej twardości	Twarda	Bardzo twarda
Czas UD, min	5	5	1	1
Amplituda	60	60	60	100
Skuteczność	34	68	68	54
Energia, J	15 032	14 399	3196	6849

Tabela 3. Najkorzystniejsze efekty badanego procesu - kryterium ekonomiczne

Table 3. The most beneficial effects of the studied process - economic criterion

Rodzaj wody w roztworach SH	Miękka	Średniej twardości	Twarda
Czas UD, min	10	5	1
Amplituda, %	20	20	20
Skuteczność, %	28	66	65
Energia, J	5802	2990	587

W badaniach większości próbek roztworów substancji humusowych potwierdzono efekt usuwania tych związków w polu ultradźwiękowym. W odniesieniu do początkowej wartości w zakresie RWO = 1,58÷3,21 mg C/l uzyskano zróżnicowane obniżenie poziomu tego wskaźnika, sięgające 2 mg C/l. Zmiennym czynnikiem prowadzonego procesu była zawartość jonów Ca^{2+} w zależności od twardości wody (od bardzo miękkiej do bardzo twardej), a także parametry stosowanego pola ultradźwiękowego (amplituda, czas nadźwiękawiania). Analizując zmienność składu roztworów, należy wziąć również pod uwagę zmiany pH pod wpływem ultradźwięków.

Na podstawie wyników potwierdzono korzystny wpływ twardości wody w roztworach SH na skuteczność metody ultradźwiękowej. Z wyjątkiem wody bardzo miękkiej w obecności jonów Ca^{2+} w roztworze SH zanotowano obniżenie RWO. Zwiększenie tego efektu miało miejsce w zakresie wody miękkiej, średniej twardości i twardej. Tylko w serii badań dla wody bardzo twardej zmniejszyła się skuteczność usuwania SH w wyniku działania ultradźwięków. Analizując te rezultaty, należy rozpatrywać wypadkowe działanie kilku czynników: rodzaj frakcji SH zależnie od pH, tworzenie się kompleksów wapniowo-humusowych, wpływ obecności zarodków kawitacji intensyfikujących powstawanie rodników, szybkość reakcji utleniania rodnikowego zależnie od pH i wpływ fali udarowej na degradację mechaniczną związków humusowych zależnie od rodzaju frakcji ich występowania.

Zwiększenie skuteczności procesu może być związane z obecnością tworzących się kompleksów wapniowo-humusowych. Przepuszczalność ich ilość wzrastała ze zwiększaniem zawartości jonów Ca^{2+} przy wzroście twardości wody. Wapń w przeciwieństwie do metali ciężkich, kompleksowanych głównie z kwasami fulwowymi jest najczęściej wiązany z kwasami huminowymi.

W środowiskach kwaśnym i obojętnym kwasy huminowe występują jako koloidy. W roztworze o odczynie zbliżonym do obojętnego zwiększa się ilość dużych skompleksowanych cząsteczek w próbkach o większej twardości. Wielkocząsteczkowe kompleksy mineralno-organiczne mogą być miejscem tworzenia się dodatkowych pęcherzyków kawitacyjnych. Efekt ten intensyfikuje powstawanie rodników i procesy pogłębionego utleniania koloidalnych i zdysocjowanych form substancji humusowych. Dla roztworów z wody średniej twardości i twardej uzyskano największą skuteczność procesu (62÷68%). Przy dużej zawartości kationów wapnia w roztworze (woda bardzo twarda), skuteczność była nieznacznie niższa. W tych warunkach zwiększył się udział inhibującego wpływu kationów wapnia na utlenianie rodnikowe zdysocjowanych form SH.

Wnioski

Wyniki badań i ich analiza pozwalają stwierdzić, że:

- Skuteczność zastosowania pola ultradźwiękowego do usuwania SH z roztworów wzrastała w większości przypadków przy zwiększeniu twardości wody.
- Najkorzystniejsze efekty usuwania SH z roztworu uzyskano dla wody średniej twardości i twardej. Skuteczność badanego procesu była w zakresie 62÷68% nawet przy najniższych parametrach ultradźwięków (20%, 1 min).
- Najwyższą skuteczność stosowanej metody uzyskano niezależnie od amplitudy drgań. Minimalna amplituda drgań 20% warunkowała odpowiednie natężenie pola ultradźwiękowego dla badanego procesu.

Podziękowania

Badania były finansowane z BS-PB-401/301/12.

