

Jadwiga KALETA, Dorota PAPCIAK, Alicja PUSZKAREWICZ

Katedra Zaopatrzenia w Wodę i Odprowadzania Ścieków
Politechnika Rzeszowska

USUWANIE PESTYCYDÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH W PROCESIE ADSORPCJI

REMOVAL OF PESTICIDES FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION

The paper presents the results of laboratory tests on possibilities to utilize active carbons produced in Poland (WD-ekstra, WG-12, WG-15, AG-5 and DTO) for removing pesticides from water. The objective of the tests was to arrive to quantitative formulation of the adsorption process, as well as determine the effect of various factors on process course. Attempt was undertaken to solve the tasks set in the study purpose using model experimental setups. Model solution with pesticide acetamiprid, in concentration of 5.00 mg/dm³, prepared on distilled water, was applied as adsorptive. The processes of adsorption conducted in a batch mode, were best described by Freundlich isotherms. The adsorption capacity of tested active carbons was calculated on the basis of the isotherms. The flow conditions were created/realized by columnar filtration method. On the basis of obtained results, the breakthrough curves, so-called isoplanes, were prepared and served in turn to determine the adsorption capacities in flow conditions. The DTO carbon exhibited the highest values of adsorption capacities, as determined in both non-flow and flow conditions. The exit curves (isoplanes) were also utilized to determine the mass penetration zone (the adsorption front height), as well as to calculate the rate of mass-exchange zone advance. The adsorption front height for tested carbons was five times lower than the adsorption bed height, thus confirming the high effectiveness of active carbons in pesticide removing.

1. Wprowadzenie

Skutecznym i często stosowanym procesem stosowanym do usuwania pestycydów z wody jest proces adsorpcji.

Na skuteczność sorpcji pestycydów wpływała ich rozpuszczalność, pestycydy fosforoorganiczne (lepiej rozpuszczalne) były gorzej usuwane od chloroorganicznych (trudno rozpuszczalnych) [1].

Podczas filtracji przez złożę wypełnione granulowanym węglem aktywnym z prędkością około 8 m/h skuteczność usuwania metoksychloru i lindanu dochodziła do 84%, natomiast malation, etion, trition nie były sorbowane [2].

Proces sorpcji wprowadzono w układ technologiczny uzdatniania wody ujmowanej z rzek Touluse i Choisy-le-Roi we Francji. Średnie stężenie pestycydów zawartych w wodach tych rzek oscylujące wokół wartości 4 mg/m^3 zostało obniżone do poziomu $0,1 \text{ mg/m}^3$ (zmniejszenie 97,5%) przy zachowaniu czasu kontaktu 10-14 min. [3].

Przeprowadzone badania z zastosowaniem pylistego węgla aktywnego wykazały, że stopień usuwania pestycydów hydrofilowych był wprost proporcjonalny do dawki adsorbenta. W celu obniżenia stężenia np. alachloru z wartości 10 mg/m^3 do 1 mg/m^3 zastosowano dawkę pylistego węgla aktywnego wynoszącą 46 mg/dm^3 [4].

Nieco lepszymi sorbentami od węgla aktywnych okazały się filtry wypełnione włóknami węglowymi. Filtrując roztwór wyjściowy o stężeniu pestycydów $2,5 \text{ mg/m}^3$ z prędkością 3 m/h (czas kontaktu 10 min.) uzyskano punkt przebiccia złoża ($0,1 \text{ mg/m}^3$) po przejściu około 250 dm^3 na 1 g wypełnienia, w przypadku węgla aktywnego przebiccie nastąpiło znacznie szybciej po 20 dm^3 na 1 g [5].

Do sorpcji lindanu i malationu o stężeniu 25 mg/m^3 ze ścieków stosowano popioły powstałe po spaleniu wytlóków z trzciny cukrowej (produktów odpadowych w przemyśle cukrowniczym). Przy zachowaniu optymalnych warunków procesu adsorpcji (czas kontaktu 60 min., $\text{pH}=6,0$, dawka adsorbenta 5 g/dm^3) uzyskiwano usunięcie pestycydów w granicach 97-98%. Pojemność sorpcyjna tego nietypowego sorbenta wynosiła około $2 \text{ } \mu\text{g}$ pestycydu na 1 g popiołu [6].

Pewną skuteczność w sorbowaniu pestycydów wykazały pyliste glinki modyfikowane jonami glinu i żelaza [7].

