

Katarzyna MAJEWSKA-NOWAK¹, Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ¹
Monika DODŹ¹

USUWANIE ATRAZINY Z ROZTWORÓW WODNYCH W PROCESIE HYBRYDOWYM

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem dwu typów membran UF do usuwania atrazyny z roztworów wodnych. Określono wpływ obecności substancji humusowych na przebieg procesu. Przeanalizowano możliwość wspomaganie efektywności separacji herbicydu poprzez dawkowanie polielektrolitów kationowych do roztworu zasilającego.

SEPARATION OF ATRAZINE FROM WATER SOLUTIONS USING HYBRID PROCESS

Summary. The paper describes the results of atrazine separation by the use of two types of UF membranes. The influence of humic substances on the process efficiency was analysed. The possibility of process enhancement by polyelectrolyte dosing was investigated.

1. Wstęp

W wyniku intensywnego stosowania pestycydów w przemyśle i rolnictwie obserwuje się postępujące zanieczyszczenie wód powierzchniowych i podziemnych tymi związkami. Doświadczają one do wód z wielu źródeł, do których można m.in. zaliczyć: ścieki po produkcji środków ochrony roślin, spływy z terenów poddawanych opryskom oraz wycieki z mogilników.

Problem magazynowania nieprzydatnych pestycydów w mogilnikach jest ostatnio szeroko analizowany. Wg danych GUS [1] w 1999 na terenie Polski znajdowało się 247 mogilni-

¹ Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: nowak@ios.pwr.wroc.pl

ków odpadów niebezpiecznych, z czego 42% zlokalizowanych było blisko ujęć wód powierzchniowych i podziemnych. Jednocześnie kontrole SANEPiD [2] wykazały, że żaden z kontrolowanych mogilników nie był właściwie odizolowany od środowiska.

Spośród wielu grup pestycydów wykorzystywanych w rolnictwie, do najczęściej stosowanych należą związki triazynowe. Do tej grupy zaliczane są: atrazyna i symazyna, będące jednymi z najczęściej stosowanych herbicydów [3]. Związki te są dobrze rozpuszczalne w wodzie i wykazują się długim czasem połowicznego rozkładu.

Wobec szkodliwości pestycydów istnieje konieczność efektywnego usuwania tych związków z wód. Jednak skuteczność konwencjonalnych metod oczyszczania wód w tym przypadku jest niewystarczająca. Agbecodo i in. [3] podają, że w procesie koagulacji można usunąć z wody ok. 20% atrazyny i ok. 40% symazyny, zaś filtracja powolna pozwala na zmniejszenie stężenia tych związków o ok. 25%. Skuteczność adsorpcji na granulowanym węglu aktywnym nie przekracza 60% i dodatkowo jest ograniczana ze względu na obecność w wodach innych związków organicznych, konkurujących o miejsca adsorpcji z herbicydami.

W ostatnim okresie podejmowane są prace nad wykorzystaniem procesów membranowych, szczególnie odwróconej osmozy i nanofiltracji, do usuwania pestycydów z wód naturalnych. Ze względu na znaczne koszty inwestycyjne i eksploatacyjne wysokociśnieniowych procesów membranowych oraz równoczesne z pestycydami usuwanie w tym procesie związków nieorganicznych, celowe wydaje się być zastosowanie niskociśnieniowego procesu membranowego.

Ultrafiltracja jako proces samodzielny [4] lub wspomagany przez dawkowanie do wody substancji wspomagających [5] może być skuteczną metodą oczyszczania wód silnie zanieczyszczonych pestycydami triazynowymi.

2. Część doświadczalna

2.1. Membrany

Do badań użyto dwóch typów membran ultrafiltracyjnych: PS-S (Sartorius) oraz DS GE (Osmonics). W tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry membran.

Tabela 1

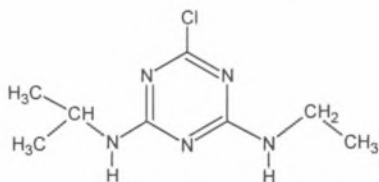
Charakterystyka membran

Symbol membrany	Producent	Cut-off	Materiał
PS-S	Sartorius	1000	Polisulfon
DS GE	Osmonics	1000	kompozyt polisulfon/poliamid

2.2. Roztwory badawcze i metody analityczne

W badaniach wykorzystano modelowe roztwory przygotowane na wodzie redestylowanej, do której dodawano atrazynę (Instytut Przemysłu Organicznego) oraz kwasy humusowe (Aldrich) i polielektrolity (Ciba Specjalty Chemicals Water Treatments).

