

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

УПРАВЛІННЯ ТА ПОВОДЖЕННЯ З ВІДХОДАМИ

Частина перша

Технології знезараження непридатних пестицидів

Вінниця
ВНТУ
2012

УДК 632.95
ББК 44+35.33(075)
У 67

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (протокол №7 від 23.02.2012 р.)

Автори:

**Петрук В.Г., Ранський А.П., Васильківський І.В., Іщенко В.А.,
Безвозюк І.І., Петрук Р.В.**

Рецензенти:

Д. І. Крикливий – доктор технічних наук, професор
М. С. Мальований – доктор технічних наук, професор
С. Й. Ткаченко – доктор технічних наук, професор

Управління та поводження з відходами. Навчальний посібник. Ч. 1. Технології знезараження непридатних пестицидів / [Петрук В.Г., Ранський А.П., Васильківський І.В., Іщенко В.А., Безвозюк І.І., Петрук Р.В.] – Вінниця: ВНТУ, 2012. – 265 с.

В посібнику подані загальні властивості, фізико-хімічні характеристики, класифікація, ефективні схеми деструкції та сучасні екологічні технології і способи знешкодження непридатних пестицидів, їх вплив на довкілля і людину.

Розрахований на студентів екологічних та хіміко-технологічних спеціальностей ВНЗ, а також наукових та інженерно-технічних працівників, які займаються розробленням екологічних технологій і проектуванням систем знешкодження токсичних відходів. Посібник може бути корисним для фахівців управлінь охорони навколишнього природного середовища, екологічних інспекцій та працівників комунального господарства.

УДК 632.95
ББК 44+35.33(075)
У 67

© В. Петрук, А. Ранський, І. Васильківський, В. Іщенко, І. Безвозюк,
Р. Петрук 2012

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ I ВЛАСТИВОСТІ, КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА НАЙУЖИВАНІШИХ ПЕСТИЦИДІВ.....	9
1.1 Наукове обґрунтування екологічної небезпеки пестицидних препаратів.....	9
1.1.1 Аргументи проти пестицидів.....	20
1.1.2 Пестициди і навколишнє середовище.....	23
1.2 Вплив пестицидів на людину і довкілля.....	27
1.2.1 Утворення діоксинів в результаті деструкції пестицидів та їх вплив на живі системи.....	27
1.3 Класифікація і характеристика пестицидів.....	31
1.3.1 Класифікація пестицидів за походженням.....	31
1.3.2 Гігієнічна класифікація пестицидів.....	31
1.3.3 Перелік найуживаніших пестицидних препаратів.....	33
1.3.4 Характеристика найхарактерніших непридатних пестицидів, накопичених у Вінницькій області.....	35
1.3.5 Характеристика пестицидів за класами органічних сполук.....	58
Контрольні запитання.....	64
РОЗДІЛ II СУЧАСНІ МЕТОДИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ТА ДЕКТРУКЦІЇ ПЕСТИЦИДІВ.....	66
2.1 Наукове обґрунтування переваг сучасних методів знезараження пестицидів.....	66
2.1.1 Аналіз та вибір можливих схем деструкції і переробки непридатних пестицидів.....	66
2.1.2 Аналітичні дослідження фізико-хімічних характеристик термічної стійкості пестицидів.....	67
2.1.3 Печі для термічного знезараження пестицидів.....	68
2.1.4 Знезараження і ліквідація відходів в камерних печах.....	68
2.1.5 Знезараження відходів в багатополочкових печах.....	69
2.1.6 Знезараження відходів в обертових барабанних печах.....	69
2.1.7 Знезараження відходів в циклонних печах.....	70
2.1.8 Знезараження відходів в розпилювальних печах.....	71
2.1.9 Знезараження відходів в печах із псевдозрідженим шаром.....	71
2.1.10 Технологічний аналіз існуючих способів термічного розкладання та переробки непридатних пестицидів.....	73
2.1.11 Схеми печей для знезараження непридатних пестицидів.....	76
2.1.12 Термічне знешкодження рідких пестицидів. Пальні рідкі.....	88
2.1.13 Скорочення емісії діоксинів при термічному знезараженні небезпечних пестицидів.....	103

2.2 Обґрунтування ефективності методів каталітичного знешкодження пестицидів.....	105
2.2.1 Деструкційне окислення азотмістких пестицидів.....	105
2.2.2 Деструкційне окислення хлормістких органічних сполук.....	106
2.2.3 Деструкційне окислення фосформістких сполук.....	108
2.2.4 Електрокаталітична деструкція пестицидів.....	109
2.2.5 Механізм низькотемпературної електрокаталітичної деструкції хлорвмісних пестицидів.....	112
2.2.6 Технологічна оптимізація електрокаталітичної деструкції пестицидів.....	118
2.2.7 Технологічна схема електрокаталітичної окисної деструкції некондиційних пестицидів з одержанням цільових продуктів та її апаратурне оформлення.....	121
2.2.8 Знешкодження твердих та рідких пестицидів аерозольним каталізом.....	125
2.2.9 Очищення розчинів хлормістких пестицидів.....	133
2.3 Обґрунтування методу детоксикації пестицидів металургійними шлаками.....	138
2.4 Обґрунтування доцільності використання плазмохімічних методів знешкодження пестицидів.....	141
2.5 Електрохімічні методи знешкодження пестицидів.....	147
2.6 Обґрунтування можливостей біологічних технологій нейтралізації пестицидів.....	152
2.6.1 Використання мікроорганізмів в технологіях біологічного знешкодження пестицидів.....	154
2.7 Обґрунтування особливостей вогневого методу знешкодження хлорорганічних пестицидів та одержання вторинних продуктів.....	159
2.7.1 Вогневий метод одержання хлоридної кислоти і товарного хлору при переробці хлорорганічних відходів.....	160
2.8 Аналіз найсучасніших технологій знешкодження непридатних пестицидних препаратів на основі реакцій декарбоксілювання.....	163
2.8.1 Стан проблеми з переробки екологічно небезпечних пестицидних препаратів.....	163
2.8.2 Розробка універсальної блочно-модульної системи переробки пестицидних препаратів.....	166
Контрольні запитання.....	168
РОЗДІЛ III ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ НАЙХАРАКТЕРНІШИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ.....	170
3.1 Наукові рекомендації щодо технологічних схем знешкодження найхарактерніших пестицидних препаратів та шляхів їх переробки.....	170

3.1.1 Технологічна схема знешкодження ДДТ.....	170
3.1.2 Технологічна схема знешкодження гептахлору.....	175
3.1.3 Технологічна схема знешкодження нітрафену.....	176
3.1.4 Технологічна схема знешкодження поліхлорпінену (ПХП).....	179
3.1.5 Технологічна схема знешкодження гексахлорциклогексану (ГХЦГ).....	180
3.1.6 Технологічна схема знешкодження пентахлорфеноляту натрію (ПХФNa).....	182
3.2 Санітарно-гігієнічна оцінка різноманітних схем знешкодження пестицидів.....	184
3.3 Техніко-економічне порівняння різних схем термічного знешкодження пестицидів.....	193
3.4 Обґрунтування раціонального місця розташування блочно-модульних установок з переробки пестицидних препаратів.....	198
Контрольні запитання.....	204

РОЗДІЛ IV НОВІ СПОСОБИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ТА ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ НЕПРИДАТНИХ ПЕСТИЦИДІВ (за матеріалами патентного пошуку).....	206
4.1 Спосіб термохімічного знешкодження високотоксичних речовин і пристрій для його здійснення.....	206
4.2 Камера спалювання відходів.....	209
4.3 Спосіб знищення високотоксичних органічних сполук.....	211
4.4 Спосіб переробки токсичних промислових продуктів і пристрій для його здійснення.....	220
4.5 Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти.....	230
4.6 Спосіб спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини, і продукт випалювання.....	233
4.7 Спосіб знищення токсичних речовин.....	237
4.8 Спосіб переробки високотоксичних речовин.....	240
4.9 Спосіб переробки реакційних мас детоксикації люїзиту.....	245
4.10 Спосіб знищення високотоксичних органічних сполук.....	245
4.11 Спосіб знищення іприту.....	245
4.12 Спосіб плазмохімічної утилізації фосфорорганічних отруйних речовин і люїзиту.....	246
4.13 Спосіб розкладання галоїдних чи негалоїдних органічних забруднюючих сполук, що містяться в забрудненому середовищі.....	246
4.14 Спосіб знешкодження фторхлорвуглеводнів.....	246
4.15 Спосіб знешкодження отруйних речовин і пристрій для його здійснення.....	247

4.16 Спосіб детоксикації хлорарсенвмісних органічних отруйних речовин.....	247
4.17 Спосіб знешкодження високотоксичних речовин.....	248
4.18 Знешкодження ґрунту, забрудненого хлорованими токсичними речовинами, шляхом компостування.....	248
4.19 Спосіб окисного рідкофазного знешкодження пестицидів феноксильного ряду.....	249
4.20 Спосіб знешкодження хлорвмісних вуглеводнів.....	249
4.21 Спосіб обробки органічних відходів, що містять ртуть.....	249
4.22 Спосіб розкладання органічних речовин.....	249
4.23 Спосіб термічного знешкодження хлорвмісних шкідливих речовин.....	250
4.24 Спосіб знешкодження вуглеводнів, що містять хлор.....	250
4.25 Спосіб рідкофазного знешкодження пестицидів феноксильного ряду.....	252
Контрольні запитання.....	255
ГЛОСАРІЙ.....	257
ЛІТЕРАТУРА.....	260

ВСТУП

Широке застосування в сільськогосподарському виробництві хімічних засобів захисту рослин пов'язано з їх антропогенним впливом на людину і навколишнє середовище. При цьому більшість з пестицидів не розкладаються на прості нешкідливі продукти, а метаболізують протягом тривалого часу в більш токсичні форми, забруднюючи атмосферу, воду і ґрунт, що веде до канцерогенних, мутагенних, алергенних та інших впливів на людину. До кінця 90-х років відбулося зменшення об'ємів застосування пестицидів у 2,5 рази, зумовлене мінімізацією використання за рахунок впровадження біологічного землеробства та інших екологічно безпечних, нехімічних методів захисту рослин, заборони використання пестицидів у теплицях, на землях природоохоронного, оздоровчого і рекреаційного значення, у водоохоронних зонах та інших територіях. Внаслідок цього накопичено велику кількість невикористаних пестицидів, збереження яких пов'язане з великими витратами і не завжди забезпечує необхідний ступінь екологічної безпеки.

В даний час в Україні відсутня науково-обґрунтована система поводження з такими відходами, немає ефективних технологій їх переробки. У Законі України "Про Загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами" від 14.09.2000 р. відзначається, що окрему групу токсичних відходів складають непридатні до використання і заборонені до застосування хімічні засоби захисту рослин (пестициди), яких нагромадилося в Україні близько 20 тис. тонн. Законом передбачено до 2005 року розробити науково обґрунтовану систему поводження з токсичними відходами, техніко-економічне обґрунтування базових технологій їх переробки, а також створення і будівництво **типових модульних комплексів** їх переробки, включаючи і непридатні до використання, заборонені до застосування пестицидні препарати.

Накопичення непридатних пестицидів в Україні почалось у 70-ті роки, коли кількість замовлених сільськогосподарськими підприємствами пестицидів нерідко перевищувала об'єми використання. Пестициди завозились централізовано на спеціальні склади, яких тоді на території України налічувалось понад 109.

Комплекс робіт щодо знешкодження непридатних токсичних речовин міститься в програмі поводження з токсичними відходами на період до 2005 року. Для реалізації цієї програми потрібно понад 78 млн.грн.

В результаті накопичення на території Вінницької області значних об'ємів токсичних та небезпечних для довкілля і людини відходів, в тому числі непридатних пестицидів, проблема екологічної безпеки набула особливої гостроти. Розрив між прогресуючим накопиченням токсичних відходів і заходами щодо їх утилізації та знешкодження загрожує

поглибленням екологічної кризи і загостренням соціальної-економічної ситуації в цілому. Економічні труднощі, відсутність відповідного технічного обладнання, прогресивних технологій, безгосподарність призводять до погіршення стану довкілля і, як результат, збільшення захворюваності населення. Важкою екологічною проблемою області є заборонені, невідомі і непридатні пестициди, які накопичено в сільськогосподарських підприємствах області та заскладовано, зокрема, у Джуринському отрутомогильнику Шаргородського району. Інвентаризація та статистична звітність за 1995–2002 роки свідчать про наявність значної кількості заборонених, невідомих та непридатних отрутохімікатів, токсичних промислових відходів. Так, тільки в отрутомогильнику поблизу с.Джурин знаходиться понад 1000 тонн невідомих агрохімікатів, заскладованих із 1978 року. Станом на 01.01.03р. в господарствах області накопичено понад 900 тонн заборонених та непридатних пестицидів. Значна частина об'єктів, на яких зберігаються токсичні відходи, дуже небезпечна для навколишнього природного середовища внаслідок міграції токсичних компонентів шляхом інфільтрації в підземні і поверхневі води, рознесення вітром, тваринами і діяльністю людини.

Тому вирішення проблеми знешкодження некондиційних та непридатних пестицидів в безпечні для довкілля і людини сполуки, а, по можливості, і практичного використання продуктів їх переробки, на даному етапі розвитку Подільського регіону, як і України в цілому, є безальтернативним.

Матеріал навчального посібника підготовлений авторами відповідно розділам: Петрук В. Г. (вступ, висновки, II); Ранський А. П. (3.1-3.3); Васильківський І. В. (IV); Іщенко В. А. (I, 3.4); Безвозюк І. І. (2.2, 4.7-4.9), Петрук Р. В. (1.2, 4.17-4.20).

РОЗДІЛ I

ВЛАСТИВОСТІ, КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА НАЙУЖИВАНІШИХ ПЕСТИЦИДІВ

1.1 Наукове обґрунтування екологічної небезпеки пестицидних препаратів.

Пестициди – це хімічні чи біологічні препарати, які використовуються для боротьби із шкідниками та хворобами рослин, бур'янами, шкідниками сільськогосподарської продукції, що знаходиться на зберіганні, побутовими шкідниками і зовнішніми паразитами тварин, а також для регулювання росту, передзбирального видалення листя (дефоліанти), передзбирального підсушування рослин (десіканти). Діюча речовина пестициду – це біологічно активна його частина, використання якої призводить до шкідливої дії на той чи інший вид організмів чи на ріст і розвиток рослин. Пестициди – загальноприйнята у світовій практиці збірна назва хімічних засобів захисту рослин, що складається з двох слів *пест* – шкода і *цидо* – убиваю. Пестициди відрізняються здатністю знищувати живе. Отже, вони мають біологічну активність і можуть викликати порушення життєдіяльності не тільки тих живих організмів, проти яких їх застосовують, але й інших, у тому числі теплокровних тварин і людини.

За хімічною структурою розрізняють пестициди: хлорорганічні, фосфорорганічні, меркурійорганічні, арсенвмісні, похідні сечовини, ціаністі сполуки, похідні карбамінової, тіо- та дитіокарбамінової кислот, препарати міді, похідні фенолу, сірки та її сполук.

В залежності від об'єкту дії (бур'яни, шкідники, теплокровні тварини) і хімічної природи пестициди поділяються на: **акарициди** – для боротьби з кліщами; **альгіциди** – для знешкодження водоростей та іншої водної рослинності; **антисептики** – для захисту неметалевих матеріалів від розкладу мікроорганізмами; **бактерициди** – для боротьби з бактеріями і бактеріальними хворобами рослин; **зооциди (або родентициди)** – для боротьби із гризунами; **інсектициди** – для боротьби із шкідниками (ефіциди – препарати для боротьби із тлею); **лімациди (молюскоциди)** – для боротьби з різними моллюсками; **нематоциди** – для боротьби з круглими червами (нематоцидами); **фунгіциди** – для боротьби з хворобами рослин під впливом різних паразитуючих грибів.

До пестицидів відносяться **дефоліанти** – засоби для видалення листя, **десіканти** – препарати для підсушування листя, **дефлоранти** – речовини для видалення надлишків квітів, **гербіциди** – для знешкодження бур'янів. В сільськогосподарській практиці використовуються як загальнознешкод-

жуюючі гербіциди, які знищують всі рослини на обробленій площі, так і вибіркові, які діють тільки на бур'яни. До пестицидів відносяться також хімічні речовини для відлякування шкідників, гризунів та інших тварин (**репеленти**), речовини для знешкодження шкідників (**атрактанти**), речовини для статевої стерилізації комах (**стерилізатори**).

Пестицидні препарати – композиції пестицидів з іншими інгредієнтами, що використовуються для боротьби зі шкідниками корисних рослин, а також для придушення чи стимулювання росту рослин. Дія пестицидів у значній мірі залежить від форми. У деяких випадках форма препарату впливає не тільки на тривалість, але і на характер дії пестицидів.

При виборі тих чи інших пестицидних препаратів істотне значення мають фізико-хімічні властивості сполуки і характеру її дії на шкідників рослин і на самі рослини. Так, гербіцид 2,4-Д можна застосовувати у вигляді гранульованих препаратів, розчинів у мінеральних оліях і водних емульсіях, а інсектицид ДДТ – у вигляді дустів, гранул, що змочуються, порошків, емульсій, розчинів у мінеральних оліях, аерозолів і т.д. Крім того, у деяких випадках пестициди застосовують у вигляді кремів, восків, паст, у суміші з фарбами і т.п.

Порошки (дусти) – механічна суміш пестициду (чи декількох пестицидів) з інертним наповнювачем, розмелена до величини часток 2–30 *мкм*. У якості наповнювача, як правило, застосовують гідрофобні мінерали (тальк, пірофіліт, сланцеве чи шиферне борошно та ін.). У деяких випадках до порошків додають речовини, що сприяють утриманню порошків на поверхні рослин.

Гранульовані препарати за своїм характером близькі до дустів, а розмір їх часток звичайно від 0,1 до 0,5 *мм*. Найчастіше їх готують просоченням перліту, вермикуліту та інших аналогічних мінералів рідкими пестицидами. Гранульовані препарати можна також одержувати шляхом агрегування пестицидних порошків. Гранульовані препарати найчастіше застосовують для внесення гербіцидів і інсектицидів у ґрунт, а у деяких випадках гранульовані препарати використовують для обробки рослин (наприклад для боротьби з кукурудзяним метеликом задовільні результати дають гранульовані препарати ДДТ).

Порошки, що змочуються – препарати, які при розведенні водою дають досить стійкі суспензії. У вигляді порошків, що змочуються, найчастіше застосовують пестициди, нерозчинні у воді (в окремих випадках у вигляді суспензій можна застосовувати і розчинні у воді хімічні сполуки). До складу порошків, що змочуються, крім діючої основи, як правило, входять: поверхнево-активна речовина і допоміжна речовина. Для приготування порошків, що змочуються, з високим змістом пестициду (більш 50%) використовують досить чисті тверді пестициди і

сорбційноємний з малою насипною вагою силікагель. Відомі, наприклад, препарати такого складу: ДДТ 50%, 75%; наповнювач 40 – 41 %, 15%; змочувальні, стабілізуючі і диспергуючі речовини 9 – 10%, 10%.

У якості наповнювачів для порошків, що змочуються, використовують каолін, бентоніт, силікат кальцію, силікагель та інші гідрофільні речовини, не здатні вступати у взаємодію з пестицидом. Як поверхнево-активні речовини застосовують ефіри, поліетилен- і поліпропіленглюколі, алкілсульфонати й алкіларилсульфонати лужних металів, алкілсульфати лужних металів тощо. Зі стабілізаторів найчастіше використовують сульфітно-спиртову барду. Порошки, що змочуються, одержують розмелюванням суміші інгредієнтів у млинах. Чим тонший помел, тим більш стійкі суспензії виходять при розведенні порошку, що змочується, водою. Концентрати емульсій – одна з найбільш зручних і розповсюджених форм пестицидних препаратів, що при розведенні водою утворюють досить стійкі емульсії.

Пестициди бувають природні або синтетичні. Вони дуже часто застосовуються не в чистому вигляді, а у вигляді різноманітних композицій з розчинниками і з поверхнево активними речовинами. Товарні форми пестицидів являють собою композиції, які містять сам пестицид (діюча речовина) і допоміжні речовини, які підвищують їх ефективність і покращують застосування. Вибір пестицидних препаратів залежить від фізичних і хімічних властивостей діючої речовини (її розчинності, агрегатного стану, стабільності і т. д.) і методу застосування (опилення, збризкування, внесення в ґрунт або в поливну воду). Одна і та ж речовина в різних пестицидних препаратах може проявляти різноманітні пестицидні і токсичні властивості. Пестицидні препарати повинні забезпечити найбільш ефективно і економне використання діючої речовини, безпеку застосування, а також не втрачати активність і не змінювати фізичні та хімічні властивості при зберіганні. Якість пестицидних препаратів в багатьох випадках залежить від технології їх застосування і оптимального підбору допоміжної речовини. В багатьох пестицидних препаратах використовуються, як правило неіонні поверхнево-активні речовини (емульгатори, диспергатори) наприклад акрилові ефіри поліоксиетиленів або їх суміші з іоногенними поверхнево-активними речовинами, наприклад з алкілбензолсульфонатами. Як стабілізатори використовуються аніонні поліелектроліти (алкілсульфонати Na або Ca), як наповнювачі для сухих пестицидних препаратів дрібнозмелені природні мінерали з високою сорбційною ємністю (діатоміт, перліт, каолін тощо) та менш сорбційні речовини (тальк, пірофіліт, бентоніт, пемза, пісок, гіпс тощо), а також синтетичні сорбенти (аеросил, силікагель, біла сажа). В деяких випадках додають оксиданти, інгібітори корозії, піногасники, згущувачі і речовини, які зменшують випаровування.

В практиці найбільше застосування знайшли пестицидні препарати у вигляді емульгуючих концентратів, змочуючих порошків, концентратів суспензій, дустів, гранульованих препаратів. У деяких випадках пестицидні препарати використовуються у вигляді мазей, кремів, отруєних приманок.

Емульгуючі концентрати являють собою 20-60 %-ий розчин пестицидів в розчинниках, які не змішуються з водою (органічних розчинниках) з добавками від 7 до 10 % поверхнево-активних речовин. При розбавленні таких пестицидних препаратів з водою утворюється емульсія типу “масло в воді”. Норма витрат під час обприскування такими препаратами 200-2500 л. на гектар.

Змочуючі порошки – такі, що не злежуються порошкоподібні пестицидні препарати (розмір частин < 40 мм.), які утворюються під час розбавлення водою стійких суспензій, які містять 20-80 % діючої речовини, 2-10 % поверхнево-активних речовин і наповнювачів.

Концентрати суспензій – сметаноподібні текучі пестицидні препарати. Вони містять 20-60 % діючої речовини, до 10 % поверхнево-активних речовин і різноманітні добавки: загущувачі – похідні целюлози, желатину, полівінілпіролідону, бентоніту та інші. До 2 % поліелектролітів: піногасників – силіконові масла, жирні спирти > C₈. Крім того добавляють до 2 % гліколей для зменшення температури замерзання. Застосовуються як без розбавлення водою, так і з розбавленням водою.

Дусти – порошкоподібні суміші пестицидів (0,1 – 20%) з наповнювачами. Їх одержують шляхом змелювання активної речовини з наповнювачами або спочатку готують концентрат дусту, який містить активної речовини 25 – 75% (просичують носій розчином або розплавом пестициду), а потім розбавляють тальком, карбонатом Ca, каоліном і іншими речовинами.

Гранульовані препарати. Для обробки ґрунту, а інколи і рослин, пестициди інколи використовуються в виді гранул діаметром 0,15 – 3 мм з концентрацією діючої речовини до 20%. Гранули одержують просочуванням зернистого носія розчином або розплавом пестициду. Як носії використовують мінеральні, а в деяких випадках органічні речовини.

Мікрокапсульні препарати – це одна із найбільш безпечних форм застосування високотоксичних пестицидів. Дані препарати являють собою частини або краплини пестициду, покриті оболонкою із синтетичних або природних плівкоутворюючих речовин.

Аерозольні препарати. Одержують розпиленням розчинів або дисперсій за допомогою спеціальних аерозольних генераторів. Для інсектицидної обробки житлових приміщень, теплиць і садових ділянок широко застосовують пестицидні препарати в аерозольних упаковках –

балончиках, які містять розчин пестициду в зрідженому газі(пропані, CH_3Cl , фреоні) або в легко киплячому розчиннику під тиском CO_2 .

Розчини. Розчинні і стійкі до гідролізу пестициди (гербіцид 2,4-D, 2М-4х, гліфосат, бантазон) використовують у вигляді водних розчинів. Багато органічних пестицидів випускають у вигляді органічного розчину. Для їх виготовлення використовують ксилол, уайт-спіріт, циклогексанол, ізопропанол, ізофорон та інші розчинники.

Необхідні характеристики пестицидів: активність по відношенню до організмів, вибіркова діяльність, безпека для людей і навколишнього середовища.

Активність пестицидів залежить від їх способів проникнення в організм, пересування в ньому до місця дії і пригнічення життєво важливих процесів. Ці фактори залежать від кількості пестицидів і часу його дії.

Вибірковість пестицидів (властивість знищувати один вид організму, не чіпаючи інші) залежить від різниць в біохімічних процесах, ферментах і субстратах в організмах різних видів і, як наслідок, від неоднакової їх властивості до поглинання пестицидів і детоксикації (шляху проникнення – біологічного окислення, гідролізу і т.д.), а також від доз, які застосовуються.

Екологічна безпека пестицидів пов'язана з їх вибірковістю, а також більшою або меншою персистентністю – здатністю зберігатися деякий проміжок часу в навколишньому середовищі, не гублячи своєї біологічної активності. Персистентність одного і того ж пестициду може суттєво відрізнятись в різних об'єктах навколишнього середовища і різноманітних погодних умовах. Багато пестицидів токсичні для людей і теплокровних. По силі токсичності для пестицидів прийнята така класифікація: а) дуже небезпечні – допустима концентрація до 15 мг/кг, б) високо небезпечні – допустима концентрація 15 – 150 мг/кг; в) помірно небезпечні – 150 – 5000 мг/кг; г) мало небезпечні речовини – більше 5000 мг/кг. Серед пестицидів, які використовуються для захисту рослин, розрізняють контактні пестициди, які діють в місцях їх дотику, і системні, які мають властивість проникати і пересуватися по судинній системі в різні частини рослини. Як правило, системні пестициди ефективніші.

