

УДК 504.06:66.094.3

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ ПЕСТИЦИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Мокринская Е.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: kukurina@tpu.ru

Исследован новый способ жидкофазной окислительной минерализации стойких органических загрязнителей на примере пестицидных препаратов и их действующих веществ. Разрушение органических компонентов пестицидов происходит в результате действия окислителей, образующихся электрохимически *in situ* в сернокислотных растворах при атмосферном давлении, температуре 20–70°C и плотности тока 0,1–1 А/см². Добавление различных каталитических систем значительно интенсифицирует процесс и уменьшает время окислительной деструкции. Эффективность способа доказана по интегрированному показателю содержания органических веществ – химическому потреблению кислорода. Определено, что независимо от химической структуры и начальной концентрации препарата конечными продуктами окисления являются малотоксичные соединения. При этом образующиеся ионы металлов более чем на 90% восстанавливаются на катоде, а хлор-, азот- и серосодержащие неорганические соединения переходят в раствор. Оценка степени опасности отходов, образующихся при реализации данного способа, для объектов природной среды, показала, что они могут быть отнесены к отходам IV класса опасности.

Ключевые слова: пестициды, жидкофазное окисление, минерализация, электролиз серной кислоты, химическое потребление кислорода

MINERALIZATION OF PESTICIDES BY LIQUID-PHASE OXIDATION

Volgina T.N., Kukurina O.S., Mokrinskaya E.V., Tatarkina A.I.

National Research «Tomsk Polytechnic University», Tomsk, e-mail: kukurina@tpu.ru

A novel effective way of organic pollutants mineralization by liquid-phase oxidation has been studied through the example of pesticide and their active gradients preparations. The oxidative cleavage of organic substrates is a result of action of oxidizers complex electrogenerated *in-situ* in aqueous sulfuric acidic solutions at atmospheric pressure, temperature 20–70°C and current density 0,1–1 A/cm². So the following mediators are formed in a solution during electrolysis: H₂S₂O₈, H₂SO₅, H₂O₂, also a small quantity of O₃ and products of their cleavage like: S₂O₈²⁻, HO, possessing high oxidative potential. They can attack most organic compounds with high rate. Moreover this process is enhanced by different catalytic agents that allows decreasing the oxidation time and energy consumption. The chemical oxygen demand (COD) analysis as integrated analysis of organic carbon is used. The results of COD samples show that the both simples and complex organic structures are efficiently destroyed by electrogenerated oxidizers. However initial structure and concentration of substrates, the mineralization products are non-toxic compounds. As more than 90% of metal ions are reduced on cathode, and the chlorine, nitrogen and sulfur containing inorganic compounds are turned into a solution. The wastes hazard level of pesticides mineralization is evaluated as low-toxic to environment.

Keywords: pesticides, liquid-phase oxidation, mineralization, electrolysis of sulfuric acid, chemical oxygen demand

Пестициды – стойкие органические загрязнители (СОЗ), которые по своему токсичному влиянию на окружающую среду занимают одно из первых мест. Пришедшие в негодность, с истекшим сроком хранения и запрещенные к применению ядохимикаты, которые обладают довольно высокой биологической активностью даже в малых дозах представляют реальную угрозу для окружающей среды и здоровья человека, должны быть обезврежены.

В настоящее время товарные формы некондиционных и выведенных из оборота пестицидов размещают на полигонах по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов, где перед захоронением их обезвреживают и переводят в нерастворимые формы, либо подвергают термическому или физико-химическому обезвреживанию [5]. Однако данные способы не позволяют достигать требований по всем нормируемым показателям, следовательно, поиск новых, более эффективных,

экологически безопасных и экономически оправданных методов обезвреживания токсикантов является актуальным. Среди современных разработок наиболее перспективными считаются процессы деструктивного окисления ядохимикатов в жидкой фазе, где в качестве окисляющих агентов используют кислород, озон, пероксид водорода и др.

Целью настоящего исследования является оценка снижения токсичности некондиционных товарных форм пестицидов различного химического строения в результате их минерализации под действием окислительной системы генерируемой при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

Материал и методы исследования

Для исследования процесса минерализации был выбран ряд пестицидных препаратов, которые наиболее полно охватывают все разнообразие химических средств защиты растений (табл. 1).