Stężenie atrazyny (AT) w roztworze wodnym wynosiło 1000 mg/m^3 . Atrazyna (2-chloro-4-etyloamino-6-izopropiloamino-s-triazyna, masa cząsteczkowa 215,68) jest selektywnym herbicydem stosowanym przed- i powschodowo przeciwko jednoročnym trawom, roślinom dwuliściennym i niektórym jednoliściennym w uprawie kukurydzy, trzciny cukrowej, prosa.



Atrazyna

Stężenie atrazyny określano spektrofotometrycznie wykorzystując liniową zależność pomiędzy stężeniem herbicydu a wartością absorbancji odpowiadającą długości fali 222 nm. Wartość absorbancji oznaczano przy użyciu spektrofotometru UVMINI-1240 (Shimadzu).

Stężenie substancji humusowych (SH) w roztworach zasilających wynosiło 10 g/m^3 .

Badania mające na celu polepszenie właściwości separacyjnych membran w stosunku do atrazyny prowadzono dawkując do roztworów modelowych 3 typy polielektrolitów, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 2. Stężenie polielektrolitów w roztworach wynosiło od 0,1 do 2 g/m^3 .

Tabela 2

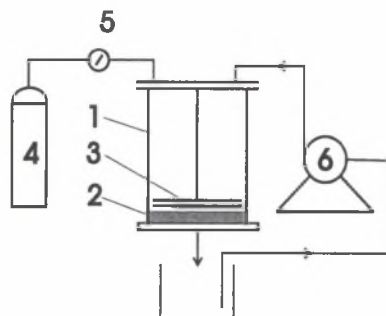
Charakterystyka stosowanych polielektrolitów

Symbol	Seria polielektrolitów	Charakter jonowy	Ciężar cząsteczkowy
LT22S	MAGNAFLOC	Średnio/słabo kationowy	bardzo duży
Z 32	ZETAG	Słabo kationowy	bardzo duży
Z 7653	ZETAG	Średnio/silnie kationowy	bardzo duży

2.3. Instalacja badawcza

Badania określające właściwości separacyjne i transportowe przeprowadzono wykorzystując instalację przedstawioną schematycznie na rys. 1. Podstawowym elementem instalacji była komora ultrafiltracyjna Amicon 8400. Całkowita pojemność komory o średnicy 76 mm wynosiła 350 cm^3 . Powierzchnia czynna membrany równa była $45,2 \text{ cm}^2$.

Ciśnienie transmembranowe stosowane w badaniach wynosiło 0,1 MPa.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej: 1 - komora ultrafiltracyjna, 2 - membrana, 3 - mieszadło, 4 - butla z gazem, 5 - reduktor, 6 - pompa recyrkulacyjna

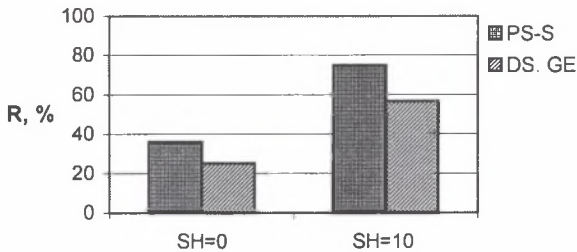
Fig. 1. Experimental set-up: 1 - ultrafiltration cell, 2 - membrane, 3 - stirrer, 4 - gas cylinder, 5 - reducer, 6 - recirculation pump

3. Omówienie wyników badań

Wstępne badania mające na celu określenie przydatności membran PS-S i DS GE do usuwania atrazyny z roztworów wodnych wykazały (rys.2), że skuteczność separacji była niska i wynosiła odpowiednio 35,9% i 25,2%.

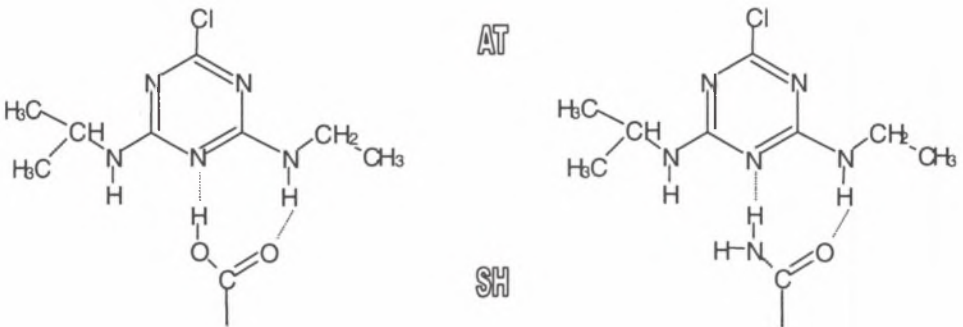
Obecność w roztworze wodnym substancji humusowych o stężeniu 10 g/m^3 spowodowała wzrost współczynników separacji do 75,0% dla membrany PS-S i 56-7% dla membrany DS GE.