Skuteczność sorpcji pestycydów mogą zmniejszać kwasy humusowe obecne w oczyszczanej wodzie. Z jednej strony działają one jako konkurencyjne adsorbaty, zaś z drugiej tworzą z usuwanymi zanieczyszczeniami hydrofilowe, trudno sorbowalne kompleksy [8].

Do usuwania niektórych pestycydów można zastosować proces wymiany jonowej, głównie na anionitach silnie zasadowych [9].

2. Cel badań

Celem przeprowadzonych badań była ocena skuteczności pięciu węgla aktywnych produkcji polskiej (WD-ekstra, WG-12, WG-15, AG-5 i DTO) w usuwaniu pestycydów z wody. Oceny tej dokonano na podstawie wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczonych w warunkach nieprzepływowych i przepływowych oraz wysokości frontu adsorpcji i prędkości przesuwania się strefy wymiany masy.

3. Metodyka badań

Roztwór modelowy pestycydu (P) przygotowano dodając do wody wodociągowej preparat o nazwie handlowej MOSPILAN 20SP zawierający insektycyd z grupy pochodnych chloronikotylny o nazwie acetamiprid, w takiej ilości, aby stężenie pestycydu wynosiło $5,0 \text{ g/m}^3$. Tak wysokie stężenia nie są notowane w wodach naturalnych, ale dla zobrazowania skuteczności procesu zostały w przeprowadzonych badaniach zastosowane. Uzyskane wyniki należy traktować jako wartości względne, które pozwalają na

porównanie właściwości adsorbentów. Oznaczenie stężenia pestycydów wykonywano metodą pośrednią poprzez pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda=254$ nm na spektrofotometrze UV-1601 (Visible Spectrofotometr) firmy Shimadzu. Stosowano kuwety kwarcowe o grubości warstwy absorbującej 1 cm. Przed pomiarami właściwymi sporządzono krzywą wzorcową, a zależność między zawartością pestycydu P a absorbancją A określono następującym wzorem (1):

$$(1) P = \operatorname{tg} 30 \cdot A \quad \operatorname{tg} 30 = 0,577, \text{ czyli } P = 0,577 \cdot A$$

Do badań zastosowano granulowane węgle aktywne WD-ekstra, WG-12, WG-15, AG-5 i DTO produkowane przez firmę Gryfskand (tab. 1).

Tab. 1. Charakterystyka granulowanych węgli aktywnych (dane producenta)

Tab. 1. Characteristic of activated carbons

Parametr	Jednostka	WD-ekstra	WG-12	WG-15	AG-5	DTO
Powierzchnia właściwa (BET, N ₂)	m ² /g	950-1050	125 0	980	950-1050	-
Liczba jodowa	mg/g	900-1000	116 0	109 0	900-1000	min 750
Liczba metylenowa	cm ³	min 22	35	32	min. 25	min 50
Zakres uziarnienia	mm	1,0-1,5	-	-	0,75-1,2	-
Sumaryczna objętość porów	cm ³ /g	0,85-0,95	-	-	0,8-0,9	-
Adsorpcja fenolu	%	4-5	4	-	-	-

Kinetykę procesu adsorpcji wyznaczano przy dawce 1 g/l. Do szeregu kolbek stożkowych zawierających po 300 cm³ roztworu modelowego dodawano odpowiedni sorbent i wstrząsano przez 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120 i 180 min. Czas klarowania wynosił 1 godzinę. Parametr ten zoptymalizowano we wstępnych testach technologicznych. Oznaczenia kontrolne wykonywano w zdekantowanych roztworach.

Wpływ odczynu pH roztworów adsorptywów na proces adsorpcji badano stosując adsorbenty i ich dawki jak przy wyznaczaniu kinetyki adsorpcji. Wartości odczynu pH zmieniano od 5 do 10. Czas wytrząsania wynosił 30 min a czas sedymentacji 1 godzinę.

W celu wyznaczenia izoterm adsorpcji do 8 kolbek stożkowych zawierających po 300 cm³ roztworu modelowego dodawano wzrastające dawki adsorbentów. W próbkach ustalano temperaturę na poziomie 15°C, osłaniano je materiałem izolacyjnym i wytrząsano przez 30 min. Następnie pozostawiano je na 1 godzinę.

