

Paulina OLESIAK*, Longina STĘPNIAK*

METODY INTENSYFIKACJI PROCESU SORPCJI W UZDATNIANIU WODY

Sorpcja zanieczyszczeń z wody na węglu aktywnym (WA) jest procesem często wykorzystywanym w Stacjach Uzdatniania Wody (SUW). Zalety tego procesu wynikają ze stosowanego sorbentu, czyli WA. Do najważniejszych można zaliczyć: możliwość regeneracji oraz nieselektywność sorpcji wobec różnych rodzajów zanieczyszczeń. Istotne jest także, że WA posiada właściwości sprzyjające tworzeniu dogodnych warunków do zasiedlenia sorbentu przez mikroorganizmy. Na tak skolonizowanym WA zachodzi tzw. proces biofiltracji, który bardzo korzystnie wpływa na skuteczność usuwania zaadsorbowanych wewnątrz porów WA zanieczyszczeń poprzez ich biodegradację. Mikroorganizmy biorące udział w biodegradacji wydłużają tym samym czas pracy złoża oraz stanowią naturalną barierę przed rozwojem mikroflory patogennej.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie konwencjonalnych (utlenianie- H_2O_2) i niekonwencjonalnych (bonifikacja-UD; fotoliza-UV) metod wspomagania procesu sorpcji ze szczególnym uwzględnieniem biosorpcji, jako nieodłącznego następstwa pracy złoża. Do najczęściej badanych i opisywanych metod intensyfikacji sorpcji należą: utlenianie, fotoliza oraz ultrasonifikacja. Na podstawie przeprowadzonej analizy danych literaturowych, można stwierdzić, że wszystkie badane metody przynoszą pożądany skutek, tzn. polepszenie skuteczności sorpcji. Jednakże najkorzystniejsze efekty uzyskuje się w układach mieszanych, z wykorzystaniem więcej niż jednego czynnika intensyfikującego badany proces. Najlepiej poznaną i najczęściej stosowaną metodą, także w skali przemysłowej, jest utlenianie.

1. ADSORPCJA NA WĘGLU AKTYWNYM

Rozwój przemysłu, procesów technologicznych i synteza nowych związków chemicznych, a także urbanizacja miast i chemizacja rolnictwa powodują zmniejszanie się

*Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa; tel. 34 3257334 wew. 48, stepniak@is.pcz.czest.pl,

zasobów wód o niskim zanieczyszczeniu i zwiększenie ilości wód odpadowych. Prowadzi to do powstawania w wielu miejscach na świecie, także w Polsce, deficytów wody. Sytuacja ta pogłębia się z roku na rok. Dlatego też proces uzdatniania wody jest przedmiotem badań naukowców od wielu lat [20, 32]. Do uzdatniania wody wykorzystuje się procesy: koagulacji, sedymentacji, filtracji, adsorpcji, wymiany jonowej, procesy membranowe, utlenianie chemiczne, oraz procesy kombinowane [8, 13, 20].

Modernizowanie współczesnych układów technologicznych uzdatniania wody, podyktowane koniecznością usuwania z wody głównie związków organicznych, wymaga przede wszystkim włączenia procesu sorpcji na granulowanym węglu aktywnym. Proces ten jest coraz częściej wykorzystywany w stacjach uzdatniania wody, jako ten, który przysparza najmniej problemów. Bardzo ważna z punktu widzenia ekonomicznego jest także możliwość regeneracji WA, co wydłuża czas pracy i obniża koszty eksploatacji złoża. W pracy [42] podano, na przykładzie SUW Dzieńkowice, koszty udziału filtrów węglowych w całym procesie uzdatniania wody wynoszą do 15%, a regeneracja węgla pozwala obniżyć je o ok. 50%. Dodatkowym atutem jest możliwość wykorzystania węgla do sorpcji zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych w jednym procesie. Chropowata powierzchnia stanowi idealne podłoże do kolonizacji cząstek WA przez mikroorganizmy.

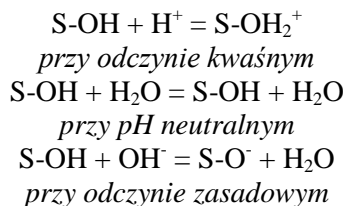
Źródłem do wytwarzania węgla aktywnych może być wiele substancji wyjściowych. Najczęściej są to: węgiel kamienny, węgiel brunatny i torf. WA można wytwarzać także z drewna, skorup orzechów, pestek czy kości. W ostatnich latach prowadzi się także badania nad wykorzystaniem w tym celu innych materiałów, m.in. osadów ściekowych, czy syntetycznych odpadów polimerowych. Badania nad wykorzystaniem tworzyw poliestrowych (PET) do sorpcji fenolu i THM-ów opisano w pracy [17]. Otrzymane WA charakteryzowały się niską zawartością popiołu, a pojemności sorpcyjne względem fenolu były w zakresie wartości charakterystycznych dla komercyjnych WA. Przezroczyste butelki drobno mielono i zwęglano w piecu rurowym. Proces spalania prowadzono w atmosferze azotu lub pary wodnej. Czas zwęglania, tj. do osiągnięcia zadanej temperatury (500-900 °C) wynosił 1 h. Natomiast wykorzystanie osadów ściekowych (komunalnych i przemysłowych) do produkcji węgla aktywnego zaprezentowano w pracy [33]. Wstępnie zgranulowane i wysuszone komunalne osady ściekowe wprowadzano do pieca elektrycznego (nagrzanego do temperatury 430, 530, 630, 730 °C). Czas pirolizy wynosił 30, 60 i 90 minut. Testy dla osadów przemysłowych prowadzono przez 60 minut w temperaturze 430, 530, 630 °C. Materiały otrzymane z osadów przemysłowych cechowały się bardzo wysoką wytrzymałością mechaniczną (powyżej 93%). Materiały z osadów pochodzenia komunalnego posiadały także prawie równomierny rozkład porów w całym zakresie ich promieni. Wyniki badań potwierdziły wysoką zawartość popiołu, co wpływało niekorzystnie na zmniejszenie ich pojemności sorpcyjnej.