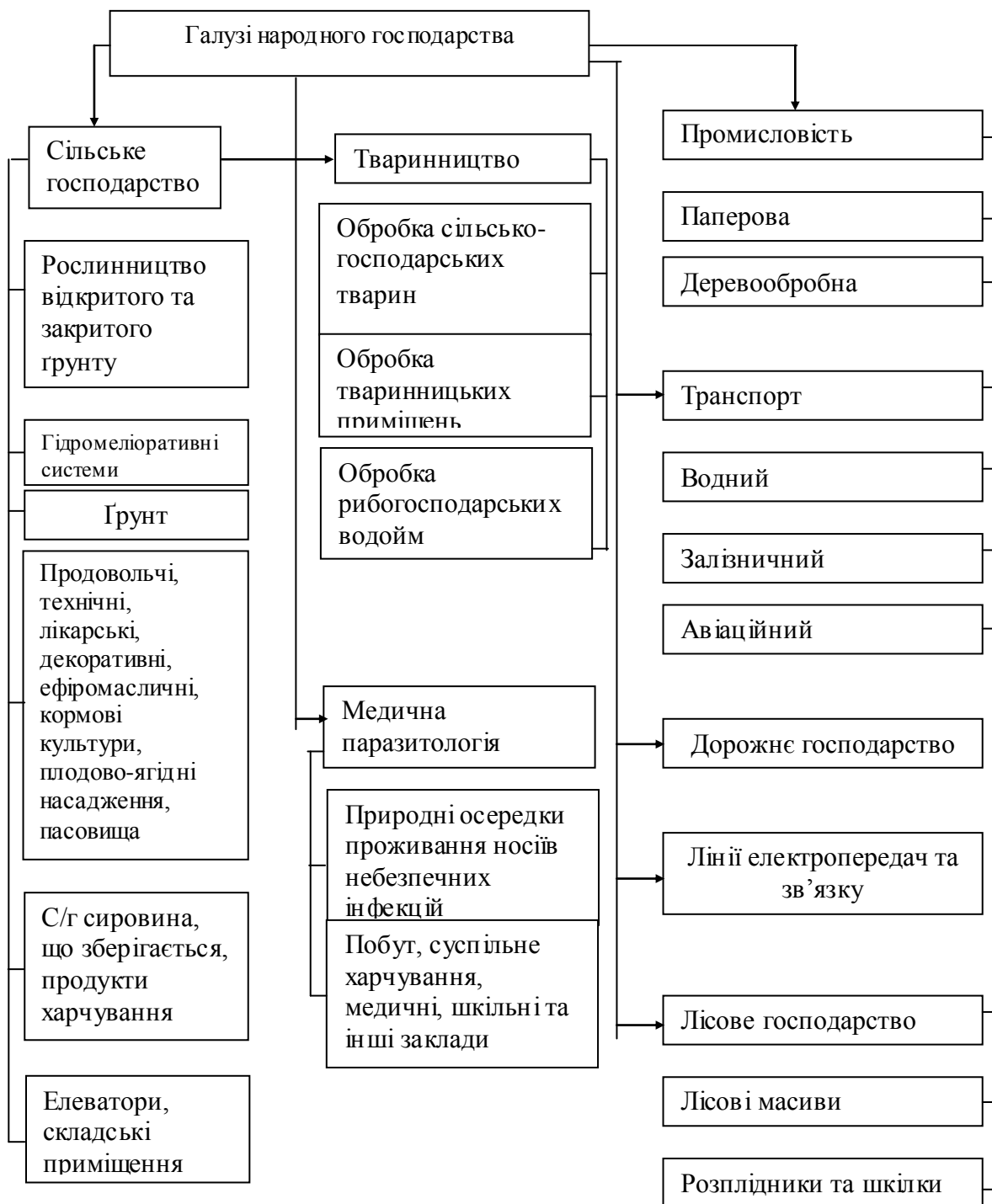
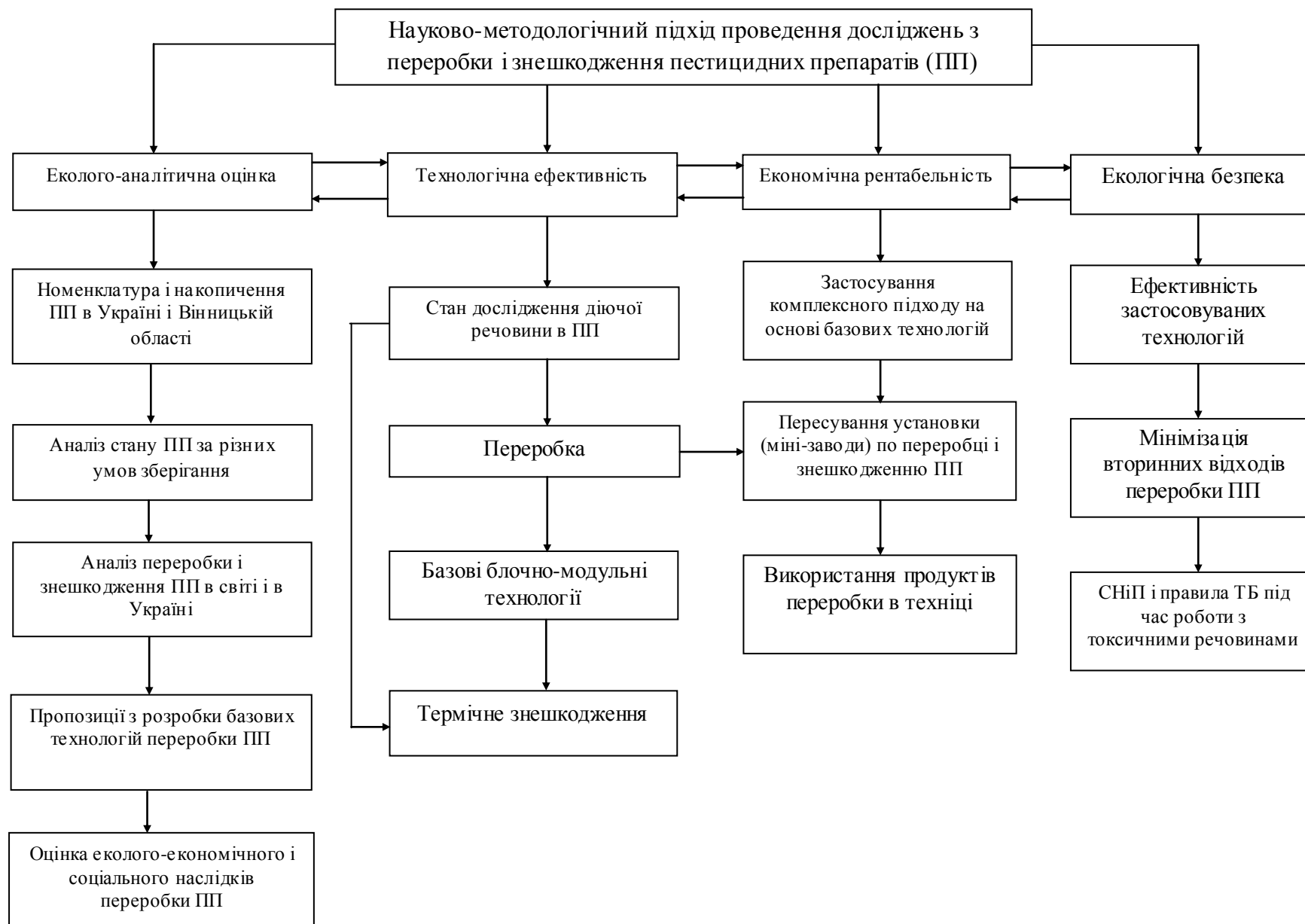


Рисунок 1.1 – Схема сфери використання пестицидів



Рисунок 1.2 – Схема побічних ефектів дії пестицидів

Рисунок 1.3 – Схема наукової методології переробки і знешкодження хлормістких



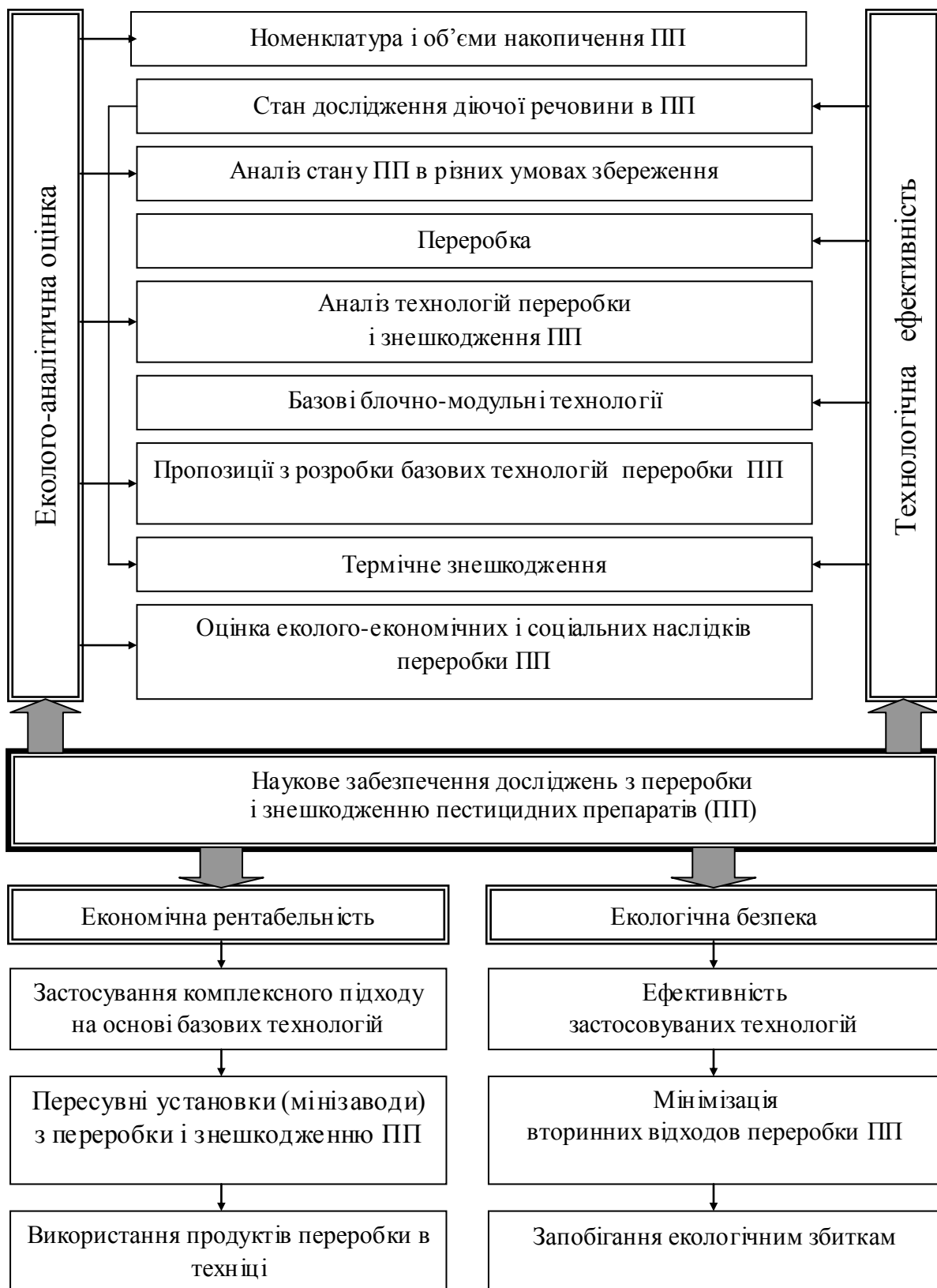


Рисунок 1.4 – Схема наукового забезпечення досліджень з переробки хлормістких пестицидних препаратів

Одними із найпоширеніших пестицидних препаратів є гербіциди, які знищують небажані рослини. Різновидністю гербіцидів є арборициди, які використовують для боротьби з водоростями. Гербіциди поділяють на гербіциди вибіркової і загальної дії. Перші знищують лише деякі рослини, другі – всю рослинність. Цей розподіл є умовний, оскільки деякі гербіциди зі збільшенням їх дози (або концентрації в препараті) втрачають свою вибірковість і можуть знищувати всю рослинність. За умовами застосування гербіциди поділяються на ґрунтові, або досходові, (їх вносять в ґрунт до посіву і до появи сходів), і листові або післясходові. На основі їх природи та механізму дії гербіциди поділяються на такі групи:

1) інгібітори фотосинтезу. Це гербіциди, які проникають в хлоропласти рослин і заважають переносу електронів до пластохінону під час фотосинтезу;

2) інгібітори кліткового ділення (мітозу). Наприклад, N-арилкарбамати і динітроаніліни вносять в ґрунт, де вони не дають проростати насінню і перешкоджають росту коріння;

3) гербіциди, які регулюють ріст рослин;

4) гербіциди, які впливають на дихання рослин, зокрема виділяють ланцюг окислювального фосфорилування і пригнічують утворення АТФ (сполук із груп динітрофенолів і галогенфенолів).

Дуже важлива проблема віддалених наслідків дії пестицидів. Вона має декілька аспектів. Насамперед, під ними розуміються можливі патологічні процеси, що розвиваються в організмі через тривалий проміжок часу після однократного чи багаторазового впливу препаратів. Найбільша увага в даний час привернена до дослідження генетичної небезпеки пестицидів, до вивчення їх мутагенної та ембріонотоксичної дії. Питання про вплив пестицидів на майбутні покоління – головне у визначенні їх потенційної небезпеки для людини. Деякі пестициди здатні до міграції в природному середовищі: з ґрунту вони потрапляють у води поверхневого та підґрунтового стоку, донні відклади водойм, атмосферу, а через продукти рослинного і тваринного походження – в організм людини. У районах з інтенсивним застосуванням пестицидів відбувається зміна чисельності та видового складу комах, птахів, ссавців, особливо мешканців ґрунту. Вже зараз відомо понад 800 видів комах, нечутливих до інсектицидів. Швидко зростає стійкість бур'янів до гербіцидів, грибкових захворювань, що поширюються до фунгіцидів.

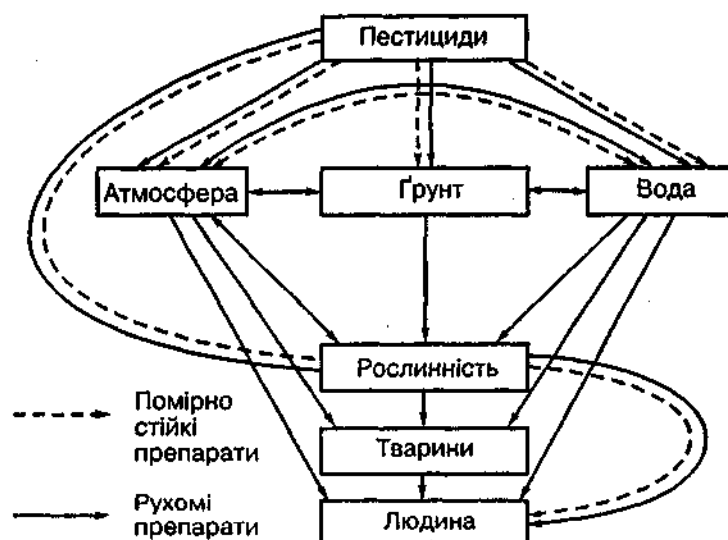


Рисунок 1.5 – Схема міграції пестицидів у навколишньому середовищі.

За наявними даними, лише 1-3 % фунгіцидів та інсектицидів досягають мети, лише 5-40 % гербіцидів знищують бур'яни. Залишки пестицидів потрапляють у ґрунт, водойми, атмосферу.

Хімічна промисловість продовжує виготовляти застарілі та малоефективні пестициди, що характеризуються тривалою токсичною дією.

Іноземні компанії завозять і реалізують в Україні значну кількість пестицидів, не завжди найкращої якості. До того ж, методи визначення залишкової кількості цих засобів захисту рослин в ґрунтах, рослинах і продукції відстають від впровадження нових методів їх хімічного синтезу. Нез'ясованими залишаються і віддалені наслідки застосування препаратів нових поколінь для ґрунтів, біоценозів, живих організмів.

Таблиця 1.1 – Токсична дія пестицидів

Токсична дія пестицидів			
Інсектицид	Тривалість, роки	Гербіцид	Тривалість, міс.
Токсафен	6	2-4-Д	6
Гептахлор	9	Діурон	16
Альдрин	9	Симазин	17
ДДТ	10	Антразин	17
ГХЦГ	11	Гордон	19
Хлордан	12	Монурон	36

Відомо, що пестициди піддаються біодеградації, якщо хімічні препарати не пригнічують активності ґрунтової біоти і не порушують її функцій.

Мікроорганізми ґрунту розкладають від 10 до 70 % пестицидів, але вони спричинюють і накопичення в природі деяких продуктів розкладу, що є більш токсичними, ніж вихідний препарат.

Таким чином, пестициди забруднюють ґрунт не властивими йому сполуками, пригнічують його біологічну активність, породжують небезпеку порушення складу популяцій біоценозів і пригнічення корисної фауни ґрунту, виникнення популяцій шкідників, стійких до пестицидів; спричинюють небезпеку масової появи мутацій, що порушують генетичну чистоту високопродуктивних сортів, погіршують якість сільськогосподарської продукції, породжуючи небезпеку інтоксикації тварин і людини.

1.1.1 Аргументи проти пестицидів

Найсерйознішим недоліком використання хімічних речовин для боротьби зі шкідниками є те, що більшість видів шкідників завдяки природному добору можуть виробляти генетичну опірність будь-якій хімічній речовині. Під час розбризкування пестициду в якому-небудь районі гине велика частина шкідників. Однак кілька організмів у даній популяції окремих видів виживають, тому що в них випадково вже були гени, що забезпечували їм опірність чи імунітет до якогось специфічного пестициду. Через те, що в більшості видів шкідників – особливо в комах і хвороботворних організмів – короткий період відтворення, кілька організмів, що вижили, можуть протягом нетривалого часу зробити величезне потомство з такою же опірністю. Наприклад, бавовняний довгоносик, основний шкідник для бавовни, може робити потомство кожні три тижні. Коли популяція шкідників, отримана від батьків з генною опірністю, неодноразово обробляється тим самим пестицидом, кожне наступне покоління має все вищий відсоток організмів, стійких до даного пестициду. Таким чином, згодом усі широко використовувані пестициди (особливо інсектициди) виявляються марними через генетичну опірність шкідника і, звичайно, приводять до ще більшого росту його популяції, особливо росту комах, що мають численне потомство і нетривалий період відтворення. Більшість комах виробляють генетичну опірність будь-якій хімічній отруті протягом п'яти років у помірному кліматі і ще швидше в тропічному кліматі. Бур'яни і рослинні хвороботворні організми також здатні виробляти генетичну опірність, але не так швидко, як більшість комах.

За період з 1950 по 1989 р. генетична опірність одному чи більше інсектицидам виробилася приблизно в 500 основних видів комах–шкідників, і, щонайменше, 20 видів комах мають у даний час імунітет до всіх інсектицидів. Підраховано, що до 2000 р. майже всі основні комахи–шкідники будуть демонструвати яку-небудь форму генетичної опірності.

До 1989 р. генетична опірність одному чи декільком пестицидам відзначалася також у 70 видів бур'янів, оброблюваних гербіцидами, 50 видів цвілі, оброблюваних фунгіцидами, і 10 видів невеликих гризунів (здебільшого пацюків), оброблюваних родентицидами. Через те, що половина усіх використовуваних у світі пестицидів є гербіцидами, очікується, що генетична опірність бур'янів значно зросте.

Через генетичну опірність велика частина широко використовуваних у багатьох районах світу інсектицидів більше не в змозі охоронити людей від хвороб, які розносяться комахами, що викликає ще більш серйозні епідемії. До 1986 р. щонайменше 50 з 61 виду малярійних комарів *Anopheles* стали стійкими до трьох інсектицидів, створених на основі хлорованих вуглеводнів, – ДДТ, ліндейну і діелдрину, найбільш широко застосовуваним усередині приміщень. Щонайменше десять з цих видів також стійкі стосовно фосфорорганічних речовин – малатіон і фенітротіок, а чотири види стійкі до карбаматного пропоксуру. Саме це послужило причиною 40-кратного росту захворюваності малярією в період з 1970 по 1988 р. у 84 тропічних і субтропічних країнах.

Знищення організмів, що є природними ворогами шкідників, перетворюють малих шкідників в основних. Багато інсектицидів являють собою яди із широким спектром дії й убивають не тільки шкідників, але і ряд інших природних хижаків і паразитів, що могли б підтримувати популяцію шкідників на розумному рівні. Швидко відтворюються види комарів-шкідників, що можуть у значній мірі відновитися через кілька днів чи тижнів після первинного застосування пестицидів за умови, що в них немає достатньої кількості природних ворогів і є багато їжі.

Використання інсектицидів із широким спектром дії убиває також природних ворогів багатьох малих шкідників. Після цього їх число може значно збільшитися і вони перетворюються в основних шкідників.

Замкнуте коло. При виробленні генетичної опірності шкідниками представники компаній, що торгують пестицидами, замість того, щоб запропонувати покупцю нехімічні альтернативні засоби, звичайно рекомендують їм частіше застосовувати пестициди, збільшувати дози чи переключатися на нові (звичайно, дорожчі) хімікати для того, щоб зберегти контроль над видами, що виробили генетичну опірність. В результаті фермери виявляються в замкнутому пестицидному колі – вони платять усе більше і більше за програми боротьби зі шкідниками, а ці програми стають усе менш і менш ефективними. Наприклад, між 1940 і 1984 р. втрати врожаю від комарів збільшилися з 7 до 13% при 12-кратному збільшенні використання інсектицидів.

В усьому світі втрати врожаю через комарів і бур'яни складають близько 30%, приблизно стільки ж, скільки до застосування сучасних пестицидів. Розробка компаніями, що виробляють пестициди, нових хімічних засобів

для зниження генетичної опірності набагато відстає від вироблення такої опірності шкідниками, особливо комахами і хвороботворними організмами, що викликають хвороби рослин.

Якщо враховувати витрати на захист навколишнього середовища й інші зовнішні витрати, пов'язані з боротьбою проти комах, то виявиться, що фермери зможуть заощадити максимум 2-4 долари на кожен вкладений долар. Це набагато менше обіцяних компаніями, що роблять пестициди, 3-5 доларів. З цієї причини росте число фермерів, що знижують об'єми використання пестицидів і збільшують використання інших альтернативних засобів.

Мобільність і біологічне посилення стійких пестицидів. Пестициди не залишаються на місці. До комах доходить не більш 10% пестицидів, що розпорошуються з літаків чи наземних засобів розбризкування. 90%, що залишилися, розсіюються в ґрунті, повітрі, поверхневих і ґрунтових водах, в осадових породах на дні річок і водойм, у продуктах харчування і сторонніх організмах, включаючи людей і навіть пінгвінів в Антарктиді. Дуже часто до шкідників доходить менш 0,1% застосовуваних проти них інсектицидів і менш 5% гербіцидів, застосовуваних для обробки культурних рослин.

Пестициди, що потрапили в атмосферу, особливо ті, що розбризкуються з літаків, можуть бути перенесені на значні відстані. У США Агентство охорони навколишнього середовища знайшло незначні рівні 74 пестицидів у ґрунтовій воді, проби якої були узяті на різних ділянках у 38 штатах. В Айові виявилися забрудненими пестицидами 75% перевірених колодязів. Деякі пестициди, такі, як алахлор, знайдені в ґрунтових водах у значних концентраціях.

Концентрації розчинних в жирах і таких, що повільно розкладаються інсектицидів, як ДДТ і інші хлористі вуглеводні, можуть біологічно підсилюватися в харчових ланцюгах у тисячі і навіть у мільйони разів. Велика концентрація може знищити на високих трофічних рівнях кормову базу для різних диких тварин та вплинути на їх відтворення.

Довгострокова загроза здоров'ю людини. Ряд учених стурбовані можливими довгостроковими наслідками для здоров'я людини, викликаними тривалим впливом дуже малих доз пестицидів. Такі хронічні прояви, якщо вони мають місце, не будуть відомі протягом декількох десятків років, тому що людям, що довше усіх піддавалися впливу хімічних речовин, у 1990 р. було лише 45 років. Сліди майже 500 з 700 активних інгредієнтів, використовуваних при виробництві пестицидів, виявлені в більшій частині споживаних людиною харчових продуктів. Залишки пестицидів будуть, ймовірно, усього, знайдені в помідорах, винограді, яблуках, салаті, апельсинах, картоплі, яловичині і молочних продуктах. Результати цього довгострокового всесвітнього експерименту,

у якому люди мимоволі відіграють роль піддослідних тварин, можливо, так ніколи і не стануть відомі, тому що практично неможливо визначити, яка специфічна хімічна речовина викликала той чи інший різновид раку, чи це зробив який-небудь інший шкідливий вплив. Однак, з'явилися деякі занепокоєння, але ще не остаточні свідчення. З'ясувалося, що ДДТ, алдрин, діедрин, гептахлор, мірекс, ендрин і 19 інших пестицидів викликали рак у піддослідних тварин, особливо рак печінки в мишей. Крім того, дослідження показали, що в організмі людей, що померли від раку, цирозу печінки, високого кров'яного тиску, крововиливів у мозок і розм'якшення мозку, містяться досить високі рівні ДДТ чи похідних від нього продуктів ДДД і ДДЕ.

Національна академія наук повідомила про те, що рак у людини можуть викликати активні інгредієнти 90% усіх фунгіцидів, 60% усіх гербіцидів і 30% всіх інсектицидів. Відповідно до оцінок, зроблених на основі гірших показників, приведених у цьому дослідженні, наявність пестицидів у їжі викликає до 20000 випадків щорічних ракових захворювань. У 1987 р. Агентство охорони навколишнього середовища США назвало наявність пестицидів у їжі третьою найбільш серйозною екологічною проблемою (після впливу пестицидів на робітників і випромінювання радону в приміщеннях), що викликає ризик ракових захворювань.

1.1.2 Пестициди і навколишнє середовище

Як відомо, усі хімічні сполуки циркулюють в об'єктах навколишнього середовища (в атмосфері, гідросфері, ґрунті, рослинах, гідробіонтах, організмах тварин і людини). Тривалість циркуляції окремих речовин різноманітна, а деякі нестабільні речовини не проходять через усі стадії циркуляції. Персистентні речовини, що особливо містять такі елементи, як меркурій, арсен, плумбум, селен, кадмій, спроможні накопичуватися в окремих об'єктах навколишнього середовища і завдавати серйозну шкоду.