Объекты исследования

Название препарата	Действующее вещество	Брутто-формула	Класс опасности
ТМТД, тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид.	$C_6H_{12}N_2S_4$	3
Цинеб, новозир	Этилен-1,2-бис(дитиокарбамат)цинка	$C_4H_6N_2S_4Zn$	2
ГХЦГ, линдан	γ -гексахлорциклогексан	$C_6H_6Cl_6$	1
ДДТ	4,4 ^l -дихлордифенил-трихлорэтан	$C_{14}H_9Cl_5$	2
2,4-Д	2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота	$C_8H_6Cl_2O_3$	2
2М-4Х	2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота	$C_9H_9ClO_3$	3
Хлорофос	О,О-диметил-(2, 2, 2-трихлор-1-оксиэтил)-фосфонат	$C_4H_8Cl_3O_4P$	3
Метафос	О, О-диметил-О-(4-нитрофенил) тиофосфат	$C_8H_{10}NO_3PS$	1
Раундап, глифосат	N-(фосфонометил)-глицин	$C_3H_8NO_5P$	4
Акрекс	о-изопропил-о-(2,4-динитро-6-изобутил-фенол) карбонат	$C_{14}H_{18}N_2O$	4
Хинозол	Бис-(8-гидроксихинолин)-сульфат	$(C_9H_7ON)_2 \cdot H_2SO_4$	3
Прометрин	2-Метилтио-4,6-бис-(изопропиламино)-симм-триазин	$C_{10}H_{19}N_5S$	4
Пропазин	2-хлор-4,6-бис-(изопропиламино)-симм-триазин	$C_9H_{16}ClN_5$	4
Фализан, гермизан	Фенилмеркур-пирокатехин	$C_{12}H_{10}O_2Hg$	1
Гранозан	Этилмеркурхлорид	C_2H_5HgCl	1

Процесс жидкофазного окисления проводили в бездиафрагменном электролизере, снабженном свинцовыми электродами, перемешивающим устройством и рубашкой, при плотности тока 0,1–1 А/см², температуре 20–50 °С и атмосферном давлении. В качестве электролита использовали водные растворы серной кислоты. В зависимости от физических свойств обезвреживаемые товарные формы пестицидов находились в электролизере в растворенной, эмульгированной или суспендированной форме.

Эффективность метода оценивали, определяя суммарное содержание органического углерода методом химического потребления кислорода на установке Экотест-120. Концентрацию ионов металлов регистрировали методом инверсионной вольтамперометрии [1].

Результаты исследований и их обсуждение

При пропускании постоянного электрического тока через водные растворы серной кислоты на аноде и в объеме электролита образуется окислительная система, состоящая из пероксида водорода, кислорода, озона, мононадсерной и надсерной кислот и частиц их распада (гидроксид-иона, пероксимоносульфат-иона, пероксидисульфат-иона и радикала кислорода). Генерируемые компоненты окислительной системы, имеющие высокий окислительный потенциал, незамедлительно вступают во взаимодействие с органическими составляющими

ми пестицидных препаратов. В результате в электролизере одновременно протекает несколько процессов: электрохимический и химический синтез компонентов окислительной системы, жидкофазное и анодное окисление ядохимикатов, катодное восстановление ионов металлов, образующихся в результате деструкции действующих веществ пестицидов (в случае обезвреживания металлосодержащих ядохимикатов).

Оптимальные условия процесса: плотность тока, температура и концентрация электролита были подобраны на модельных растворах [2]. Установлено, что наибольшее влияние на скорость окислительной деструкции оказывает плотность тока [3]. Экспериментальные данные (табл. 2) показывают, что независимо от химического строения и начальной концентрации пестициды подвергаются глубокому окислению.

При этом общее содержание органического углерода (по ХПК) снижается до уровня ПДК для сточных вод и составляет 30 мгО/дм³. Продолжительность процесса, в первую очередь, будет зависеть от начальной концентрации и строения действующего вещества. Достаточно легко в реакции окисления вступают фосфор- и серосодержащие препараты алифатического ряда, а также производные симм-триазинов. Наи-

более трудно окислительная деструкция протекает у ароматических хлор- и нитропроизводных. Но даже при высокой началь-

ной концентрации, на примере метафоса, органическое вещество практически полностью разрушается за 4 часа.

Таблица 2

Изменение ХПК (мгО/дм³) при окислении ядохимикатов

Название препарата	Концентрация, г/дм ³	Время окисления органических составляющих, мин				
		0	60	120	180	240
ТМТД	7,5	5094	1602	–	480	< 30
Цинеб	1	741	204	105	42	< 30
ГХЦГ	1	1193	992	745	497	325
ДДТ	1	1622	642	165	39	–
2,4-Д	5	4222	550	< 30	–	–
2М-4Х	5	6031	2753	546	< 30	–
Хлорофос	7	4146	2606	1109	< 30	–
Метафос	9,4	15455	4182	–	480,2	68
Раундап	1	398,1	160	< 30	–	–
Акрекс	5	4472	1369	983	676	69
Хинозол	1	1488	459	< 30	–	–
Прометрин	5	2661	911	346	< 30	–
Пропазин	5	3872	129	< 30	–	–
Фализан	1	809	326	77,2	< 30	–
Гранозан	1	792	144	< 30	–	–

Учитывая то, что товарные формы пестицидов помимо действующего вещества содержат также красители, ПАВ, тальк и др., то представлялось интересным исследовать мешающее влияние

вспомогательных компонентов (в том числе и неорганических) на время минерализации товарных форм препаратов в сравнении с действующим веществом (табл. 3).