Substancje humusowe tworzą w wyniku wiązań wodorowych kompleksy z atrazyną, pomiędzy grupami karboksylowymi a atomami azotu i grupą $=\text{NH}$ cząsteczki atrazyny (rys.3). Hydrofobowy charakter substancji humusowych, wysoki ciężar cząsteczkowy oraz bardzo rozgałęziona struktura, zawierająca dużą ilość grup funkcyjnych, przyczyniły się do bardzo silnych oddziaływań z atrazyną. Powstałe kompleksy charakteryzują się zwiększonym ciężarem cząsteczkowym aglomeratu oraz powierzchniowym ładunkiem ujemnym [3].



Rys. 2. Wpływ stężenia substancji humusowych (g/m³) na skuteczność separacji atrazyny (AT 1000 mg/m³, pH 7, Δp 0,1 MPa)

Fig. 2. The influence of humic substances concentration (g/m³) on atrazine retention (AT 1000 mg/m³, pH 7, Δp 0,1 MPa)



Rys. 3. Sposób łączenia cząsteczek atrazyny z grupami karboksylowymi i amidowymi związków organicznych w wyniku wiązań wodorowych [6]

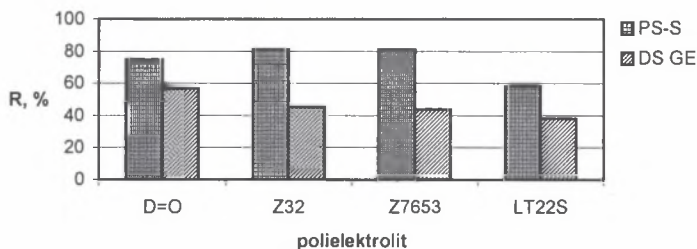
Fig. 3. Mechanism of hydrogen bonding between atrazine and carboxylic- and amido-groups of organic matter [6]

W środowisku obojętnym membrany wykonane z polisulfonu charakteryzują się słabym ładunkiem ujemnym, stąd obserwowany efekt separacji jest nie tylko rezultatem mechanizmu sitowego kompleksów atrazyna - substancje humusowe, ale także oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy membraną i powstałymi aglomeratami.

Ze względu na niesatysfakcjonująco wysoki efekt separacji atrazyny z roztworów wodnych z wykorzystaniem testowanych membran, podjęto próby zwiększenia skuteczności separacji poprzez zastosowanie procesu hybrydowego łączącego ultrafiltrację z kompleksowaniem atrazyny i kompleksów atrazyna - substancje humusowe poprzez dawkowanie polielektrolitów.

Wcześniejsze badania [5] potwierdziły hipotezę o przydatności polielektrolitów jako środków kompleksujących atrazynę. Stwierdzono też, że najwyższą skuteczność kompleksowania uzyskuje się w przypadku zastosowania polielektrolitów kationowych.

Wstępna seria badań miała na celu ocenę przydatności trzech polielektrolitów kationowych, Z32, Z7653 i LT22S, do kompleksowania atrazyny i aglomeratów atrazyna-substancje humusowe. Badania przeprowadzono przy dawce polielektrolitu równej $0,5 \text{ g/m}^3$, a uzyskane wyniki przedstawiono na rys.4.



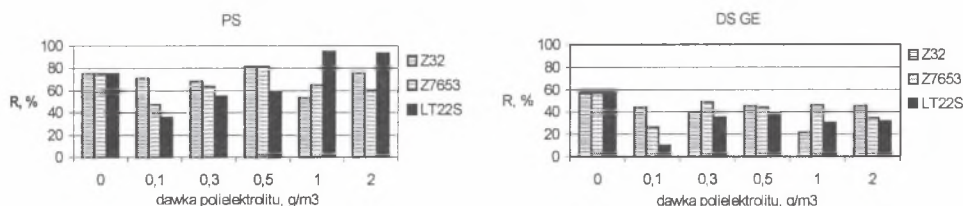
Rys. 4. Wpływ rodzaju polielektrolitu kationowego na skuteczność usuwania atrazyny z roztworów wodnych (AT 1000 mg/m^3 , SH 10 g/m^3 , D polielektrolitu $0,5 \text{ g/m}^3$, pH 7, Δp $0,1 \text{ MPa}$)

Fig. 4. The influence of cationic polyelectrolyte type on atrazine separation from water solution (AT 1000 mg/m^3 , SH 10 g/m^3 , D polyelectrolyte $0,5 \text{ g/m}^3$, pH 7, Δp $0,1 \text{ MPa}$)

Analiza uzyskanych wyników badań pozwala stwierdzić, że dla membrany PS-S polielektrolity Z32 i Z7653 zastosowane w dawce $0,5 \text{ g/m}^3$ spowodowały wzrost współczynnika retencji atrazyny do 81,3% (dla obydwu polielektrolitów), zaś taka sama dawka polielektrolitu LT22S powodowała obniżenie retencji herbicydu. Równocześnie zaobserwowano, że przy zastosowanej dawce polielektrolitów dla membrany DS GE efekt separacji był gorszy niż uzyskiwany bez dawkowania środków wspomagających.

