

SORPCJA CHLORFENWINFOSU I BROMFENWINFOSU
Z WODNYCH ROZTWORÓW NA WĘGLU AKTYWNYMZygmunt Drabent, Halina Gosiewska, Kazimierz Kraśnicki
Akademia Rolniczo-Techniczna w Olsztynie

Chlorfenwinfos i bromfenwinfos jako związki silnie toksyczne stanowią potencjalne zagrożenie dla ekosystemów wodnych. Źródłem zanieczyszczenia mogą być między innymi odpady przemysłowe, ścieki z mycia sprzętu stosowanego do opryskiwania i resztki nie zużytych roztworów. Przydatność węgla aktywnego do usuwania związków organicznych z roztworów wodnych jest potwierdzona szeregiem badań. Z przeglądu piśmiennictwa dotyczącego sorpcji innych pestycydów na węglu aktywnym [4, 6, 7] można przypuszczać, że chlorfenwinfos i bromfenwinfos mogą być tą drogą skuteczniej od innych eliminowane z roztworów wodnych. Badania sorpcji prowadzono przeważnie na roztworach zawierających minimalne ilości sorbowanych związków, bliskie stężeniu spotykanym w wodach powierzchniowych [2, 3, 9]. W ściekach należy się liczyć ze stężeniami znacznie wyższymi, dochodzącymi do kilku, a nawet kilkudziesięciu mg/dm^3 . Z uwagi na zbliżoną budowę chemiczną badanych związków i stężenie roztworów wyjściowych należy wymienić pracę Schwartza [8], który badał sorpcję 2,4-D i CIPC. Obydwa związki zawierające pierścień aromatyczny były sorbowane w ciągu 4 godzin w 95% z roztworu o stężeniu 5 mg/dm^3 przez dawkę węgla 100-250 mg/dm^3 .

METODYKA BADAŃ

Do oznaczania stężenia chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu w ekstraktach z badanych roztworów wodnych zastosowano metodę chromatografii gazowej oraz chromatografię cienkowarstwową w celu potwierdzenia identyczności badanych związków. Ekstrakcję prowadzono za

pomocą chlorku metylenu. Szczegóły postępowania analitycznego podano w pracy Gosiewskiej [5] .

Sorpcję w układzie statycznym prowadzono w butelkach o pojemności $0,5 \text{ dm}^3$. Do butelek dodawano odważkę węgla i roztwór wyjściowy insektycydu o znanym stężeniu. Butelki z zawartością wytrząsano, a roztwór odwirowywano i poddawano ekstrakcji. Do badań użyto czterech gatunków węgla aktywnego: Carbopol H-1, S-2, M i Carbopol Z-2. Charakterystykę używanych węgli aktywowanych produkcji Zakładów Elektrod Węglowych w Raciborzu podano w pracy Gosiewskiej [5] .

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badania nad usuwaniem chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu z roztworów wodnych za pomocą węgla aktywowanego prowadzono w układzie sorpcji statycznej w funkcji czasu kontaktu węgla z sorbatem przy stałych parametrach mieszania i temperatury. Stosowano czas kontaktu od 0,25 do 24 godzin; stężenie wyjściowe roztworu - 50 mg/dm^3 a sorbentu $0,02 \text{ g/dm}^3$ (tab. 1). Podobne doświadczenie wykonano dla gramowej dawki sorbentu przy czasach kontaktu od 30 min do 8 godzin (tab. 2).

Wyniki przeprowadzonych badań wykazują, że czas kontaktu sorbentu z sorbatem wywiera znaczny wpływ na efektywność sorpcji, szczególnie przy niższych stężeniach węgla. Dla badanych związków sorpcja chlorfenwinfosu jest w większym stopniu uzależniona od czasu kontaktu. Przy stężeniu adsorbentu $0,02 \text{ mg/dm}^3$ różnica między efektywnością sorpcji półgodzinnej i dwunastogodzinnej wynosiła dla chlorfenwinfosu od 6 do 10%, a dla bromfenwinfosu od 4 do 7,5%, w zależności od rodzaju węgla. Przedłużenie czasu kontaktu do 24 godzin nie wpływało dodatnio na sorpcję.

