

Wiesław Stelmaszuk

USUWANIE FOSFOROORGANICZNYCH ŚRODKÓW TRUJĄCYCH Z WÓD W PROCESIE ADSORPCJI

Wraz z rozwojem przemysłu chemicznego wzrasta niebezpieczeństwo awarii i katastrof połączone z przedostaniem się do środowiska związków toksycznych. Toksyczne środki przemysłowe (TSP) mogą migrować do otoczenia z zakładów przemysłowych, uszkodzonych magazynów, zbiorników, cystern, instalacji itp. Transport kolejowy, morski, rzeczny i drogowy substancji toksycznych stwarza dodatkowe zagrożenie dla ludności i środowiska [1]. W przypadku konfliktu zbrojnego prognozowane uderzenia jądrowe mogą spowodować uszkodzenia zakładów chemicznych ze zmagazynowanymi TSP. Obiekty te znajdują się zwykle w rejonach zamieszkałych. W strefie skażeń wód i powietrza może znaleźć się kilkanaście milionów ludzi. Skażenia te w niektórych regionach mogą utrzymywać się przez wiele tygodni i miesięcy. Bez podjęcia na szeroką skalę badań i prac wdrożeniowych identyfikacja i neutralizacja skażeń TSP będzie wysoce utrudniona lub niemożliwa w związku z ich rozległością i różnorodnością [2, 3].

Metodyka badań

Ocenę procesu adsorpcji fosforoorganicznych środków trujących (FOST) wykonano opierając się na równaniach izoterm adsorpcji Freundlicha, Langmuira, BET i Dubinina-Raduszkiewicza (TOZM — teoria objętościowego wypełnienia mikroporów).

Empiryczne równanie izoterm adsorpcji Freundlicha szeroko wykorzystywane jest w procesach technologii wód i ścieków [4—8]:

$$a = k \cdot C_r^{1/n} \quad (1)$$

w którym:

- a — wielkość adsorpcji; k, 1/n — stałe równania,
- C_r — stężenie równowagowe.

Wzór na adsorpcję wyprowadzony przez Langmuira ma postać [5—10]:

$$a = \frac{a_m K C_r}{1 + K C_r} \quad (2)$$

w którym:

- a_m — pojemność monowarstwy,
- K — stała równowagi adsorpcyjnej.

Przedstawiając proces adsorpcji w postaci kolejnych kwazichemicznych reakcji można wyznaczyć izoterm adsorpcji BET [5, 9, 10]:

$$a = \frac{a_m \cdot C_r}{\left(1 - \frac{C_r}{C_o}\right) \left[1 + (C-1) \frac{C_r}{C_o}\right]} \quad (3)$$

w którym:

- C — stała w równaniu,
- C_o — stężenie substancji przed adsorpcją.

W ujęciu TOZM dla adsorpcji z roztworów równanie Dubinina-Raduszkiewicza może być przedstawione w postaci [6, 10]:

$$\lg a = \lg a_o - 2,303 \frac{R^2 T^2}{E^2} \left(\lg \frac{C_s}{C_r}\right)^2 \quad (4)$$

lub

$$\lg a V = \lg V_a - 2,303 \frac{R^2 T^2}{E^2} \left(\lg \frac{C_s}{C_r}\right)^2 \quad (5)$$

$$B = (2,303 R/E)^2 \quad (6)$$

w którym:

- a_o — graniczna wielkość adsorpcji,
- E — charakterystyczna energia adsorpcji,
- C_s — stężenie roztworu nasyconego,
- T — temperatura,
- R — stała gazowa,
- B — stała charakterystyzująca adsorbent,
- V — objętość molowa adsorbentu,
- V_a — graniczna objętość adsorpcyjna.