Wykorzystanie PET i osadów ściekowych do wytwarzania sorbentów, jest bardzo ważnym kierunkiem badań ze względu na aspekt możliwości zagospodarowania tych odpadów.

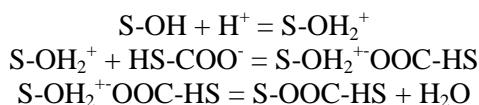
Do aktywacji materiałów wyjściowych w celu uzyskania węgla aktywnego, wykorzystuje się metody fizyczne (np. wysoka temperatura) i metody chemiczne (np. KOH, ZnCl₂, H₃PO₄). Najważniejszą cechą węgla aktywnych jest ich porowatość, a więc bardzo rozwinięta powierzchnia właściwa, nawet do 1000 m²/g. WA charakteryzuje się hydrofobową powierzchnią [13].

Węgłe aktywne występują zasadniczo w dwóch formach: pylistej (PWA) i granulowanej (GWA). Różnią się one zasadniczo właściwościami i zastosowaniem. Węgiel pylisty nie podlega regeneracji, co znacznie podnosi koszty jego eksploatacji, ale za to można go stosować w różnych punktach ciągu technologicznego uzdatniania wody. PWA jest szczególnie przydatny w przypadku dopływu zanieczyszczeń w wyższym stężeniu. GWA można łatwo poddać regeneracji, ale wykorzystanie go w ciągu technologicznym SUW jest ściśle określone, najczęściej w końcowej fazie procesu, tuż przed dezynfekcją wody [20]. Jak wykazano w pracy [41], spośród granulowanych węgla aktywnych, węgle formowane wykazują lepsze właściwości sorpcyjne niż ziarniste.

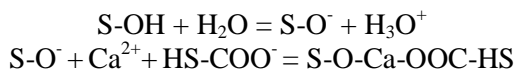
Mechanizm adsorpcji na powierzchni WA, na przykładzie substancji humusowych (SH), opisano w pracy [37] przedstawiając trzy warianty hipotetycznego modelu adsorpcji SH na adsorbencie. Ważnym czynnikiem wpływającym na sposób sorpcji SH na sorbencie jest pH roztworu. Sposób wiązania cząsteczek substancji humusowych na WA może zatem odbywać się według poniżej przedstawionych schematów:



Pierwszy z nich dotyczy warunków środowiska kwaśnego, w którym dochodzi do wymiany ligandu pomiędzy protonem grupy OH₂⁺ pochodzącym z sorbentu, a grupą karboksylową substancji humusowej. Proces sorpcji przy odczynie kwaśnym zazwyczaj zachodzi skuteczniej. Wyjaśnia się to tym, że węgiel aktywny ma dodatni ładunek powierzchniowy i są wówczas możliwe oddziaływania elektrostatyczne z obdarzoną ujemnym ładunkiem substancją humusową. Przedstawiono to schematycznie poniżej:



W przypadku, gdy sorbent i SH mają ujemny ładunek, wiązanie może być wynikiem mostkowania poprzez wielowartościowe kationy, jak Ca^{2+} , Mg^{2+} , czy Al^{3+} .



Ważnym także czynnikiem wpływającym na skuteczność procesu sorpcji SH jest twardość wody poddawanej uzdatnianiu. Na podstawie badań przedstawionych w pracy [22] można wnioskować, że obecność jonów Ca_2^+ w wodzie wpływa korzystnie na sorpcję związków humusowych. Wynika to z możliwości mostkowania dwuwartościowych jonów pomiędzy powierzchnią sorbentu a adsorbatu. W przypadku sorpcji wspomaganej ultradźwiękami obserwowano natomiast niekorzystny wpływ jonów wapnia na skuteczność procesu (inhibicja wolnych rodników).

2. BIOSORPCJA

Biosorpcja polega na współdziałaniu mikroorganizmów w procesie sorpcji. Mikroorganizmy dopływające na filtr węglowy kolonizują go i wytwarzają tzw. biofiltr, czyli biologicznie aktywny filtr węglowy BAF_w . Sorbenty skolonizowane i wspomagane przez mikroorganizmy nazywane są biosorbentami. Przy wykorzystaniu BAF_w obserwuje się dwa rodzaje procesów. Zwykle jeden z nich dominuje, ale mogą znajdować się w równowadze. W pierwszej fazie procesu, czyli wpracowania złoża, dominuje proces sorpcji, dopiero po zaadsorbowaniu odpowiedniej ilości zanieczyszczeń zachodzi drugi proces – biodegradacja. Dominację jednego procesu nad drugim (bądź ich równowagę) opisuje wskaźnik Eberhardta, Madsena i Sontheimera ($\text{EMS}=\text{s}$). Wyraża się on stosunkiem zmiany utlenialności mierzonej metodą nadmanganianową lub chromianową, do zmiany ilości tlenu rozpuszczonego

$$s = \Delta\text{ChZT}/\Delta\text{O}_2 \quad (1)$$

Wartość wskaźnika s wskazuje na procesy zachodzące w złożu BAF_w [6, 26]:

$s = 1$ – zachodzi równowaga procesów sorpcji i biodegradacji,

$s < 1$ – dominuje biodegradacja,

$s > 1$ – dominuje sorpcja,

$s = 0$ ($\Delta\text{ChZT} = 0$ i $\Delta\text{O}_2 = 0$ – żaden z procesów nie zachodzi,

$\Delta\text{ChZT} > 0$ i $\Delta\text{O}_2 = 0$ – zachodzi tylko sorpcja).

Mikroorganizmy występują w wodach naturalnych, dlatego każde złożo wykorzystywane w warunkach przemysłowych jest po pewnym czasie użytkowania zasiedlone

przez mikroflorę. Rodzaj oraz szybkość przyrostu biomasy są uzależnione od kilku warunków, takich jak: dopływ tlenu i materii organicznej, pH, rodzaj i ilość zanieczyszczeń, czy obecność substancji toksycznych w wodzie. Węgle aktywne są dobrym podłożem do skolonizowania przez bakterie ze względu na porowatą budowę. Błona biologiczna w warunkach przemysłowych w sposób naturalny jest tworzona bardzo długo. Powstaje na zewnętrznej stronie węgla, który jest bardziej chropowaty. Wnętrza porów są gładkie, dlatego mikroorganizmy zasiedlają je niechętnie [19, 43]. Błona, jaką tworzą bakterie na powierzchni sorbentu, może występować w trzech wariantach: ciągła gruba, ciągła cienka, nieciągła [30]. Jak podano w pracy [28], przy typowych stężeniach związków organicznych, najbardziej pożądana jest błona biologiczna o charakterze ciągłym i cienkim.

Zjawisko zasiedlania złoża przez mikroorganizmy, głównie bakterie, opisano w pracach [10, 24, 36]. Ale nie tylko bakterie biorą udział w procesach środowiskowych. Do organizmów biologicznie czynnych zalicza się wszystkie drobnoustroje, a także rzęski, wiciowce, czy małe ślimaki. Od niedawna w badaniach nad wykorzystaniem drobnoustrojów w biotechnologii i inżynierii środowiska oceniana jest skuteczność degradacji różnych zanieczyszczeń poprzez algi [40]. Podstawowymi warunkami koniecznymi do kolonizacji filtra jest ciągły dopływ tlenu oraz zanieczyszczeń - substancji pokarmowych. Po kilkumiesięcznej pracy filtra węglowego, na jego powierzchni wytwarza się biofilm. Mikroorganizmy biorą udział w biodegradacji zaadsorbowanych wewnątrz porów WA zanieczyszczeń – wydłużają tym samym czas pracy złoża, oraz stanowią naturalną barierę przed rozwojem mikroflory patogennej (konkurencja o substrat).

Udział mikroorganizmów w uzdatnianiu wody to nie tylko biosorbenty. Istnieją także inne metody wykorzystywania drobnoustrojów w procesie oczyszczania wód. Doskonałym przykładem są filtry, przede wszystkim filtry powolne. Ich działanie jest bardzo podobne do procesu biosorpcji na złożach węglowych. Kolejnym przykładem są reaktory przeznaczone do nityfikacji/denitryfikacji zanieczyszczeń. Wykorzystuje się do tego mikroorganizmy immobilizowane na podłożu stałym bądź w postaci wolnej, jako osad zawieszony. Nieco odmienną formą wykorzystania mikroorganizmów jest infiltracja. Polega na wzbogacaniu warstwy wodonośnej wodami powierzchniowymi lub opadowymi. Zakłada się, że obok takich procesów jak: filtracja, sedymentacja, reakcje redox, właśnie biochemiczny rozkład zanieczyszczeń przez drobnoustroje spełnia największą rolę w uzdatnianiu wód [20].

Mikroorganizmy są także przedmiotem badań naukowców zajmujących się degradacją zanieczyszczeń, ale niezwiązanych bezpośrednio z procesem uzdatniania wody. Działalność enzymatyczna drobnoustrojów jest znana i wykorzystywana od wielu lat w różnych gałęziach przemysłu, na dużą skalę. Na szczególną uwagę zasługują badania nad mikroorganizmami immobilizowanymi, co według doniesień literaturowych daje wyższą skuteczność, niż działalność mikroorganizmów wolno żyjących. Potwierdzają to badania nad sorpcją cynku przez *Aspergillus niger* [9]. Przedmiotem pracy

[38] było natomiast zbadanie możliwości biosorpcyjnych biosorbentu – grzyba *Trichoderma viride* – wobec jonów Fe(III). Określano, które grupy funkcyjne na biosorbencie odgrywają najistotniejszą rolę w wiązaniu jonów Fe. Ustalono, że głównym mechanizmem odpowiedzialnym za wychwytywanie Fe jest wiązanie koordynacyjne pomiędzy badanym pierwiastkiem, a azotem z grup peptydowych biosorbentu. Modyfikacja powierzchni grzyba poprzez dodanie NaOH powoduje zmianę jego struktury wpływającą na zwiększenie skuteczności usuwania żelaza.