Аналогічно відбувається циркуляція пестицидів у навколишньому середовищі. Речовини з високою леткістю і низькою хімічною персистентністю порівняно швидко руйнуються і не накопичуються в об'єктах навколишнього середовища. Речовини ж достатньо стабільні і ліпофільні особливо швидко накопичуються в гідробіонтах. Так, коефіцієнт біоконцентрування ДДТ для райдужної форелі складає 124, пентахлорфенола – 5360, карбарила – 947, 4-нітро-2,5-дихлорсаліциланіліда – 10000. При такому високому ступені концентрування хлорорганічних сполук у гідробіонтах та інших об'єктах навколишнього середовища вони можуть накопичуватися в харчових продуктах і, навіть, потрапляти в молоко матерів, що є величезною небезпекою для немовлят.

З викладеного випливає, що основні вимоги до пестицидів визначаються їх поведженням в об'єктах навколишнього середовища.

У спрощеному вигляді під навколишнім середовищем звичайно розуміють земну кору з біосферою і космічним простором. До складу біосфери входять усі живі організми, у тому числі тварини, мікроорганізми, рослини, а також залишки цих організмів, що віджили і проходять різноманітні стадії розкладання і перетворення в найпростіші органічні і неорганічні сполуки.

Нижче розглянуті основні шляхи перетворення пестицидів в окремих об'єктах навколишнього середовища (в атмосфері, гідросфері і ґрунті).

Атмосфера. Пестициди можуть потрапляти в атмосферу безпосередньо під час використання їх шляхом оббрикування, обпилювання наземними засобами або за допомогою авіації, а також у результаті випаровування з поверхні ґрунту або води. Цілком очевидно, що найбільша кількість пестицидів потрапляє в атмосферу в момент їх застосування. Випаровування препаратів із ґрунту відбувається значно повільніше в результаті часткової адсорбції їх колоїдами ґрунту. Тому та сама сполука з поверхні ґрунту різного складу буде випаровуватися з різноманітною швидкістю. Крім того, швидкість випаровування пестицидів визначається природою речовини та її адсорбуючою спроможністю. Великий вплив має також температура і швидкість переміщення повітряних мас над поверхнею Землі.

Основними процесами, що визначають поведження пестицидів в атмосфері, є дифузія у верхні прошарки, осадження на ґрунт і у водойми, фотохімічне розкладання, гідроліз водяною парою та окиснення киснем повітря й озоном. Найбільше значення, що визначає вибір пестицидів для практичного використання, мають хімічні перетворення, в результаті яких утворюються менш токсичні продукти, ніж вихідні пестициди. При фотохімічному окисненні пестицидів іноді утворюються досить стабільні продукти, спроможні тривалий час зберігатися в навколишньому середовищі. Наприклад, при фотохімічному перетворенні ЛЛТ і ДЦЗ виявлені поліхлордифеніли, а також ізомери 2-(2,4-дихлорфеніл)-1-хлор-2-(4-хлорфеніл)етена і 3-6-9-10 тетрахлорфенантрен. Легше протікає фотоліз інсектицидів похідних карбамінової кислоти з утворенням відповідних фенолів і їх похідних. Фотоліз пентахлорфенола призводить практично до повної деградації молекули. У розчині метанола при освітленні частково дехлорується і 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-5,10-діоксин, який перетворюється у відповідне трихлорпохідне з розсіюванням пестицидів у верхні прошарки атмосфери. Фотоліз є одним із головних шляхів перетворення їх в атмосфері. Слід зазначити, що природні піретрини не знайшли практичного застосування для захисту рослин від шкідників через низку фотохімічну стабільність.

Другими по значенню процесами, відповідальними за перетворення пестицидів в атмосфері, є гідроліз і окиснення. Очевидно, найважливішу роль ці реакції відіграють у розкладанні органічних сполук фосфору. Можливі і складніші процеси. Наприклад, встановлено, що фотоліз трифлураліна супроводжується утворенням азооксисполук. Відзначені й інші види фотохімічних перетворень пестицидних препаратів різноманітних класів. Очевидно, що під час вибору пестицидів для практичного використання в сільському господарстві перевага повинна бути віддана таким препаратам, що швидше розкладаються в атмосфері з утворенням нетоксичних продуктів

Гідросфера. Пестициди можуть потрапити у водойми внаслідок безпосереднього внесення препаратів, наприклад, для боротьби з комарами та іншими шкідливими комахами або з атмосфери і ґрунту. З атмосфери пестициди потрапляють у водойми разом з опадами у вигляді крапель або твердих часток, що відносяться вітром при авіаційному і навіть наземному оббризуванні й обпилюванні рослин. У водоймах пестициди піддаються хімічним (гідроліз, окиснювання і фотоліз) і біохімічним (поглинання гідробіонтами і метаболізм у їх організмі) впливам. Крім того, пестициди можуть адсорбуватися донними відкладами водойм і в такому вигляді зберігатися досить тривалий час.

Одним із важливих критеріїв вибору пестициду є його токсичність для гідробіонтів і здатність до біоконцентрації в гідробіонтах, у тому числі в планктоні, хребетних і безхребетних. Цей чинник має велике значення, особливо у використанні персистентних пестицидів, що, накопичуючись в організмах гідробіонтів, можуть призводити до їх загибелі. Більшість фосфорорганічних інсектицидів накопичуються в рибі, а також у воді в незначних кількостях. Хлорорганічні інсектициди мають найбільшу спроможність накопичуватися в гідробіонтах. У зв'язку з цим, застосування їх значно скоротилося, практично цілком припинилося використання в колишньому Радянському Союзі і в Україні ДДТ, препаратів дієнового синтезу і ряду інших хлорорганічних інсектицидів.

Велике значення мають шляхи і швидкість метаболізму пестицидів у різноманітних водних організмах, що безпосередньо пов'язано з накопиченням речовин і швидкістю виділення їх із живих організмів. Ці показники можуть бути визначені, наприклад, методом, запропонованим Меткафом стосовно штучної екосистеми.

Розкладання пестицидів під дією мікроорганізмів у донних відкладах відбувається найбільш швидко в тих випадках, коли утворюються гідрофільні метаболіти.

За тривалістю зберігання в гідросфері й інших об'єктах навколишнього середовища всі пестициди можна розділити на шість груп препаратів із періодом повного розкладання:

1) більше 18 місяців, 2) до 18 місяців, 3) до 12 місяців, 4) не більше 6 місяців, 5) 3 місяці, 6) до 3-х місяців.

Під повним розкладанням звичайно розуміється руйнація препарату в результаті хімічних і біохімічних реакцій з утворенням практично нетоксичних продуктів. Період розкладання того самого пестициду дуже залежить від метеорологічних умов, типу екосистеми, населення водоймища, складу і властивостей донних відкладів. Великий вплив має також температура навколишнього середовища та інтенсивність сонячного випромінювання. Чим вони вищі, тим швидше протікає процес розкладання більшості пестицидів у водних та інших екосистемах. Всі зазначені чинники необхідно враховувати при виборі пестициду для тієї або іншої кліматичної зони. Для опрацювання продовольчих і фуражних культур перевага повинна бути віддана препаратам із періодом розкладання до 3-х місяців. Для захисту ж промислових споруд варто використовувати препарати з можливо більш тривалою дією.

Найбільш персистентні у воді хлорорганічні пестициди. Фосфорорганічні інсектициди і похідні карбамінової кислоти менш персистентні, що пов'язано з їх більш швидким гідролізом. Аналогічна залежність спостерігається і для персистентності різноманітних пестицидів в організмі риб.

Слід зазначити, що хлорорганічні інсектициди мають і значно більшу токсичність для риб у порівнянні з органічними сполуками фосфору і похідними карбамінової кислоти.

Грунт. Один з основних об'єктів навколишнього середовища – ґрунт. Він утворює особливу біогеохімічну оболонку земної поверхні, що є найважливішим компонентом біосфери. У ній сконцентрована величезна кількість різноманітних живих організмів, продуктів їхнього метаболізму і відмирання. Разом із організмами, що населяють його, ґрунт служить універсальним біологічним адсорбентом і нейтралізатором органічних сполук. У ньому відбувається розкладання більшості відходів господарської діяльності людини, що стають джерелом вуглецю й інших елементів, необхідних для життєдіяльності організмів.

Значні концентрації в ґрунті різноманітних хімічних речовин, що мають високу біологічну активність, можуть негативно впливати на життєдіяльність живих організмів, а також на спроможність біосфери до самоочищення.

У ґрунті пестициди трансформуються особливо інтенсивно під дією мікроорганізмів. В залежності від умов руйнування пестицидів може протікати як по окисному, так і по відновному механізмах. В аеробних умовах розкладання більшості пестицидів протікає по окисному механізму, а в анаеробних умовах можливо їх відновлення, наприклад, перетворення ДДТ у ДДД.

Під час вибору пестицидів необхідно враховувати не тільки швидкість їх розкладання в ґрунті, але і вплив на корисні організми, наприклад, на дощових хробаків.

На персистентність пестицидів у ґрунті великий вплив, крім мікроорганізмів, мають рослини й інші живі організми, причому деякі рослини сприяють достатньо швидкому метаболізму пестицидів у ґрунті, тоді як вплив інших організмів значно менше.

Важливою стадією розробки пестицидів є вивчення їх метаболізму в організмі тварин і рослин. Звичайно, при метаболізмі пестицидів у різних видах рослин утворюються різноманітні продукти. Різноманітні метаболіти пестицидів можуть утворюватися й в організмах тварин різних видів, що варто враховувати для правильного розуміння механізму дії пестицидів, а також для визначення ступеня небезпеки продуктів метаболізму. Більшість пестицидів, що утворюють гідрофобні продукти метаболізму, спроможні відкладатися в жирових відкладеннях, тоді як добре розчинні у воді метаболіти швидко виводяться з організму і не накопичуються. Ця обставина особливо важлива для визначення харчових якостей продуктів рослинного і тваринного походження, що містять ті або інші кількості пестицидів.

1.2 Вплив пестицидів на людину і довкілля

1.2.1 Утворення діоксинів в результаті деструкції пестицидів та їх вплив на живі системи

Теренами Європи прокотилося декілька діоксинових скандалів, відголоски яких дійшли до України: наші домогосподарки тепер цікавляться, чи не з Бельгії курячі діоксинові стегенця і віддають перевагу продукції вітчизняного виробника. Але діоксинова небезпека ніяк не обмежується імпортованою курятиною. “Суперекотоксиканти”, “хімічний СНІД”, “екологічні гормони”, “екологічна бомба сповільненої дії” – ось лише деякі з яскравих епітетів, що ними нагороджують діоксини не лише журналісти, а й поважні вчені.

Проблема забруднення довкілля діоксинами – це проблема як кожного з нас, так і всього людства.

До великої групи хлорованих вуглеводнів входять 75, власне, діоксинів (поліхлорованих дибензодіоксинів, ПХДД), 135 різних фуранів (поліхлорованих дибензофуранів, ПХДФ) і 209 поліхлорованих біфенілів (ПХДБ). Лише 7 діоксинів, 10 фуранів і 12 ПХБ є надзвичайно токсичними для усього живого – від бактерій до ссавців. Ці 29 сполук мають подібну біологічну активність, що зумовлена подібним механізмом дії. Представників трьох вищевказаних класів правильніше називати діоксиноподібними сполуками – ДПС. Проте, найчастіше у засобах масової інформації використовується просто слово “діоксини”.

Типові представники ДПС мають такий вигляд:

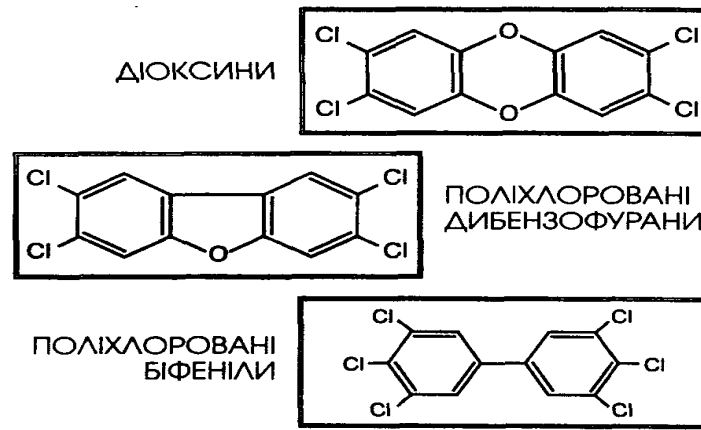


Рисунок 1.6 – Типові представники ДПС

ДПС мають високу температуру плавлення, дуже низьку леткість, погано розчиняються у воді і краще – у органічних розчинниках. Ці сполуки відрізняються високою термічною стабільністю, їх розклад починається при температурі 750-1000°C. Вони не реагують з кислотами і лугами навіть під час кип'ятіння. У характерні для ароматичних сполук реакцій ДПС вступають лише в жорстких умовах у присутності катализатора.

Джерела надходження діоксинів в довкілля.

Діоксини – сполуки рукотворні, хоча ніхто ніколи цілеспрямовано не створював цих отрут. Усі ДПС можна сміливо назвати "екологічним брудом", що утворюється:

- при спалюванні хлорвмісних сполук;
- при виробництві пестицидів як побічний продукт (домішки): найбільш значні рівні забруднення діоксинами (переважно 2, 3, 7, 8-тетрахлордibenзопарадіоксином, ТХДД), при виробництві гербіцидів на основі 2,4-ди- та 2,4,5-трихлорфеноксиоцтових кислот (2,4-ДТА 2,4,5-Т), фунгіцидів, інсектицидів, антисептиків і дезінфектантів, бактерицидного препарату гексахлорофену, синтезованих із хлордифенілових ефірів гербіцидів, гексахлорбензолу, ПХБ;
- при електролізних процесах отримання нікелю і магнію з їх хлоридів, переплавці лому заліза, а також при виробництві алюмінію, міді, сталі;
- при виробництві целюлози у процесах відбілювання, що передбачають хлорування: діоксини знайдені у пульпі, фільтратах, стічних водах, твердих відходах, готовій продукції;
- при спалюванні автомобільного масла і бензину, у вихлопних газах автомобілів, що працюють на бензині, який містить свинцеві присадки.

- у процесах нафтопереробки;
- при порушенні правил захоронення промислових відходів.

Встановлено, що поліхлоровані діоксини утворюються при окисленні органічних сполук навіть при звичайному горінні (750 – 900°C) за умови присутності сполук хлору. Є дані про те, що за певних умов потенційним джерелом діоксинів може бути хлорована водопровідна вода.

Міграція діоксиноподібних сполук в природі.

Ґрунт є основним депо діоксинів у природі. Діоксини надзвичайно стабільні в ґрунті і зберігаються в основному у верхніх шарах – на глибині 2-5 см. Вони практично не мігрують і не надходять у ґрунтові води. Проте, слід зауважити, що їх міграція у ґрунті залежить від супутніх забруднювачів і біоносіїв, які впливають не лише на глибину проникнення, а й на зв'язування ДПС із компонентами ґрунту. З ґрунту ці сполуки поглинаються рослинами і ґрунтовими організмами, а потім з овочами і фруктами, а також і через інші ланки харчових ланцюжків – організм птахів і тварин – потрапляють у організм людини. Таким чином, концентровані молочні продукти (масло, сир), м'ясо великої рогатої худоби, яйця і м'ясо птахів можуть містити високі концентрації ДПС.

Діоксини нерозчинні у воді. Потрапивши з промисловими викидами до річок, вони осідають у мулі і ґрунті, накопичуються у тканинах гідробіонтів, де їх концентрація у десятки і сотні тисяч разів вища ніж у воді. Особливістю ДПС є їх здатність до біоаккумуляції. У модельних дослідах із внесенням радіоактивно-міченого ТХДД було доведено, що у личинках комах його концентрація у 9000 вища, ніж у воді. Наступна ланка харчового ланцюжка, що споживає личинок комах – риба чи водоплавний птах, "цілеспрямовано" підвищує концентрацію отрути у жирових тканинах свого організму, звідки вона практично не виводиться. Споживач такої риби отримує концентрації ТХДД, які можуть у десятки тисяч разів перевищувати його рівні в навколишньому середовищі.

Як вже зазначалося раніше, ДПС є хімічно стійкими сполуками. Тому час їх напіврозпаду у навколишньому середовищі дуже тривалий: для ПХДД він становить від 102 до 139 років; для ПХДФ – 29-79 років.

Порушення в біологічних системах, включаючи організм людини, які викликають діоксини. Механізми встановлених біологічних ефектів діоксинів представляють ряд послідовних процесів на молекулярному рівні, що приводять до зміни у регуляції роботи генів і у життєдіяльності клітин. Більшість ДПС діють, насамперед, на ендокринну систему, руйнуючи її. Тому такі агенти прийнято називати "ендокринними дизрупторами" (переривачами). Подібним руйнівникам властива гормонотропна дія, але не будучи істинними гормонами, вони порушують нормальну роботу усієї системи, що регулює обмін речовин, репродукцію, ріст, розвиток,

Виявлено три шляхи, якими дизруптори можуть втручатися у роботу ендокринної системи. Перший шлях ґрунтується на тому, що деякі з ДПС зв'язуються з тим же білковим рецептором, що й природні гормони, блокують його і при цьому не виявляють гормональної дії. Такі агенти називають блокаторами. Так, у алігаторів озера Акопка у Флориді, забрудненого похідною сполукою ДДТ, внаслідок блокади гормону тестостерону, необхідного для правильного статевого дозрівання самців, спостерігалось недорозвинення статевих органів.

Інший шлях – імітаційний. Прикладом сполуки-імітатора дії естрогену (жіночого статевого гормону) є диетисильбестрол – синтетичний естроген. Так, у дівчаток, матері яких застосовували цю сполуку з метою попередження вагітності, відзначається підвищена частота раку статевих органів та ендометріозу.

Нарешті, третій шлях порушення ендокринної системи пов'язаний з тим, що сполуки типу ТХДД і ряду інших ДПС, не імітують і не блокують природні гормони, а ініціюють, тобто запускають, "фальшиві" реакції організму – неконтрольований ріст клітин, зміни обміну речовин, які супроводжуються утворенням нехарактерних речовин, відмінних від 5 продуктів нормальних реакцій. Агенти, що діють третім шляхом називають тригерами.

Віддаленні наслідки контакту людини з діоксинами. До віддалених наслідків відносять, насамперед, ризик розвитку онкологічних захворювань. Цікаво, що найнебезпечніший серед діоксинів – ТХДД – у стандартних тестах не справляє мутагенного ефекту. Однак, у експериментах на тваринах його канцерогенна активність незаперечна. Питання про те, чи є діоксини канцерогенами для людини, вирішено у лютому 1997 р. на спеціальному засіданні експертів Міжнародного Агентства з Вивчення Раку: ТХДД віднесено до "вірогідних канцерогенів для людини". Таке рішення мотивується тим, що достовірні перевищення онкологічної захворюваності серед людей, які зазнали впливу ДПС під час значних аварій та на виробництві (смертність від сарком та лейкозів зросла у 5-16,5 разів (!); смертність від раку пухлин мозку – у 2 рази, від раку шкіри – у чотири рази) поки що не можна однозначно пов'язати з впливом саме діоксинів.

Але є переконливі дані про те, що внаслідок контакту людини з ДПС:

- зростає ризик захворювання на рак печінки, рак щитовидної залози, передміхурової залози, хвороба Ходжкіна;
- розлагоджується робота ендокринних залоз, що веде до порушень обміну речовин;
- порушується нормальне протікання вагітності, включаючи внутрішньоутробну загибель плоду;

- підвищується частота вроджених вад та вад розвитку, тобто ДПС властива тератогенна активність.

Після аварії на хімічному підприємстві у м. Севезо (Італія) число немовлят із вродженими вадами розвитку зросло від 4-х у 1976 р. до 59-ти у 1978 р. Минуло 25 років, а віддалені наслідки тієї події повною мірою ще не оцінені.

В останні роки з'явилися повідомлення, що ДПС можуть викликати прискорене старіння організму.

1.3 Класифікація і характеристика пестицидів

1.3.1 Класифікація пестицидів за походженням

Біоциди за походженням можна розділити на декілька груп.

Біоциди рослинного походження – піретрум, нікотин; через слабку дію вони використовуються на даний час обмежено.

Неорганічні речовини – сполуки арсену та фтору. Біоциди цієї групи використовуються в багатьох країнах, але через низьку вибіркову здатність і високу токсичність для людини повинні бути замінені іншими аналогами

Органічні речовини: 1) хлоровані вуглеводні – дихлордифеніл трихлоретан (ДДТ), гексахлоран, токсафен трихлорацетат натрію, далапон та інш.; 2) дієни – похідні від гексахлорциклопентадієну – хлордан, гектахлор, альдрин, диелдрин, севин та інш.; 3) фосфорвмісні органічні речовини – складні ефіри фосфорних кислот (ФОС) – метафос, метилмеркаптофос, метилнітрофос, сайфос та інш.; 4) карбамати – ефіри карбамінової кислоти. До них відносяться карбатіон, карбін, полікарбацин, бетанал, триалат, тилам та інш.; 5) похідні сечовини – фенурон, монурон, діурон, арезин, которан та інш.

Щорічно з'являються десятки нових препаратів.

Для підвищення ефективності інсектициди і гербіциди змішують між собою в різних пропорціях. Ефект, що при цьому досягається, оснований не тільки на використанні самих речовин, але й на сумарному і багатократному примноженню сукупності їх дії.

1.3.2 Гігієнічна класифікація пестицидів

Гігієнічна класифікація пестицидів побудована за ступенем отруйності (токсичності) біоцидів для біологічних об'єктів, кумулятивною властивістю і стійкістю з урахуванням можливості циркуляції у навколишньому середовищі. Ступінь небезпеки пестицидів оцінюється за їх токсичністю, леткими та кумулятивними властивостями, стійкістю.

Сила токсичної дії вимірюється дозою речовини, яка виражається в мг/кг маси тварини або концентрацією речовини в повітрі – мг/л або мг/м³

повітря. Для оцінки токсичності пестицидів прийнято використання середньої смертельної дози (ЛД), яка викликає загибель 50% піддослідних тварин при одноразовому надходженні препаратів в кишковий тракт.

В залежності від величини ЛД₅₀ пестициди діляться на сильнодіючі токсичні речовини, середньосмертельна доза яких менше 50 мг на 1 кг маси тварин, високотоксичні (ЛД₅₀, від 50 до 200 мг/кг), середньотоксичні (ЛД₅₀ від 200 до 1000 мг/кг) і малотоксичні (ЛД₅₀ 1г/кг і більше).

Якщо пестициди поступають через шкіру (шкірно-резорбтивна токсичність), для оцінки їх дії використовують шкіряно-оральний коефіцієнт (відношення середньосмертельної дози пестицида, діючого через шкіру, до середньосмертельної її дози, яка водиться в шлунок). При слабовираженій токсичності (ЛД₅₀ менше 300 мг/кг) шкіряно-оральний коефіцієнт менше 1; при вираженій токсичності (ЛД 300–1000 мг/кг) шкіряно-оральний коефіцієнт від 1 до 3; при різковираженій токсичності (ЛД більше 1000 мг/кг) шкіряно-оральний коефіцієнт більше 3.

За ступенем леткості пестициди діляться на дуже небезпечні речовини (насичена концентрація більше або рівна токсичній), небезпечні (насичена концентрація більше порогової) і малонебезпечні (насичена концентрація не впливає на порогову дію).

Кумуляція пестицидів визначається за коефіцієнтом кумуляції (відношення сумарної дози препарату, яка викликає смерть 50% піддослідних тварин при багаторазовому введенні, до дози, яка викликає смерть 50% тварин при одноразовому введенні). Якщо коефіцієнт менше 1, речовина надкумулятивна; якщо коефіцієнт кумуляції 1-3, у речовини виражена кумуляція; якщо коефіцієнт 3-5 – помірна і якщо коефіцієнт більше 5 – слабковиражена кумуляція.

Пестициди діляться за стійкістю: дуже стійкі (період розпаду на нетоксичні компоненти більше 2 років); стійкі (0, 5–1 рік); помірно стійкі (1- 6 місяців) і малостійкі (1 місяць).

За способом надходження в організм комах пестициди прийнято поділяти на кишкові, контактні, фумігантні і системні. Кишкові отрути проникають в організм шкідника через харчування, і шкідник гине при надходженні отрути в кишечник. Кишкові отрути згубно діють на шкідника, що має гризучий або смоктально-лижучий ротовий апарат. Контактні отрути вбивають шкідників при контакті з будь-якою частиною тіла. Вони руйнують зовнішні покрови, проникають в організм, нерідко закупорюють органи дихання. Такі отрути використовуються в основному проти шкідників, які мають колюче-смоктальний ротовий апарат. Системні отрути мають здатність рухатися по судинній системі рослин і отруюють її клітинний сік. Фумігантні отрути вражають організм комах через дихальну систему. Деякі отрутохімікати діють одночасно як кишкові, контактні та системні яди.