Zwiększenie stężenia węgla znacznie obniżyło wpływ czasu na skuteczność sorpcji. Przykładowo, przedłużenie czasu kontaktu z 30 minut do 4 godzin zwiększyło efektywność sorpcji chlorfenwinfosu od 1,6 do 4,5%, a sorpcji bromfenwinfosu o 2% [5] . Wyniki te potwierdzają badania Adamskiego i wsp. [1] , którzy stwierdzili, że optymalny czas kontaktu sorbatu z węglem przy danym sposobie mieszania jest m.in. uzależniony od stężenia adsorbentu. Można więc przyjąć,

Wpływ czasu kontaktu na sorpcję chlorfenwinfosu na węglach aktywowanych (stężenie wyjściowe roztworu 50 mg/dm³, dawka węgla 0,020 g/dm³, temp. 20°C)

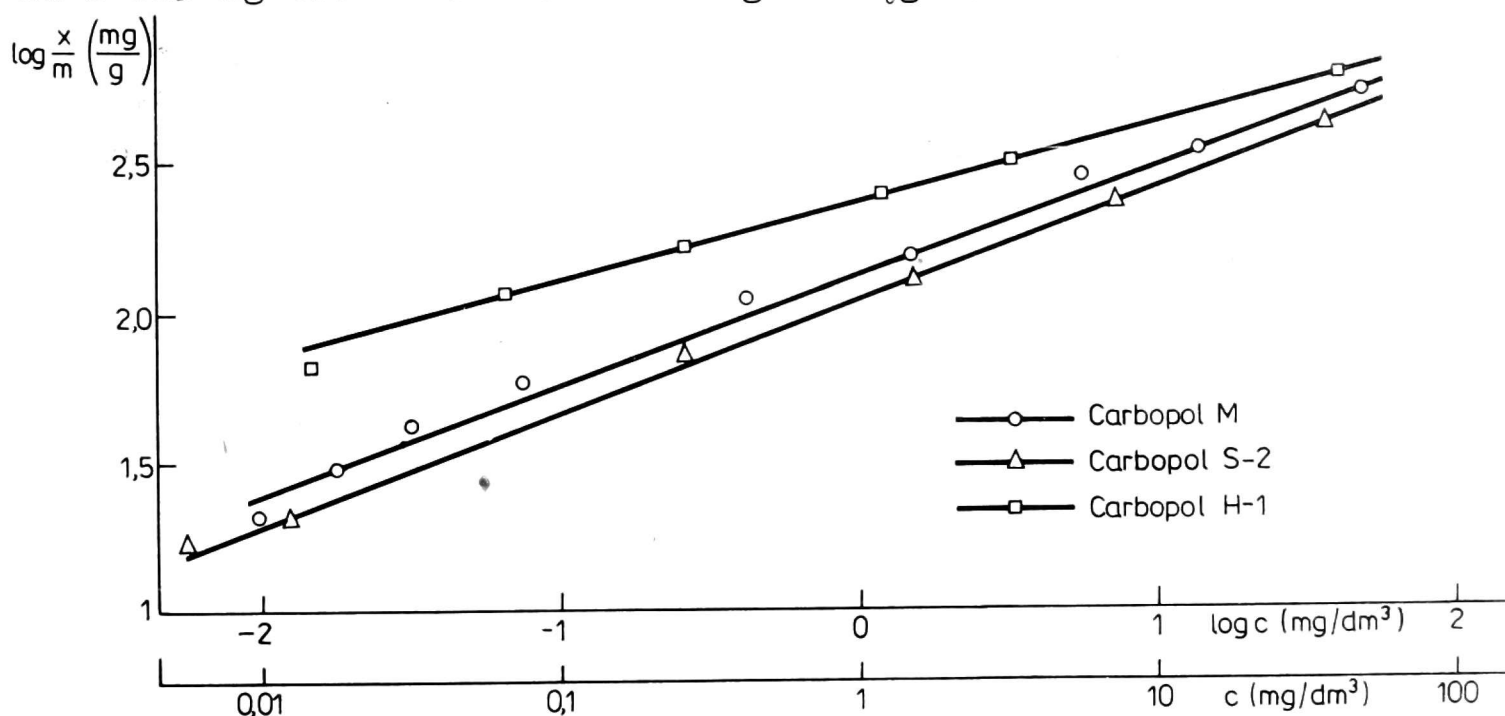
Czas kontaktu w godz	Carbopol H-1		Carbopol M		Carbopol S-2		Carbopol Z-2	
	pozosta- łość po sorpcji w mg/dm ³	efektyw- ność usuwania w %	pozosta- łość po sorpcji w mg/dm ³	efektyw- ność usuwania w %	pozosta- łość po sorpcji w mg/dm ³	efektyw- ność usuwania w %	pozosta- łość po sorpcji w mg/dm ³	efektyw- ność usuwania w %
0,25	42,6311	14,74	47,0000	6,00	45,2000	9,60	48,8218	2,36
0,50	39,9818	20,04	44,1862	11,64	44,8815	10,40	48,2008	3,60
1,00	37,9923	24,04	42,1661	15,68	44,3561	11,30	47,9211	4,16
2,00	38,0464	23,92	41,9908	16,02	43,2480	13,52	45,2009	9,60
4,00	37,5613	24,88	42,5904	14,96	43,1638	13,68	44,1881	11,64
8,00	36,6612	28,68	42,3019	15,40	42,8817	14,24	43,8854	12,24
12,00	36,2018	27,60	40,0880	22,00	41,6680	16,68	43,6244	12,76
24,00	35,8642	28,28	40,8815	22,00	42,7920	14,42	43,2064	13,60

