

## Wanda Szark

## USUWANIE NIEKTÓRYCH ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN NA WĘGLU AKTYWNYM

W ramach prac nad usuwaniem fungicydów grupy etylenobisdwutiokarbaminianu z roztworów wodnych, podjęto badania wpływu węgla aktywnego na ten proces. Badania prowadzono na nabamie, soli sodowej kwasu etylenobisdwutiokarbaminowego. Związek ten jest w wodzie dobrze rozpuszczalny, w odróżnieniu od pozostałych fungicydów — manebu (soli manganowej) i zinebu (soli cynkowej), których rozpuszczalność w wodzie jest rzędu  $1 \text{ g/m}^3$ . Ponieważ działanie biologiczne tej grupy fungicydów jest uwarunkowane budową reszty organicznej związku, wydaje się uzasadnione wyciąganie wniosków dotyczących zachowania całej grupy połączeń na podstawie badań przeprowadzonych na ich związku macierzystym. Dla określenia zmian stężenia nabamu w roztworach wodnych zastosowano metodę spektrofotometryczną. Nabam absorbuje selektywnie promieniowanie w zakresie nadfioletu, dając charakterystyczne widmo z dwoma maksimum absorpcji przy  $\lambda=260 \text{ nm}$  i  $278 \text{ nm}$ . Produkty jego rozkładu wykazują również charakterystyczne widma w nadfiolecie. Wykonywanie widm za pomocą spektrofotometru z automatyczną rejestracją umożliwia śledzenie zmian zarówno ilościowych — zanikanie nabamu, jak i jakościowych — pojawianie się produktów rozkładu w badanych roztworach. Jest to tym bardziej istotne, że produkty rozkładu wykazują również działanie biologiczne.

## Wyniki badań

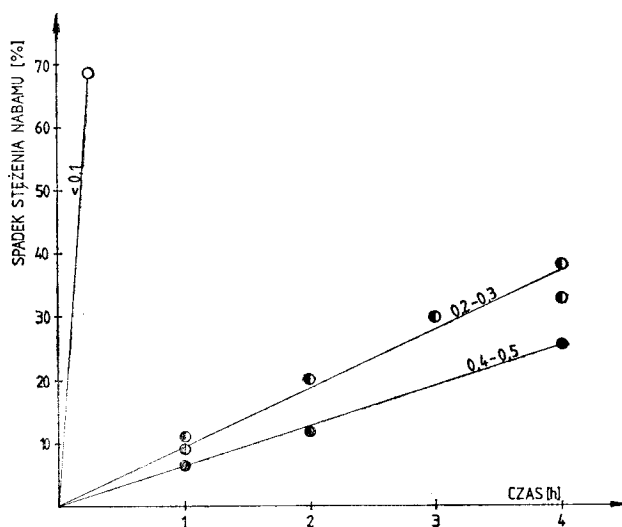
Badania prowadzono na trzech węglach aktywnych: P-ks, P oraz Carbopol Z-4. Węgłe aktywne P-ks i P są otrzymywane na skalę półtechniczną w Zakładach Elektrod Węglowych w Raciborzu. Węgiel P-ks uzyskano z półkoksu z węgla kamiennego, natomiast węgiel P otrzymano z łupin pestek śliw. Węgłe te były aktywowane metodą fizykochemiczną i przeznaczone są do oczyszczania wody.

W badaniach wstępnych, prowadzonych na węglach pyłowych, stwierdzono daleko posunięty rozkład nabamu. Pojawienie się nowych pasm absorpcji oraz zniekształcenie widma wskazywało na obecność mieszaniny związków. Badania prowadzono w roztworach o różnym stężeniu nabamu (od 20 do  $500 \text{ g/m}^3$ ), stosując różne dawki węgla aktywnego (od 10 do 100 mg). We wszystkich przypadkach obserwowano zanikanie nabamu i pojawianie się produktów jego rozkładu. Próby ustalenia stanu równowagi adsorpcyjnej nie dały rezulta-