Warunki dynamiczne realizowano metodą filtracji kolumnowej. Kolumny adsorpcyjne wykonane były ze szkła organicznego o średnicy 32 mm. Wysokość wypełnienia wynosiła 700 mm, a ilości adsorbentów w kolumnie wynosiły odpowiednio: WD – ekstra 210 g, WG-12 245 g, WG-15 239 g, AG-5 210g i DTO 202 g. Filtrację prowadzono z góry do dołu. Na początku każdego cyklu filtracyjnego zmieniano prędkości filtracji (wynosiły one kolejno: 6,8,12,18 i 20 m/h) i ustalano prędkość optymalną. Do dalszych badań w danym cyklu stosowano prędkość filtracji 20 m/h. Po każdej godzinie pracy złoża pobierano próbki do wykonania oznaczeń kontrolnych. Filtracja trwała każdorazowo do momentu wyczerpania złoża, tj. takiego punktu, w którym stężenie w wycieku zrówna się ze stężeniem roztworu początkowego.

4. Wyniki badań i ich omówienie

Wpływ czasu kontaktu (wyrząsania) na proces adsorpcji z zastosowaniem stałych dawek węgla wynoszących 1 g/dm^3 przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Wpływ czasu kontaktu na proces adsorpcji

Tab. 2. Effect of contact time on adsorption process

Czas kontaktu, min.	Stężenie pestycydu, mg/dm^3				
	WD-ekstra	WG-12	WG-15	AG-5	DTO
10	2,11	2,15	2,63	2,68	2,18
20	2,07	2,11	2,52	2,59	2,15
30	2,05	2,09	2,42	2,52	2,14
60	2,04	2,09	2,41	2,51	2,13
80	2,04	2,08	2,42	2,51	2,13
100	2,03	2,09	2,41	2,50	2,12
120	2,02	2,09	2,43	2,51	2,12
180	2,03	2,08	2,42	2,52	2,12

Badania wpływu czasu kontaktu w procesie adsorpcji z zastosowaniem stałych dawek węgla dostarczyły informacji, że proces przebiega dość szybko. Równowaga adsorpcyjna ustalała się po 1 h, ale proces przebiegał z największą intensywnością w ciągu 10-20 min. W dalszych badaniach jako optymalny czas wyrząsania przyjęto 30 min.

Wpływ odczynu roztworu pestycydu na proces adsorpcji z zastosowaniem stałych dawek węgla wynoszących 1 g/dm^3 przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Wpływ pH roztworu wyjściowego na proces adsorpcji

Tab. 3. Effect of pH adsorbate solutions on adsorption process

Odczyn pH	Stężenie pestycydu, mg/dm^3				
	WD-ekstra	WG-12	WG-15	AG-5	DTO
5,0	2,06	2,07	2,40	2,53	2,14
6,0	2,04	2,09	2,42	2,52	2,15
7,0	2,05	2,09	2,42	2,52	2,14
8,0	2,11	2,15	2,52	2,58	2,20
9,0	2,13	2,19	2,55	2,61	2,22
10,0	2,12	2,17	2,56	2,60	2,22

Odczyn pH roztworu adsorptywu miał wpływ na proces adsorpcji. Większą efektywność usuwania pestycydu uzyskano przy odczynach z zakresu 5,0-7,0 pH, pogorszenie skuteczności zanotowano przy odczynach powyżej 8,0.

Wyniki uzyskane w badaniach prowadzonych w warunkach nie przepływowych (statycznych) opisano równaniami izoterm Freundlicha, Langmuira i BET. Izotermy Langmuira i BET w sposób niezadowolający opisywały zachodzące procesy; współczynniki korelacji wahały się w granicach 0,50 – 0,70. Najlepszą okazała się izoterma Ferundlicha, dla której współczynnik korelacji R^2 wynosił od 0,91 do 0,97 (tab. 4).