Wobec faktu, że efektywność tworzenia kompleksów polielektrolitów z atrazyną i aglomeratami atrazyna-substancje humusowe w istotny sposób może zależeć od dawki polielektrolitu, przeprowadzono kolejną serię badań, w której próbowano wyznaczyć optymalną dawkę makrocząsteczki kompleksującej. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 5.

Przeprowadzona seria badań wykazała, że skuteczność usuwania atrazyny (w obecności substancji humusowych) na membranie PS-S była najwyższa dla polielektrolitów Z32 i Z7653 ($R=81,3\%$) przy dawce $0,5 \text{ g/m}^3$, podczas gdy dla polielektrolitu LT22S dawka 1 g/m^3 pozwoliła uzyskać 95% usunięcie atrazyny z wody. Jednocześnie stwierdzono, że dla membrany DS GE, w całym badanym zakresie dawek polielektrolitów, uzyskiwany współczynnik retencji atrazyny był niższy niż stwierdzany dla roztworów bez dawkowania makrocząstek.



Rys. 5. Wpływ dawki polielektrolitu oraz typu membrany ultrafiltracyjnej na efektywność usuwania atrazyny z roztworów wodnych (AT 1000 mg/m³, SH 10 g/m³, pH 7, Δp 0,1 MPa)

Fig. 5. The influence of polyelectrolyte dose and membrane type on efficiency of atrazine separation from water solution (AT 1000 mg/m³, SH 10 g/m³, pH 7, Δp 0,1 MPa)

4. Wnioski

Przeprowadzone badania nad możliwością zastosowania ultrafiltracji membranowej do usuwania atrazyny z wody wykazały, że proces ten nie pozwala na wystarczające oczyszczenie roztworu (współczynnik retencji wynosi ok. 30%). W przypadku współwystępowania w roztworze wodnym atrazyny i substancji humusowych, na skutek powstawania kompleksów herbicydu z makrocząsteczkami organicznymi, zastosowanie membrany ultrafiltracyjnej z polisulfonu (PS-S) spowodowało wzrost współczynnika retencji do 75%.

Dawkowanie do roztworu poddawanego ultrafiltracji polielektrolitu kationowego LT22S (1 g/m³) pozwoliło na wzrost współczynnika retencji atrazyny do 95%.

Literatura

1. Główny Urząd Statystyczny: Ochrona Środowiska 2000, Warszawa 2000.
2. Siłowiecki A.: Odpady pestycydowe, EKO-Problemy Utylizacja Odpadów Przemysłowych i Komunalnych, 1996, nr 2, s.14-16.
3. Agbekodo K.M., Legube B., Dard S.: Atrazine and simazine removal mechanisms by nano-filtration: influence of natural organic matter concentration, Water Research, 1996, t.30, nr 11, s. 2535-2542.

4. Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Dodź M.: Herbicide separation by low-pressure membrane process. Using Membranes to assist in cleaner processes, Ed. A. Noworyta, A.Trusek-Hołownia, Wrocław 2001.
5. Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Dodź M.: The influence of polyelectrolytes on atrazine removal from water by ultrafiltration. Proc.Engineering with Membranes, Granada 3-6.06.2001, Ed. S.Luque, J.R. Alvarez, t.1, s.237-241.
6. Welhouse G.J., Bleam W.F.: Cooperative hydrogen bonding of atrazine, Environmental Science and Technology, 1993, t. 27, nr. 3, s.500-505.

Praca wykonana została w ramach Projektu Badawczego KBN 3 T09C 005 19

Abstract

The objective of the study described in the present paper was to investigate transport and separation properties of ultrafiltration membranes for atrazine solutions in the presence of complexing agents (humic substances and polyelectrolytes). In the study PS-S (Sartorius) and DS GE (Osmonics) membranes were applied. Experiments were carried out in a laboratory ultrafiltration cell at a pressure difference of 0.1 MPa. The concentration of atrazine and humic substances in the model solutions amounted to 1000 mg/m³ and 10 g/m³, respectively. Polyelectrolyte doses were from 0.1 to 2 g/m³.

The study on the atrazine removal from water by ultrafiltration revealed that the efficiency of the process is not satisfactory (retention coefficient equal to 30%). In the presence of humic substances in the feed solution, atrazine rejection coefficient increased to 75% (for PS-S membrane). This effect was caused by formation of atrazine-organic macromolecule complexes.

Dosing to separated solution cationic polyelectrolyte LT22S (1 g/m³) improved separation efficiency to 95%.