1.3.3 Перелік найуживаніших пестицидних препаратів

Інсектициди й акарициди

Акрекс	Метилнітрофос
Аміфос	Мильбекс
Анабазин-сульфат	Мінеральні олії
Антію	Неорон
Арсенат кальцію	Нікотин-сульфат
Байтекс	Нітрафен
Базудин	Октаметил
Бромистий метил	Полідофен
Бромофос	Поліхлорбутан
Галекрон	Поліхлоркамфен
Гамма-ізомер ГХЦГ	Поліхлорпінен
Гардона	Препарати № 30, 30а, 30с, 30сс
Гексахлорциклогексан (ГХЦГ)	Сайфос
Гексахлорбутадиєн	Севин
Гептахлор	Сірка колоїдна
ДДВФ	– мелена
Дихлоретан	– монокристалічна
ДНОК	Тедіон
Зелене мило	Тюдан
Вапняно-сірчаний відвар (ВСВ)	Трихлорметафос-3
Інтраіон (препарат М-81)	Трихлораль-5
Карбофос	Фенкаптон
Кельтан	Фозалон
Кильваль	Фосфаман
Кубові залишки дихлоретану	Фосфамід
Кубові залишки метиленхлориду, трихлоретилену, хлорвінілу, дихлоретану, поліхлориди бензолу, хлорпродукт № 3	Фталофос
Металіхлорид	Хлорофос
Метатіон (метилнітрофос)	Хлорпикрин
Метафос	Хлорсуміш
Метилмеркаптофос	Ціанплав
	Цидиал
	Шашки «Гама»
	Шашки Г-17
	Ефірсульфонат

Фунгіциди н нематоциди

Бордоська суміш	ДНОК
ДДБ	Дихлон (фігон)
Залізний купорос	Нітрафен
Вапняно - сірчаний відвар	Основна сірчаноокисла мідь
Пентахлорнітробензол	Еупарен

Каптан
Каратан
Карбатіон
Карпен (мельпрекс)
Купрозан
Купронафт
Куприцин-1
Мідний купорос
Мильтокс-спеціаль
Морестан
Мороцид
Немагон

Полікарбацин
Полімарцин
Препарат № 23
Сірка колоїдна
Сірка мелена
Тіазон
Фталан
Хлорокисд міді
Цинеб
Цірам
Едитон

Протруйники насіння

Агронал
Вітавакс
Гексахлорбензол
Гептатіурам
Гранозан
Гранозан-М
Кінолят
Меркурам
Меркурбензол
Меркургексан
Пентахлорнітробензол

Полікарбацин
Радосан
Родан
ТМТД
Тигам
Трихлорфенолят міді
Фенілмеркурацетат
Фентіурам
Фентіурам-молібдат
Формалін

Гербициди, дефоліанти і десиканти

Агелон
Актрил
Амібен
Арезин
Атразин
Банвел-Д
Банлен
Бетанал
Бутифос
Гербан
Далапон
Дактал
2М-4Х
Діамет
Діурон
Дихлоральсечовина
2М-4ХП амінна сіль

Октиловий ефір
- натрієва сіль
2М-4ХМ
Дифенамід
ДНОК
ІФК
Камбілен
Карбін
Кремнефтористий натрій
Которан
Ленацил
Лінурон
Метури
Мінеральні олії
Монурон
Нітрофен
Пірамін

Рамрод
 Реглон (дикват)
 Семерон
 Вільний ціанамід
 Симазин
 Солан
 Теноран
 Тілам
 Тордон
 Тріалат (диптал)
 Тракторний гас

Трефлан
 Трисбен (полідим, 2-КФ)
 Трихлорацетат натрію
 Февурон
 Хлорат магнію
 Хлорат-хлорид кальцію
 Хлор-ІФК
 Ціанамід кальцію
 Ептам
 Ялан

Зооциди

Гліфтор
 Зоокумарин
 Крисид
 Ратіндан

Ратіндан-2
 Фосфід цинку
 Ціанплав

Біопрепарати

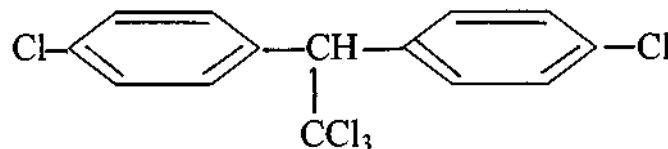
Аренарин
 Бактороденцид
 Боверин

Дендробацилін
 Фітобактеріюміцин
 Ентобактерин

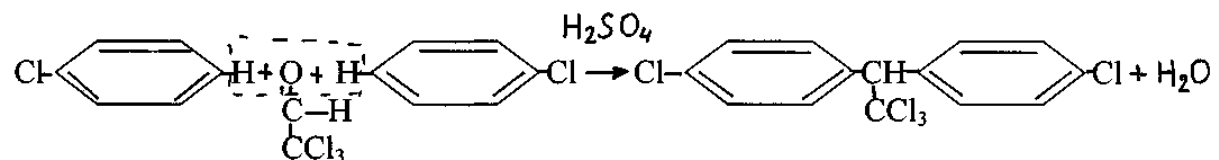
1.3.4 Характеристика найхарактерніших непридатних пестицидів, накопичених у Вінницькій області

ДДТ

[2,2,2-трихлор-1,1-біс-(п-хлорфеніл) етан], дихлордифенілтрихлорметан.



Його одержують при взаємодії хлорбензолу і хлоралу в присутності сірчаної кислоти:



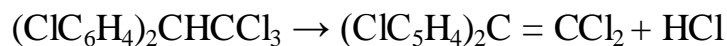
ДДТ являє собою білу кристалічну речовину, яка має температуру плавлення 109 °С. Добре розчинний в органічних розчинниках: ароматичних вуглеводнях, кетонах, складних ефірах, галогенопохідних

вуглеводнях і т. д. Практично нерозчинний у воді, в 1 л. розчиняється 0,001 мг ДДТ. Має малу леткість. Технічний препарат містить 75 – 76 % активної речовини і 24 – 25 % добавок інертного наповнювача (талька, білої глини). В природних умовах дуже стійка речовина, накопичується в навколишньому середовищі, жирових тканинах тварин і в молоці. Хімічно стійка речовина, може реагувати лише при високих температурах з нуклеофільними частинками (негативно зарядженими частинками – NH_2^- ; OH^- ; $\text{SO}_2 \text{OH}^-$).

ДДТ – хлорпохідний дифенілметану.

Хімічні властивості ДДТ визначаються наявністю в його молекулі ароматичних кілець та трихлорметильної групи.

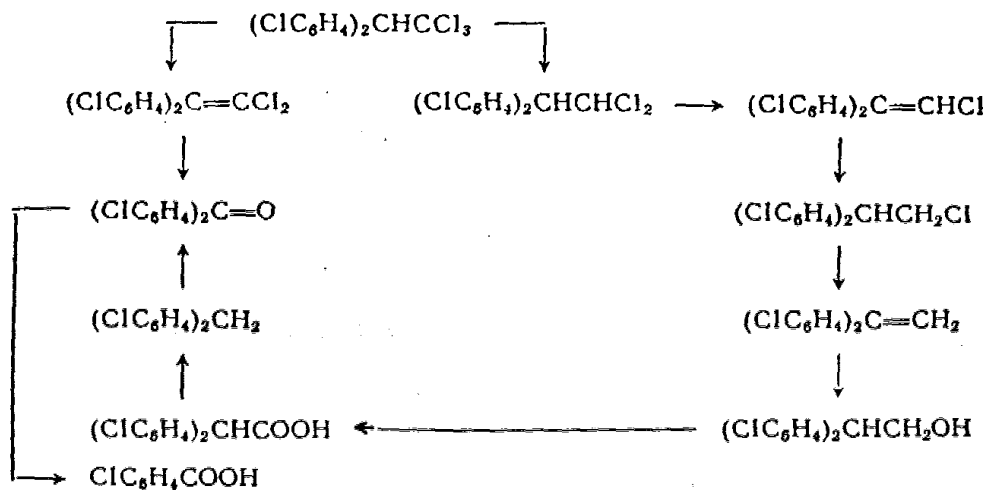
Чистий 4,4 - ізомер термічно стійкий. Його розкладання починається при температурі 195°C і перебігає за схемою:



Домішки солей заліза (особливо трихлориду) різко понижують температуру розкладу ДДТ. Так, при вмісті 0,01 % FeCl_3 вона знижується до 120°C .

Проведені багаточисленні дослідження метаболізму ДДТ у різноманітних об'єктах навколишнього середовища.

Загальна схема метаболізму ДДТ:

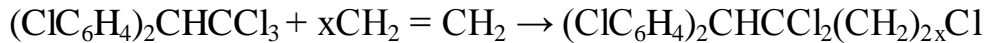


Вивчено розкладання ДДТ під дією різних каталізаторів, відновників та солей металів. В присутності відновників відбувається дехлорування ДДТ, а при дії оксидів деяких металів можна отримати бензофенол. Фотохімічний розклад ДДТ на рослинах прискорюється при додаванні в препарат дифеніламіну.

При фотохімічному розкладі ДДТ поряд із звичайними продуктами розкладу виявлений 3,6,9,10 – тетрахлорфенантрен, а також поліхлорфеніли.

Луги, гідроксиди кальцію та барію прискорюють гідроліз ДДТ.

ДДТ вступає в реакцію з етиленом, утворюючи малотоксичні для комах продукти:



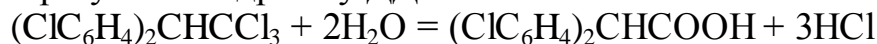
При довготривалому зберіганні розчинів ДДТ в присутності ненасичених вуглеводнів токсичність препарату зменшується. Особливо швидко реакція перебігає при освітленні та при підвищеній температурі.

В присутності барбітуратів (люміналу) метаболізм ДДТ та деяких інших хлорорганічних інсектицидів в організмі людини та тварин перебігає значно швидше.

Використання: ДДТ використовується для боротьби з різними комахами – шкідниками рослин та носіями інфекційних хвороб людини та тварин.

Він один із найбільш широковикористовуваних інсектицидів. Так, в 1972 р. його використання, починаючи з 1950 р., складало 4,5 млн.т. В країнах колишнього СРСР і США застосування ДДТ в сільському господарстві заборонено. Однак ДДТ має особливе значення для боротьби з переносниками інфекційних хвороб.

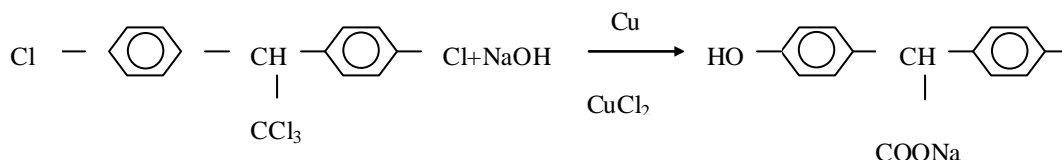
Чистий ДДТ за нормальних умов не діє на метали, однак технічні препарати, особливо препарати, що містять воду і розчини солей, викликають корозію металів, що, очевидно, пов'язано з виділенням хлороводню в результаті гідролізу ДДТ за схемою:



Луги, гідроксиди кальцію і барію та інші лужні реагенти прискорюють гідроліз ДДТ, оскільки інтенсивніше проходить відщеплення HCl.

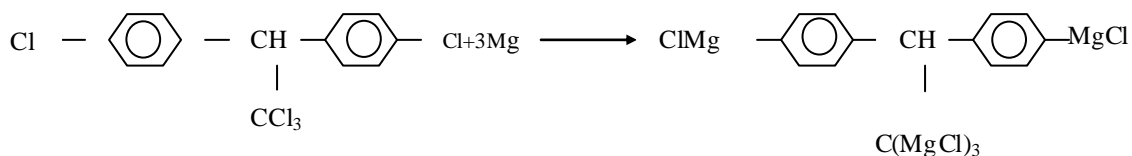
При підвищених температурах і при освітленні проходять реакції з утворенням малотоксичних продуктів.

1. При нагріванні до високих температур в присутності іонів двохвалентної міді з лугами відбуваються такі перетворення :



Утворені продукти нешкідливі для навколишнього середовища і під час спалювання утворюють вуглекислий газ і воду. В іншому випадку можна використати для синтезу інших органічних речовин.

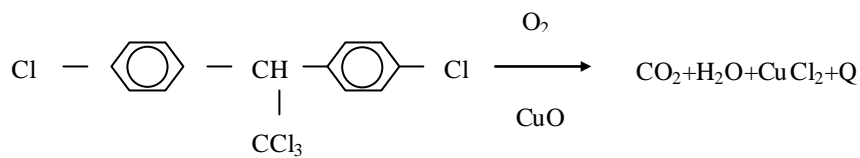
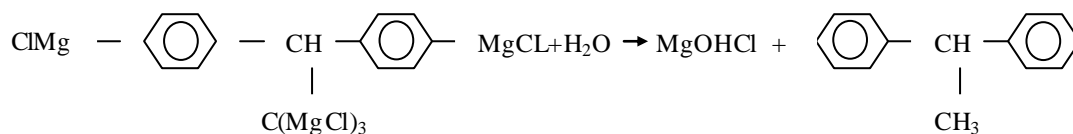
2. При нагріванні до температури 150-200⁰C з магнієм без доступу повітря в автоклаві можна одержати магній-органічні сполуки :



При дії води, або хлористо-водневої кислоти на магній органічні сполуки утворюються багатоядерні арили за реакцією:

З утворених вуглеводнів можна шляхом крекінгу на нафтопереробних заводах отримати бензин з високим октановим числом.

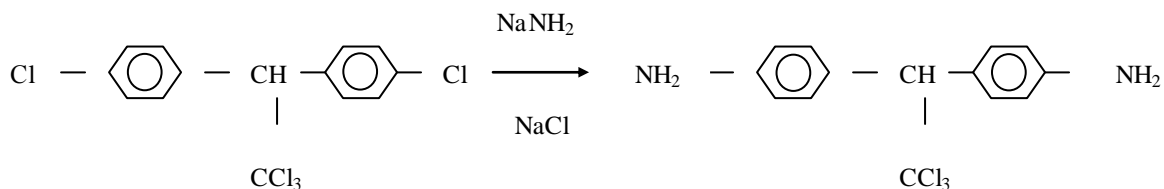
3. Інсектицид здатний вступати в реакцію Вюрца з утворенням цілого ряду сполук, які можна використати як пальне або шляхом крекінгу перетворити на бензин.



4. При спалюванні ДДТ в атмосфері повітря в присутності оксиду міді, що використовується в якості каталізатора, утворюються безпечні продукти згорання:

5. ДДТ в жорстких умовах перетворюється в ароматичні аміни, які в принципі можна перетворити в барвники:

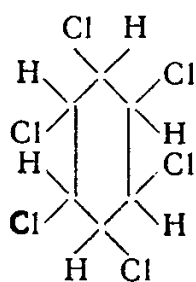
Особливої уваги заслуговує реакція термічного розкладу ДДТ без виділення шкідливих речовин і використання енергії для одержання грубої кераміки у вигляді цегли. Пестицид перед термічним спалюванням змішують з лугом або з гідроксидом кальцію і вводять глину. Утворену



суміш формують у вигляді цегли і відпалюють у печах.

Гексахлорциклогексан (ГХЦГ)

(бензолгексахлорид, вермексан, гамексан, гексахлоран, гексатокс, гексахлорциклогексан, пекузанол, пультокс, скабикомбін, ббб-гамексан, якутин, лінц)



Фізичні та хімічні властивості. ГХЦГ являє собою суміш стереоізомерів. У чистому вигляді отримано 8 ізомерів. Гексахлорциклогексан – жовтувато-сіра або ясно-сіра кристалічна речовина із запахом цвілі. Запах препарату додають домішки пентахлорциклогексану і тетрахлорциклогексану. Дуже чисті препарати ГХЦГ без запаху, легкість при 20° і 760 мм рт. ст. $2,5 \cdot 10^{-4} - 2,9 \cdot 10^{-7}$

мг/л; розчинність у воді при 20-25° С – 5-10 мг/л. Ізомери ГХЦГ погано розчинні в парафінових та циклопарафінових вуглеводнях. Добре розчинні в спиртах, кетонах та ефірах. Поділ ізомерів здійснюють, використовуючи їх різну розчинність в органічних розчинниках. З ізомерів ГХЦГ виражені інсектицидні властивості має γ -ізомер (див. ліндан). За інсектицидністю він перевершує всі інші ізомери в 50–10000 разів. Його вміст у ГХЦГ – 10 ÷ 14%. При високих температурах ГХЦГ розкладається з утворенням трихлорбензолу і хлористого водню та відганяється з утворенням густого білого диму, що дозволяє застосовувати його у формі аерозоля для боротьби із комахами.

При температурі 50° С через 8 днів випаровується 75% технічного ГХЦГ. Відноситься до дуже стійких препаратів: в ґрунті через рік після внесення виявляється 76% вихідної кількості. Випускається у формах технічного препарату, 12%-ного дусту, 25%-ного порошку на фосмуці. Застосовується як інсектицид комплексної дії. Ефективний проти тих же шкідників, що і гама-ізомер ГХЦГ.

Токсикологічна характеристика. ГХЦГ- препарат середньої токсичності з вираженою шкірно-резорбтивною дією. ЛД₅₀ для різних тварин – 300-500 мг/кг.

Віддалені наслідки. В організмах тварин та людей знайдені антитіла, що виробляються в процесі хронічної дії ГХЦГ. Вважають, що поява цих антитіл може зумовлювати клінічні прояви інтоксикації.

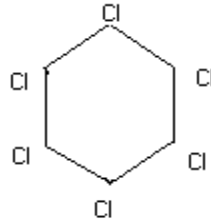
Токсичність для людини. Токсична доза для дорослої людини при попаданні у шлунок знаходиться приблизно в межах 14 г.

Санітарно – гігієнічна характеристика. При використанні препаратів ГХЦГ встановлено значне забруднення води деяких поверхневих вододжерел.

ГХЦГ різко змінює органолептичні властивості води та харчових продуктів. Внесення препарату в ґрунт навіть за 3 – 4 роки до посадки робить непридатними до використання картоплю, моркву, буряки. Смакові

якості злакових не змінюються. В ґрунті ГХЦГ виявляють через 2 – 4 роки після його внесення.

Найширше використання має 1,2,3,4,5,6- гексахлорциклогексан, препарат якого у вигляді γ -ізомера $C_6H_6Cl_6$ випускається під назвою лідан:



γ – гексахлорциклогексан має температуру плавлення, що становить $112,8^{\circ}C$. Інші сім ізомерів характеризуються $t^{\circ}_{пл}$ від $88^{\circ}C$ до $309^{\circ}C$ і меншою інсектицидною властивістю. γ – ізомер, мало розчиняється у воді, його розчинність становить 10мг/л , однак він добре розчиняється в більшості органічних розчинників. γ -ізомер відносно леткий. Тиск насичених парів при температурі $20^{\circ}C$ складає $12,5 \times 10^4$ Па. Добре сорбується ґрунтами, десорбція із якого проходить досить повільно. ПДК в повітрі робочої зони $0,05 \text{ мг/м}^3$, в атмосферному повітрі $0,003 \text{ мг/м}^3$. Для ґрунтів МДУ $1\text{м}^2/\text{кг}$.

При кімнатній температурі з водою реагує повільно, а при нагріванні до $100^{\circ}C$ виділяється помітна кількість хлороводню. Так, при дії парів води при $102^{\circ}C$ за 1 рік від α - ізомера відщеплюється близько $0,13\%$ хлороводню, а при нагріванні його з водою при $200^{\circ}C$ під тиском утворюється трихлорбензол і продукти його гідролізу. Реакція прискорюється в присутності основ. Тому при зберіганні і використанні лідану на світлі в присутності вологи або основ можливий його частковий розклад. При розкладі лідан набуває неприємного запаху. Дуже чисті препарати лідану не мають запаху.

При взаємодії з лугами в спиртовому розчині, а також при нагріванні водних розчинів гексахлорциклогексан перетворюється в 1,2,4-трихлорбензол з виходом $75-95\%$. Аналогічна реакція з відщепленням HCl проходить при взаємодії з гідроксидом кальцію, аміаком, ароматичними амінами та іншими основами, а також при підвищеній температурі ($250^{\circ}C$ - $350^{\circ}C$) в присутності ініціюючих речовин (хлор, залізо, алюміній, їх солі та інші). При нагріванні до $170^{\circ}C$ гексахлорциклогексани можуть ізомеризуватися. Гексахлорциклогексан реагує також з сульфідами і тіоціанатами лужних металів. При електрохімічному відновленні або дії деяких хімічних відновників гексахлорциклогексан переходить в бензол. Технічний продукт ГХЦГ містить $30-40\%$ γ -ізомеру. Висушений продукт використовується для виробництва лідану. Сушіння проводять шляхом плавлення продукту із простого відділення води. Із технічного продукту γ -

ізомер можна одержати екстракцією відповідними розчинниками. Цим шляхом можна одержати лідан з виходом близько 80%.

Гексахлорциклогексан випускається в різних препаративних формах – у вигляді дустів, змочених порошків, концентратів емульсій, гранул, димових шашок та ін.

Фентіурам

Комбінований препарат. Суміш тетраметилтіурамдисульфїду (ТМТД – 40%), γ -ізомеру гексахлорциклогексана (γ -ізомеру ГХЦГ – 20%), трихлорфеноляту міді (ТХФМ – 10%) і каоліну (30%).

Випускається також фентіурам-молібдат (фентіурам+4% молібдату амонію).

Фізичні та хімічні властивості. Червоно–бурий порошок з різким запахом фенолу, фізико-хімічні властивості визначаються компонентами, що входять до його складу.

Використовується в якості протруювача проти комплексу збудників хвороб та шкідників, що населяють ґрунт. Рекомендований в основному для боротьби із хворобами зернобобових культур та бавовника, проти цвілі та бактеріальних хвороб.

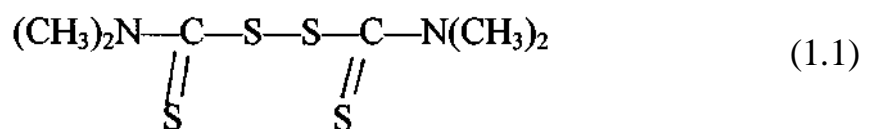
Токсикологічна характеристика. Сполука середньої токсичності. ЛД₅₀ при введенні у шлунок для білих мишей – 331 мг/кг.

Клінічна картина гострого отруєння. Відмічається депресивний стан тварин, пониження рухомої та рефлекторної активності, пригнічення дихання, судоми тонічного характеру. Багатократне введення фентіураму викликає пригнічення, в'ялість, зміни зовнішнього вигляду, затримку приросту ваги.

Інтоксикація супроводжується пониженням вмісту гемоглобіну, еритроцитів та лейкоцитів, пригніченням активності металовмісних ферментів. Пригнічує антитоксичну функцію печінки. При введенні фентіураму до шлунку у повітрі, яке видихають тварини, виявляється сірковуглець – один із продуктів перетворення ТМТД в організмі.

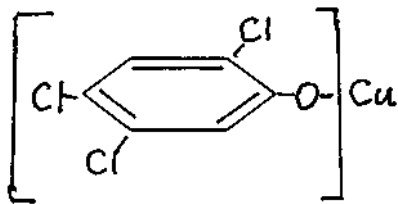
Санітарно-гігієнічна характеристика. Присутність високих концентрацій фентіураму у повітрі робочої зони при сухому протравлюванні насіння стало основою для рекомендації використовувати цей пестицид тільки для напівсухого протравлювання.

Фізичні та хімічні властивості пестицидного препарату визначаються властивостями його складових компонентів. Він випускається у вигляді 65% суспензійного порошку. Основною складовою частиною даного препарату є ТМТД – тетраметилдіурамдисульфїд формула (1.1):



ТМТД – кристалічна речовина білого або кремового кольору. Температура плавлення 146 – 148 °С. Погано розчиняється у воді (30 мг/л). Добре розчиняється в ацетоні, трихлорметані, скипидарі, бензолі, гірше розчиняється в спиртах та ефірах. Стійкий до дії кислот і окиснювачів, а, також, навколишнього середовища. Період напіврозкладу в воді і в нейтральних середовищах 46,7 годин, в кислому середовищі – 9,4 години. В нейтральному середовищі через 200 днів препарат містить лише 5 % активної речовини. Він стійкий до дії високих температур. У вигляді пилу утворює вибухонебезпечну суміш з повітрям, нижня критична границя вибухонебезпечності 47 г/м². Випускається у вигляді 80 % суспензійного порошку.

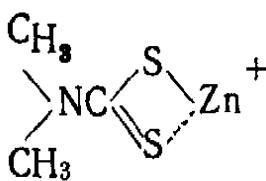
Другим компонентом даного препарату є гамма-ізомер ГХЦГ (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан, гамма-ізомер). Його одержують із гексахлорциклогексану шляхом екстракції метанолом з наступною кристалізацією гамма-ізомера ГХЦГ. Даний препарат являє собою білий кристалічний порошок з температурою плавлення 112,8°С. Розчинність препарату у воді 10 г/л, в бензолі 28,9 г/л, в ефірі 20,8 г/л, в ацетоні 43,5 г/л, в спирті 6,7 г/л, в гасі 3 мг на 100 мл розчину. Леткий. Не розкладається сильними кислотами. При дії на нього лугом утворює трихлорбензол. Випускається у вигляді 90 % технічного препарату.



(1.2)

Наступним компонентом пестицидного препарату є ТХФМ (купрум 2,4,5-трихлорфенолят), формула (1.1). ТХФМ – порошок червоно-бурого кольору з різким неприємним запахом карболової кислоти (фенолу). Практично нерозчинний у воді, бензині, бензолі, толуолі. Він добре розчиняється в етиловому спирті, ефірі, дихлоретані, а також в кислих середовищах і в рослинних оліях. Випускається у формі 20% дусту. Стійкість пестицидного препарату фентіураму визначається хімічною стійкістю ГХЦГ, тому що основний компонент ТМТД легко розкладається.

Цірам



(ДДКЦ, диметилдитіокарбамат цинку, корозат, метаган, мільбам, опалат, куман, церлат, цимат, цирбек).

Фізичні та хімічні властивості. Білий кристалічний порошок. Т. пл. чистого Ц. 240 °С, технічного – 240-246 °С. Погано розчинний у воді, спирті та ефірі, помірно – в ацетоні; розчиняється в розведених лугах, хлороформі та сірковуглецю. Розведені кислоти не руйнують його при кімнатній температурі. Концентровані сульфатна та фосфатна кислоти

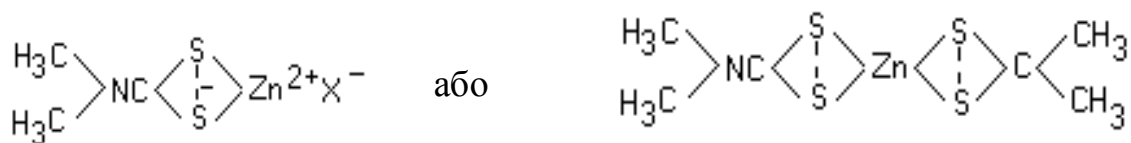
повністю руйнують препарат з виділенням сірковуглецю та сірководню. Руйнується також при нагріванні із лугами. Помірно стійкий у зовнішньому середовищі. Випускається у формі 86% - ного суспензійного порошка тонкого помолу, без запаху. Використовується для обробки картоплі проти фітофтори. Використовується також як прискорювач при вулканізації каучуку.

Токсикологічна характеристика. Спостерігається видова чутливість. Високотоксичний для кроликів, мало токсичний для пацюків. В людини викликає ларингіти, кон'юнктивіти, дерматити.