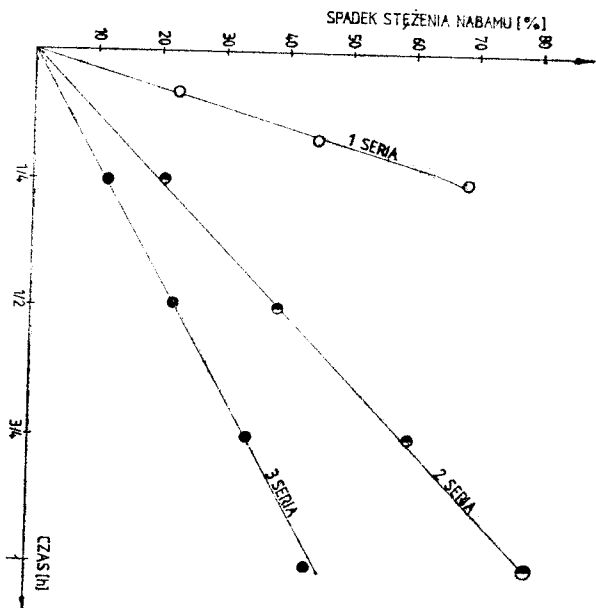
tów. W wyniku dłuższego czasu kontaktu z węglem aktywnym uzyskano całkowite usunięcie z roztworu, zarówno nabamu jak i produktów rozkładu. Zachodzące równocześnie procesy katalitycznego rozkładu nabamu i adsorpcji uniemożliwiają określenie stanu równowagi adsorpcyjnej i wyznaczenie izoterm adsorpcji. Dla określenia udziału katalizy w procesie usuwania nabamu z roztworów wodnych na węglu aktywnym przeprowadzono serię badań w roztworach o wysokim stężeniu nabamu ( $500 \text{ g/m}^3$ ). Stosowano węgiel aktywny (P) o uziarnieniu:  $<0,1$ ;  $0,2-0,3$  i  $0,4-0,5 \text{ mm}$ . Do roztworów nabamu o objętości  $200 \text{ cm}^3$  dodawano węgiel o zróżnicowanej granulacji (dawka węgla  $200 \text{ mg}$ ), kontrolując stężenie nabamu w roztworze. Proces prowadzono w czasie od  $1/4$  do 4 godz., w zależności od uziarnienia węgla. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 1 w postaci zależności spadku stężenia nabamu w roztworze od czasu kontaktu z węglem aktywnym.

Węgiel aktywny, zwłaszcza w formie pyłowej, katalizuje rozkład nabamu, gdzie całkowity rozkład  $100 \text{ mg}$  związku zachodzi już po upływie 15 minut. W przypadku stosowania węgla o większym uziarnieniu proces ten zachodzi znacznie wolniej (rys. 1). Dla stwierdzenia czy i w jakim stopniu zachodzi zmiana właściwości węgla aktywnego w czasie prowadzenia procesu, wykonano serie doświadczeń.

Węgiel będący w kontakcie z nabamem odmywano od poprzedniego roztworu i zadawano świeżym roztworem nabamu o tej samej objętości i tym samym co poprzednio stężeniu (seria 1, 2, 3). Zawiesinę poddawano mieszanii



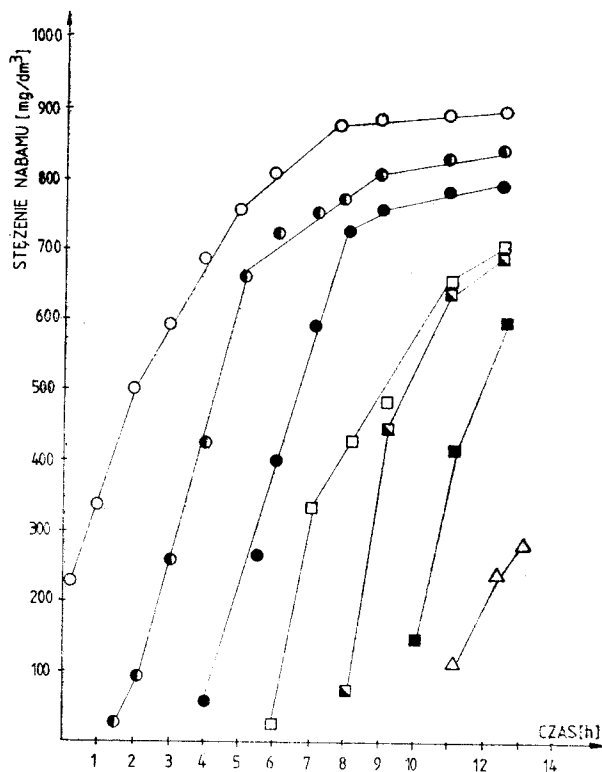
Rys. 1 Stopień eliminacji nabamu z roztworów wodnych w zależności od uziarnienia węgla (P) (dawka węgla  $200 \text{ mg}/200 \text{ cm}^3$ ,  $c_0$  nabamu  $500 \text{ g/m}^3$ )