Wpływ czasu kontaktu na sorpcję chlorfenwinfosu na węglach aktywowanych
(stężenie wyjściowe roztworu 50 mg/dm³, dawka węgla 1,00 g/dm³, temp. 20°C)

Czas kontaktu w godz	Carbopol H-1		Carbopol M		Carbopol S-2		Carbopol Z-2	
	pozosta- łość po sorpcji w mg/dm ³	efektyw- ność usuwania w %	pozosta- łość po sorpcji w mg/dm ³	efektyw- ność usuwania w %	pozosta- łość po sorpcji w mg/dm ³	efektyw- ność usuwania w %	pozosta- łość po sorpcji w mg/dm ³	efektyw- ność usuwania w %
0,50	0,8150	98,37	1,1285	97,74	1,3483	97,30	2,3100	95,38
1,00	0,3300	99,34	0,9841	98,03	1,1620	97,67	1,5677	96,86
2,00	0,0280	99,94	0,0573	99,88	0,0998	99,80	0,1120	99,77
4,00	0,0125	99,97	0,0452	99,90	0,0318	99,93	0,0819	99,83
6,00	0,0126	99,97	0,0456	99,91	0,0320	99,93	0,0820	99,83
8,00	0,0125	99,97	0,0452	99,90	0,0315	99,93	0,0790	99,84