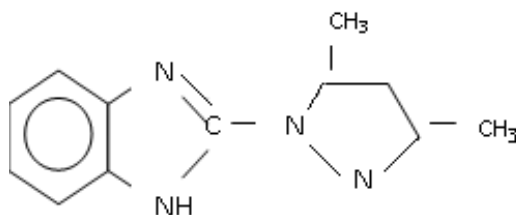
Санітарно-гігієнічна характеристика. Стійкий до дії ультрафіолетових променів, повільно гідролізується у воді, стійкий у середовищах з великою кількістю органічних кислот. У воді водоймищ зберігає токсичність протягом місяця. Не руйнується при термічній обробці. При гарячому приготуванні продуктів, що його містять, утворюються ТМГД, тетраметилтіосечовина і диметиламінова сіль диметилдитіокарбамінової кислоти.

Цірам використовується для захисту рослин від хвороб. Цірам – це цинкова, фербам – залізна і марбам – марганцева солі N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти. Із них найбільшою фунгіцидною активністю характеризується цинкова сіль.

Будова цірама:

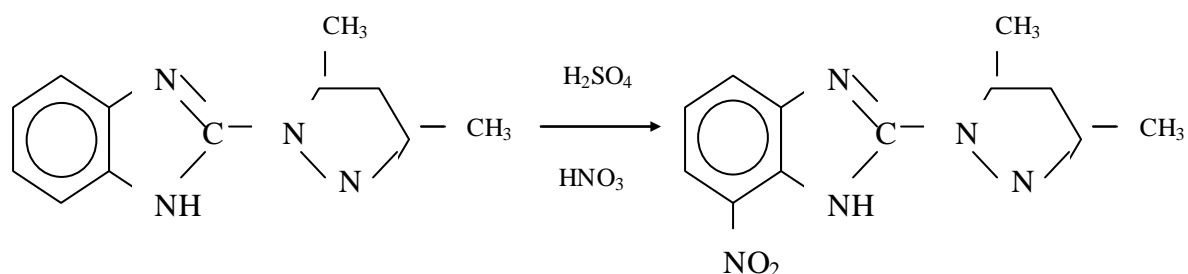


Пестицид на основі п'ятичленних циклів з декількома однаковими гетероатомами. Він являє собою похідну речовину піразолу, хімічна формула якого:



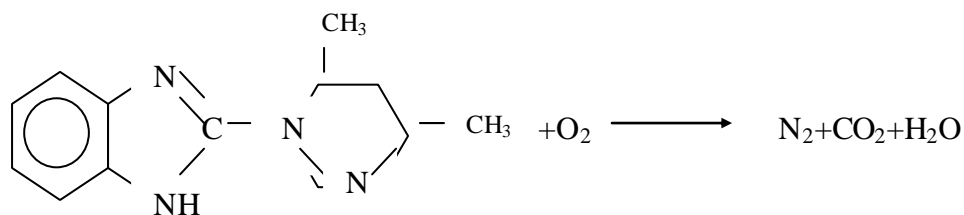
Ця сполука є слабкою кислотою. При взаємодії з оксидами деяких металів утворює металічні похідні. З іншого боку наявність другого атому азоту з вільними електронами надає йому властивостей слабкої основи.

При взаємодії з сильними кислотами цірам здатен утворювати солі. Пестицид стійкий до дії кислот і окиснювачів. Дія перманганату калію спричиняє окиснення метильних груп в карбоксильні бокові ланцюги



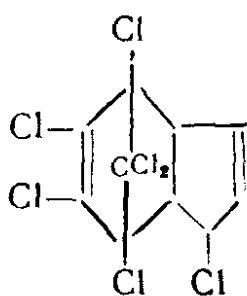
піразолу, не руйнуючи при цьому гетероцикл. Дія олеуму на пестицид призводить до утворення сульфокислот, які можна перетворити на нерозчинні солі. Утворені нітросполуки можна використати в органічному синтезі інших сполук. При дії сильних нуклефілів піразоли розкладаються по зв'язку N-N.

Реакція горіння ціраму відбувається без шкідливих речовин.



Гептахлор

(Велзикол 104, E-3314, сполука 104, гептамюль)



Фізичні та хімічні властивості. Чистий гептахлор – біла кристалічна речовина із слабким камфорним запахом. Т.пл. 95 – 96⁰С. Нерозчинний у воді, добре розчинний в органічних розчинниках. Найбільш леткий з усіх дієвих пестицидів. Технічний гептахлор – коричнева воскоподібна маса. Т.пл. 46 – 74⁰С. Технічний гептахлор може містити в якості домішок

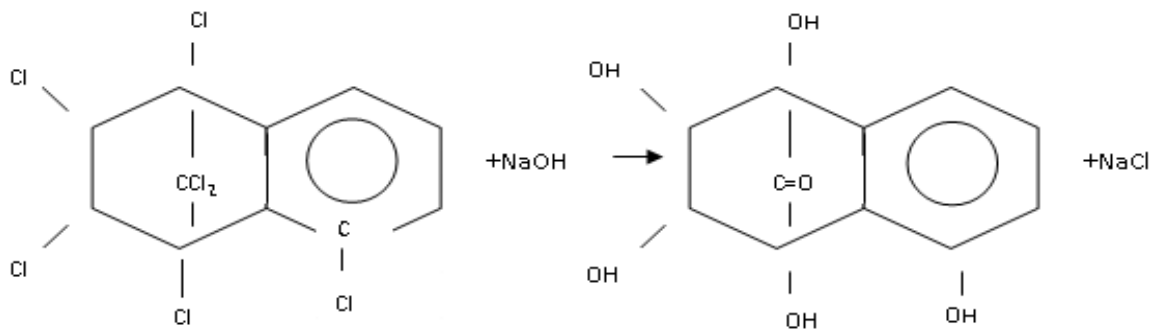
гексахлорциклопентадієн, який різко підвищує його токсичність. Стійкий до дії світла, вологи, температури. Випускається у формі 25% - ного концентрата емульсії. Використовується у якості інсектициду для обробки насіння всіх культур.

Токсикологічна характеристика. Високотоксичний пестицид з вираженою шкірнорезорбтивною дією.

Санітарно – гігієнічна характеристика. В процесі протравлювання насіння концентрації його значно перевищують ГДК.

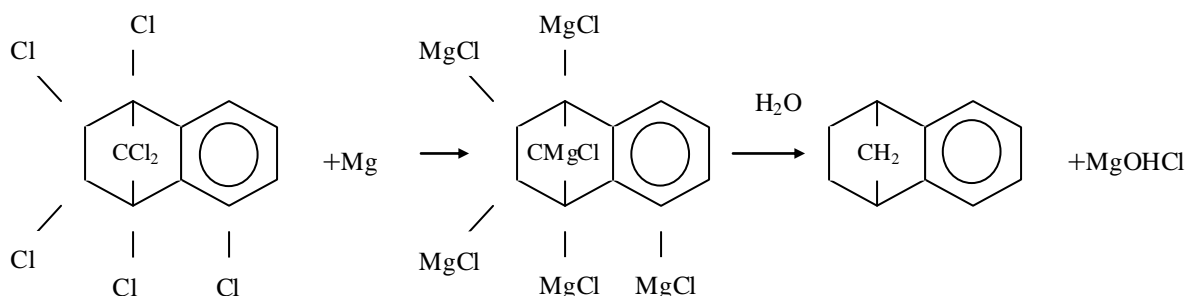
В ґрунті пестицид стійкий. Через рік залишається 45%., через три роки – 10% вихідної речовини. Відкриті водойми можуть забруднюватися стоками з полів, що викликає загибель водних організмів.

Гігієнічні нормативи. Забороняється обробка насіння корнеплодів харчового призначення. Вміст гексахлорциклопентадієну в ньому має бути обмежений до 2%. Даний препарат являє собою твердий порошок, який має температуру плавлення 95 – 96 °С. Температура кипіння становить 117 – 126 °С. Він розчинний в гасі (189 г/л), в спирті (45 г/л) і погано розчинний у воді (0,056 мг/л). Найбільш леткий із всіх дієнових пестицидів. Стійкий до дії вологи, температури. Може містити гексахлорциклопентадієн, який підвищує токсичність препарату. Форма застосування – концентрат емульсії. Вміст активної речовини 22%. Його одержують шляхом реакції хлорування вуглеводнів, які містяться в смолі кам'яного вугілля. Ці вуглеводні є похідними індену. Гептахлор вступає в реакції обміну з лугами при нагріванні:



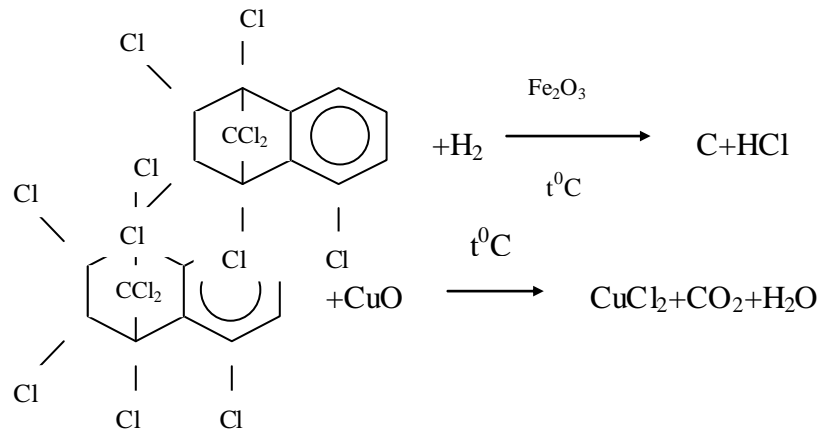
Утворені сполуки мають властивості кислоти, тому їх можна перетворити в нерозчинні сполуки металів, які при високотемпературному спалюванні перетворюються на оксиди, безпечні для людини і навколишнього середовища.

Хлорпохідні сполуки на основі пестициду можна перетворити в металорганічні сполуки, з яких одержати вуглеводні, придатні для спалювання в енергетичних установках. Рівняння реакцій:



Гептахлор при нагріванні до температури 250 - 300 °С з оксидом міді розкладається:

Реакція каталітичного перетворення гептахлору в присутності надлишку водню над каталізатором при температурі 400-600°С



відбувається за схемою:

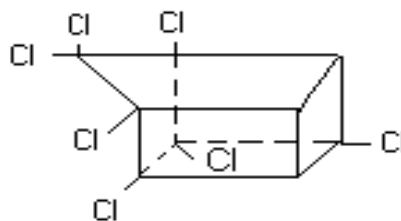
Пестицид розкладається з утворенням нешкідливих речовин при його нагріванні з сумішшю алюмінату натрію і амонію.

В сільському господарстві і в промисловості досить широке застосування одержали такі поліциклічні інсектициди, як гептахлор.

Технічний продукт являє собою воскоподібну масу з $t^{\circ}_{\text{пл.}}$ 46-74 °С. Містить 65-72% гептахлору, а також інші похідні бі-, три- і тетрациклічних вуглеводнів, зокрема хлордан (1,2,4,5,6,7,8,8-октахлор-2,3,3а,4,7,7а-гексагідро-4,7-метаноінден; белт; хлоріндан) нонахлор, октахлор та ін.

Гептахлор є хімічно більш інертним порівняно, зокрема, з хлорданом.

Графічна формула і стереобудова гептахлору така:

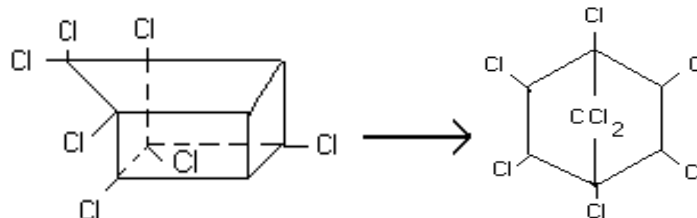


Гептахлор стійкий до дії води і лугів. Специфічною реакцією гептахлору є відщеплення від його молекули одного атома хлору при дії нітрату срібла (AgNO_3) у 80%-ній оцтовій кислоті. ДДТ, наприклад, при нагріванні з нітратом срібла в оцтовій кислоті не відщеплює атомів хлору, октахлор в цих умовах втрачає два атоми хлору.

При нагріванні з диетаноламіном і КОН в метанолі гептахлор аналогічно хлордану утворює зафарбований продукт. Ця реакція використовується для визначення гептахлору.

В присутності каталізаторів гептахлор може дехлоруватися натрійборгідридом до суміші продуктів з 2-5 атомами хлору в молекулі.

На світлі гептахлор перегрупується:



При окисленні гептахлору азотною кислотою з невеликим виходом одержується 3,4,5,6,7,7-гексахлорбіцикло[2,2,1]гептан-4-дикарбонова-1,2 (хлорендинова) кислота.

Суттєвим недоліком гептахлору як пестицидного препарату є його порівняно гостра і хронічна токсичність.

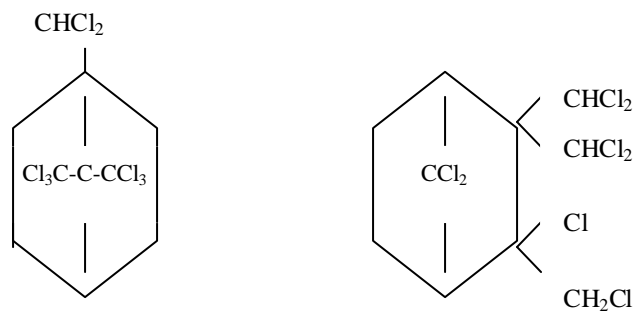
Поліхлоркамфен

(ПХК, камфехлор, кілфен, меліпакс, муртокс, октахлоркамфен, октафен, сполука 3956, токсафен, токсакіл, фенатокс, хлорфен). Мол. маса 413,8 г/моль.

Фізичні та хімічні властивості. Воскоподібна тверда речовина від світло – до темно – коричневого кольору із слабким терпеновим запахом, при нагріванні до 70 – 90 °С розм'якшується. Являє собою складну суміш поліхлоркамфенів і камфенів різної будови. Нерозчинний у воді, добре розчиняється у більшості органічних розчинників, особливо в ароматичних вуглеводнях. При нагріванні, а також під дією солей заліза, сильних лугів, ультрафіолетового випромінювання розкладається із виділенням хлороводню. **Випускається** у формі 55 %-ного концентрату емульсії, до складу якого входить 50 % ПХК, 30 % трансформаторного масла, 15% ОП-7. **Використовується** як кишечно – контактний інсектицид.

Токсикологічна характеристика. Доза 10 мг/кг може викликати інтоксикацію, 60мг/кг – смерть людини. **Санітарно – гігієнічна характеристика.** Препарат відноситься до стійких пестицидів, його виявляли в повітрі оброблених ділянок через 10 – 12 днів після оприскування.

Поліхлоркамфан (а) і поліхлоркамфен (б) мають загальну формулу $C_{10}H_{10}Cl_8$. Одержують шляхом хлорування камфена і камфана, які є складовими біциклічних вуглеводнів. Структурні формули цих сполук мають вигляд:

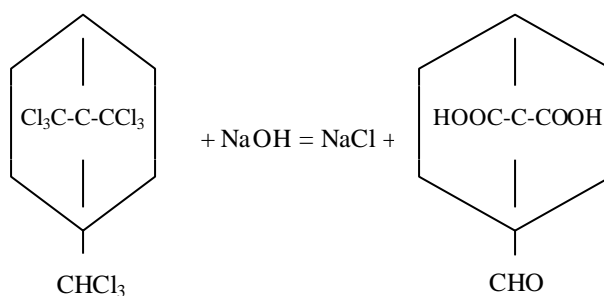


а

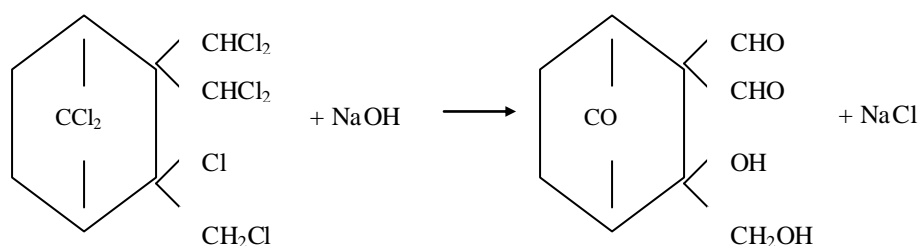
б

1. При нагріванні до високих температур відбувається деструкція з утворенням цілої низки органічних речовин, структуру яких складно визначити внаслідок багатьох ізомеризацій. Такі процеси відбуваються при температурі порядку 350 °С.

2. Атоми хлору в насичених хлоропохідних здатні вступати в реакції обміну з лугами. При підвищеній температурі реакція відбувається з великою швидкістю, яка проходить за схемою:



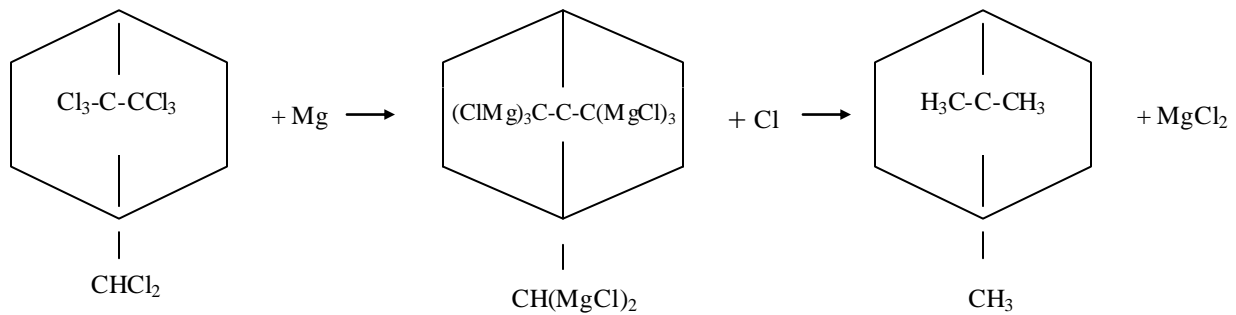
Одержані сполуки можна окислити методом спалювання або перетворити в солі камфорних кислот. За своїми властивостями вони є нешкідливими речовинами і при ретельній очистці їх можна використати для одержання лаків шляхом переведення в резинати (резити):



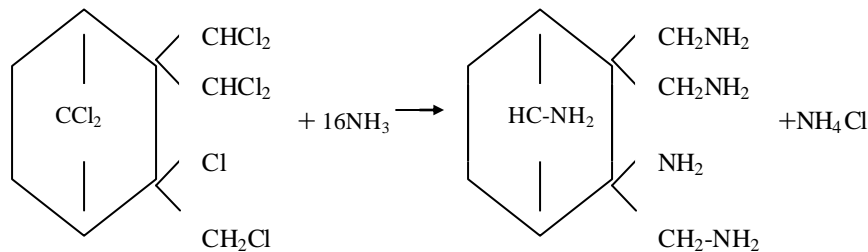
3. При нагріванні до температури 150-200⁰С з магнієм без доступу повітря в автоклаві можна одержати магнійорганічні сполуки. Ці металорганічні речовини багаторазово використовуються в органічному синтезі.

Відомо багато реакцій обміну галогенопохідних з солями неорганічних

і органічних кислот, наприклад:



Ці реакції є незамінними для одержання багатьох речовин, в тому числі аміносполук:



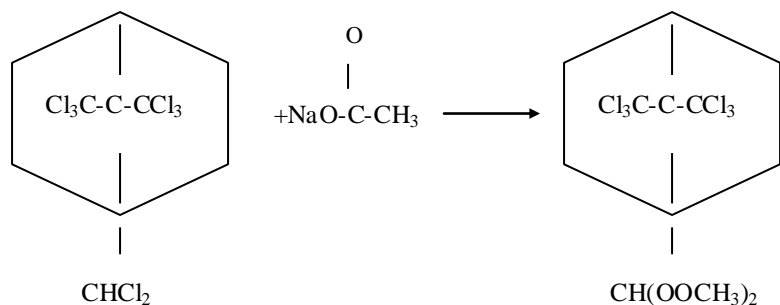
Поліхлоркамфен відноситься до галогенпохідних поліциклічних вуглеводнів. Поліхлоркамфен – $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_8$ (камфехлор, токсафен). Найбільше відомий поліхлортерпен. Він являє собою складну суміш поліхлоркамфенів і поліхлоркамфанів різної будови в яких можуть бути також продукти хлорування трициклену і подвійних сполук. Встановлено, що в технічному продукті міститься більше 177 різних речовин.

Поліхлоркамфен – воскоподібна біла речовина з $t^0_{\text{пл.}}$ 65-90 $^{\circ}\text{C}$. Практично нерозчинний у воді, добре розчиняється у більшості органічних розчинників.

При дії лугів частина хлору легко відщеплюється у вигляді хлороводню. Розчин поліхлоркамфену в гексані при нагріванні з піридином і КОН в метанолі зафарбовується в червоний колір.

При дії відновників на поліхлоркамфен і його аналоги проходить часткове відщеплення хлору.

Металічна апаратура при дії поліхлоркамфена легко піддається корозії. Крім того, утворюються солі металів, особливо заліза, які каталізують розклад продукту. Схема процесу така:



При зберіганні поліхлоркамфен поступово виділяє хлороводень.

Поліхлоркамфен випускають у вигляді дустів, суспензій, емульсій і розчинів для обприскування. Його також використовують у вигляді препаратів з маслами (оливами).

Поліхлоркамфен, внаслідок невисокої вартості, - є одним із найбільш широко застосовуваних інсектицидів.

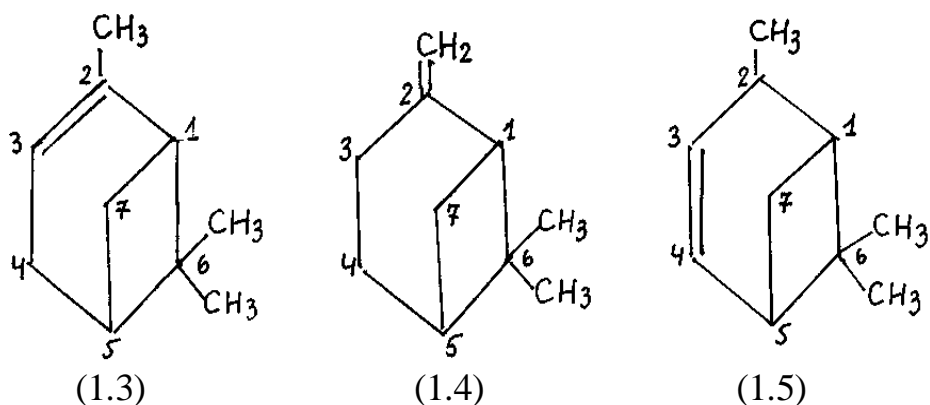
Внаслідок високої токсичності, персистентності і накопичення в навколишньому середовищі використання поліциклічних хлоропохідних поступово зменшується. Це очевидно пов'язано з виділенням HCl при дії світла і води. Проте для боротьби з термітами, тараканами та ін. із других груп сполук немає рівноцінних препаратів.

В сталевих бочках може зберігатися необмежений час.

Поліхлорпінен

(ПХП, стробан, 3960 – Х 14, хлортен)

Фізико – хімічні властивості. В'язка безбарвна масляниста рідина. Практично нерозчинний у воді, добре розчиняється в органічних розчинниках, мало леткий. **Випускається** у формі 65% - ого концентрату емульсії.



Використовується як контактно-кишковий інсектицид проти шкідників цукрового буряка, гороху та картоплі.

Токсикологічна характеристика. Середньотоксична речовина з вираженою шкіро-резорбтивною токсичністю.

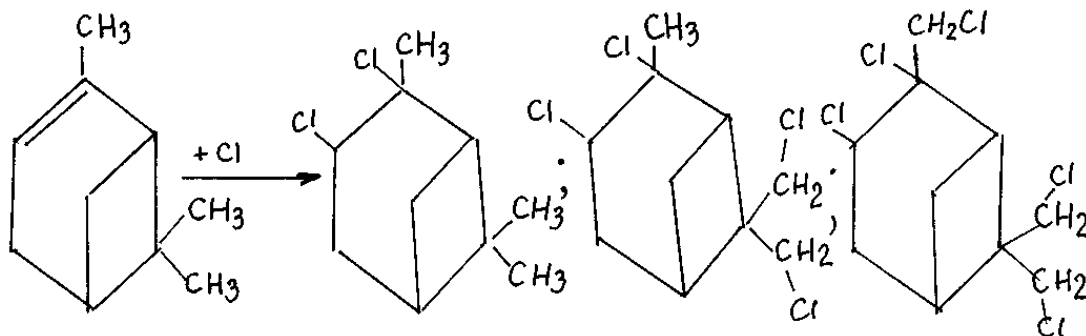
Токсичність для людини. Дуже небезпечний при надходженні через органи дихання. При цьому ПХП токсичніший від ДДТ та ГХЦГ.

Санітарно-гігієнічна характеристика. Препарат відноситься до стійких пестицидів. Через рік після обробки в ґрунті виявляється 83% вихідного рівня. При виявленні в ґрунті в кількостях 0,55 – 0,02 мг/кг пестицид виявляється в картоплі в межах 0 – 0,24 мг/кг.

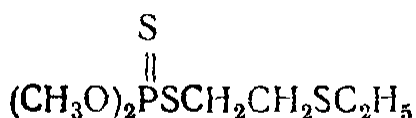
ПХП одержується шляхом хлорування пінену. Пінен – це циклічна органічна речовина, яка має молекулярну масу 136,23. Існує у вигляді трьох ізомерів, які відрізняються один від одного розміщенням подвійного зв'язку: 2-пінен або α -пінен (2,6,6-триметилбіцикло[3,1,1] гепт-2-ен), формула (1.3), 2(10)-пінен або β -пінен(2-метилен-6,6-диметилбіцикло[3,1,1]гептан, формула (1.4) і δ -пінен(2,6,6-триметилбіцикло[3,1,1]гепт-3-ен), формула (1.5).