Równanie Freundlicha ma następującą postać, wzór (2):

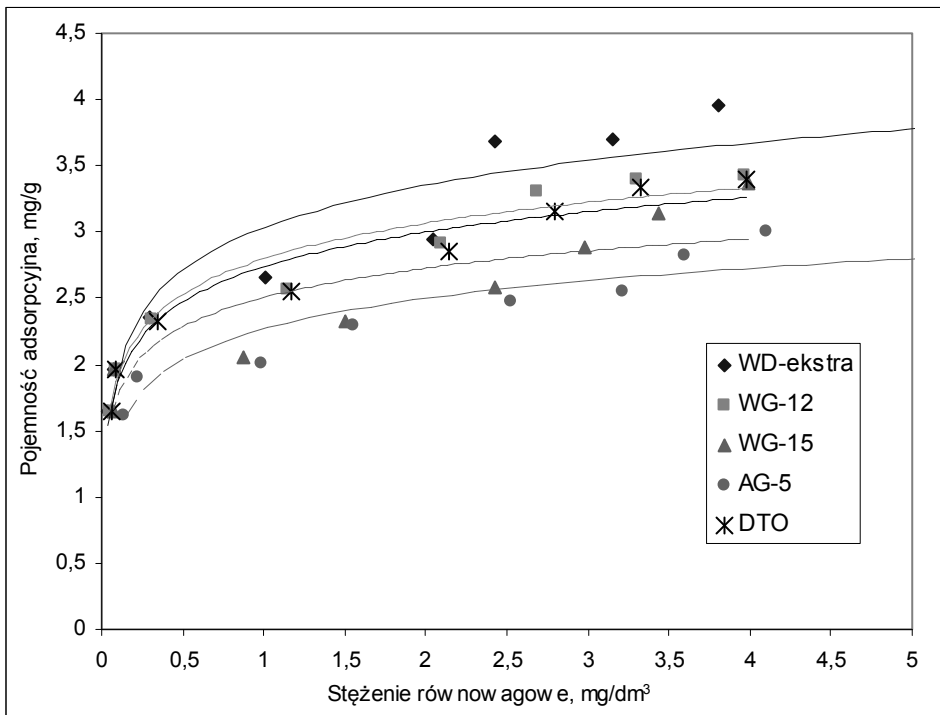
$$(2) \quad X/m = K \cdot C^{1/n}$$

gdzie: ilość usuniętego detergentu X wyliczono z różnicy stężenia początkowego C_0 (mg/l) i stężenia równowagowego C (mg/l); m jest to masa adsorbenta (g/l); K i n to stałe izotermy.

Po zlogarytmowaniu równanie Freundlicha przyjmuje postać liniową (3):

$$(3) \quad \log(X/m) = \log K + (1/n) \cdot \log C.$$

Izotermi Freundlicha wyznaczono w formie liniowej, aproksymowano je metodą najmniejszych kwadratów, opisano równaniami matematycznymi i na ich podstawie wyznaczono stałe K i n oraz obliczono pojemności adsorpcyjne P_s dla założonego stężenia równowagowego $C=0,05 \text{ mg/dm}^3$ (rys. 1, tab. 4, tab.5).



Rys. 1. Izotermi adsorpcji

Fig. 1. Adsorption isotherms

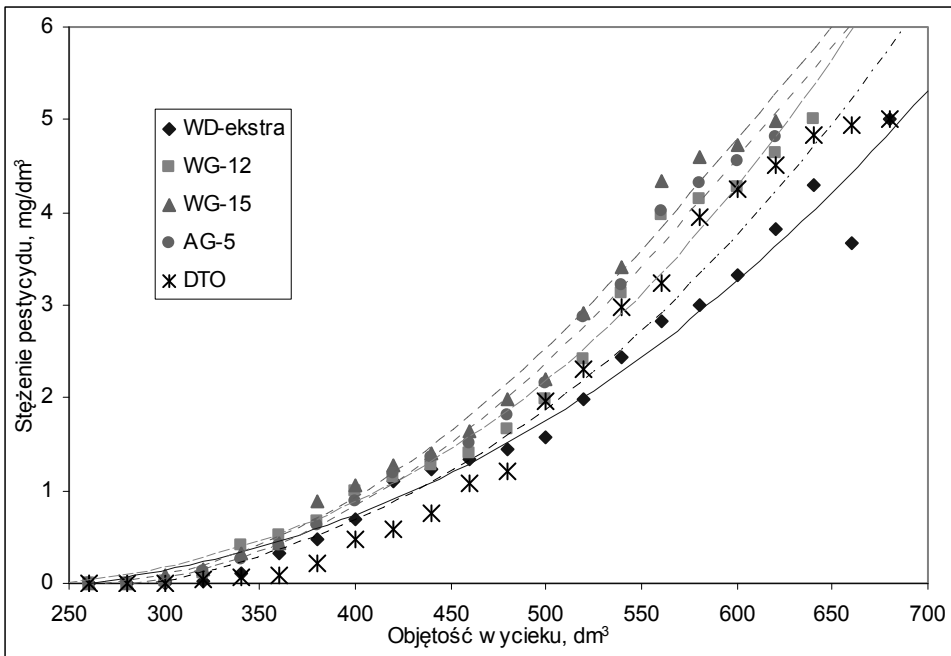
Tab. 4. Stałe izoterm adsorpcji Freundlicha