Doskonałym źródłem mikroflory jest osad czynny. Jest on wpracowaną biocenozą, która dobrze współgra ze sobą w procesach biochemicznych. Dlatego też osad czynny stosuje się jako substrat badań nad oceną skuteczności biosorpcji i biodegradacji zanieczyszczeń. Przykładem wykorzystania mikroorganizmów osadu czynnego są badania dotyczące biosorpcji fluorantenu, które opisano w pracy [27]. Wykazano tam, że osad czynny usuwa z wysoką skutecznością fluoranten. Udział mikroorganizmów w procesie biofiltracji gazów opisano w pracy [5]. Do rozkładu związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni sorbentu wykorzystywane są bakterie heterotroficzne występujące w wodzie i glebie. Na szczególne zainteresowanie zasługują bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Amykolata*, *Arhobacter*, *Mycoplana*, *Xanthobacter*, czy *Bacillus*. Badana jest także przydatność gotowych biopreparatów do biodegradacji zanieczyszczeń. Jak przedstawiono w pracy [25], wykorzystanie preparatów zawierających mikroorganizmy i enzymy jest wysoce uzasadnione. Potwierdzają to badania z wykorzystaniem biopreparatu DBC-plus do biodegradacji substancji ropopochodnych z zaolejonych gleb. Istotnym problemem w ocenie eksploatacji filtrów węglowych są przerwy w ich pracy, które wpływają niekorzystnie na aktywność biologiczną biofilmu [29]. Z przedstawionych badań wynika, że podczas postojów w czasie pracy filtrów węglowych zasiedlonych przez mikroflorę, notowano zwiększenie stężenia azotu amonowego, utlenialności oraz podwyższenie zagniwalności wody. Dotyczyło to szczególnie głębszych warstw złoża. Ponowne wznowienie pracy filtru skutkowało niemalże natychmiastowym obniżeniem badanych wskaźników. W wycieku odnotowano natomiast znaczne podwyższenie azotu organicznego, co było spowodowane rozkładem obumarłych komórek drobnoustrojów.

W wodach poddawanych biologicznym metodom uzdatniania stosowane są następujące procesy: nityfikacja, denityfikacja, tlenowe utlenianie materii organicznej, utlenianie Fe^{2+} i Mn^{2+} oraz związków siarki. Procesy te zachodzą przy udziale enzymów zarówno wewnątrz komórek drobnoustrojów, jak i na ich powierzchni. Do biodegradacji dochodzi na całej powierzchni złoża dzięki błonie biologicznej [14]. Na filtrze można wyróżnić obszary, gdzie zachodzą procesy tlenowe oraz beztlenowe – położone głębiej, wewnątrz porów. Niekorzystnym aspektem, związanym z występowaniem biofilmu i biodegradacją zanieczyszczeń, jest możliwość tworzenia się szkodliwych dla zdrowia ludzi i zwierząt endotoksyn i innych związków metabolicznych, np. H_2S , który nadaje nieprzyjemny zapach. Problemem jest także przedostawa-

nie się do odpływu dużej ilości mikroorganizmów, potencjalnie chorobotwórczych i opornych na biodegradację [19, 25].

3. PROCES BIOSORPCJI I JEGO INTENSYFIKACJA

Biosorpcja jest to sorpcja zanieczyszczeń usuwanych przy wykorzystaniu określonego sorbentu, przy współudziale mikroorganizmów, najczęściej występujących w postaci biofilmu na złożu. Jako intensyfikację procesu rozumie się wspomniane wcześniej procesy kombinowane, jak np. wykorzystanie utleniania chemicznego przed prowadzoną sorpcją. Naukowcy poszukują nadal nowych technik pozwalających na skuteczniejsze prowadzenie oczyszczania wód, mając na względzie ochronę środowiska i aspekt ekonomiczny.

Do najczęściej wykorzystywanych metod modyfikacji w biotechnologii zalicza się: utlenianie, fotolizę i sonifikację.

3.1. UTLENIANIE

Utlenianie chemiczne prowadzi się w celu uskutecznienia sorpcji, koagulacji, czy biodegradacji. Do utleniania chemicznego wykorzystuje się następujące związki: ClO_2 , KMnO_4 , O_3 .

Badania z użyciem metody utleniania są znane i prowadzone od wielu lat. Metoda kombinowana sono-oxydacja (sonifikacja i utlenianie) była przedmiotem badań opisanych w pracy [4]. Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że połowiczna degradacja substancji humusowych (SH) określona zawartością całkowitego węgla organicznego (OWO), była możliwa już po godzinie. W pracy [11] przedstawiono wyniki badań dotyczących szybkości usuwania SH określonych jako OWO. Opisano zależność między wzrostem dawki stosowanego nadtlenu wodoru (H_2O_2) a szybkością usuwania OWO. Skojarzoną metodę oksydacji z sonifikacją lub radiacją ultrafioletową do usuwania SH stosowali także inni badacze [16]. Wykazali oni, że fotodegradacja zachodzi z większą wydajnością i w krótszym czasie niż równolegle prowadzona ultrasonodegradacja. W pracy [8] opisano sorpcję SH na biologicznych filtrach węglowych z wstępnym ozonowaniem, które zwiększyło efektywność procesu o 10%. Jak podaje [2], stosowanie H_2O_2 bezpośrednio przed biologicznym filtrem aktywnym, bez wcześniejszej adaptacji bakterii lub w zbyt wysokim stężeniu, prowadzi do ich dezaktywacji. Zastosowanie ozonowania i sprzężonego działania ozonu i WA, pozwala na efektywną degradację kwasu naftalenosulfonowego [31]. W pracy [12] badano skuteczność rozkładu bromofenolu i fenolu (podobna adsorbowalność) na biologicznie aktywnym węglu i złożu piaskowym, z wcześniejszym ozonowaniem. Otrzymane