Пінені – безбарвні рідини з характерним запахом хвої сосни, добре розчинні в органічних розчинниках, особливо в неполярних розчинниках, нерозчинні у воді. Окиснюються на повітрі, особливо на світлі, перетворюючись в рідку в'язку олію. Пінені реакційно здатні сполуки. При незначному нагріванні β -пінен легко перетворюється в α -пінен. При нагріванні до 250 °С α - і β - пінен утворюють, переважно, дипентен, при 700 °С пінені перетворюються в ізопрен і ароматичні вуглеводні. Гідрування піненів приводить до утворення пінану (2,6,6-триметилбіцикло[3,1,1] гептану). В присутності кислотних каталізаторів (наприклад P_2O_5 , BF_3) пінені полімеризуються, при взаємодії з розбавленими органічними і неорганічними кислотами вони перетворюються в дипентен, терпінолен, терпінени, терпінеол. α -Пінен може приєднувати HCl з утворенням нестійкої речовини 2-хлорпінена, який може внутрімолекулярно ізомеризуватись в борнілхлорид і фенхілхлорид. При окисненні повітрям α -пінен перетворюється в суміш кисневмісних сполук, головним чином в вербінол і вербінон. α - і β - пінен одні з найбільш розповсюджених в природі терпенів. Входять до складу скипідару і ефірних масел. α -пінен одержують шляхом виділення із скипідару звичайної сосни, β -пінен із скипідару звичайної ялини, δ -пінен в природі не зустрічається. α - і β -пінені – розчинники лаків і барвників, сировина для одержання політерпенових смол, камфори, терпінеола та пахучих речовин.

При хлоруванні пінену можуть утворюватися різноманітні його похідні. Реакцію хлорування пінену можна представити таким чином:



Оскільки хлорпохідні пінена мають більшу термостійкість у порівнянні з піненом, і гірше за нього горять, а також враховуючи, що під час їх горіння може утворюватися фосген (COCl_2), при утилізації даного препарату необхідно замінити всі атоми хлору в молекулах хлорпохідних піненів на гідроксильні групи шляхом дії на дані речовини спиртовим розчином лугу. Оскільки в основі пестицидного препарату ПХП лежать хлорпохідні пінену, даний препарат доцільно спалювати незалежно від його кількості, яку необхідно утилізувати, тому що при його переробці одержуються багато різноманітних продуктів.



Інтраціон

(асистам, Байер 23129 тіометон, екатин, препарат М – 81, ековіт)

Фізичні та хімічні властивості. Хімічно чистий препарат – безбарвна прозора рідина, з неприємним запахом. За ступенем леткості – небезпечна речовина.

Технічний препарат – темно-бура рідина з неприємним запахом, погано розчинний у воді (200 мг/л), добре – в органічних розчинниках.

Випускається в формі 50% концентрату емульсії.

Використовується проти шкідників садів та бавовника. Активний системний інсектицид та акарицид внутрішньорослинної дії.

Токсикологічна характеристика. Сильнодіюча отруйна речовина. Має різко виражену шкірну токсичність.

Нітрафен

(NIP, препарат 125, ТОК Е – 25, FW – 925)

До складу нітрафена входять моно- та динітропохідні фенолу.

Фізичні та хімічні властивості. Темно - коричнева в'язка маса з різким запахом фенолу. Добре змішується з водою, розчиняється в лугах, гірше – в органічних розчинниках. Препарат малолеткий. Стійкість у зовнішньому середовищі помірна.

Випускається у формі 60% пасти.

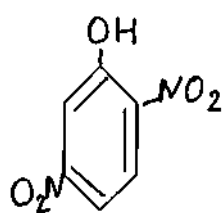
Використовується як інсектицид і фунгіцид для обприскування садів та виноградників, як гербіцид – для обризування посівів багаторічних трав.

Токсикологічна характеристика. Середньотоксична речовина. Подразнює шкіру, очі.

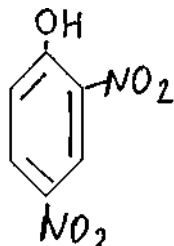
Санітарно-гігієнічна характеристика. Вміст у харчових продуктах не допускається.

Містить 63 – 75 % діючої речовини і 25 – 35 % води та 2,5 % емульгатора (ОП-10). Нітрафен добре змішується з водою і добре розчиняється в лугах, гірше – в органічних розчинниках. Мало леткий, помірно стійкий в навколишньому середовищі.

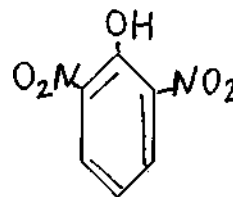
Складовими частинами даного препарату є наступні нітрофеноли: о-нітрофенол (2-нітро-1-оксібензол); м-нітрофенол (3-нітро-1-оксібензол); п-нітрофенол (4-нітро-1-оксібензол); 2,4-динітрофенол (2,4-динітро-1-оксібензол); 2,5-динітрофенол (2,5-динітро-1-оксібензол); 2,6-динітрофенол (2,6-динітро-1-оксібензол):



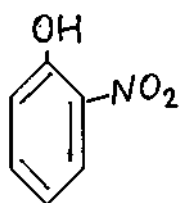
2,5-динітрофенол



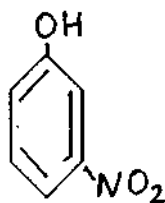
2,4-динітрофенол



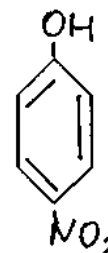
2,6-динітрофенол



2-нітрофенол



3-нітрофенол

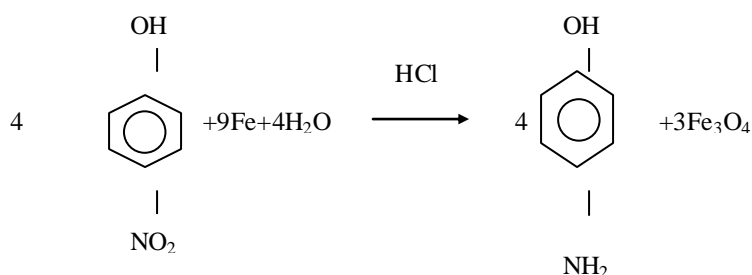


4-нітрофенол

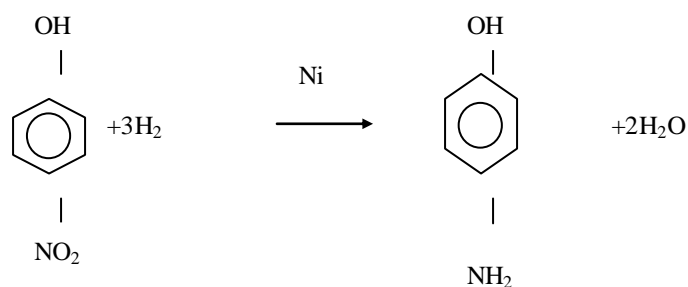
Нітрофеноли складаються із трьох ізомерів. Являють собою жовті кристали, які мають температуру плавлення 44-114 °С, температуру кипіння 214-270 °С. Погано розчинні у воді (до 1,6 %), розчинні в спиртах, ефірах, ацетоні, CHCl_3 , толуолі, піридині. Погано розчинні в бензолі та CS_2 .

Динітрофеноли також складаються із трьох ізомерів і являють собою жовті кристали, які мають температуру плавлення 62-114 °С. Погано розчинні в воді (0,3 %), краще розчинні в гарячій воді, добре розчинні в органічних розчинниках: спиртах, ефірах, бензолі, ацетоні, CHCl_3 , CCl_4 .

Основними властивостями нітросполук є їх перетворення до амінів.

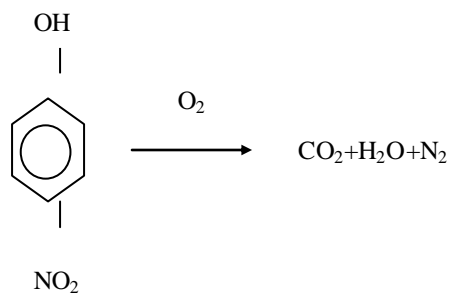


В сучасних умовах відновлення проводять воднем в присутності нікелевого каталізатора:

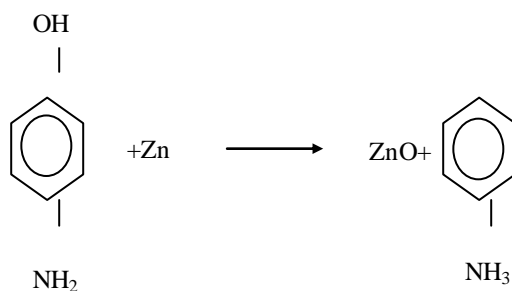


Крім того амінофеноли можна використати для синтезу барвників, антидетонаторів палива двигунів і сильних вибухових речовин подібних тетрилу.

Нітрофеноли можна спалювати в цегляних печах з утворенням нешкідливих речовин:



При нагріванні до високих температур з цинковим пилом нітрофеноли перетворюються в ароматичні аміни:



Пентахлорфенолят натрію

(дауцид Г, дипентокс, РСР-Na, ПХФ-Na, ПХФН сантобрит, прометокс)

Фізичні та хімічні властивості. Порошок кремового або сірого кольору, з різким запахом. Добре розчинний у воді, леткий. Стійкий у зовнішньому середовищі.

Випускається у формі 92% - ного розчинного порошку.

Використовується як гербицид при обробці стерні конюшини та люцерни, для передсходової обробки кукурудзи, сої, картоплі.

Токсикологічна характеристика. Високотоксичний при введенні у шлунок. Гостре отруєння у людини, як правило, розвивається при вдиханні пилу або після контакту ПХФ – Na із шкірою.

Гігієнічні нормативи. Вміст залишкових кількостей у харчових продуктах не допускається.

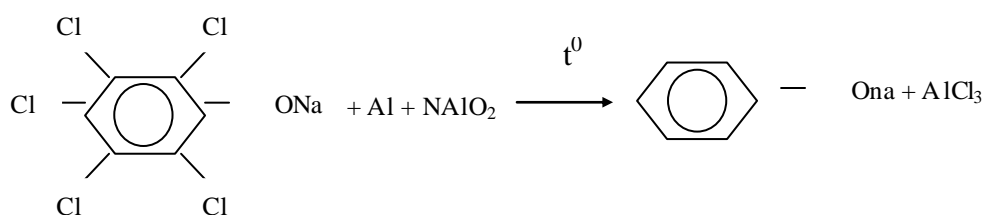
Одержують шляхом взаємодії пентахлорфенолу з натрій гідроксидом.

До категорії пестицидів на основі фенолу відносяться пентахлорфенолят натрію і пентахлорфенолят міді. Структурні формули цих речовин такі:



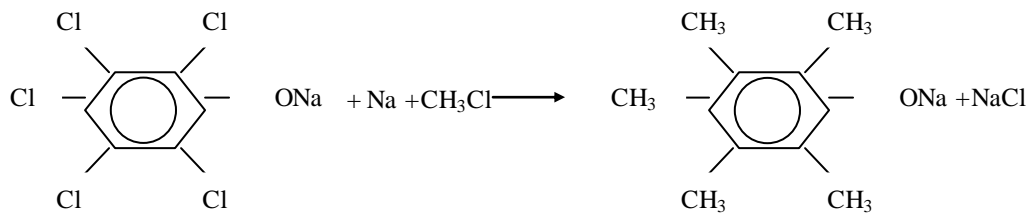
Під час нагрівання пестицидів в розчині лугу при температурі 300⁰С відбувається частковий обмін атомів хлору на гідроксильну групу.

Обидва пестициди перетворюються в фенол під час нагрівання їх в розчині алюмінату натрію, який містить порошкоподібний алюміній.

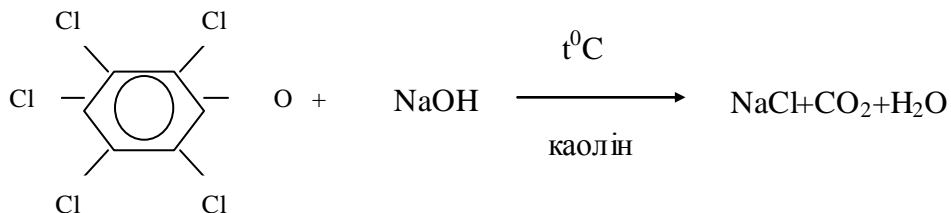


Шляхом електролізу пентафеноляту натрію або пентафеноляту міді у водному розчині сульфатної кислоти відбувається їх окиснення з утворенням нешкідливих речовин.

Пентахлорофенолят натрію або міді шляхом взаємодії з натрієм та іншими галогенопохідними перетворюється в алкілфеноли:

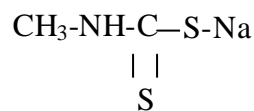


Нагрівання пестицидів з гідроксидом натрію і каоліном при температурі 400-600⁰С призводить до їх повного згорання.

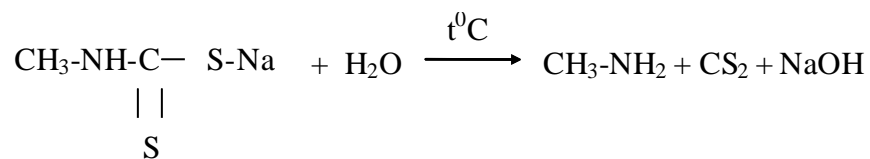


Нематоцидин

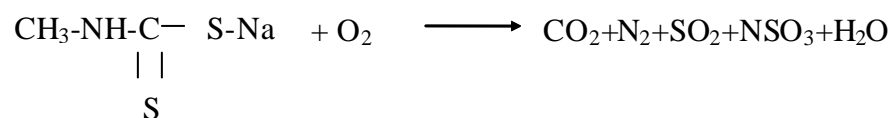
Основною активною речовиною пестициду є N-метилдитіокарбамат натрію. Хімічна формула речовини:



При нагріванні N-метилдитіокарбамату до температури плавлення в присутності невеликої кількості води відбувається гідроліз:



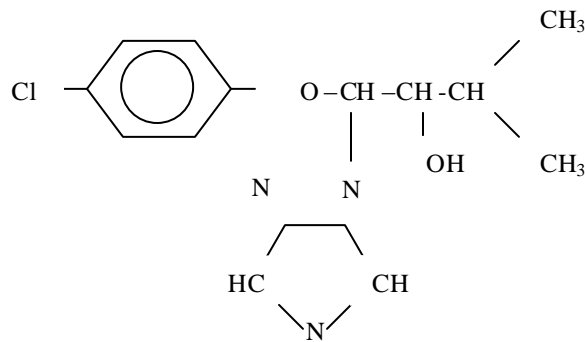
Нематоцидин згоряє на повітрі за реакцією:



N-метилдитіокарбамат при попаданні в ґрунт гідролізується і під дією бактерій розкладається з утворенням сполук сірки і амінів. Аміни нітрифікуються і використовуються рослинами, а сірка використовується рослинами як мікроелемент.

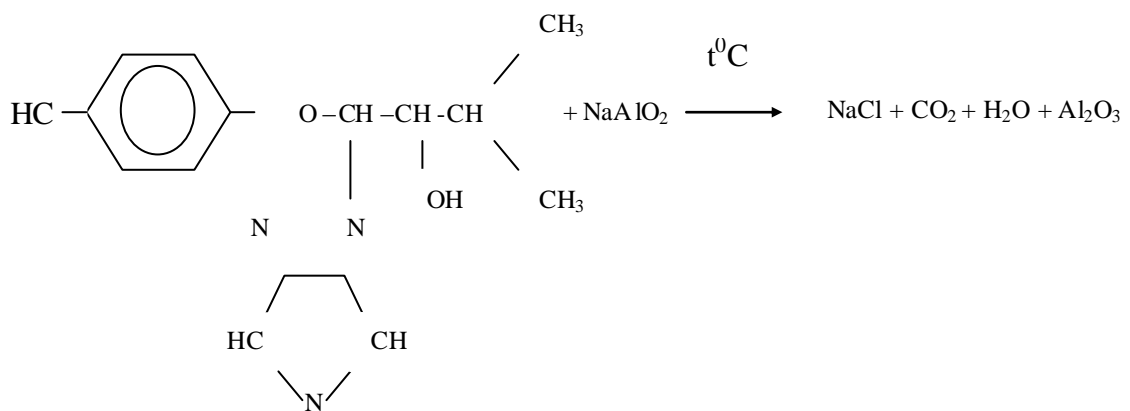
Байтан

Пестицид на основі триазолу. Гетероциклічна сполука, в циклі якої міститься п'ять атомів, три з яких азот. Структурна формула активної речовини байтану:

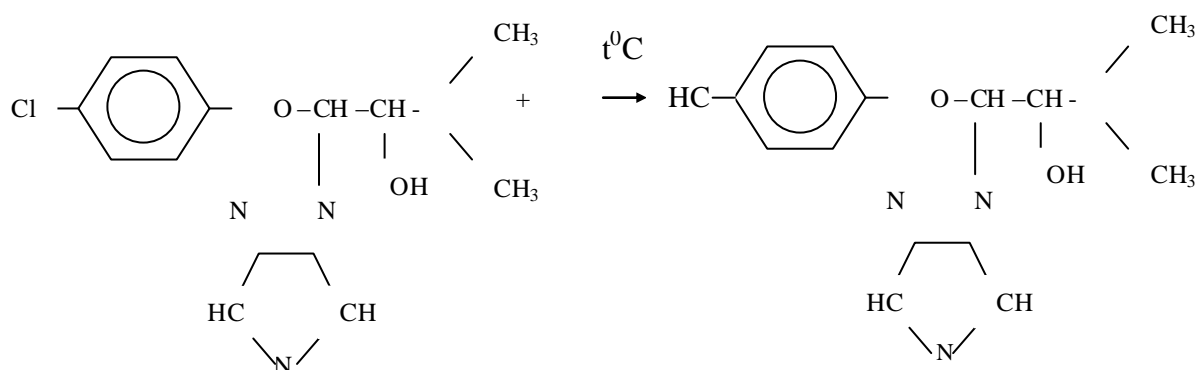


Сполука ароматична і відносно стійка. В 1,2,3-триазолах протон вільно переміщується по всіх трьох атомах азоту, π -електрони делокалізовані, пара р-електронів азоту зайнята в ароматичному секстеті, обидві групи еквівалентні. Проявляє одночасно слабкі кислотні і основні властивості. Утворює солі з як іонами металів, так і з сильними кислотами.

Триазольні цикли витримують дію сильних оксидів без руйнування, окисляються побічні ланцюги, перетворюючись при цьому в карбоксильні групи. Байтан нітрується в жорстких умовах і в основному по бензольному кільцю:



При дії лугів відбувається реакція обміну:



При спалюванні продуктів реакції шкідливі речовини не утворюються.

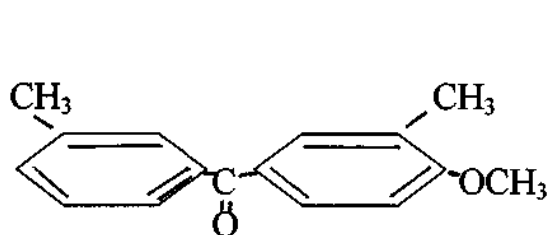
Утворені сполуки можна використати для синтезу органічних речовин.

Термічний розклад байтану в об'ємі глини в присутності алюмінату натрію відбувається з утворенням нешкідливих речовин.

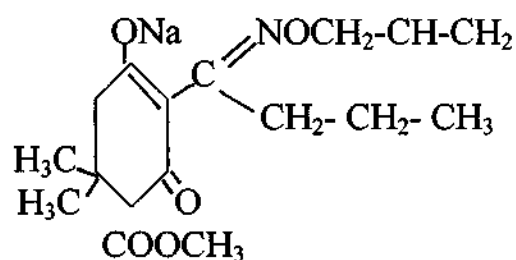
1.3.5 Характеристика пестицидів за класами органічних сполук

Існуючі пестициди відносяться до різних класів органічних сполук: кетони, нітро- і галогенфеноли, нітродифенілові ефіри, динітроаніліни, галогеналіфатичні і арилаліфатичні кислоти, арилоксиалканкарбонові кислоти, ароматичні і гетероциклічні кислоти, похідні амінокислот, аміди карбонових кислот, карбамати і тіокарбамати, похідні карбаміду, п'ятичленні гетероциклічні сполуки, шестичленні гетероциклічні сполуки, триазини, органічні сполуки фосфору та миш'яку.

Кетони. До цієї групи гербіцидів відноситься метоксифенон формула (1.6) та натрієва сіль заміщеного 1,3-циклогексендіона-алоксидим-нітрат формула (1.7).



(1.6)

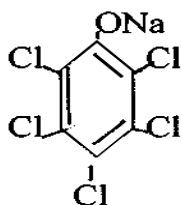


(1.7)

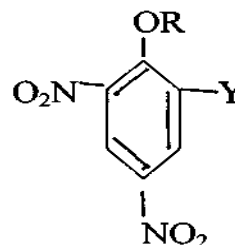
Сполука (1.6) використовується для обробки рису. Сполука (1.7) для обробки цукрового буряку.

Нітро- і галогенфеноли.

Не дивлячись на високу токсичність таких сполук, як гербіциди, використовують ряд сполук, які мають загальну формулу (1.8) 4,6 – динітро-о-крезол. ДНОК. R=H, Y=CH₃) використовується для післясходової обробки багаторічних злакових трав: диносеб – де R=H, Y=втор. C₄H₉. Галоген феноли: пентахлорфенол та його Na сіль і інші сполуки.

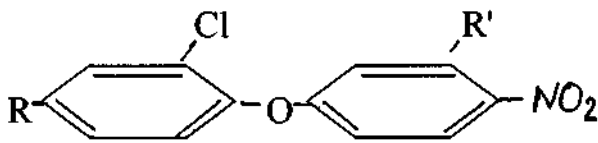


(1.8)

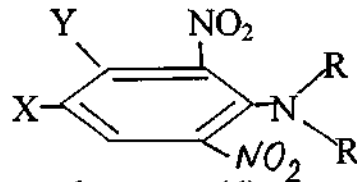


(1.9)

Нітродифенілові ефіри. Це група гербіцидів які мають в основі органічні сполуки загальної формули (1.10):



(1.10)



(1.11)

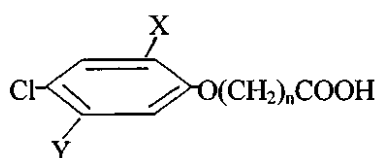
Наприклад нітроген (нітрохлор), де R=Cl; а R'=H; біфенокс (модаун), де R=Cl; R'=COOCH₃; хлومتоксил, де R=Cl; R'=O-CH₃; і ацифлуорфен (блазер), де R=CF₃, R'=COOCH₃.

Динітроаніліни. З такого класу речовин велике значення мають інгібітори мітозу – гербіциди із групи 2,6 – динітроанілінів. Головним представником із них є трифлуралін (трефлан, нітран), де X=CF₃, R=R'=n-C₃H₇; Y=H. даний препарат застосовується часто для обробки бавовнику, сої, соняшника, капусти, томатів. Аналоги цьому гербіциду є інтралін, де X=CH₃SO₂, оризалін де X=NH₂SO₂, ізопропалін, де X=ізо-C₃H₇. Із інших динітроанілінів важливим гербіцидом є пендиметалін, де X=Y=CH₃, R=1-етилпропіл. Даний гербіцид використовується для обробки посівів бавовнику.

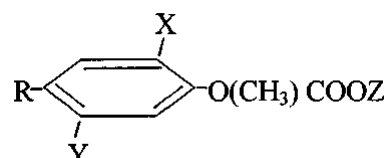
Галогеналіфатичні і арилаліфатичні кислоти. Серед галогеналіфатичних кислот найбільше значення мають трихлороцтова кислота CCl₃-COOH і 2,2 - дихлорпропіонова кислота CH₃-CCl₂-COOH. Їх застосовують головним чином у вигляді Na солей для знищення

однодольних бур'янів, наприклад $\text{CCl}_3\text{-COONa}$ (ТХАН), $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-COONa}$ (далапон). Із арилаліфатичних кислот найбільш важливими є: хлорфен - проп - метил (бидизин) $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COOCH}_3$ – гербіцид для боротьби з вівсюгом, $2,3,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ (фенак) (беназолін) – застосовується як гербіцид ауксиподібної дії.

Арилоксиалканкарбонові кислоти. До цього класу відносяться гербіциди ауксиподібної дії, загальна формула яких (1.12)

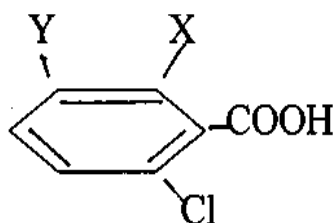


(1.12)

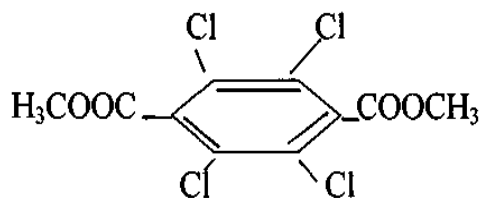


(1.13)

Головний гербіцид, який має загальну формулу (1.12) 2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота або 2,4-Д, де $X=\text{Cl}$, $Y=\text{H}$, $n=1$ і $2\text{M}-4\text{X}$, де $X=\text{CH}_3$, $Y=\text{H}$, $n=1$. Ці препарати у великій кількості застосовуються для знищення дводольних бур'янів в посівах зернових культур. Гербіциди із групи α -феноксипропіонових кислот, загальна формула (1.13). До таких гербіцидів відносяться – 2,4-ДП, де $R=X=\text{Cl}$, $Y=Z=\text{H}$ і $2\text{M}-4\text{XP}$, де $X,R=\text{Cl}$, $X=\text{CH}_3$, $Y=Z=\text{H}$, а також дуже вибіркового гербіцид – дихлофос-метил (ілоксан), де $X,R=2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$, $X=Y=\text{H}$, $Z=\text{CH}_3$.

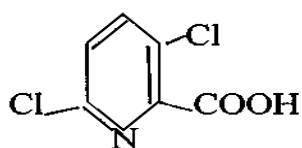


(1.14)

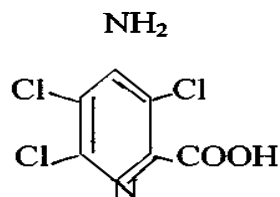


(1.15)

Ароматичні і гетероциклічні кислоти. Серед ароматичних кислот найактивніша речовина має формулу (1.14), які містять в ядрі атома галогену. Із таких гербіцидів найбільш відомий післясходовий гербіцид – дикамба (банвел Д), де $X=\text{OCH}_3$, $Y=\text{Cl}$. Для обробки томатів і сої використовується амібен, формула (1.14), де $X=\text{Cl}$, $Y=\text{NH}_2$. Для обробки овочевих культур застосовується хлортал-диметил (дактал), формула (1.15). Високою гербіцидною активністю володіють похідні піколінової кислоти – лонтрел, формула (1.16) і піклоран (тордон), формула (1.17).