Tab. 4. Constants of Freundlich adsorption isotherms

Rodzaj węgla	Stałe izoterm Freundlicha		Współczynnik korelacji R^2
	K	N	
WD-ekstra	2,9242	5,7176	0,94
WG-12	2,7096	6,5019	0,97
WG-15	2,4367	6,9930	0,92
AG-5	2,2213	6,6269	0,91
DTO	2,6583	6,5062	0,97

Analizując przebieg izoterm i ich stałych można stwierdzić, że węgle aktywne WG-ekstra i DTO charakteryzowały się najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi.

Badania przeprowadzone w warunkach dynamicznych z prędkością 20 m/h (czas zatrzymania 1,6 min) opisano izoplanami (krzywymi przebiecia) (rys. 2).



Rys. 2. Izoplany adsorpcji pestycydu na węglach aktywnych

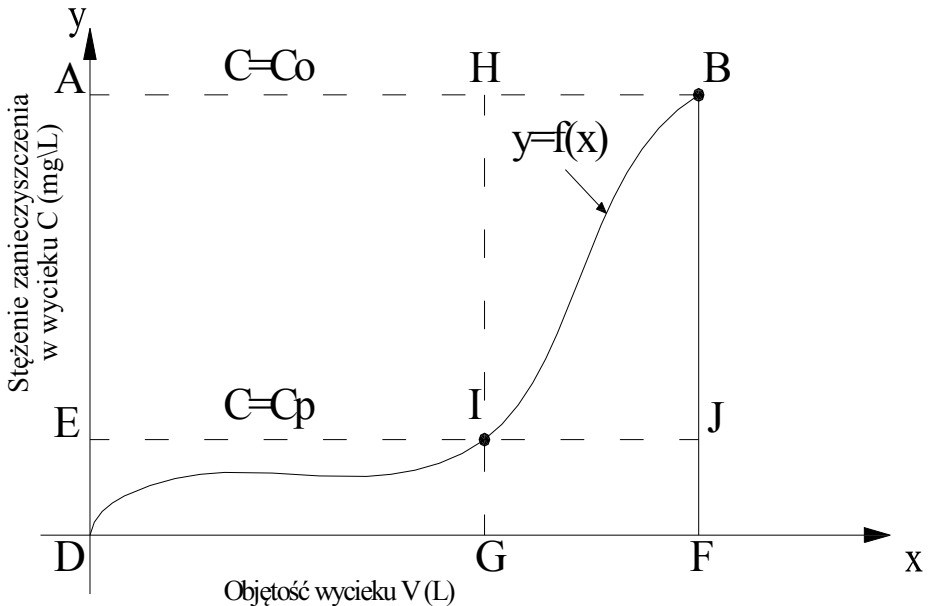
Fig. 2. Adsorption breakthrough curves (isoplanes)

Sporządzone izoplany opisano równaniami matematycznymi (4, 5, 6, 7, 8)

- (4) WD-ekstra: $y=1E-08x^3+8E-06x^2-0,0035x+0,205$, $R^2=0,98$,
- (5) WG-12: $y=3E-08x^3-1E-06x^2-0,0018x+0,1299$, $R^2=0,99$,
- (6) WG-15: $y=-1E-10x^4+2E-07x^3-7E-05x^2+0,008x-0,2277$, $R^2=0,99$,
- (7) AG-5: $y=-1E-10x^4+2E-07x^3-7E-05x^2+0,0084x-0,2442$, $R^2=0,99$,
- (8) DTO: $y=2E-08x^3+6E-06x^2-0,0044x+0,3007$, $R^2=0,98$.

Na podstawie wyznaczonych równań izoplan obliczono całkowitą (P_c do punktu wyczerpania złoża) i użyteczną (P_u , ustalając punkt przebiecia złoża na poziomie $0,00 \text{ mg/dm}^3$) pojemność sorpcyjną (tab. 5).