wyniki wskazują jednoznacznie, że złożami usuwającymi badane związki z większą skutecznością są złoża z biologicznie aktywnym węglem. Proces ten jest bardziej korzystny nawet wtedy, gdy biodegradacja zachodzi z trudem, jak w przypadku bromofenolu (oporny na degradację).

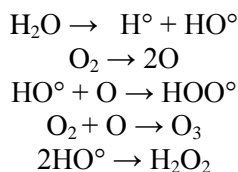
3.2. FOTOLIZA UV

Proces ten polega na rozpadzie związków chemicznych, które poddano działaniom promieni UV, rentgenowskim oraz gamma. Zachodzi pod wpływem działania fotonów, w wyniku czego z dowolnego związku chemicznego uwalniane są jony. Dzięki temu zabiegowi, związki organiczne stają się bardziej podatne na usuwanie ich z wody, np. w procesie sorpcji. Badania nad zastosowaniem promieniowania UV oraz UV połączonego z biosorpcją oraz metodą pogłębionego utleniania (H_2O_2) opisano w pracy [39]. W badaniach tych testowano usuwanie ubocznych produktów dezynfekcji w kilku wariantach: poprzez promieniowanie, utlenianie, układ sprzężony UV/ H_2O_2 , oraz UV/biosorpcja. Wyniki badań wskazują jednoznacznie, że efekty usuwania ubocznych produktów dezynfekcji poprzez stosowanie UV lub H_2O_2 są nieznaczne. Zastosowanie obu metod jednocześnie pozwoliło na lepsze usuwanie zanieczyszczeń z wody, ale skuteczność procesu była zależna od dawki UV oraz stężenia H_2O_2 . Zastosowanie pogłębionego utleniania w połączeniu z biosorpcją wykazało znaczące obniżenie zawartości badanych związków, co daje możliwość skutecznego obniżenia ubocznych produktów dezynfekcji. Dodatkowo stwierdzono, że zastosowanie pogłębionego utleniania z biosorpcją nie wpływa na stabilność wody.

3.3. SONIFIKACJA

Wśród stosunkowo nowych technik wykorzystywanych w badaniach jest ultradźwiękowa modyfikacja procesów. Sposobem modyfikacji sorpcji może być tzw. sono-sorpcja, czyli proces sorpcji z wykorzystaniem energii pola ultradźwiękowego. Ultradźwięki (UD) są to fale sprężyste o częstotliwości powyżej 20 kHz. Obszar, w którym rozchodzą się fale ultradźwiękowe nazywa się polem ultradźwiękowym i oznacza zasięg rozprzestrzeniania się energii ultradźwiękowej. Czynne oddziaływania ultradźwiękowe o dużej energii prowadzą zwykle do nieodwracalnych zmian ośrodka. Mają wpływ na przebieg już zachodzących w nim reakcji, jak i na wzbudzenie nowych [34]. Ultradźwięki można zastosować względem węgli aktywnych, roztworów, bądź całych układów węgiel + roztwór (co jest łatwiejsze do wykonania w przypadku procesów prowadzonych w warunkach statycznych). Zasada działania ultradźwięków polega na zapoczątkowaniu zmian w układzie poddanym działaniu pola poprzez wzrost ciśnienia i temperatury. Działanie ultradźwięków może wpływać na utlenianie/redukcję w roztworze, degradację polimerów i innych związków che-

micznych, czy szybkość reakcji [35]. Generowanie fal prowadzi do powstawania pęcherzyków kawitacyjnych o temp. 5000 K i ciśnieniu ok. 500 atm. Pęcherzyki te są w głównej mierze odpowiedzialne za reakcje sonochemiczne [18]. 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. Proces kawitacji polega na kompresji pęcherzyków i termicznej dysocjacji cząsteczek wody, zgodnie z następującymi reakcjami:



Wskutek tych reakcji powstają: ozon, H_2O_2 i rodniki: H° , HO° , HOO° o bardzo dużej reaktywności [4]. Celem prowadzenia procesu sonifikacji przed sorpcją jest otrzymanie związków o mniejszej masie cząsteczkowej, przez co adsorbowalnych także przez mikropory (zwiększenie pojemności sorpcyjnej węgla), oraz uzyskanie związków łatwiejszych do biodegradacji i lepiej przyswajalnych przez mikroorganizmy. Różne związki organiczne są przedmiotem badań naukowców testujących przydatność ultradźwięków. Przykładem takiej substancji jest sacharyna. W pracy [1] przedstawiono wyniki badań nad wpływem pola ultradźwiękowego na ten związek. Wykazano, że ultradźwięki mają wpływ na poprawę sorpcji sacharyny. Wraz ze wzrostem czasu sonifikacji maleje stężenie węgla organicznego określonego OWO. Prowadzono także badania nad oceną wpływu UD na pracę węglowych filtrów biologicznych. Badania z tego zakresu [15] wskazują, że, istnieje korzystny wpływ ultradźwięków o mocy 10 W na wzrost liczebności bakterii w złożu, skutkujący lepszą biodegradacją związków organicznych (chlorek 2,3,5-trifenylo-tetrazoliowy) w bioreaktorze. W pracy [23] opisano wpływ pola ultradźwiękowego na roztwór kwasów humusowych, oczyszczany następnie na biologicznym filtrze węglowym. Rezultaty uzyskane z badań pozwalają stwierdzić, że UD pozwoliły znacznie obniżyć zawartość materii organicznej po sorpcji w początkowym etapie procesu. Praca [24] na temat wspomaganie sorpcji i biosorpcji działaniem UD na kwasy humusowe przedstawia korzystny wpływ zarówno reakcji sonochemicznych względem roztworu, jak i działania mikroorganizmów na degradację zaadsorbowanych zanieczyszczeń na złożu węglowym. Oba sposoby wspomaganie sorpcji spowodowały wydłużenie czasu pracy filtrów oraz obniżenie badanych wskaźników. Badania nad wykorzystaniem pola ultradźwiękowego do regeneracji złoża polimerowego opisano natomiast w pracy [3]. Stwierdzono, że UD ułatwiają desorpcję związków. Zjawisko to może mieć zastosowanie do rege-

neracji złożeń, które nie mogą być poddane procesom chemicznym, czy termicznym, jak jest w przypadku np. adsorbentów polimerowych.

Od natężenia ultradźwięków zależy powodzenie procesu. Zastosowanie wysokich natężeń będzie prowadziło do działania dezintegracyjnego komórek, natomiast niskie natężenie może stymulować bądź wzrost mikroorganizmów, bądź produkcję enzymów biorących udział w przemianach związków. Wysokie natężenia, prowadzące do niszczenia struktur komórkowych, wykorzystuje się przede wszystkim do dezynfekcji wody. Przedmiotem badań [18] była ocena skuteczności dekontaminacji zanieczyszczeń mikrobiologicznych w wodzie za pomocą UD. Wyniki ich badań wskazują na duży stopień usuwania drobnoustrojów, ale zakładają wykorzystanie sonifikacji w układzie kombinowanym np. z ozonowaniem, chlorowaniem, czy promieniowaniem UV. Znane jest także zastosowanie UD w celu dezintegracji komórek bakteryjnych pochodzących z osadów ściekowych. Proces ten opisano w pracy [21]. Autorzy na podstawie przeprowadzonych badań uzyskali zadowalające wyniki w zakresie rozkładu biozłoża, a co za tym idzie wzrostu produkcji biopaliwa. UD można stosować także jako czynnik wspomagający wzrost i przemiany biochemiczne drobnoustrojów. Badania w tym zakresie dotyczą oceny wpływu ultradźwięków na produkcję etanolu przez drożdże [15]. Okazało się, że UD o mocy 10 W mogą zwiększać aktywność biologiczną *Sacharomyces cerevisiae*. Efekt sonifikacji utrzymywał się przez 24 h. Zastosowano także ultradźwięki do wstępnej obróbki osadów ściekowych [7]. Ocena wyników (na podstawie ChZT) pozwalała wnioskować autorom, że stopień usunięcia materii organicznej po UD wzrastał z 11-19% do 25-57%. Dodatkowo zaobserwowano degradację związków karbocyklicznych, alifatycznych, węglowodorów oraz węglowodanów.

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionej literatury dotyczącej procesu adsorpcji/biosorpcji i możliwości intensyfikacji tych procesów, nasuwają się następujące uwagi i spostrzeżenia:

- Sorpcja jako proces podstawowy, czy też intensyfikowana działaniem innych czynników, jest skutecznie wykorzystywana do oczyszczania wody z różnych substancji, od tych stosunkowo prostych - jak fenol, do bardziej skomplikowanych pod względem masy czy budowy - jak chlorek 2,3,5-trifenylo-tetrazoliowy.
- Do najczęściej stosowanych metod w układach skojarzonych z sorpcją należą odpowiednio: utlenianie (H_2O_2), sonifikacja (UD), fotoliza (UV). Wśród przedstawionych metod, z wysoką skutecznością stosowano układy: UD/ H_2O_2 oraz UV/ H_2O_2 , a także jako procesy pojedyncze do wspomaganie sorpcji/biosorpcji.

Jednakże najlepsze rezultaty otrzymywano badając skuteczność procesu w układach skojarzonych.

- Przedstawione metody (UD/H₂O₂/UV) stosowane bezpośrednio przed złożem biologicznym mogą przynieść efekt negatywny, poprzez dezintegrację mikroorganizmów. Ale wykorzystanie tych metod, zwłaszcza skojarzonych ze sobą, jest skuteczne przy dezynfekcji wody.
- Do wytwarzania sorbentów można stosować niekonwencjonalne „materiały”, jak odpadowe tworzywa (PET) czy osady ściekowe. Metody te wymagają dalszych badań dla poprawy końcowych parametrów uzyskanego produktu. Może to częściowo przyczynić się do sukcesywnego zagospodarowania odpadów.

Badania finansowano ze środków finansowych BS-PB-401/301/12 i grantu na rzecz młodych naukowców - BS/MN-401-321/11. Paulina Olesiak jest stypendystką projektu DoktorIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska.