Do badań wybrano dwa fosforoorganiczne środki trujące (FOST): fluorek estru dwuizopropylowego kwasu fosforowego (DFP) i cyjanek estru etylowego N-dwumetyloamidu kwasu fosforowego (tabun). Właściwości fizykochemiczne wymienionych związków i ich toksyczność podaje literatura [2, 11]. Stężenia związków oznaczano kolorymetrycznie. Stężenie DFP określano w oparciu o reakcję Schönemanna [2, 12, 13]. Ilościowe oznaczanie tabunu wykonano metodą barbiturową [2, 14].

Do badań adsorpcji w warunkach statycznych wybrano 7 węgla aktywnych produkcji Hajnowskiego Przedsiębiorstwa Sucheja Destylacji Drewna w Hajnówce: medicinalis ligni, CWZ-3, carboferrozol, AG-5, AG-2u, N, AHD. Zastosowano ogólnie przyjętą metodykę badań w warunkach statycznych [15, 18]. Izoterm adsorpcji DFP i tabunu wyznaczono dla dwóch szeregów rozcieńczeń, pierwszego dla stężeń 10—100 g/m³ przy dawce węgla aktywnego 50 mg i drugiego dla stężeń 100—1000 g/m³ i dawce węgla 100 mg. W badaniach sorpcji statycznej wyznaczono dla stężeń równowagowych pojemność adsorpcyjną (a). Obliczono współczynniki równań izoterm adsorpcji wraz z powierzchnią właściwą węgla aktywnych. Zamieszczono wybrane przykłady izoterm adsorpcji Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza. Przyjęto współczynnik korelacji (r) jako kryterium poprawności opisu danych doświadczalnych.

Tabela 1

OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW IZOTERM ADSORPCJI DFP Z ROZTWORÓW WODNYCH ORAZ POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ WĘGLI AKTYWNYCH ($m=50 \text{ mg}$, $C_0=10-100 \text{ g/m}^3$)

Izoterm adsorpcji	Współczynniki równań	Węgłe aktywne						
		Medicinalis ligni	CWZ-3	Carboferrożel	AG-5	AG-2u	N	AHD
Freundlicha	k mg/g	63,4	33,9	26,1	54,6	68,7	62,5	28,9
	1/n	0,350	0,222	0,243	0,285	0,249	0,298	0,408
	r	0,998	0,998	0,999	0,996	0,997	0,997	0,984
Langmuira	a_m mg/g	94,9	71,5	62,9	91,7	94,2	93,8	82,7
	K	4,281	0,759	0,498	0,289	7,122	5,146	0,882
	S_L m ² /g	216,3	163,0	143,3	209,0	214,7	213,8	188,5
	r	0,986	0,992	0,993	0,988	0,992	0,989	0,065
BET	a_m mg/g	94,8	71,3	62,7	91,6	94,1	93,7	82,6
	C	64245	11429	7517	43551	106903	77244	13251
	S_{BET} m ² /g	216,0	162,5	142,9	208,7	214,4	213,5	188,2
	r	0,986	0,993	0,993	0,988	0,992	0,989	0,965

$S_{L,BET}$ — powierzchnie właściwe

Interpretacja wyników badań

Wybrane do badań procesu adsorpcji w warunkach statycznych związki fosforoorganiczne posiadają podobną budowę chemiczną. Różnią się one jednak wielkością cząsteczki (podstawnikami), właściwościami fizykochemicznymi, w tym szczególnie wpływającą na proces adsorpcji rozpuszczalnością. Ich półokresy hydrolizy i jej produkty są różne i zależne od pH roztworu [2, 11, 15, 18].