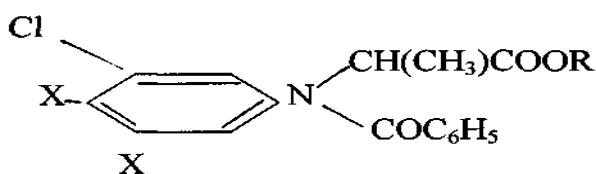


(1.16)



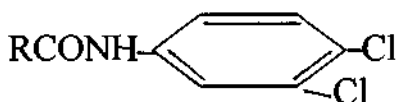
(1.17)

Похідні амінокислот. Похідні аланіна формула (1.18)-флампро-ізопропіл (суфікс ВМ), де $X=F$, $R=ізо-C_3H_7$ і бензоілпро-етил (суфікс), де $X=Cl$, $R=C_2H_5$. вони застосовуються як післясходові гербіциди для боротьби з вівсюгою в посівах злакових культур:

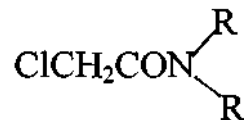


(1.18)

Аміди карбонових кислот. Найбільш розповсюджені гербіциди цієї групи – аніліни, формула (1.19) і заміщені аміди монохлороцтової кислоти, формула (1.20).



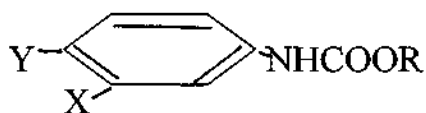
(1.19)



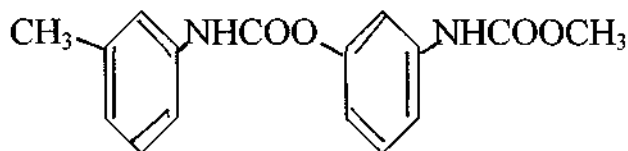
(1.20)

Серед гербіцидів з загальною формулою (1.19) найбільш важливим є пропанід, де $R=C_2H_5$. Він застосовується для обробки рису. Серед гербіцидів загальної формули (1.20) є пропахлор, де $R=C_2H_5$, $R'=н - C_3H_7$. Він застосовується в посівах овочевих та кукурудзи.

Карбамати і тіокарбамати. Відомі декілька гербіцидів із числа N – алкілкарбаматів, проте найбільше гербіцидну активність проявляють N – арилкарбамати. Серед цих сполук, загальною формулою (1.21) найбільш відомий барбан (карбін), де $X=Cl$, $Y=H$, $R=CH_2 - C=C-CH_2Cl$, який застосовують проти однодольних бур'янів. До гербіцидів такого класу можна віднести також післясходовий гербіцид, який застосовують для боротьби з вівсюгом в посівах зернових культур – біс-Карбамат фенмедифан (бетанал), який часто застосовують для післясходової обробки буряку, формула (1.22).

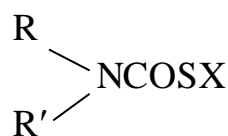


(1.21)



(1.22)

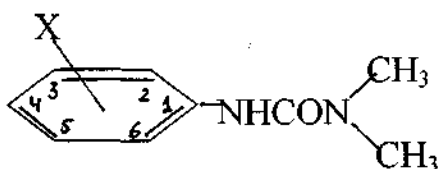
Із тіо-сполук різноманітне застосування знайшли ґрунтові гербіциди, загальна формула (1.23). Наприклад ЕПТК (ептам), де $R=R'=C_3H_7$, $X=C_2H_5$ і бутилат (сутан), де $R=R'=R'=ізо C_4H_9$, $X=C_2H_5$.



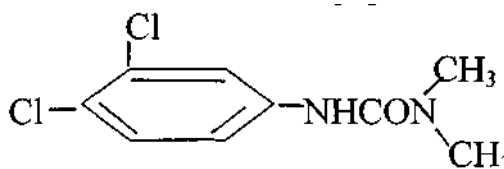
(1.23)

При обробці кукурудзи їх використовують у вигляді препаратів ерадикан і сутан – плюс, які містять добавку антилота.

Похідні сечовини (карбаміда). Серед сполук цієї групи гербіцидів найбільше застосовуються трьохзаміщені сполуки з загальними формулами (1.24, 1.25).



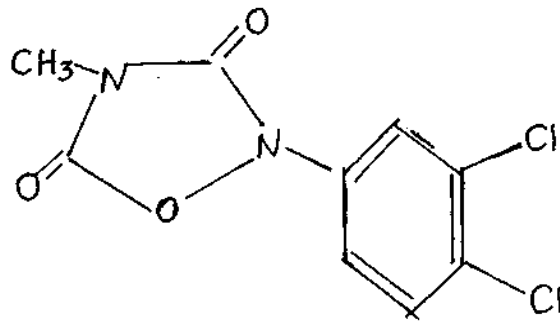
(1.24)



(1.25)

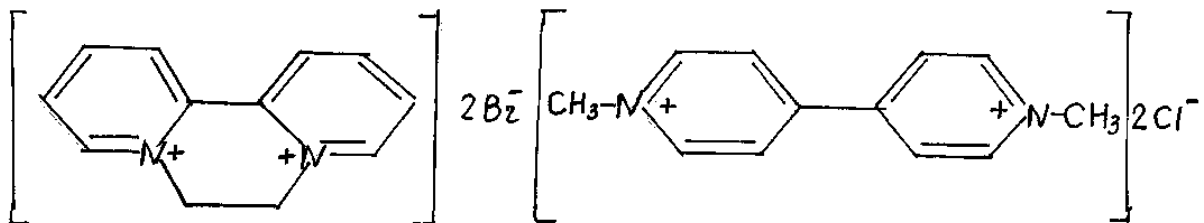
Особливо багато похідних сечовини (карбаміду) мають загальну формулу (1.24). Їх вибіркова діяльність залежить від замісника в фенільній групі. Наприклад, флуометурон (которан) має біля третього атома вуглецю у фенільному кільці групу CF_3 , діурон має біля 3 і 4 атома вуглецю хлор, хлортолурун (дикуран) має біля 3 атома вуглецю атом хлору, а біля 4 атома вуглецю метильну групу. Ці гербіциди застосовуються для досходової обробки бавовника. Із 3 заміщених похідних сечовини є лінурун, формула (1.25). Це один із головних гербіцидів для обробки сої, кукурудзи, картоплі.

П'ятичленні гетероциклічні сполуки. Серед представників цього класу гербіцидів можна відмітити метазол, формула (1.26). Він застосовується для досходової обробки бавовника та картоплі.



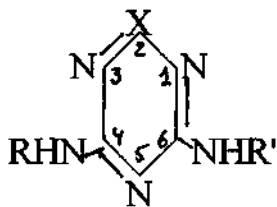
(1.26)

Шестичленні гетероциклічні сполуки. До такого класу гербіцидів відносяться: дікват – дибромід (реглон), формула (1.27). Цей препарат ефективний, головним чином, проти двохдольних рослин. Та паракват – дихлорид (грамоксон), формула (1.28). Це гербіцид загальної дії, в ґрунті він швидко розкладається.



(1.27)

(1.28)

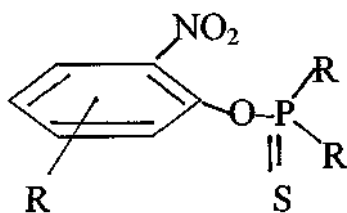


(1.29)

Триазини. Триазини одна з найбільших груп гербіцидів за масштабами світового виробництва, загальна формула (1.29). Із цього класу гербіцидів слід назвати атразин, де $R=C_2H_5$, $R'=ізо - C_3H_7$ та симазин, де $R= R'= C_2H_5$. Вони виготовляються для досходової обробки кукурудзи та інших зернових культур. А також, ціаназин (бладекс), де $R=C_2H_5$, $R'=C(CH_3)_2CN$.

Даний препарат застосовується для досходової і післясходової обробки кукурудзи, бобових і зернових культур.

Органічні сполуки фосфору та арсену.



(1.30)

Серед фосфорорганічних сполук найбільш важливим є гліфосат (раундан) $(HO)_2P(O)CH_2NHCH_2COOH$ – системний гербіцид загальної дії, швидко розкладається в ґрунті і застосовується в вигляді ізопропіламонієвої солі для боротьби з глибоко укоріненими і багатолітніми бур'янами в період вегетації.

Використовують також бутаміфос (кремарт), де $R=5\text{-CH}_3$, $R'=C_2H_5$, $R''=\text{втор-}C_4H_9$ і ампрофос-метил (токунол), де $R=4\text{-CH}_3$, $R'=CH_3$, $R''=\text{ізо-}C_3H_7$. Вони мають загальну формулу (1.30)

Ці препарати застосовуються для обробки овочевих культур. До миш'якоорганічних гербіцидів слід віднести метиларсонати натрію, амонію, натрієву сіль какодилової кислоти. В колишньому Радянському Союзі, а також в Україні та Європі ці гербіциди не застосовувались через високу токсичність.

Виходячи з аналізу пестицидних препаратів видно, що такого класу речовин є дуже багато. Світове виробництво пестицидів постійно розширяється. В зв'язку з цим продаж і застосування пестицидів у всіх країнах допускається лише з дозволу компетентних державних органів на основі даних, які підтверджують ефективність таких препаратів, їх безпечність для людей, тварин і об'єктів навколишнього середовища. При цьому обмежуються правила транспортування, зберігання і застосування пестицидів. Допустимі залишки пестицидів в продуктах харчування і в фуражі строго нормуються і контролюються державними органами, оскільки неправильне їх використання може привести до забруднення ґрунту і води, загибелі рослин та тварин, негативно впливати на здоров'я людей і викликати їх отруєння, порушуючи тим самим зв'язки в біогеоценозах.

Слід зазначити, що в колишньому Радянському Союзі, а також в нашій країні часто не дотримувалися і не дотримуються загальних вимог до продажу, транспортування, зберігання та застосування пестицидів, що привело в багатьох регіонах до забруднення навколишнього середовища і накопичення різноманітних пестицидних препаратів. Враховуючи їхню високу стійкість (багато видів пестицидів не розкладаються в навколишньому середовищі і для їх розкладання необхідно використовувати високі температури), а також їх велику токсичність (особливо пестицидних препаратів, які випускалися раніше, оскільки до нових препаратів застосовуються більш жорсткі норми і вони менш токсичні) і велику різноманітність таких речовин знешкодження залишків пестицидів є дуже проблематична задача [1, 10, 11, 14, 18, 19, 25, 33, 35, 36, 47].

Контрольні запитання до 1 розділу

1. Визначення екологічної безпеки пестицидних препаратів.
2. Охарактеризувати призначення пестицидних препаратів для сільськогосподарського виробництва.
3. Навести класифікацію хімічних засобів захисту рослин.
4. Назвати негативні екологічні фактори використання пестицидів.

5. Проаналізувати метаболізм пестицидів у навколишньому середовищі та їх вплив на живі системи.
6. Дати характеристику токсикологічних властивостей пестицидних препаратів.
7. Проаналізувати найбільш характерні групи непридатних пестицидів, накопичених у Вінницькій області.
8. Привести детальну характеристику пестицидів за класами органічних сполук.
9. Пояснити можливість заміни використання пестицидних препаратів екологічними агротехнологіями.

РОЗДІЛ II

СУЧАСНІ МЕТОДИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ТА ДЕСТРУКЦІЇ ПЕСТИЦИДІВ

2.1. Наукове обґрунтування переваг сучасних методів знезараження пестицидів.

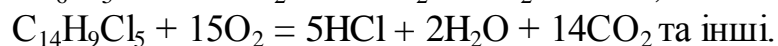
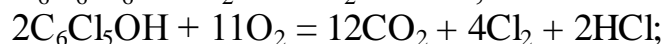
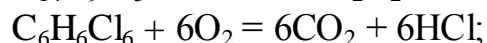
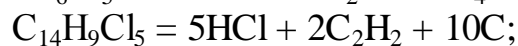
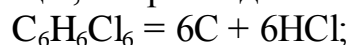
2.1.1. Аналіз та вибір можливих схем деградації і переробки непридатних пестицидів.

Результати проведеного аналізу фізико-хімічних характеристик термічного розкладання та знезараження пестицидів свідчать, що практично всі непридатні відходи ядохімікатів в умовах високих температур (1100-1600 °С) можуть піддаватись термічній конверсії з виділенням переважно сажі, галоген-, сірко- та азотовмісних похідних елементних галогенів, галоїдоводнів, летких галоїдоорганічних сполук, діоксиду сірки, сірководню, сіркоорганічних сполук, азоту, амінів, ціанвмісних речовин тощо. Такі складові знезараження некондиційних пестицидів є токсично-, вибухо- і пожежо-небезпечними.

В процесах термічного окислення непридатних пестицидів в атмосфері кисню чи повітря можуть утворюватись пари води, оксиди та діоксиди вуглецю, сірки, азоту, діоксини, фурани тощо, які теж є екологічно небезпечними для навколишнього середовища.

При цьому може відбуватися також забруднення ґрунтів утвореними шлаками та золою, які можуть містити небезпечні для довкілля сполуки важких металів, зокрема свинцю, кадмію та інших.

Утворення широкого спектру токсичних і реакційно-активних сполук при знезараженні непридатних пестицидів призведе до значної корозії апаратури, обладнання, комунікацій і, в результаті, до зменшення терміну їх експлуатації. Так, при термічному і термоокислювальному розкладанні гексахлорциклогексанів, гептахлору, ДДТ, поліхлорфенолів буде проходити низка реакцій, наприклад:



Технологічний аналіз складових утворених продуктів термічного та термоокислювального розкладу непридатних пестицидів показав наявність в газовій фазі ряду токсичних і шкідливих речовин (CCl_4 , HCl , Cl_2 тощо) та

свідчить про доцільність і необхідність пошуку ефективних та специфічних шляхів знезараження.

Існують різні способи знезараження та утилізації небезпечних відходів, які характеризуються не тільки низкою недоліків, а й наявністю в продуктах переробки відходів, небажаних для довкілля, і техногенних речовин, які викидаються сьогодні в біосферу. Тому традиційні способи, очевидно, не можна застосовувати для знезараження хімічно-небезпечних відходів та непридатних пестицидів.

Отже, у зв'язку із вищезазначеним, виникла необхідність провести аналіз можливих схем знезараження та переробки відходів з метою вибору можливого способу, апаратури та розробки технологічних режимів знешкодження та переробки непридатних пестицидів.

2.1.2. Аналітичні дослідження фізико-хімічних характеристик термічної стійкості пестицидів.

Розробка нових прогресивних методів знезараження і ліквідації непридатних пестицидів та інших токсичних речовин – одна з головних задач у розв'язанні складної проблеми захисту біосфери від забруднення.

Головним критерієм оцінки ефективності роботи будь-яких схем знезараження і ліквідації пестицидів є вміст токсичних речовин в продуктах, що поступають після процесу знезараження в біосферу. Кінцевий вміст шкідливих домішок не повинен перевищувати їх гранично допустимих концентрацій.

Найперспективнішим в цьому напрямку є термічний метод знешкодження пестицидів. Цей шлях може виявитись найбільш перспективним і економічно вигідним, оскільки він знайшов широке використання і є прийнятним за санітарно-гігієнічними вимогами.

Крім того, з'являється можливість зменшити масу відходів (до 20%), регенерувати теплову енергію за рахунок згорання органічної складової відходів (10-17 Дж/г теплоти порівняно з 28 Дж/г теплоти, що виділяється при спалюванні вугілля) тощо.

В залежності від властивостей хімічно-небезпечних відходів вибирають і застосовують ті чи інші термічні способи, однак всі вони повинні відповідати таким основним вимогам:

1) Перемішування відходів пестицидів в процесі їх термічної обробки для покращення дифузійних процесів (кисню повітря до маси відходів), а також необхідність повного окиснення органічної частини твердих відходів.

2) Забезпечення і підтримання достатньо високих температур, що гарантують повний розклад і згорання органічних складових твердих відходів, регульоване запалювання і стійкість відходів.

3) Повне знезараження неорганічних складових відходів.

4) Простота, надійність, універсальність, неперервність, дешевизна, зручність обслуговування тощо.

Отже, особливістю обробки відходів непридатних пестицидів є необхідність підтримання високих температур процесу порівняно із знезараженням інших відходів. Так, наприклад, для знезараження твердих нехімічних відходів можуть бути використані димові гази з температурою 700-1100 °С, а для твердих хімічних відходів, в тому числі пестицидів, крім інтенсивного перемішування, температуру процесу необхідно підтримувати від 1000 до 1500 °С (в середньому 1200 ~ 1300 °С).

Враховуючи це, нижче представлено результати дослідження фізико-хімічних характеристик термічної стійкості пестицидів, критичний огляд термічних способів знезараження відходів, дано технологічну та техніко-економічну оцінку можливих шляхів і схем ліквідації та переробки непридатних пестицидів.

2.1.3. Печі для термічного знезараження пестицидів.

Термічний метод знезараження і ліквідації твердих відходів в залежності від умов режиму окислювально-відновних процесів, технологічного оформлення і складу одержуваних продуктів можна реалізувати із використанням наступного обладнання:

1. Знезараження відходів в камерних печах.
2. Знезараження відходів в багатополичкових печах.
3. Знезараження відходів в обертових барабанних печах.
4. Знезараження відходів в циклонних печах.
5. Знезараження відходів в розпилювальних печах.
6. Знезараження відходів в печах із псевдозрідженим шаром.

2.1.4. Знезараження і ліквідація відходів в камерних печах.

Камерні печі найпростіші за конструкцією. В залежності від складу відходів ці печі можуть бути однокамерними і двокамерними. У випадку двокамерних печей в них, крім камер згорання, є камера для вловлювання золи (шлаку). Відомі конструкції камерних печей різних фірм, що дозволяють не тільки знезаражувати тверді відходи, а й при цьому утилізувати з них цінні продукти. Однак, низькі масові навантаження, громіздкість і висока металоємність конструкцій, підвищені вимоги до корозійної стійкості матеріалів і до механізації паливних пристроїв, пожежо- та вибухонебезпечність, великі капітальні витрати тощо, не дозволяють широко використовувати камерні печі для знезараження твердих хімічних відходів. У випадку використання додаткової зони доспалювання ці печі можуть бути використані для знезараження і ліквідації інших видів відходів.

2.1.5. Знезараження відходів в багатополичкових печах.

Широке розповсюдження для знезараження відходів, особливо за кордоном, у США, Японії, Франції одержали багатополичкові печі. Багатополичкова піч складається з вертикального циліндричного футерованого жаростійкого корпусу, всередині якого розміщені одна над одною камери згорання, число яких у більшості випадків становить від чотирьох до восьми. В центрі печі знаходиться пустотілий обертовий вал, до якого кріплять лопатки (скребки) для перемішування відходів і продуктів їх знезараження. Пустотілий центральний вал і лопатки охолоджуються повітрям, яке подається знизу печі. Відходи подаються у верхню частину камери, переміщуються обертовими лопатками із однієї камери в (полички) в іншу камеру, тобто зверху вниз, назустріч димовим газам. Для сушіння відходів та їх запалювання використовують горючий газ або інше паливо. Зола (шлак) через нижній вивантажувальний отвір поступає в бак з водою, звідки зола подається на фільтрування і використання як добриво або викидається у відвал. Гази поступають в скруббер, де очищаються від частинок золи і охолоджуються водою. Очищені гази викидають через димову трубу в атмосферу. Продуктивність таких печей по твердих відходах становить 9-300 т за добу. Витрати на спалювання 1 т твердих відходів складають в середньому 3-4 тис. грн.

Температура на верхній поличці багатополичкових печей близько 600°C, на нижній – біля 1100°C. Печі при продуктивності 8,4 т за добу, виконані діаметром 6,75 м і висотою 12 м, мають 9 поличок. Швидкість обертання скребоків 1об/хв., температура відпрацьованих газів при спалюванні нафти, як палива, на верхній поличці приблизно дорівнює 650°C.

До недоліків багатополичкових печей відносяться: низькі питомі теплові і малі навантаження реакційного об'єму печей, що призводить до збільшення їх габаритів і маси установки, наявність в зоні високих температур газів, обертових металічних елементів, необхідність спеціальних герметичних пристроїв, недостатній контакт кисню повітря з органічною складовою відходів, недостатня турбулізація повітря в камері горіння, необхідність застосування дорогих матеріалів для виготовлення пустотілого валу і скребкових мішалок, що працюють в зоні високих температур і корозійного середовища, потреба їх охолодження повітрям, високі капітальні і експлуатаційні витрати тощо.

2.1.6. Знезараження відходів в обертових барабанних печах.

Хімічні відходи, зокрема тверді та інші непридатні пестициди тощо, можна знезаражувати та переробляти в обертових барабанних печах. Обертовий стальний барабан печі, наприклад діаметром близько 3 м, довжиною 21 м зі швидкістю обертання 120 об/хв., футерують всередині і

встановлюють під необхідним кутом до осі так, щоб сторона завантаження була розташована вище розвантажувальної сторони. Відходи поступають через завантажувальний пристрій поступово рухаються через барабан печі. Вони згоряють у барабані при подачі додаткової кількості палива і від власних процесів тепловиділення (екзотермічності).

Барабанні печі відрізняються механічною надійністю, універсальністю, безперервністю, можуть працювати як в прямоточному, так і в протиточному гідродинамічних режимах.

Обертіві барабанні печі використовують широко у Франції, Данії, Італії, США, ФРН, для спалювання твердих відходів, нафтошлаків, нафто- і фарбовмісних осадів, фотоматеріалів (фірма “Кодак”, США), осадів промислових стічних вод.

Для установок з обертівими барабанними печами характерними недоліками є: порівняно низьке питома теплове і масове навантаження; високі капітальні і експлуатаційні витрати; корозія футерівки і швидкий вихід печі із роботи в результаті різких перепадів температур, потреби у додатковому паливі, громіздкість, в них не проходить глибоке знезараження відходів: близько 28 % неокислених речовин викидається з вихлопними газами.

2.1.7. Знезараження відходів в циклонних печах.

Для знешкодження горючих пестицидних препаратів широко використовуються циклонні печі, що застосовуються для спалювання твердого чи рідкого палива. Останнім часом їх частіше використовують для знезараження промислових стічних вод.

До нових способів спалювання горючих відходів відносяться: термічний розклад, барботаажний спосіб, турбобарботаажний спосіб, спалювання в установці Інституту термофізики АН Естонії. В США і Європі найбільш ефективним і доцільним вважається термічний розклад в циклонних печах висококонцентрованих рідких і напіврідких відходів.

Останнім часом для термічного знезараження осадів стічних вод стали використовувати циклонні печі в ФРН, США, Англії, Швеції.

Печі для термічного знезараження являють собою вертикальний (або горизонтальний) сталевий корпус, футерований всередині вогнетривким матеріалом, а ззовні – металічним кожухом.

Ефективне знезараження в циклонних печах (реакторах) забезпечується особливою аеродинамічною структурою газового потоку, що створює більш сприятливі умови тепло- і масообміну між нагрітими газами і розпиленими відходами. Особливістю циклонних печей є тангенціальна подача палива і повітря.

Повітря, що подається у відділення турбулізації, попередньо нагрівається за рахунок теплоти механічних стінок кожуха і печі.

Спалюванням додаткового палива, піч попередньо нагрівають до температури розкладу (близько 900 °С), а потім в піч турбулізованим потоком подають відходи і температура підвищується до 900–1700 °С. В печі проходить термічний розклад відходів в результаті молекулярного розпаду, окислення та іонізації. В печі є також камера доспалювання, в яку подають необхідну кількість вторинного повітря.

2.1.8. Знезараження відходів в розпилювальних печах.

Останнім часом, особливо у США, Канаді та інших країнах набуло використання знезараження відходів осадів стічних вод промисловості методом атомарного суспензування або спалювання в печах з розпилюванням осадів. Печі являють собою вертикальні циліндричні апарати діаметром 8-0,6 м і висотою 6 м, які виготовляють із нержавіючої сталі із зовнішнім нагрівом. Осад подають у верхню частину печі пневматичною розпилювальною форсункою. Продуктивність печі близько 150 кг осаду на годину. За рахунок високої температури у верхній частині печі (близько 800°C) проходить сушіння осаду і згорання органічних речовин. Мінеральні продукти у вигляді золи із печі поступають у вторинну піч де, піддаються додатковому випалюванню.

Продукти згорання надходять у скруббер, а потім через водяний затвор викидаються у атмосферу. З метою охолодження газів у трубопроводі розбризкується вода.

Низька продуктивність установок для печей шахтного типу, високі капітальні витрати, складність в експлуатації не дозволяють рекомендувати розпилювання печі для знезараження та ліквідації непридатних пестицидів.

2.1.9. Знезараження відходів в печах із псевдозрідженим шаром.

Печі із псевдозрідженим (киплячим) шаром широко розповсюджені як в нашій країні, так і за кордоном і є одними із нових типів печей для термічного знезараження промислових токсичних відходів.

Печі являють собою металічний циліндричний реактор з псевдозрідженим шаром інертного матеріалу, головним чином кварцового піску, глинозему тощо.

Всередині печі футеровані вогнетривким матеріалом. Нижня частина реактора являє собою камеру, в яку подають повітря. Вище знаходиться газорозподілюючий пристрій, виконаний у формі футерованої плити з трубками, через які проходить повітря, псевдозріджений матеріал, який знаходиться на плиті. Об'єм, де знаходиться псевдозріджений матеріал є камерою згорання відходів. Над камерою згорання розташовано сепараційну камеру. Для розігрівання реактора застосовують палик.

Відходи подають через форсунки безпосередньо в піч. Димові гази виходять через верхній патрубок.

Інколи відходи подають зверху на псевдозріджений шар, повітря для кипіння може бути нагрітим або холодним. В деяких печах для доспалювання відходів у верхню частину реактора подають вторинне повітря.

Головними перевагами печей із псевдозрідженим шаром є висока ефективність теплопередачі, ізотермічність, неперервність тощо. Високорозвинута поверхня нагрівання являє собою сумарну поверхню розпилювальних частинок, що дозволяє у 4 рази збільшити коефіцієнт теплопередачі порівняно із термічним знезараженням в нерухомому шарі і в 13 раз порівняно з коефіцієнтом теплопередачі у вільному газовому потоці.

Головними недоліками печей із псевдозрідженим шаром є порівняно невисока температура в печі 700-800°C. З цієї головної причини неможливим є термічне знезараження відходів, особливо пестицидів, повноти розкладу і горіння яких забезпечуються лише при температурах вище 800-1100°C.