Таблица 3

Изменение ХПК (мгО/дм³) при окислении товарных форм и действующих веществ (д.в.) с начальной концентрацией 1 г/дм³

Название препарата		Время окисления органических составляющих, мин						
		0	30	60	90	120	180	210
ТМТД	препарат	679,2	270,7	213,6	130,4	–	64	46,7
	Д.в	1139	755,6	332,6	142	–	66,75	< 30
2,4-Д	препарат	844,4	362,6	110	58	< 30	–	–
	Д.в	837	144,4	137	30,8	< 30	–	–
2М-4Х	препарат	1206,2	775,5	550,6	249,6	109,2	< 30	–
	Д.в	1768,8	976	609,8	–	164,2	34,6	< 30
Прометрин	препарат	532,2	310,4	182,2	112,2	69,2	< 30	–
	Д.в	608,5	444	297,35	226,52	136,34	< 30	–

Исходя из полученных данных, видно, что минеральные добавки в целом не влияют на продолжительность процесса деструкции. Однако необходимо отметить, что ТМТД в своем составе содержит больше ПАВ, которые затрудняют проведение процесса в результате обильного вспенивания реакционной массы.

Регулирование плотности тока, концентрации электролита и температуры позволит увеличить выход окислителей и тем самым ускорить процесс окисления трудно

разрушаемых органических компонентов пестицидов. Однако количество окислителей, вырабатываемое даже при оптимальных условиях, является недостаточным для проведения детоксикации суспензионных растворов пестицидов, когда процесс переходит в диффузионную область.

Проведенный литературный обзор показал, что интенсифицировать процесс деструкции ядохимикатов до нетоксичных соединений окислительной системой генерируемой *in situ* можно путем введения дополнитель-

ных химических реагентов [4], таких как кислород воздуха, озон, пероксид водорода, персульфаты, соли металлов или совместное использование данных окислителей в разных пропорциях (например, реактив Фентона).

Результаты, полученные при проведении процесса окисления товарной формы пестицида гранозан, указывают на то, что O_2 , $FeSO_4$ и H_2O_2 ускоряют деструкцию

той части пестицида, которая изначально растворилась в электролите, т.е. в случае, когда реакционная масса представляет собой гомогенный раствор. При окислении суспензии гранозана (табл. 4) наблюдаемая константа скорости реакции ($k_{набл}$, c^{-1}) при участии O_2 остается такой же как и при окислении пестицида в активированной H_2SO_4 и составляет $0,4 \pm 0,1$.

Таблица 4

Изменение ХПК (мгО/дм³) при окислении суспензии гранозана

t, мин	Вид добавки				
	Без добавок	O_2	$FeSO_4$	H_2O_2	$FeSO_4 + H_2O_2$
0	792	792	753	762	921
15	675	523	257	219	171
30	509	374	142	148	76
45	354	259	109	75	< 30
60	227	135	75	< 30	
75	144	82	< 30		
120	< 30	< 30			

Вероятно, это происходит из-за того, что в данном случае реакционная смесь представляет собой гетерогенную систему, где молекулы газообразного кислорода не могут вступить во взаимодействие с твердой фазой, на поверхности которой и концентрируется основная масса слаборастворимых органических составляющих пестицида гранозан.

При добавлении пероксида водорода или ионов железа (II) в объем электролита скорость окисления органических компонентов пестицида увеличивается в среднем в 1,8–2 раза ($k_{набл}$, c^{-1} , составляет $0,8 \pm 0,1$ и $0,7 \pm 0,1$ соответственно). Максимальная же скорость и в гомогенной, и в гетерогенной системе наблюдается при совместном применении $FeSO_4 + H_2O_2$ (реактив Фентона). Причем значение наблюдаемой

константы скорости реакции окисления в суспензии при использовании данной системы в три раза превышает значение константы скорости без использования добавок и составляет $1,2 \pm 0,2 c^{-1}$.

Скорость реакции окисления других металлосодержащих пестицидов (гермизан и цинеба) и в растворе, и в суспензии также растет, причем чем больше концентрация реактива Фентона в объеме электролита, тем быстрее происходит окислительная минерализация пестицидов. Наибольший эффект достигнут при совместном использовании перекиси водорода и ионов железа с концентрацией $14,7 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ соответственно (табл. 5). В этих условиях полная деструкция металлосодержащих пестицидов происходит быстрее в два раза.