Izoterma Freundlicha

Analiza współczynników n i k równania izoterm adsorpcji Freundlicha prowadzi do spostrzeżenia, że najlepszymi węglami aktywnymi dla obu analizowanych stężeń są medicinalis ligni i AG-2u, zdecydowanie zaś najgorszym jest carboferrożel. Przy zmniejszeniu stężenia DFP z prognozowanego 100 g/m³ (w zamkniętych zbiornikach wodnych) do 1 g/m³ pojemności adsorpcyjne węgla zmniejszają się w kolejności:

Tabela 2
OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW IZOTERM ADSORPCJI TABUNU Z ROZTWORÓW WODNYCH ORAZ POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ WĘGLI AKTYWNYCH ($m=50 \text{ mg}$, $C_0=10-100 \text{ g/m}^3$)

Izoterm adsorpcji	Współczynniki równań	Węgłe aktywne						
		Medicinalis ligni	CWZ-3	Carboferrożel	AG-5	AG-2u	N	AHD
Freundlicha	k mg/g	48,4	34,5	13,1	12,2	9,1	4,5	7,8
	1/n	0,487	0,359	0,459	0,560	0,607	0,679	0,848
	r	0,994	0,999	1,000	0,999	1,000	1,000	0,998
Langmuira	a_m mg/g	105,8	90,0	75,9	98,0	98,6	96,8	104,7
	K	1,198	0,693	0,127	0,099	0,069	0,031	0,056
	S_L m ² /g	244,8	208,3	175,7	226,8	228,2	224,0	242,3
	r	0,983	0,983	0,066	0,966	0,977	0,966	0,981
BET	a_m mg/g	105,8	89,9	75,8	98,0	98,5	96,7	104,6
	C	143762	83213	15234	11937	8223	3670	6753
	S_{BET} m ² /g	244,8	208,1	175,7	226,8	228,0	224,0	242,1
	r	0,966	0,983	0,983	0,966	0,777	0,966	0,981

medicinalis ligni i AG-2u, zdecydowanie zaś najgorszym jest carboferrożel. Przy zmniejszeniu stężenia DFP z prognozowanego 100 g/m³ (w zamkniętych zbiornikach wodnych) do 1 g/m³ pojemności adsorpcyjne węgla zmniejszają się w kolejności:

$$\text{medicinalis ligni} > \text{AG-2u} > \text{N} > \text{AG-5} > \text{CWZ-3} > \text{AHD} > \text{carboferrożel} \quad (7)$$

Przy uwzględnieniu norm stężenia dopuszczalnego DFP (według norm Inspektoratu Obrony Cywilnej Kraju) w wodach konsumpcyjnych, tj. konieczności obniżenia stężenia z założonych $C_0=100 \text{ g/m}^3$ do $C_r=0,001 \text{ g/m}^3$, pojemności adsorpcyjne węgla można uszeregować od najwyższej:

$$\text{CWZ-3} > \text{AG-2u} > \text{medicinalis ligni} > \text{N} > \text{AG-5} > \text{Carboferrożel} > \text{AHD} \quad (8)$$

Tabela 3

OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW IZOTERM ADSORPCJI DFP Z WODNYCH ROZTWORÓW NA WĘGLACH AKTYWNYCH WEDŁUG RÓWNIANIA TOZM ($m=50 \text{ mg}$, $C_0=10-100 \text{ g/m}^3$)

Wykładnik potęgowy równania TOZM	Współczynniki równania TOZM	Węgłe aktywne						
		Medicinalis ligni	CWZ-3	Carboferrożel	AG-5	AG-2u	N	AHD
n=1	a_m mg/g	1189,0	286,0	269,0	848,0	749,0	1094,7	1464,4
	E kJ/mol	7,989	10,978	10,037	8,540	9,803	8,180	5,969
	B · 10 ² 1/K	0,240	0,174	0,191	0,224	0,195	0,234	0,321
	V cm ³ /g	1,125	0,270	0,254	0,803	0,708	1,035	1,384
	r	0,9983	0,9979	0,9985	0,9961	0,9667	0,9968	0,9836
n=2	a_m mg/g	272,6	116,9	109,4	228,6	231,3	280,8	282,6
	E kJ/mol	19,503	21,084	19,262	19,685	21,356	19,154	15,379
	B · 10 ⁶ 1/K ²	0,964	0,825	0,982	0,946	0,804	0,999	1,550
	V cm ³ /g	0,258	0,111	0,103	0,216	0,219	0,266	0,267
	r	0,9954	0,9926	0,9975	0,9929	0,9973	0,9989	0,9766
n=3	a_m mg/g	166,9	87,0	81,2	147,8	156,5	178,5	163,6
	E kJ/mol	23,942	24,012	21,885	23,721	25,216	23,156	19,200
	B · 10 ⁹ 1/K ³	0,512	0,507	0,670	0,526	0,438	0,565	0,902
	V cm ³ /g	0,158	0,082	0,077	0,140	0,148	0,169	0,155
	r	0,9905	0,9828	0,9930	0,9872	0,9967	0,9999	0,9683