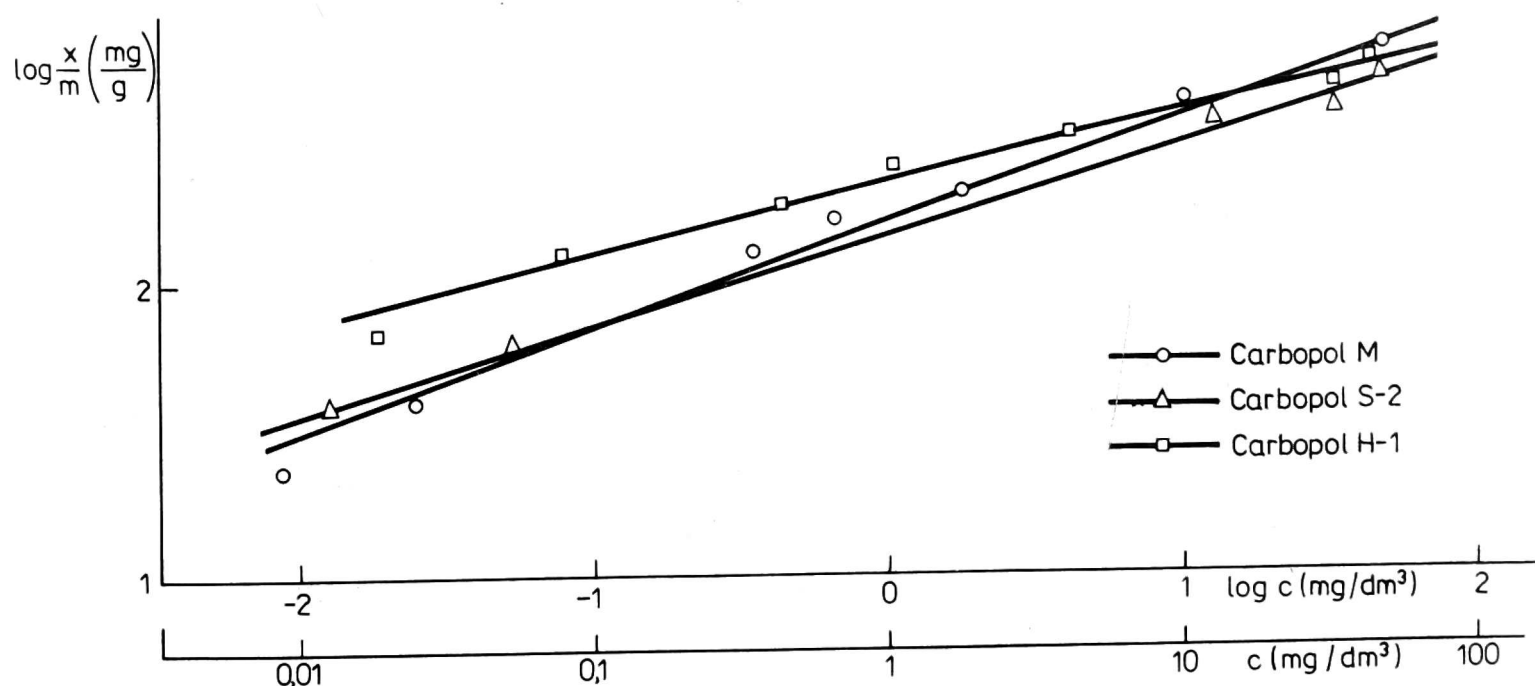
że czas kontaktu węgla z sorbatem powyżej pół godziny dla potrzeb praktyki i powyżej 4 godzin dla badań laboratoryjnych nie znajduje uzasadnienia.

Porównanie zdolności sorpcyjnych badanych węgli w zakresie stężeń od 0,01 do 3,20 g/dm³ wykazało znaczne różnice (rys. 1-2). Najlepszy był Carbopol H-1 sorbujący maksymalnie 790 mg chlorfenwinfosu i 685 mg bromfenwinfosu na 1 gram węgla.



Rys.1. Zdolności sorpcyjne badanych gatunków węgla aktywowanych w stosunku do chlorfenwinfosu

Odpowiednie wartości dla Carbopolu M wynoszą 604 i 533 mg/g węgla. Carbopol S-2 w tych warunkach lepiej sorbuje bromfenwinfos (485 mg/g) niż chlorfenwinfos (432 mg/g). W zależności od gatunku



Rys.2. Zdolności sorpcyjne badanych gatunków węgla aktywowanych w stosunku do bromfenwinfosu

węgla, dawka $0,15 \text{ g/dm}^3$ obniżała stężenie chlorfenwinfosu w roztworze wodnym od 86 do 94% przy stężeniu wyjściowym pestycydu równym 50 mg/dm^3 .

Podwojenie dawki węgla do $0,30 \text{ g/dm}^3$ powodowało obniżenie stężenia chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu do wartości od 97,0 do 99,4% w zależności od gatunku węgla. Dalsze zwiększanie stężenia węgla aktywowanego aż do $3,20 \text{ g/dm}^3$ nie doprowadziło do całkowitego usunięcia insektycydów z roztworu. Stężenia resztkowe zarówno bromfenwinfosu, jak i chlorfenwinfosu wynosiły około $5 \mu\text{g/dm}^3$. Z praktycznego punktu widzenia podwyższanie stężenia węgla w czasie sorpcji jednostopniowej powyżej $0,30 \text{ g/dm}^3$ nie jest uzasadnione.