LITERATURA

- [1] BERNARDO E.C., FUKUTA T., FUJITA T., ONA E.P., KOJIMA Y., MATSUDA H., *Enhancement of saccharin removal from aqueous solution by activated carbon adsorption with ultrasound treatment*, Ultrasonics Sonochemistry, 2006, Vol. 13, 13-18.
- [2] BŁAŻEJEWSKI M., MEJBAUM Z., *Próba wykorzystania nadtlenu wodoru do intensyfikacji procesów biodegradacji w złożu biologicznie aktywnego filtra węglowego*. Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Częstochowa 1998, 154-160.
- [3] BREITBACH M., BATHEN D., *Influence of ultrasound on adsorption processes*, Ultrasonics Sonochemistry, 2001, Vol. 8, 277-283.
- [4] CHEMAT F., TEUNISSEN P.G.M., CHEMAT S., BARTELS P.V., *Sono-oxidation treatment of humic substances in drinking water*, Ultrasonics Sonochemistry 2001, Vol. 8, 247-250
- [5] CHMIEL K., PALICA M., *Modelowanie procesu biofiltracji*. Rocznik Ochrony Środowiska, 2005, Vol. 7, 143-171.
- [6] JANOSZ-RAJCZYK M., *Ćwiczenia laboratoryjne z technologii wody*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2009.
- [7] JIANG J., ZHAO Q., WEI L., WANG K., LEE D.-J., *Degradation and characteristic changes of organic matter in sewage sludge using microbial fuel cell with ultrasound pretreatment*. Bioresource technology, 2011, Vol. 102, 272-277.
- [8] KALETA J., *Substancje humusowe w środowisku wodnym*, Zaszty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 2004, Vol. 218, No. 38, 39-53.
- [9] KARWOWSKA E., LEBKOWSKA M., PIELACH L., APOLINARSKI M., *Usuwanie cynku z roztworów wodnych i ścieków z zastosowanej immobilizowanej i nie immobilizowanej biomasy Aspergillus niger*. Rocznik Ochrony Środowiska, 2009, Vol. 11, 923-933.
- [10] KIEDRYŃSKA L., *Zasiedlanie granulowanych węgla aktywnych przez mikroorganizmy w procesie uzdatniania wody*. Ochrona Środowiska, 2004, Vol. 26, No. 1, 39-42.
- [11] KIM I., HONG S., HWANG I., KWON D., KWON J., HUANG C.P., *TOC and THMFP reduction by ultrasonic irradiation in wastewater effluent*, Desalination 2007, Vol. 202, 9-15

- [12] KIM W.H., NISHIJAMA W., BAES A.U., OKADA M., *Micropollutant removal with saturated biological activated karbon (BAC) in ozonation-BAC process*. Water Science Technology, 1997, Vol. 36, No. 12, 283-298.
- [13] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009.
- [14] KRAJEŃSKI P., *Biopreparaty – historia, rozwój i aplikacje*. Wodociągi-Kanalizacja, 2006, Vol. 1, No. 23, 24-29.
- [15] LIU H., HE Y., QUAN X., YAN Y., KONG X., LIA A., *Enhancement of organic pollutant biodegradation by ultrasound irradiation in a biological activated carbon membrane reactor*, Process Biochemistry, 2005, Vol. 40, 3002-3007.
- [16] MAHVI A.H., MALEKI A., REZAEI R., SAFARI M., *Reduction of humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation*, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., 2009, Vol. 6, No. 4, 233-240.
- [17] MARZEC M. I., MORAWSKI A.W., *Odpadowy poli(tereftalan etylenu) (PET) prekursorem węgla aktywnego?* Konferencja Naukowo-Techniczne Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Materiały konferencyjne, Częstochowa, 2002, 118-127.
- [18] MASON T.J., JOYCE E., PHULL S.S., LORIMER J.P., *Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water*, Ultrasonics Sonochemistry, 2003, Vol. 10, 319-323
- [19] MOŁCZAN M., *Podstawy modelowania matematycznego procesu adsorpcji-biodegradacji w biologicznie aktywnych złożach granulowanych węgla aktywnych*. Ochrona Środowiska, 2006, Vol. 28, No. 3, 9-14.
- [20] NAWROCKI J., *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Część I i II. Wydawnictwo Naukowe UAM i PWN, Warszawa, 2010.
- [21] NICKEL K., NEIS U., *Ultrasonic desintegration of biosolids for improved biodegradation*. Ultrasonic sonochemistry, 2007, Vol. 14, 450-455.
- [22] OLESIAK P., STĘPNIAK L., *Wpływ twardości wody i pH roztworów na efektywność sonosorpcji substancji humusowych na węglu aktywnym*, 2013, Vol. 16, No. 3, 405-415.
- [23] OLESIAK P., STĘPNIAK L., KUSIAK M., *Sorpcja związków humusowych na filtrach węglowych w warunkach przepływowych*, Monografia - Ochrona i Inżynieria Środowiska, Zrównoważony Rozwój, Kraków 2012, No. 4, 109-120.
- [24] OLESIAK P., STĘPNIAK L., STAŃCZYK-MAZANEK E., *Comparison of Ultrasound-Assisted Sorption under Different Conditions of the Process*, CET- Chemical Engineering, 2012, Vol. 32, 493-498.
- [24] PAPCIAK D., *Złoża biosorpcyjne w technologii oczyszczania wody*, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 2004, Vol. 218, No. 38, 85-94.
- [25] PAPCIAK D., Zamorska J., *Możliwości zastosowania biopreparatu DBC-plus do wspomagania procesów biodegradacji substancji ropopochodnych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 2004, Vol. 218, No. 38, 95-107.
- [26] PERCHUĆ M., GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A., *Badania technologiczne wpływu rodzaju węgla użytego w BAF na usuwanie kwasów humusowych z wody pitnej*. Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Częstochowa 1998, 144-153
- [27] PIEKARSKA K., *Biosorpcja fluorantenu przez osad czynny*. Ochrona Środowiska, 1994, Vol. 2, No. 53, 7-10.
- [28] PRUSS A., BŁAŻEJEWSKI M., *Wpływ gradientu prędkości na grubość błony biologicznej na ziarnach złoża filtracyjnego i usuwanie z wody azotu amonowego*. Materiały Konferencyjne „II Kongres Inżynierii Środowiska Lublin, 2005, 261-269
- [29] PRUSS A., *Wpływ przerw w eksploatacji filtrów węglowych na ich aktywność biologiczną*. Ochrona Środowiska, 2007, Vol. 29, No. 3, 55-58.