Tabela 4

OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW IZOTERM ADSORPCJI TABUNU Z WODNYCH ROZTWORÓW NA WĘGLACH AKTYWNYCH WEDŁUG RÓWNIANIA TOZM ($m=50 \text{ mg}$, $C_0=10-100 \text{ g/m}^3$)

Wykładnik potęgowy równania TOZM	Współczynniki równania TOZM	Węgłe aktywne						
		Medicinalis ligni	CWZ-3	Carboferrożel	AG-5	AG-2u	N	AHD
n=1	a_0 mg/g	14449,8	2295,3	2800,3	8559,9	10975,6	12747,6	15169,3
	E kJ/mol	4,999	6,788	5,307	4,349	4,015	3,585	3,761
	B · 10 ² 1/K	0,383	0,282	0,361	0,440	0,477	0,534	0,509
	V cm ³ /g	13,417	2,131	2,600	7,948	10,191	11,836	14,085
	r	0,9937	0,9992	0,9998	0,9992	0,9996	0,9998	0,9983
n=2	a_0 mg/g	837,8	318,2	281,3	499,7	559,0	545,1	653,2
	E kJ/mol	16,942	19,240	16,256	14,779	13,951	12,807	13,425
	B · 10 ⁶ 1/K ²	1,277	0,991	1,388	1,679	1,884	2,235	2,034
	V cm ³ /g	0,778	0,296	0,261	0,464	0,519	0,506	0,607
	r	0,9946	0,9965	0,9979	0,9966	0,9989	0,9983	0,9980
n=3	a_0 mg/g	325,1	164,9	131,2	194,2	207,5	190,9	228,8
	E kJ/mol	23,172	24,863	21,589	20,286	19,282	17,853	18,718
	B · 10 ⁹ 1/K ³	0,564	0,457	0,698	0,841	0,979	1,234	1,071
	V cm ³ /g	0,302	0,153	0,122	0,181	0,193	0,177	0,212
	r	0,9945	0,9909	0,9923	0,9911	0,9954	0,9945	0,9956

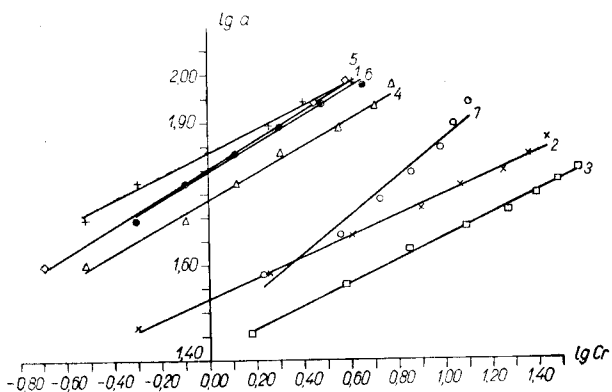
Identyczne uszeregowanie otrzymano by przy zmniejszaniu stężenia ze 100 do 0,1 g/m³. Uszeregowanie w przypadku zmniejszenia stężenia tabunu ze 100 do 1 g/m³ będzie następujące:

medicinalis ligni > CWZ-3 > carboferrożel >
> AG-5 > AG-2u > AHD (9)

zaś przy zmniejszeniu stężenia ze 100 do 0,001 g/m³:

CWZ-3 > medicinalis ligni > carboferrożel >
> AG-5 > AG-2u > AHD > N. (10)

Wykonane obliczenia izoterm (tabela 1, 2) pozwalają na przygotowanie pakietów zawierających pyliste węgle aktywne o masie pozwalającej zmniejszyć stężenie FOST w wodach do nieszkodliwego. Pakiety takie powinny (przykładowo) zawierać 6,0 g węgla aktywnego medicinalis ligni, wystarczającego do obniżenia stężenia DFP ze 100 do poniżej 0,001 g/m³ oraz tabunu ze 100 do poniżej 0,01 g/m³ (dla objętości uzdatnianej wody 0,25 dm³).

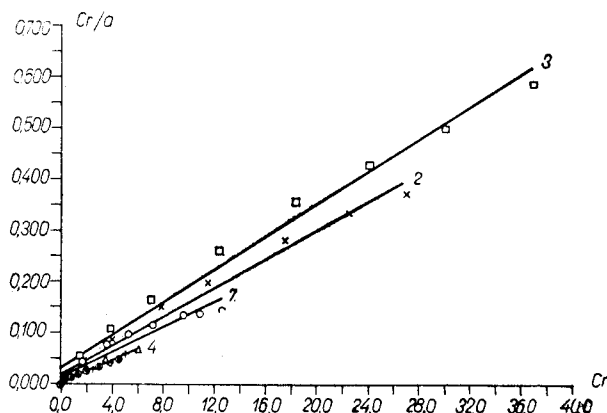


Rys. 1. Izotermy adsorpcji (1) DFP na węglu aktywnym (1 — medicinalis ligni, 2 — CWZ-3, 3 — carboferrożel, 4 — AG-5, 5 — AG2u, 6 — N, 7 — AHD. Dawka węgla $m=50$ mg)

Energia oddziaływania cząsteczek rozpuszczonej substancji z cząsteczkami wody w znacznym stopniu określana jest przez strukturę samej wody i przez te zmiany jej struktury, które zachodzą podczas rozpuszczania w wodzie substancji organicznych. Wielkość rozpuszczalności określa końcowy rezultat oddziaływania cząsteczek substancji z wodą. Im to oddziaływanie jest większe, tym większa jest rozpuszczalność i odpowiednio mniejsza wielkość adsorpcji. Uwagi powyższe w pełni potwierdziły wyniki eksperymentów — wyższą pojemność adsorpcyjną posiadał związek o mniejszej rozpuszczalności, tj. DFP.

Izoterma Langmuira i BET

W oparciu o równanie Langmuira (2) i BET (3) wyznaczono powierzchnie właściwe węgli aktywnych (tabela 1, 2). Wyznaczone powierzchnie właściwe obliczone według równania Langmuira (S_L) są nieco większe od wyznaczonych z równania BET (S_{BET}). Różnice powierzchni są minimalne i wynoszą dziesiąte części m²/g dla stężeń $C_o=10-100$ g/m³; dla wyższych stężeń, tj. $C_o=100-1000$ g/m³ S_L jest większe od S_{BET} o około 20 m²/g — po-



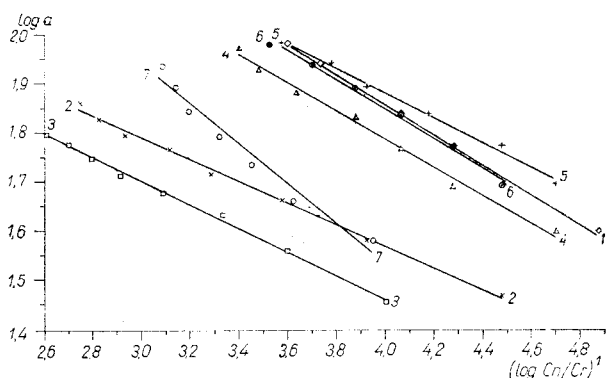
Rys. 2. Izotermy adsorpcji (2) DFP na węglu aktywnym (oznaczenia jak na rys. 1)