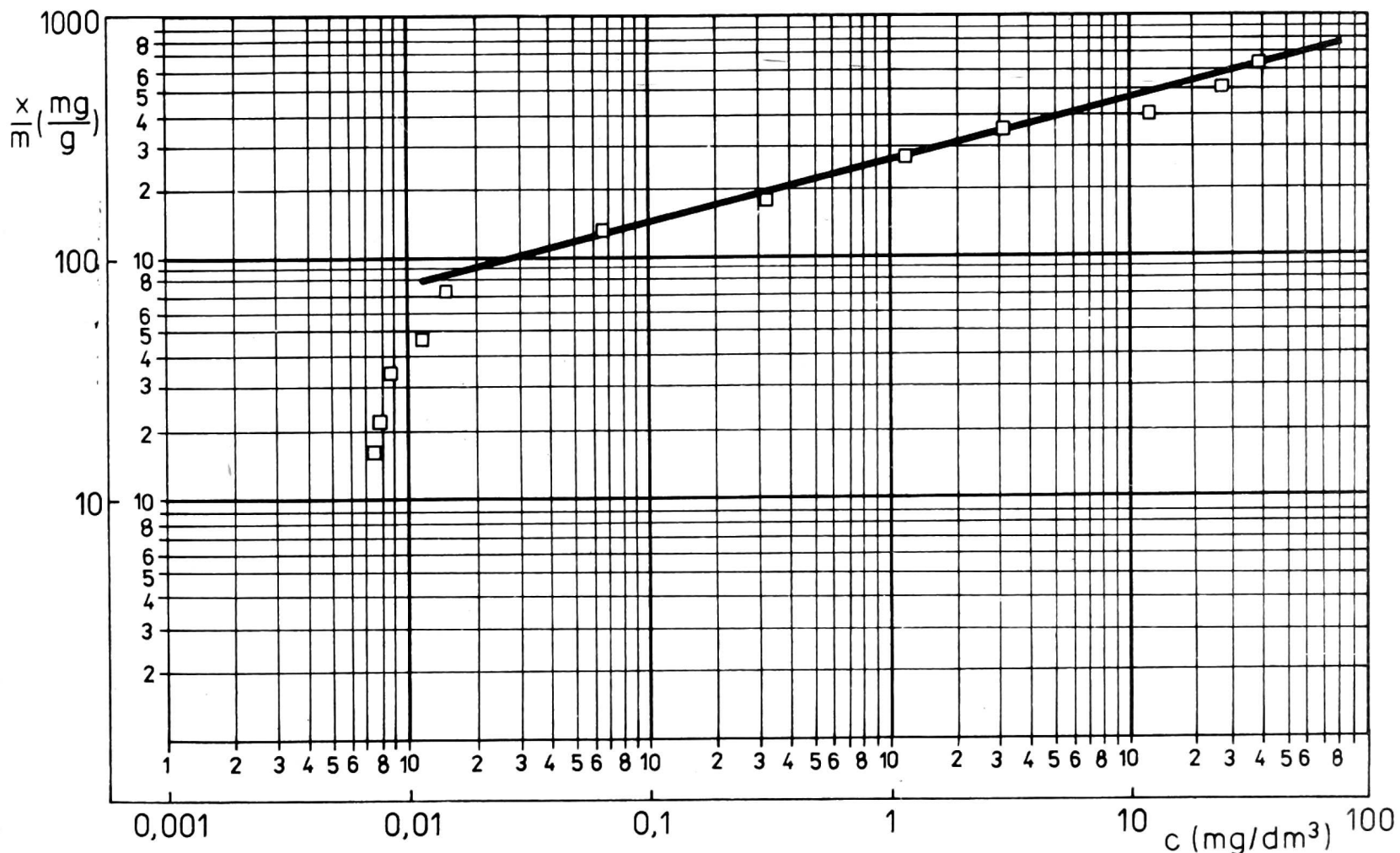
Wyniki sorpcji przedstawiono również w postaci zależności $1 \text{ g } \frac{x}{m} = f(\log c)$. Dla wszystkich badanych węgli obliczono stałe k i n równania izotermy. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono dwie izotermy Freundlicha dla Carbopolu H-1 i Carbopolu M. Stałe k i n dla badanych węgli przedstawiają się następująco:

gatunek węgla	chlorfenwinfos		bromfenwinfos	
	k	n	k	n
Carbopol H-1	240,0	3,77	209,0	3,78
Carbopol M	134,2	2,81	156,0	2,71
Carbopol S-2	126,6	3,02	146,5	2,88