- [30] PRUSS A., MACIOŁEK A., LASOCKA-GOMUŁA I. (2009), *Wpływ aktywności biologicznej złóż węglowych na skuteczność usuwania związków organicznych z wody*. Ochrona Środowiska, 2009, Vol. 31, No. 4, 31-34.
- [31] RIVERA-UTRILLA J., SANCHEZ-POLO M., MONDACA M.A., ZAROR C.A., *Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalensulfonic acids*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, Vol. 77, 883-890.
- [32] SOZAŃSKI M.M., URBANIAK A., *Rozwój współczesnych technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków*. Przegląd komunalny, 2002, Vol. 5, No. 128, 92-98.
- [33] STELMACH S., SOBOLEWSKI A. *Adsorbenty z osadów ściekowych*. Konferencja Naukowo-Techniczne Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Materiały konferencyjne, Częstochowa 2002, 128-147.
- [34] STĘPNIAK L., *Zastosowanie pola ultradźwiękowego do wspomaganie procesu koagulacji w uzdatnianiu wody*. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2006.
- [35] STĘPNIAK 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, Vol. 5, 29-33.
- [36] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody*. Ochrona Środowiska, 2010. Vol. 32, No. 3, 7-13.
- [37] ŚWIDERSKA R., ANIELAK A.M., *The significance of electrocinetic potential in the adsorption process of humic substances*, Rocznik Ochrony Środowiska, 2004, Vol. 6, 31-49.
- [38] SZMYT A., NASTAJ J., *Charakterystyka biosorbentu Trichoderma viride w procesie Biosorpcja jonów Fe (III) z roztworu wodnego*. Inżynieria i aparatura chemiczna, 2010, Vol. 4, 78-79.
- [39] TOOR R., MOHSENI M., *UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water*. Chemosphere, 2007, Vol. 66, 2087-2095.
- [40] URBAŃSKA M., KŁOSOWSKI G., *Algi jako materiał biosorpcyjny – usuwanie i odzysk metali ciężkich ze ścieków przemysłowych*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2012, Vol. 51, 52-77.
- [41] WILMAŃSKI K., *Warunki i efekty długotrwałego stosowania granulowanych węgla aktywnych w wodociągach*. V konferencja naukowo-techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Materiały konferencyjne, Częstochowa, 2006, 225-235.
- [42] WOJCIECHOWSKA K., *Badania udziałów filtrów węglowych w kosztach uzdatniania wody*. Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Częstochowa, 1998, 83-92.
- [43] WOLBORSKA A., ZARZYCKI R., CYRAN J., GRABOWSKA H., Wybór M., *Ocena biologicznej aktywności filtrów węglowych w uzdatnianiu wód powierzchniowych na przykładzie wodociągu Sulejów-Lódź*”. Ochrona Środowiska, 2003, Vol. 25, No. 4, 27-32.

METHODS OF SORPTION INTENSIFICATION IN WATER TREATMENT

Sorption of contaminants from water on activated carbon (AC) is a process often used in Water Treatment Plant (WTP). The advantages of this process arise from the sorbent used (AC). The most important include: the ability to regenerate and non-selective sorption to various types of pollution. It is also important that AC has properties which help to create favorable conditions for the settlement of the sorbent by microorganisms. In this case is a so-called colonized AC. Biofiltration process has beneficial effect on the removal efficiency of pollutants adsorbed within the AC pores through their biodegradation. Microorganisms involved in biodegradation lengthen the filtration time of the bed and form a natural barrier against the development of pathogenic microflora.

The aim of this study was to present conventional (oxidation - H_2O_2) and unconventional (sonification – US, photolysis - UV) methods support the sorption process with particular attention to biosorption, as the inherent consequence of the working bed. The most commonly studied and discussed intensification of sorption methods include oxidation, photolysis, and ultrasonication. Based on the analysis of literature data, we can conclude that all of the tested methods produce the desired result, ie, improving the efficiency of sorption. However, the best results are achieved in mixed systems, using more than one factor intensifying the test process. The best known and the most widely used method, also on an industrial scale, is oxidation.