twierdza to podstawowe założenia, z których wyprowadzono teorię BET. Uszeregowanie węgli według stałej K (2), charakteryzującej intensywność oddziaływania DFP z powierzchnią węgla, daje przybliżoną ocenę jakości węgli aktywnych. Iloczyn $K \cdot a_m$ koreluje potencjalne powinowactwo adsorbentu z adsorbentem (stała K) w stosunku do powierzchni, która może być zapełniona (a_m). Powyższe uszeregowanie jest zbliżone do przytoczonych danych (k) równania Freundlicha (1). Węgla aktywne medicinalis ligni i CWZ-3 uszeregowane według wartości $K \cdot a_m$ są przesunięte w stosunku do szeregu uwzględniającego stałą K. Ujmując termodynamicznie stałą równowagi adsorpcyjnej K (2) i stałą n (1) można stwierdzić, że większe wartości K prowadzą do wyższego energetycznie wzajemnego oddziaływania sorbatu z adsorbentem. Dla węgli CWZ-3 i carboferrożel wartości K wynoszą odpowiednio 0,759 oraz 0,498 i powiązane są z wartością n, którą można interpretować jako miarę wzajemnego oddziaływania adsorbowanych cząsteczek. Odpowiednie wartości dla węgli CWZ-3 i carboferrożel wynoszą 4,505 i 4,115. Mniejszej więc wartości stałej K odpowiada większa wartość stałej $1/n$. Powyższy obraz nie jest jednoznaczny dla wszystkich węgli, gdyż oddziaływanie rozpuszczalnika z adsorbentem i niejednorodność powierzchni wprowadza tu szereg zakłóceń.

Analizując wartość stałej C równania BET (3), można zauważyć, że uszeregowanie od największej do najmniejszej wartości jest prawie analogiczne z kolejnością wartości k równania Freundlicha (1).

Izoterma TOZM

Analiza równania TOZM doprowadziła do ustalenia zależności pomiędzy wartością stałej B równania (5), (6) a współczynnikiem $1/n$ równania (1). Stała B dla $n=1$ może być przyjęta jako wielkość określająca siłę odpychania się adsorbowanych cząsteczek. Większej wartości stałej n równania Freundlicha odpowiada mniejsza wartość stałej B; im więc jest mniejsza wartość stałej B (dla $n=1$ i danego węgla), tym wzajemne oddziaływanie cząsteczek adsorbentu jest intensywniejsze. Dla stężeń DFP



Rys. 3 Izotermy adsorpcji (5) DFP na węglu aktywnym (oznaczenia jak na rys. 1, wykładnik potęgowy równania TOZM $n=1$)

($C_0=10-100 \text{ g/m}^3$) zależność stałej B (6) od stałej $1/n$ (1) może być opisana wzorem:

$$B \cdot 10^2 = 0,78/n \quad (11)$$

Dla wyższych stężeń DFP ($C_0=100-1000 \text{ g/m}^3$) zależność powyższa nie jest tak jednoznaczna:

$$B \cdot 10^2 = (0,73-0,80)/n \quad (12)$$

Identyczne zależności stałej B i n jak dla DFP ustalono dla tabunu. Dla stężeń tabunu $C_0=10-100 \text{ g/m}^3$ oraz $C_0=100-1000 \text{ g/m}^3$ zależność stałej B od n można wyrazić:

$$B \cdot 10^2 \approx 0,786/n \quad (13)$$

Widoczny jest związek między strukturą porowatą węgli aktywnych V_{mi} a graniczną objętością adsorpcyjną V_a . Dla wyższych stężeń graniczna objętość adsorpcyjna V_a obliczona według równania TOZM (5) jest w pełni adekwatna ze strukturą mikroporowatą V_{mi} badanych węgli.