Obliczenia wykonano zgodnie ze schematem przedstawionym na rys.3.



Rys. 3. Rysunek pomocniczy do obliczenia całkowitej i użytecznej pojemności adsorpcyjnej

Fig. 3. Supporting drawing for calculation of total and usable adsorptive capacity

Całkowitą pojemność adsorpcyjną P_c (g/kg), badanych materiałów wyznaczono według wzoru (9):

$$(9) \quad P_c = O_c : M$$

gdzie: M jest to masa adsorbentu w złożu filtracyjnym [g].

Całkowitą ilość zatrzymanego w złożu pestycydu O_c , obliczono ze wzoru (10):

$$(10) \quad O_c = P_{DFBA} - P_{DFB} = P_{DFBA} - \int_D^F f(x)$$

gdzie: P_{DFBA} jest to pole obrazujące ilość związków wprowadzonych do układu filtracyjnego (do punktu wyczerpania złoża, $C=C_o$), P_{DFB} jest to pole obrazujące ilość związków, które nie zostały zatrzymane na złożu (do punktu wyczerpania złoża, $C=C_o$).

Użyteczną pojemność adsorpcyjną P_u (g/kg), obliczono według wzoru (11):

$$(11) \quad P_u = O_u : M \text{ [g/kg]}$$

Ilość pestycydu zatrzymanego do punktu przełamania O_u obliczono według wzoru (12):

$$(12) \quad O_u = P_{DGHA} - P_{DGI} = P_{DGHA} - \int_D^G f(x)$$

gdzie: P_{DGHA} jest to pole obrazujące ilość związków wprowadzonych do układu filtracyjnego (do punktu przebiccia złoża, $C=C_p$), P_{DGI} jest to pole obrazujące ilość związków, które nie zostały zatrzymane na złożu (do punktu przebiccia złoża, $C=C_p$).

Tab. 5. Pojemności adsorpcyjne badanych adsorbentów

Tab. 5. Adsorption capacities of used material

Rodzaj adsorbentu	Pojemności adsorpcyjne (mg/g) określone w warunkach		
	statycznych P_s	dynamicznych	
		P_u	P_c
WD-ekstra	1,73	7,54	12,98
WG-12	1,71	5,71	10,69
WG-15	1,59	5,86	10,26
AG-5	1,41	6,67	10,12
DTO	1,68	7,43	12,69

Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do badanego pestycydu charakteryzują się węgle aktywne WD-ekstra i DTO.

Z krzywych wyjścia (izoplan) odczytano czas pracy złoża do punktu przebiccia t_p i do wyczerpania t_w oraz wyznaczono współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych ϕ , a następnie wyliczono wysokość frontu adsorpcji H_o oraz prędkość przesuwania się strefy wymiany masy u (tab. 6).

Strefy przenikania masy obliczono stosując równanie Michaelisa i Treybala (13):

$$(13) \quad H_0 = H \frac{t_w - t_p}{t_w - (1-\varphi) \cdot (t_w - t_p)}$$

gdzie: H_0 – wysokość frontu adsorpcji, cm,
 H – wysokość złoża adsorbentu, cm,
 t_w – czas pracy złoża do punktu wyczerpania, min,
 t_p – czas pracy złoża do punktu przebiccia, min,
 φ - współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych wyliczono poprzez podzielenie powierzchni prostokąta HBI J - $\int_G^F f(x) dx$ przez powierzchnię prostokąta HBIJ (rys. 3)

Prędkość przesuwania się strefy wymiany masy u (cm/min) obliczono wg wzoru (14):

$$(14) \quad u = H_0 / (t_w - t_p).$$

Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi charakteryzują się materiały posiadające niższe wysokości frontów wymiany masy H_0 oraz mniejsze prędkości ich przesuwania się wzdłuż wysokości złoża.

Tab. 6. Wysokość frontu adsorpcji na węglach aktywnych oraz prędkość przesuwania się strefy wymiany masy

Tab. 6. The heights of adsorption fronts and the mass exchange moving rates

Rodzaj węgla	Współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych, φ	Wysokość frontu adsorpcji H_0 , cm	Prędkość przesuwania się frontu wymiany masy u , cm/min.
WD-ekstra	0,613	46,608	0,0189
WG-12	0,642	51,921	0,0202
WG-15	0,585	50,543	0,0211
AG-5	0,611	52,626	0,0203
DTO	0,563	45,954	0,0198

Biorąc pod uwagę parametry zestawione w tabeli 6 oraz wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczonych w warunkach nieprzepływowych (statycznych) i przepływowych (dynamicznych) można testowane adsorbenty uszeregować następująco:

DTO>WD-ekstra>WG-15>WG-12>AG-5.

Wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczone w warunkach statycznych na podstawie izoterm są znacznie mniejsze od wartości obliczonych na podstawie izoplan adsorpcji, które zostały wyznaczone w warunkach przepływowych. Jest to zgodne z przyjętym modelem adsorpcji. Podczas badań prowadzonych w warunkach statycznych równowaga adsorpcyjna ustaliła się raz i ograniczała dalsze możliwości sorpcji zanieczyszczeń. Prowadzenie sorpcji jednostopniowej wymaga większych dawek adsorbentów, przy czym ich zdolności sorpcyjne nie są całkowicie wykorzystane. Adsorpcję w warunkach dynamicznych można porównać do procesu prowadzonego w warunkach statycznych, gdzie sorbent dodawany jest porcjami (proces stopniowany) i przez to uzyskuje się lepsze wykorzystanie właściwości sorpcyjnych.

5. Wnioski

- Całkowita równowaga adsorpcyjna pomiędzy adsorbentami a adsorptywem ustalała się w ciągu 1 godziny, ale proces zachodził najintensywniej w ciągu pierwszych 20-30 minut.
- Wartość odczynu pH roztworów adsorptywów miał wpływ na proces adsorpcji. Adsorpcja pestycydu zachodziła najlepiej w środowisku o odczynie w zakresie 5,0 – 7,0.
- Izotermę Freundlicha najlepiej opisywały zachodzące procesy adsorpcji. Analiza stałych tych izoterm wykazała, że najlepszymi adsorbentami są węgle aktywne WD-ekstra i DTO. Stwierdzona w badaniach prowadzonych w warunkach statycznych zgodność prawie wszystkich danych empirycznych z równaniem Freundlicha wskazuje na fizyczny charakter badanych zjawisk.
- Badany pestycyd skutecznie był usuwany na węglach aktywnych w warunkach przepływowych. W początkowych okresach pracy złóż filtracyjnych zanieczyszczenie to było adsorbowane ze 100% efektywnością, a całkowite pojemności adsorpcyjne testowanych węgli wahały się od 10,1 do 12,9 mg/g.
- Najniższe wysokości warstwy wymiany masy oraz najmniejsze prędkości przesuwania się frontu adsorpcji posiadały węgle DTO i WD-ekstra, co potwierdza ich lepsze właściwości adsorpcyjne określone na podstawie wcześniejszych badań.
- Wysokości frontu adsorpcji były niższe od wysokości złoża filtracyjnego, co świadczy o dużej skuteczności węgla aktywnych w usuwaniu pestycydu.

Bibliografia

- [1] Snoeyink V.L., 1990, *Adsorption of organic compounds*, Water quality and treatment, rozdz. 13, New York, s. 330-338
- [2] Żelechowska A., Makowski Z., 1993, *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, s. 44-55
- [3] Detlef R., Knappe U., Vernon L., 1997, *The effect of preloading on rapid small-scale column test predictions of atrazine removal by GAC adsorbers*, Wat. Res., t. 31, nr 11, s. 2899-2909
- [4] Miltner R.J., Baker D.B., Spath T.F., Frank C.A., 1989, *Treatment of seasonal pesticides in surface waters*, JAWWA, nr 1, s. 43-52
- [5] Martin-Gullon I., Font R., 2001, *Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers*, Wat. Res., t. 35, nr 2, s. 516-520
- [6] Gupta K., Jain C.K., Ali I., Chandra S., Agarwal S., 2002, *Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste*. Water Research, nr 36, s. 2483-2490
- [7] Konstantinou J., Petrakis E., 2000, *Removal of herbicides from aqueous solution by adsorption on Al-pillared clays, Fe-Al pillared clays*, Wat. Res., nr 34(12), s. 3123-3136
- [8] Świdorska-Bróz M., 1993, *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, s. 39-42, 45-47, 86, 88-91, 123-129
- [9] Kaleta J., 2004a, *Pestycydy w środowisku wodnym*, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, z. 38, str. 23-37