Таблица 5

Изменение ХПК (мгО/дм³) при окислении металлоорганических пестицидов

Время, мин	H_2SO_4			$H_2SO_4 + FeSO_4 + H_2O_2$		
	гранозан	гермизан	цинеб	гранозан	гермизан	цинеб
0	663,3	808,6	740,8	669	809,1	886,6
15	354,6	340,2	588,5	164,7	268,4	516
30	171,4	162,8	451,4	< 30	74,4	295,6
45	89,2	77,2	203,9	–	< 30	108,4
60	< 30	< 30	125,7	–	–	< 30

Что касается ионов металлов, образующих в результате деструкции, то в условиях нашего эксперимента (когда потенциал свинцового катода составляет 2 В) они полностью восстанавливаются по схеме: $Me^{2+} + 2e = Me^0$,

при этом мешающее действие органических компонентов минимально. Влияние на скорость восстановления оказывает лишь сила тока, следовательно, при плотности тока 1 А/см² она максимальна.

В результате минерализации товарных форм пестицидов образуются газообразные, жидкие и твердые отходы. Исследования показали, что первые две категории отходов не содержат вторичных загрязняющих веществ. Твердые отходы, образованные при нейтрализации отработанного электролита, по данным рентгенофлуорисцентного анализа, представляют собой минеральный осадок, содержащий тальк (неорганический компонент пестицидных препаратов) и незначительные количества свинца (в виде $PbSO_4$ и $PbCl_2$) и ртути (в

виде $HgSO_4$ и $HgCl_2$). Сульфаты и хлориды данных металлов являются труднорастворимыми соединениями, которые накапливаются в реакционной массе в виде осадка.

Например, при окислении 6 г пестицида гранозан образуется ртути в виде металла (Hg^0) – 0,8458 г, количество твердых отходов составляет 37 г, из них 0,018 г приходится на соли свинца и 0,0002 г, на соли ртути. В табл. 6 представлены данные для расчета показателя степени опасности (K_i) отдельных компонентов отходов.

Таблица 6

Исходные данные для расчета показателя степени опасности отдельных компонентов отходов процесса обезвреживания гранозана

Компонент	X_i	Z_i	lgW_i	W_i	C_i	K_i
$HgSO_4$ и $HgCl_2$ (по ртути)	1,25	1,33	1,00	10,0	0,664	0,07
$PbSO_4$ и $PbCl_2$ (по свинцу)	1,46	1,61	1,52	33,1	51,79	1,56

Расчеты, проведенные по методике МПР России № 511 от 15.06.2001, показали, что значения показателей степени опасности отходов для объектов природной среды не превышают 10, что согласно статье 14 Федерального закона от 24 июня 1998 г. № 89–ФЗ «Об отходах производства и потребления» (Собрание законодательства Российской Федерации, 1998, № 26, ст. 3009), позволяет отнести их к отходам IV класса опасности – малоопасные.

Заключение

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать выводы о том, что метод деструктивного окисления товарных форм пестицидов в среде электрогенерируемого окислителя является эффективным и менее опасным для окружающей среды в сравнении с существующими [6]. К основным преимуществам данного способа можно отнести протекание процесса в мягких условиях, когда конечными продуктами окисления являются малотоксичные органические соединения и ионы металлов, которые полностью восстанавливаются на катоде, при этом обезвреживанию могут быть подвергнуты смеси пестицидов неизвестного состава и различного агрегатного состояния.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Волгина Т.Н., Катюхин В.Е. Применение инверсионной вольтамперометрии для анализа металосодержащих пестицидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – т.74 – № 10. – С. 13–15.

2. Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Новиков В.Т. Исследование деструкции фенола окислительным способом // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 2. – С. 41–44.

3. Волгина Т.Н., Новиков В.Т. Исследование влияния технологических параметров на процесс жидкофазного окисления СДЯВ // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. – № 3. – С. 329–331.

4. Гончарук В.В., Выкуленко В.Ф. Очистка и переработка отходов: Деструктивное окисление пестицидов в воде и методы его интенсификации // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 4. – С. 31–43.

5. СНиП 2.01.28-85. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию.

6. Патент РФ № 99126600/12, 27.10.2001.

References

1. Volgina T.N., Katukhin V.E. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2008, no. 10, pp. 13–15.

2. Volgina T.N., Kukurina O.S., Novikov V.T. Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya, 2005, no. 2, pp. 41–44.

3. Volgina T.N., Novikov V.T. Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya, 2007, no. 3, pp. 329–331.

4. Goncharuk V.V., Vykulenko V.F. Ekotekhnologii i resursuzberezhenie, 1998, no. 4, pp. 31–43.

5. SNIP 2.01.28-85. Poligony po obezvrezhivaniyu i zakhoroneniyu toksichnykh promyshlennykh otkhodov.

6. Patent RF № 99126600/12, 27.10.2001.

Рецензенты:

Мананков А.В., д.г.-м.н., профессор кафедры охраны труда и окружающей среды Томской государственной архитектурно-строительной академии, г. Томск;

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, ведущий кафедрой физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.