Literatura

- [1] Urbanowska A., Kabsch-Korbutowicz M., Naturalne związki organiczne w wodach i metody ich usuwania, *Instal* 2012, 6, 44-49.
- [2] Krupińska I., Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego Inżyniera Środowiska* 148, 2012, nr 28, 55-72.
- [3] Nowacka A., Włodarczyk-Makuła M., Sperczyńska E., Turek A., Zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego w wodzie podczas procesów uzdatniania, *Technologia Wody* 2013, 1, 14-23.
- [4] Molczan M., Biłyk A., Usuwanie substancji organicznych z wody w procesach wymiany jonej, koagulacji i adsorpcji, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2006, 9, 2, 185-195.

- [5] Majewska-Nowak K., Kawiecka-Skowron J., Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Skuteczność usuwania naturalnych i antropogenicznych barwnych substancji organicznych w procesie ultrafiltracji na membranach ceramicznych, *Ochrona Środowiska* 2010, 32, 4, 11-14.
- [6] Świdarska R., Anielak A.M., Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających, *Rocznik Ochrony Środowiska* 2004, 6, 139-158.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Naddeo V., Belgiorno V., Napoli R., Behaviour of natural organic matter during ultrasonic irradiation, *Desalination* 2007, 210, 175-182.
- [11] Stepniak L., Kępa U., Stanczyk-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.
- [12] Mason T.J., Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future, *Ultrasonics Sonochemistry* 2003, 10, 175-179.
- [13] Breitbach M., Bathen D., Influence of ultrasound on adsorption process, *Ultrasonics Sonochemistry* 2001, 8, 277-283.
- [14] Olesiak P., Stepniak L., Wpływ twardości wody i pH roztworów na efektywność sonosorpcji substancji humusowych na węglu aktywnym, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2013, 16, 3, 405-415.
- [15] Jiang Y., Petrier C., Waite T.D., Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 2002, 9, 163-168.
- [16] Stepniak L., Zastosowanie pola ultradźwiękowego do wspomaganie procesu koagulacji w uzdatnianiu wody, *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa* 2006.
- [17] Mahvi A.H., Maleki A., Rezaee R., Safari M., Reduction of humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2009, 6, 4, 233-240.
- [18] Doosti M.R., Kargar R., Sayadi M.H., Water treatment using ultrasonic assistance: A review, *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences* 2012, 2(2), 96-110.
- [19] Kim I.K., Jung O.J., Sonochemical decomposition of humic substances in wastewater effluent, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001, 22, 10-16.
- [20] Goskonda S., Catalo J., Junk T., Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants, *Waste Management* 2002, 22(3), 351-356.

Czestochowa University of Technology, Institute of Environmental Engineering
ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa
e-mail: stepniak@is.pcz.czest.pl

Streszczenie

Badania miały na celu określenie wpływu twardości wody na skuteczność usuwania związków humusowych metodą ultradźwiękową. Problem ten rozpatrywano w kontekście możliwości wykorzystania ultradźwięków do oczyszczania wód zawierających badane naturalne domieszki organiczne, które komplikują procesy uzdatniania wody. Roztwór substancji humusowych (SH) o stężeniu 10 mg/l sporządzono z preparatu soli sodowej kwasów humusowych. Roztwory przygotowano na bazie wody o różnych stopniach twardości. Do sonifikacji badanych próbek wykorzystano dezintegrator ultradźwiękowy VCX 750

o częstotliwości 20 kHz i mocy 750 W. Do oceny wpływu procesów mechanicznych i sonochemicznych na usuwanie SH z wody o różnej twardości badano zmiany zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono istotny wpływ twardości wody na skuteczność usuwania substancji humusowych metodą ultradźwiękową. Wykazano także wpływ amplitudy drgań i czasu nadźwiękawiania decydujących o gęstości energii wprowadzonej do badanego ośrodka. Ponad 60% skuteczności procesu notowano w próbkach wody o średniej twardości i twardej. Najkorzystniejszy efekt usuwania SH stwierdzono dla wody twardej i wynosił on 65% ($t = 1$ min, $A = 20$ μm). Zwrócono uwagę na wodę bardzo twardą alkaliczną, w której SH są zdysocjowane, a kationy Ca^{2+} inhibitują powstawanie rodników. W tym przypadku badany proces był mniej skuteczny. Maksymalne parametry stosowanego pola ultradźwiękowego zasadniczo nie zwiększały efektów obniżenia RWO.

Słowa kluczowe: ultradźwięki, uzdatnianie wody, substancje humusowe