Rys. 2 Określenie stopnia obniżenia właściwości katalitycznych węgla aktywnego (P) będącego w kontakcie z nabamem (Uziarnienie węgla  $< 0,1$  mm, dawka węgla  $200 \text{ mg}/200 \text{ cm}^3$ ,  $c_0$  nabamu  $500 \text{ g}/\text{m}^3$ )

i kontroli zmian stężenia nabamu w czasie kontaktu z węglem aktywnym. Przykładowy przebieg uzyskanych zależności przedstawiono na rysunku 2.

Węgiel aktywny traci stopniowo swoje właściwości katalityczne w kolejnych seriach kontaktu ze świeżymi roztworami nabamu (rys. 2). Spadek aktywności węgla spowodowany jest prawdopodobnie blokowaniem powierzchni węgla przez zaadsorbowane produkty rozkładu nabamu. Potwierdzenie tego przypuszczenia uzyskano w wyniku badań prowadzonych w kolumnie węglowej. Badania te prowadzono w specjalnie skonstruowanej kolumnie, umożliwiającej pobieranie próbek z różnych poziomów złoża. Roztwór nabamu o stężeniu  $1000 \text{ g}/\text{m}^3$ ,  $\text{pH}=8$ , przepuszczano przez kolumnę węglową z szybkością liniową równą  $1,2 \text{ m}/\text{h}$ . Wypełnienie stanowiły węgle o uziarnieniu od  $0,4$  do  $1,2$  mm. Proces adsorpcji prowadzono do pojawienia się nabamu w końcowym wycieku z kolumny. W toku badań okazało się, że w czasie przepływu roztworu przez kolumnę najpierw pojawiały się w wycieku produkty rozkładu, a potem dopiero nabam. Świadczy to o zachodzącym na powierzchni węgla katalitycznym rozkładzie nabamu. W miarę upływu czasu spadała zdolność sorpcyjna węgla, na skutek blokowania jego powierzchni przez produkty rozkładu i w wycieku pojawiał się nabam. Przykładowy przebieg tego procesu na węglu (P) przedstawiono na rysunku 3 w po-



Rys. 3 Krzywe przebiecia kolumny węglowej na poszczególnych poziomach kolumny dla węgla aktywnego (P) (Uziarnienie węgla  $0,4$ – $1,2$  mm, natężenie przepływu  $1,2 \text{ m}/\text{h}$ ,  $c_0$  nabamu  $1000 \text{ g}/\text{m}^3$ )

staci krzywych przebiecia na poszczególnych poziomach kolumny węglowej.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na różnice w adsorpcji nabamu na badanych węglach. Najgorzej adsorbuje się nabam w kolumnie wypełnionej węglem aktywnym Z-4 — już po upływie 3 godz. następuje przebiecie kolumny węglowej. Lepszym węglem okazał się węgiel aktywny P-ks — przebiecie kolumny nastąpiło po 5 godzinach, natomiast w kolumnie wypełnionej węglem aktywnym P po 12 godzinach w końcowym wycieku z kolumny pojawiły się śladowe ilości produktów rozkładu, a po 24 godzinach nie stwierdzono jeszcze obecności nabamu.

Wyniki tej pracy są potwierdzeniem braku korelacji pomiędzy danymi uzyskanymi dla węgla pracujących w warunkach dynamicznych w kolumnie węglowej a wartościami testów adsorpcyjnych (liczba fenolowa, liczba detergentowa), opartymi na zjawisku adsorpcji na węglu pyłowym. Może to wystąpić szczególnie w przypadku działania węglem aktywnym na labilne związki organiczne, do których należy większość pestycydów. W kontakcie z tymi związkami węgiel aktywny może spełniać rolę adsorbentu i katalizatora reakcji rozkładu.

## W. Sztark

### REMOVAL OF SOME FUNGICIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON ACTIVATED CARBON

In the presence of activated carbon the degradation of the test fungicides ran faster. This was due not only to the adsorption of the fungicides themselves, but also of the degradation products. The experiments

involved nabam and powdered activated carbon (differing in grain size distribution) which acted as a catalyst in the degradation process. A loss of activity was found to occur when the carbon samples were exposed more than once to the nabam solution under static conditions. This is likely to be the result of surface clogging by the adsorbed degradation products.