Zależności dla węgli Carbopol M i Carbopol S-2 dają linię prostą w całym zakresie badanych stężeń. W przypadku sorpcji obydwu insektycydów na węglu Carbopol H-1 uzyskano dwa rodzaje krzywych. Do stężenia równowagowego $0,0113 \text{ mg/dm}^3$, dla chlorfenwinfosu i $0,0126$ dla bromfenwinfosu sorpcję można przedstawić w postaci prostej, odpowiadającej zależności w równaniu izotermy Freundlicha. Poniżej tych stężeń następuje gwałtowne załamanie prostej i adsorpcja obniża się do wartości bliskiej zeru.

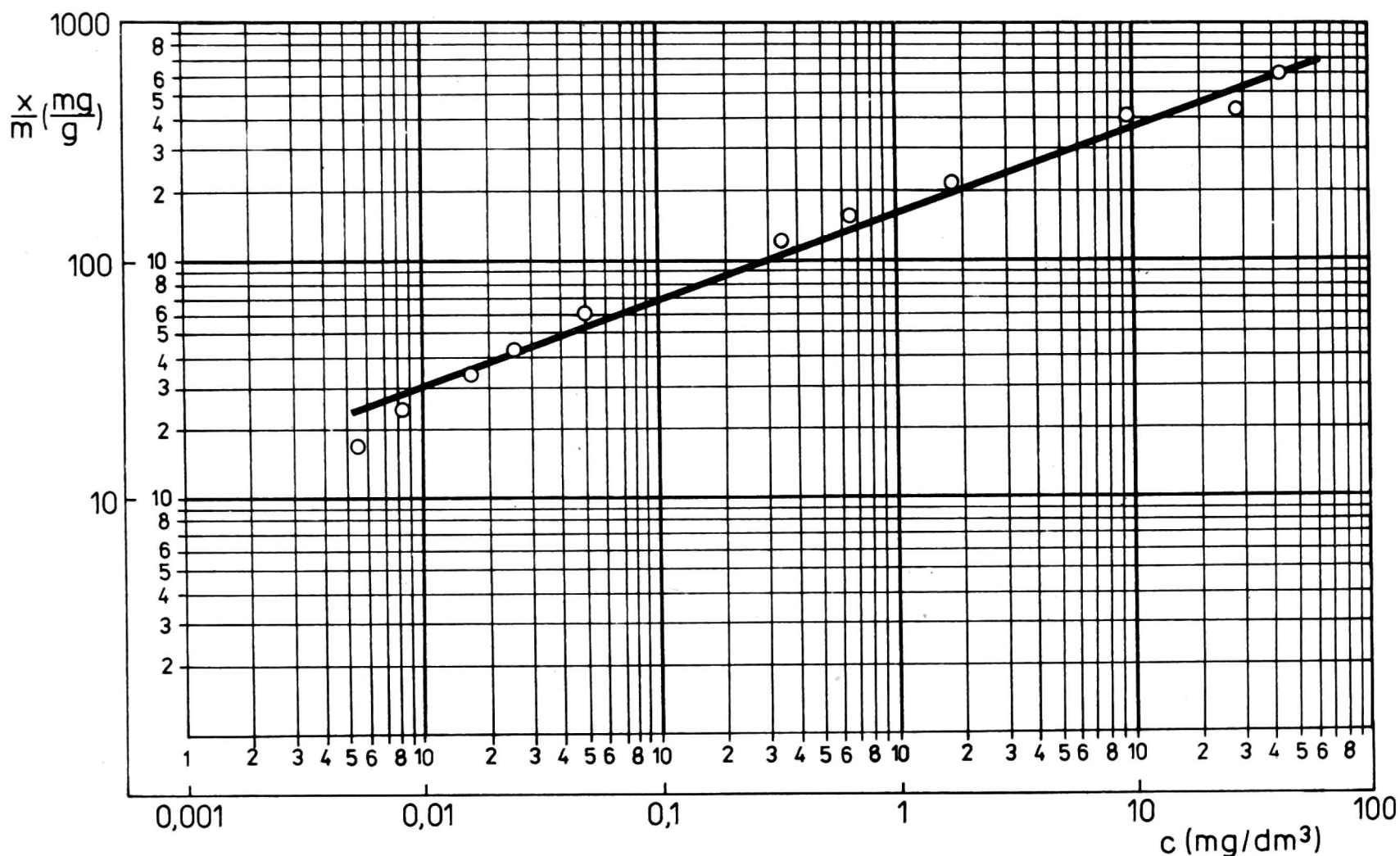
Uzyskane wyniki potwierdzają zatem wyniki Schwartza i Bauera,

którzy badali sorpcję na węglu innych pestycydów i stwierdzili odstępstwa od izotermy Freundlicha w zakresie wysokich i bardzo niskich stężeń Sorbatu.