Wnioski

1. Oczyszczanie wody ze skażeń FOST na węglach aktywnych w warunkach statycznych jest procesem wysoce efektywnym.
2. FOST najlepiej adsorbują węgiel aktywny medicinalis ligni oraz Carbopol AG-2u i AG-5. Zdecydowanie najmniejszą wielkość adsorpcji

uzyskano dla węgla aktywnego carboferrozol. 3. Pojemność adsorpcyjna (w warunkach statycznych) DFP na badanych węglach aktywnych jest większa od pojemności adsorpcyjnej tabunu (wyjątek stanowi medicinalis ligni).

LITERATURA

1. S. W. SUWOROW, R. SZTERENGARE: Wrednyje wieszczestwa. Transport. Moskwa 1986.
2. S. FRANKE: Lehrbuch der Militärchemie. Berlin 1975.
3. I. H. ROTHSCILD: Tomorrows weapous chemical and biological. New York 1986.
4. B. W. AJWAZOW: Praktikum po chemii powierzchniowych jawlenij i adsorpcji. Wysszaja szkoł. Woskwa 1973.
5. S. BRUNAUER: The Adsorption of Gases and Vapors. Princeton 1945.
6. A. M. KOGANOWSKIJ, T. M. LEWCZENKO, W. A. KIRICZENKO: Adsorbcyja roztworienych wieszczestw. Naukowa Duma, Kijew 1977.
7. N. W. KIELCEW: Osnowy adsorbcyjonnoj techniki. Chimija, Moskwa 1984.
8. W. L. WEBER: Sorption and Filtration Methods for Gas and Water Purification. Noordhoff-Leyden 1975, 13.
9. D. A. FRIDRICHBERG: Kurs kolloidnoj chimii. Chimija, Leningrad 1984.
10. I. G. FROŁOW: Kurs kolloidnoj chimii. Powierchnostnyje jawlenija i dispierсныje sistemy. Chimija, Moskwa 1982.
11. B. C. SANDERS: Some aspects of the chemistry and toxic action of organic compounds containing phosphorus and fluorine. Cambridge 1957.
12. B. GEHAUF, I. EPSTEIN, G. B. WILSON: Anal. Chem. 1958, 29, 278.
13. D. I. MARSH, E. NEALE: Chem. and Ind., 1965, 494.
14. A. STACHLEWSKA-WROBŁOWA: Analiza skażeń chemicznych, WAT, Warszawa 1981.
15. W. STELMASZUK: Rozprawa doktorska. Politechnika Białostocka, 1985.
16. R. S. REIMERS, A. L. ENGLANDE, D. B. LEFTWICH, C. P. LO, R. I. KAJNZ: Chemistry of wastewater technology. Edited by A. I. Rubin, Ann Arbor Science Publishers, 1978, 95.
17. M. T. SUIDAN, W. L. SNOEYIUK, W. E. THACKER, D. DREHER: Chemistry of wastewater technology. Edited by A. I. Rubin Ann Arbor Science Publishers, 1978, 118.
18. T. WIERZBICKI, W. STELMASZUK, I. HUSZLA: Sorpcja statyczna insektycydów z grupy związków organicznych fosforu z roztworów wodnych na węglach aktywnych produkcji HPSDD w Hajnówce. Zesz. Nauk. Politechniki Białostockiej (w druku).

W. Stelmaszuk

REMOVAL OF SOME TOXIC PHOSPHOROORGANICS BY ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON

Experiments were run to investigate the removal of DFP and tabun from water solutions by static adsorption on seven types of domestic activated carbon. The

interpretation of results included analyses of Langmuir, Freundlich, BET and DR adsorption isotherms. On the basis of the data sets obtained, the activated carbon under test was classified according to the ascendent order of adsorbing capacity to DFP and tabun. Determined were also the available specific surface areas of the carbon types tested, and the constants incorporated in the equations of the adsorption isotherms involved.