Rys.3. Izoterma adsorpcji dla chlorfenwinfosu na węglu aktywowanym Carbopol H-1

Obniżenie stężenia chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu z 50 mg/dm³ do około 0,10 mg/dm³ wymaga użycia 1,20 g Carbopolu H-1, około 2,0 g Carbopolu M i 2,4 g Carbopolu S-2 na 1 dm³ roztworu. Zmniejszenie stężenia badanych insektycydów poniżej 0,01 mg/dm³ przy użyciu badanych węgli pylistych jest trudne i wymaga bardzo wysokich dawek węgla. Alternatywnymi sposobami usunięcia resztek po sorpcji statycznej może być zastosowanie kolumny z węglem granulowanym lub rozkład za pomocą ozonu.



Rys.4. Izoterma adsorpcji dla bromfenwinfosu na węglu aktywowanym Carbopol M

WNIOSKI

1. Zastosowanie sorpcji na węglu aktywowanym jest metodą w pełni przydatną do usuwania chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu z roztworów wodnych.

2. Uzyskane wyniki można wykorzystać w praktyce do obliczenia optymalnej dawki sorbentu z przedstawionych izoterm Freundlicha.

3. Z badanych krajowych węgli aktywowanych największą zdolność sorpcyjną wykazał Carbopol H-1, jednak zastosowanie większych dawek węgla zmniejsza różnice w zdolnościach sorpcyjnych między poszczególnymi gatunkami węgla.

4. Czas kontaktu sorbowanych związków z węglem jest ważnym czynnikiem wpływającym na efekty sorpcji. Do celów praktycznych wystarczający jest półgodzinny czas sorpcji.

5. Pozostałości po sorpcji wynoszące 0,02% stężenia początkowego utrzymują się mimo stosowania wysokich dawek węgla dochodzących do 3,20 g/dm³.

LITERATURA

1. Adamski W., Kowal A.L., Sozański M. Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowej: Metody fizykochemiczne oczyszczania wody i ścieków, 1979, Lublin.
2. Bauer U.: Vom Wasser, 1972, 39, 161.
3. El-Dib M.A., Abdel-Warith A.M., Ismail M.M.: Z. Wasser Abwasser Forch. 1973, 6, 63.
4. Gomella C., Belle J., Vassent D.: T.S.M. - L'Eau, 1971, 66, 183.
5. Gosiewska H.: Praca doktorska, 1980 AR-T Olsztyn.
6. Granovskaja G.L.: Vodosnabż. Sanit. Tech. 1973, 3, 3.
7. Morgeli B.: Tech. Eau Assain 1976, 358, 31.
8. Schwartz H.G.: Enviroment, 1967, 332.
9. Schmidt K.: Gas Wasserf., 1974, 2, 72.

З. Драбент, Х. Госевска, К. Красьници

СОРБЦИЯ ХЛОРФЕНВИНФОСА И БРОМФЕНВИНФОСА С ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Р е з ю м е

Четыре сорта активированного угля применялось с целью элиминирования хлорфенвинфоса и бромфенвинфоса с водных растворов. Самую высокую способность сорбции продемонстрировал карбопол Г-1. Однако некоторые количества инсектицидов остались в воде.

Z. Drabent, H. Gosiewska, K. Kraśnicki

SORPTION OF CHLORFENVINPHOS AND BROMFENVINPHOS FROM WATER
SOLUTION ON ACTIVATED COAL

S u m m a r y

Four types of activated coal were used for elimination of chlorfenvinphos and bromfenvinphos from water solutions. The highest sorption ability was demonstrated by Carbopol H-1 but still some amount of insecticides were present in water.