Аналізуючи роботу традиційних пічних установок, можна вважати, що для термічного знезараження твердих відходів і некондиційних пестицидів вигідними можуть виявитися печі із рухомим псевдозрідженим шаром. Пічні установки цих конструкцій мають низку переваг порівняно з іншими:

- процеси в пічних установках з псевдозрідженим шаром практично не залежать від вологості і мінеральної складової відходів;
- поєднуються операції сушіння і горіння відходів;
- процеси термічного знезараження проходять дуже швидко, в невеликому реакційному об'ємі печі, при цьому можлива дуже компактна конструкція печі з невеликим середнім часом перетворення відходів;
- відсутні механічні і обертові пристрої;
- для механізації і автоматизації таких печей потрібні невеликі затрати;
- з'являється можливість регенерації теплоти згорання відходів;
- невелика кількість обслуговуючого персоналу;
- установки з псевдозрідженим шаром легко і швидко запускаються в роботу.

2.1.10. Технологічний аналіз існуючих способів термічного розкладання та переробки непридатних пестицидів.

Нижче наведено технологічний і техніко-економічний аналіз і набір найперспективніших апаратів і схем термічного знезараження та переробки відходів та пестицидів.

Серед нових найперспективніших апаратів і схем знезараження відходів можна виділити способи переробки з використанням обертових печей, печей із розпилюванням горючих відходів, печей киплячого шару, каталітичного окислення, багатополичкових та багатокамерних печей.

Обертові печі для знезараження відходів, як було зазначено вище, являють собою циліндричні корпуси, викладені вогнетривким матеріалом. Встановлюють їх під кутом до горизонту. Обертання печі приводить до перемішування відходів з киснем повітря, необхідним для горіння, забезпечує турбулізацію і струшування, що сприяє більш повному їх окисленню. В обертових печах можуть розпадатись і окисляються практично всі існуючі відходи, наприклад, полівінілхлорид, відходи поліхлорбіфенільного виробництва, нітрохлорбензоліві смоли, відходи виробництва хлортолуолу, анілінового виробництва, виробництва алкілованих фенолів та інші.

Обертові печі призначені для роботи при температурах вище 1400°C, що є достатнім для розкладу токсичних сполук, зокрема пестицидів, які при нижчих температурах розкладаються з труднощами. Ці печі можуть працювати з мокрими скруберами і, якщо більша частина теплоти одержується при спалюванні додаткового палива, то відходи можна подавати на знезараження в піч без додаткової обробки (попередній нагрів, перемішування тощо). Якщо більша частина теплоти буде одержуватись при спалюванні відходів і якщо теплоти згорання різних відходів суттєво відрізняються, то **необхідне більш інтенсивне їх перемішування, щоб позбутись теплового вибуху.**

Крім цього, в обертових печах проходить безперервне вивантаження золи, яка не перешкоджає окисленню відходів. В той час, як вказувалось вище, капітальні вкладення в ці печі є високими, особливо якщо продуктивність переробки відходів є низькою.

Печі із розпилюванням відходів. Печі із розпилюванням горючих відходів являють собою універсальні установки з пристроями для розпилювання відходів, які можуть бути використані для знезараження практично будь-яких горючих речовин, оскільки пристрої розпилюють відходи перед спалюванням, то ефективно і повне згорання буде проходити лише тоді, коли відходи розпилюються і змішуються з газами, що містять кисень. Розпилювання відходів здійснюють різними сучасними пристроями: за допомогою обертових дисків, пневматичних форсунок, з

використанням газів і парів. Атмосферні викиди нейтралізуються, як правило, системами доспалювання або за допомогою скрубєрів тощо.

Печі із розпилюванням горючих відходів знайшли широке застосування для термічного знезараження хімічних відходів. До найбільш типових хімічних відходів, які можуть бути знищені в таких термосистемах, відносяться – феноли, ціаніди, хімічні складові для хромвмісного покриття, барвники, розчинники, сполуки додецилмеркаптана, гексахлорциклопентадієн, фторвмісні гербіциди та інші.

Багатополичкові печі, як відзначалось вище, являють собою вертикальні циліндри, які складаються із футерованих корпусів (вогнетривкий матеріал) центрального обертового вала, кількох полицок, що являють собою камери згорання, низки скребків з патрубками для кожної полицки, пальників, системи виведення шлаку, системи подачі відходів. Шлам і (або) гранульовані тверді відходи подають через верхню кришку печі за допомогою гвинтового живильника або стрічкового транспортера. Обертотий пустотілий центральний вал, що охолоджується повітрям, забезпечує перемішування і переміщення відходів на полицках. При цьому частина відходів провалюється через отвори із камери в камеру, переміщуючись зверху вниз, а на дно печі вивантажується шлак. Відходи постійно переміщуються і розрихлюються, при цьому гарячі гази контактують із свіжими частинками відходів.

Однак технологія з використанням багатополичкових печей має обмежене застосування для переробки хімічних відходів і може бути застосована переважно для термічного знезараження, наприклад, осадів, перегонки ізофталевої і терефталевої кислот, твердих залишків виробництва ароматичних амінів, осадів від виробництва полівінілхлориду. Тривалість перебування частинок в багатополичкових печах є більшою, ніж у будь-якій з існуючих. Ефективність горіння в такій печі достатньо висока, і в ній може бути випарено велику кількість води із відходів. Через довготривале перебування частинок відходів в багатополичковій печі, температура, яка в ній досягається, як правило, недостатньо висока, а обслуговування досить дороге.

Багатокамерні печі мають переважно три зони: зону запалювання (або первинну зону горіння), камеру перемішування з тягою і вторинну камеру горіння. Тверді відходи подають в піч ручним або автоматичним способом через вхідний пристрій, що розташований в нижній частині камери запалювання. Тут відходи підсушуються, запалюються, переганяються і частково окислюються, перетворюючись в гази і аерозоль. Коли в піч завантажено багато відходів, то зона горіння речовин переміщується в напрямку до бункера шлаку. Кількість шлаку, яка залишає піч у вигляді аерозолі і кількість шлаку, що поступає в бункер залежить

від співвідношення між потоками повітря (надполум'яного і підполум'яного).

Багатокамерні печі переважно застосовують для спалювання твердих відходів. Однак вони можуть виявитись практично непридатними для знезараження твердих хімічних відходів через недостатнє перемішування і недостатній температурний контроль. Цим способом сьогодні переробляють лише непридатні фенольні смоли, полівінілхлорид, гумові вироби.

Серед **нових методів** термічної обробки хімічних відходів можна відзначити способи, що ґрунтуються на процесах гідролізу, окислення, мікрохвильового плазмохімічного розкладу, спалювання з недостатньою кількістю кисню повітря, розплаву солей, сумісної термічної переробки. Однак, як свідчать результати аналізу сучасного стану використання якісно нових методів знезараження хімікатів, вони не одержали відповідного розвитку і використання, порівняно з традиційними існуючими способами.

На основі проведеного технологічного і техніко-економічного аналізу фізико-хімічних характеристик найбільш поширених пестицидів, можливих схем та способів їх знезараження і переробки можна зробити такі висновки:

1. Практично всі відомі пестициди характеризуються низькою термічною стійкістю і високою реакційною здатністю, що свідчить **про неможливість їх знезараження та переробки без нейтралізуючих компонентів.**

2. Аналіз можливих схем переробки хімічно-небезпечних відходів та пестицидів показав, що із традиційних технологій **найбільш ефективними можуть виявитись термічні способи.**

3. Виявлено, що **найбільш екологічно-безпечним є термічний шлях ліквідації та переробки непридатних пестицидів з використанням нейтралізуючих добавок.**

4. З аналізу гідродинамічних та теплових режимів роботи існуючих апаратів для знезараження та переробки непридатних пестицидів доцільним є застосування **барабанних обертових та багатополічкових механічних печей.**

2.1.11 Схеми печей для знезараження непридатних пестицидів.

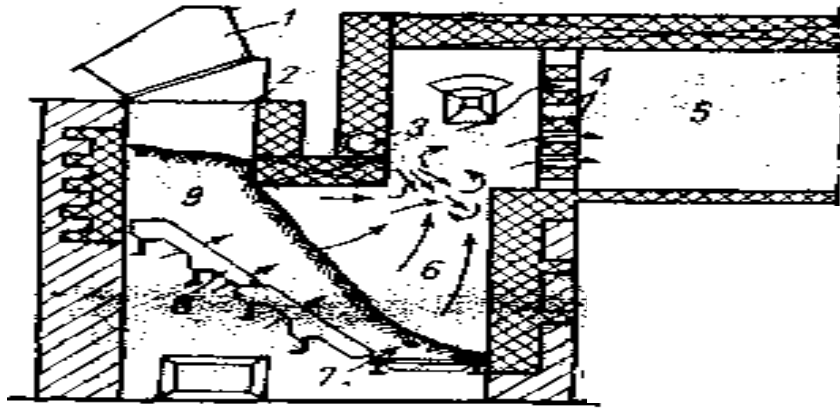


Рисунок 2.1 – Схема камерної печі з нерухомими колосниковими ґратами:

1 – бункер; 2 – шахта; 3 – форсунка для подачі вторинного повітря; 4 – вогнетривка насадка; 5 – камера доопалювання; 6 – перша ступінь топки; 7 – подача повітря; 8 – похилі колосникові ґрати; 9 – шар відходів.

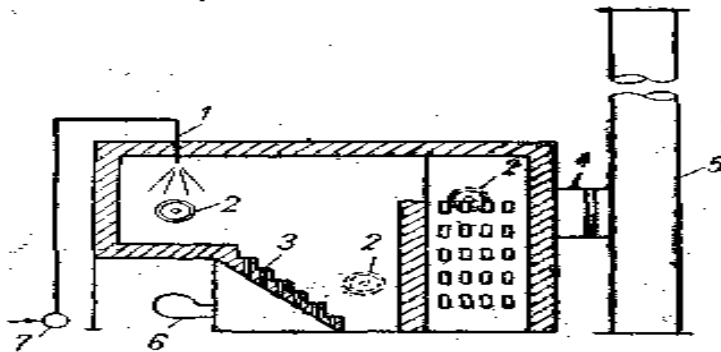


Рисунок 2.2 – Камерна піч для спалювання кірки, що утворюється на поверхні метатенків: 1 – розпилювач; 2 – газовий пальник; 3 – ґрати; 4 – димохід; 5 – димар; 6 – вентилятор; 7 – насос.

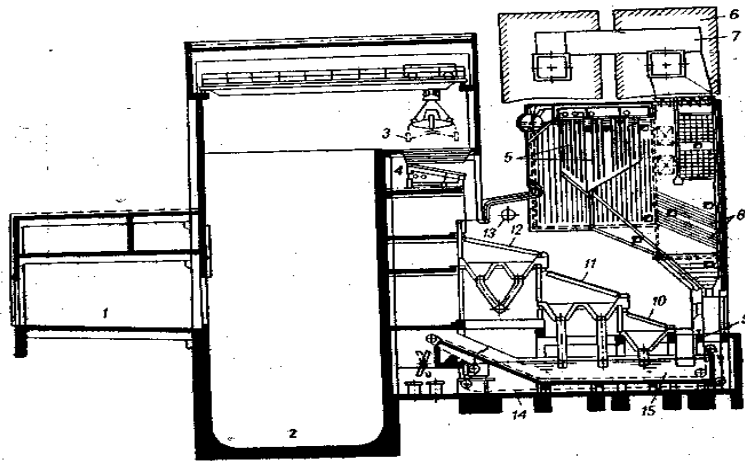


Рисунок 2.3 – Модифікація печі фірми «Фен-ролл» (Франкфурт-на-Майні, Женева): 1 – розвантажувальне приміщення; 2 – бункер для сміття; 3 – грейфер; 4 – вібраційний жолоб; 5 – пароперегрівник; 6 – електрофільтр; 7 – канал димових газів до електрофільтрів; 8 – випарник; 9 – провальна шахта; 10 – доопалювальні ґрати; 11 – головні ґрати; 12 – ґрати для попереднього підсушування; 13 – нафтовий палиник; 14 – ланцюговий транспортер; 15 – канал для шлаку.

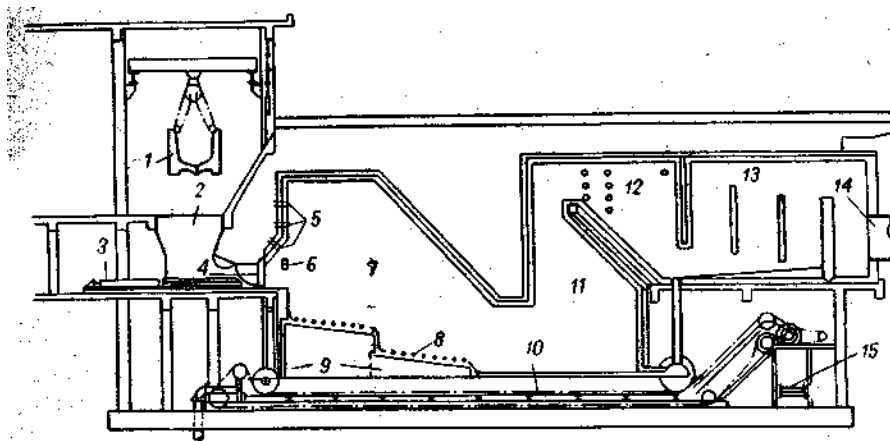


Рисунок 2.4 – Схема печі для спалювання твердих пестицидів: 1 – піднімальний кран і абордажний гак; 2 – завантажувальний бункер; 3 – плунжерний підживлювач; 4 – завантажувальний люк; 5 – лотки перегрітого повітря; 6 – палиник; 7 – камера згорання; 8 – стокер (механічна топка); 9 – форсунка для введення повітря в камеру згорання; 10 – охолоджувальний бункер і конвеєр для відводу шламу; 11 – камера згорання; 12 – зрошувальна камера; 13 – відстійна камера; 14 – затвор; 15 – поперечний конвеєр

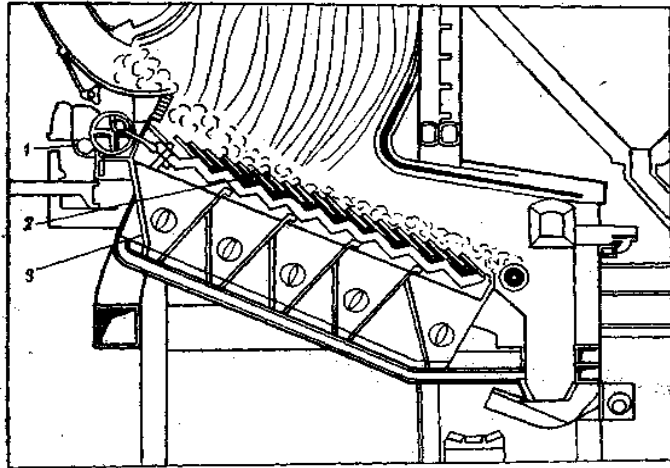


Рисунок 2.5 – Установка для спалювання твердих відходів фірми «Мартін»: А – загальний вигляд зворотнопідштовхувальної ґратки; б – загальний вигляд установки: 1 – привід ґратки; 2 – колосники; 8 – зонне дугтя; 4 – промоточний казан з пиловугільною топкою; 5 – зворотнопідштовхувальна ґратка

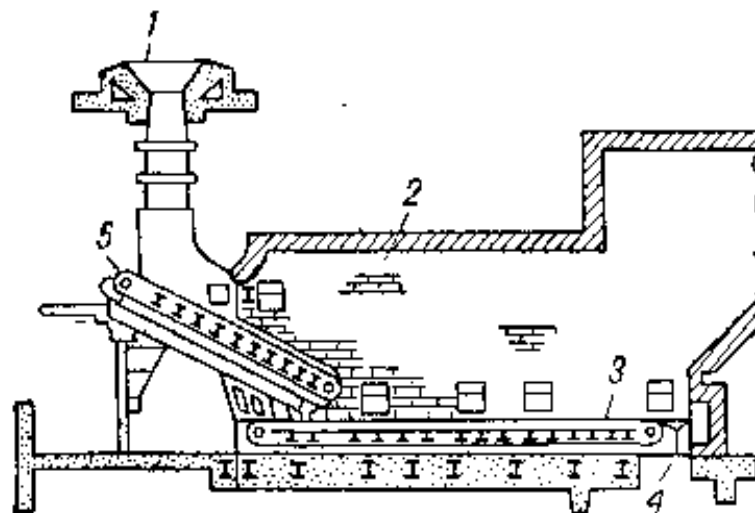
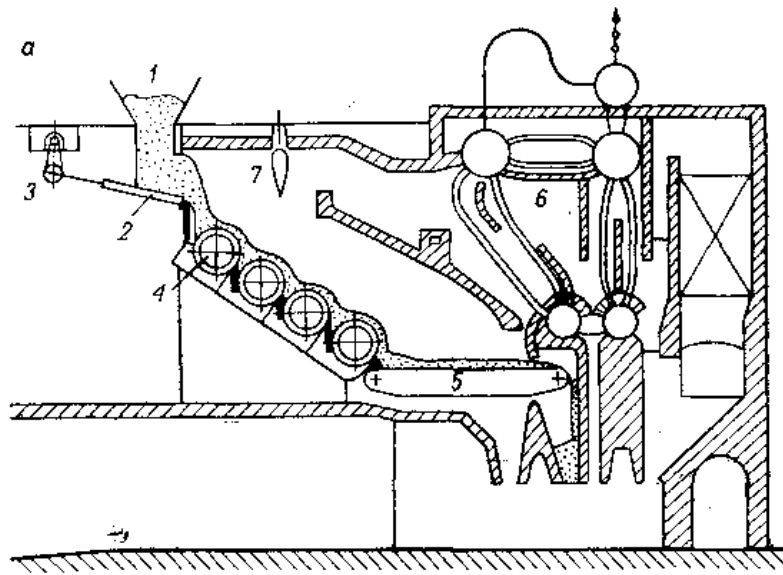
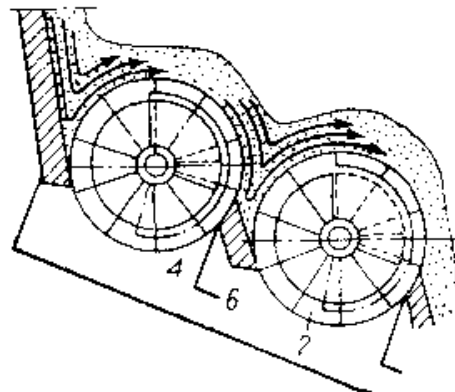
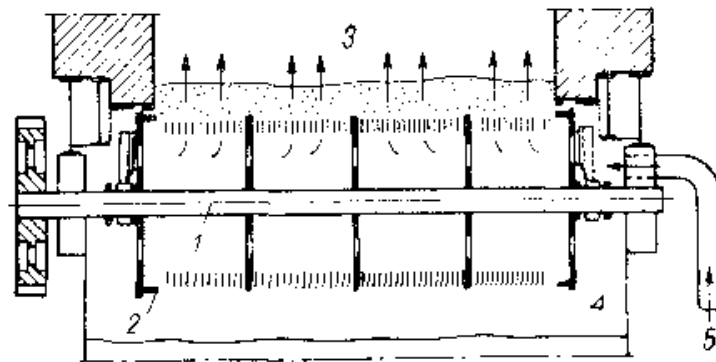


Рисунок 2.6 – Загальний вид установки з двома механічними топками (установка рекомендується для великих міст і великих підприємств). Відходи перед спалюванням на горизонтальних ґратах попередньо підсушуються на похилих ґратах: 1 – люк для завантаження відходів; 2 – камера спалювання; 3 – транспортер в зоні спалювання; 4 – люк для шламу; 5 – транспортер у зоні підсушування



a)



б)

Рисунок 2.7 – Схема печі з вальцьовими ґратами. а) загальний вид: 1 – шахта для сміття; 2– живильник; 3 – привід; 4 – вальцьові ґрати; 5 – випалювальні ланцюгові ґрати; 6 – казан-утилізатор; 7 – мазутний пальник; б) схема вальця: 1 – вал; 2 – валець; 3 – топковий простір; 4 – кожух; 5 – труба для подачі повітря

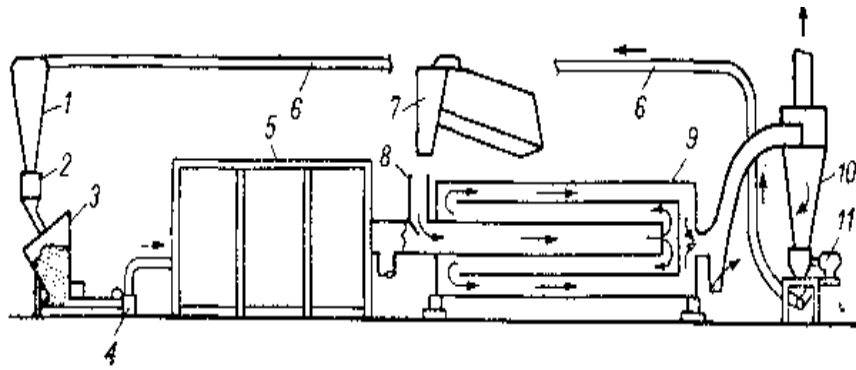


Рисунок 2.8 – Схема установки знешкодження твердих пестицидів з використанням тепла газів, що відходять: 1 - циклон; 2 - затвор; 3 - бункер; 4 - живильник; 5 - камерна піч; 6 - труба; 7 - завантажувальний бункер; 8 - патрубок; 9 - барабанна сушарка; 10 - циклон; 11- вентилятор

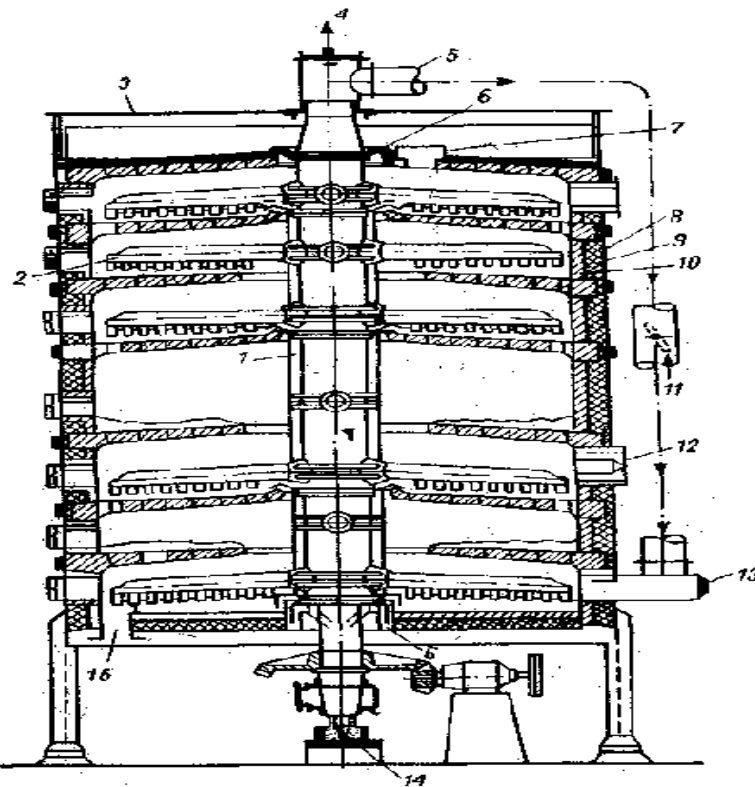


Рисунок 2.9 – Поперечний переріз багатоподової печі «Херешоф»: 1 – ізоляція; 2 – лопать; 3 – верхня рама; 4 – труба для виведення надлишку холодного повітря в атмосферу; 5 – патрубок для повернення в топку гарячого повітря; 6 – піщаний затвор; 7 – завантажувальний люк; 8 – сталеві оболонки; 9 – ізоляційна цегла; 10 – вогнетривка цегла; 11 – демпфер; 12 – паливний пальник; 13 – штуцер для повернення гарячого повітря; 14 – патрубок для введення охолоджувального повітря у вісь і лопасті; 15 – труба для виходу золи

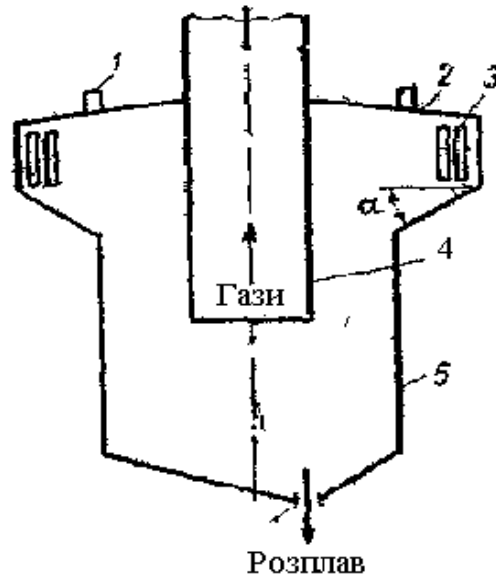


Рисунок 2.10 – Принципова конструкція циклонної печі з прямою подачею повітря і твердого пестициду: 1 – завантажувальний люк, 2 – кільцеве розширення; 3 – патрубки; 4 – труба для виведення продуктів згорання; 5 – вертикальний циліндричний корпус

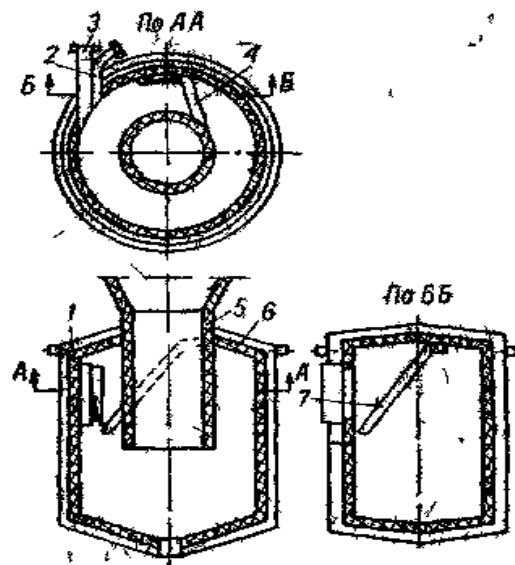


Рисунок 2.11 – Принципова конструкція циклонної печі з тангенціальним введенням повітря і твердого пестициду: 1 – циліндричний корпус; 2 – горілка; 3 – сопло повітряного дугтя; 4 – виступ внутрішній; 5 – відводний патрубок; 6 – кришка; 7 – виступ

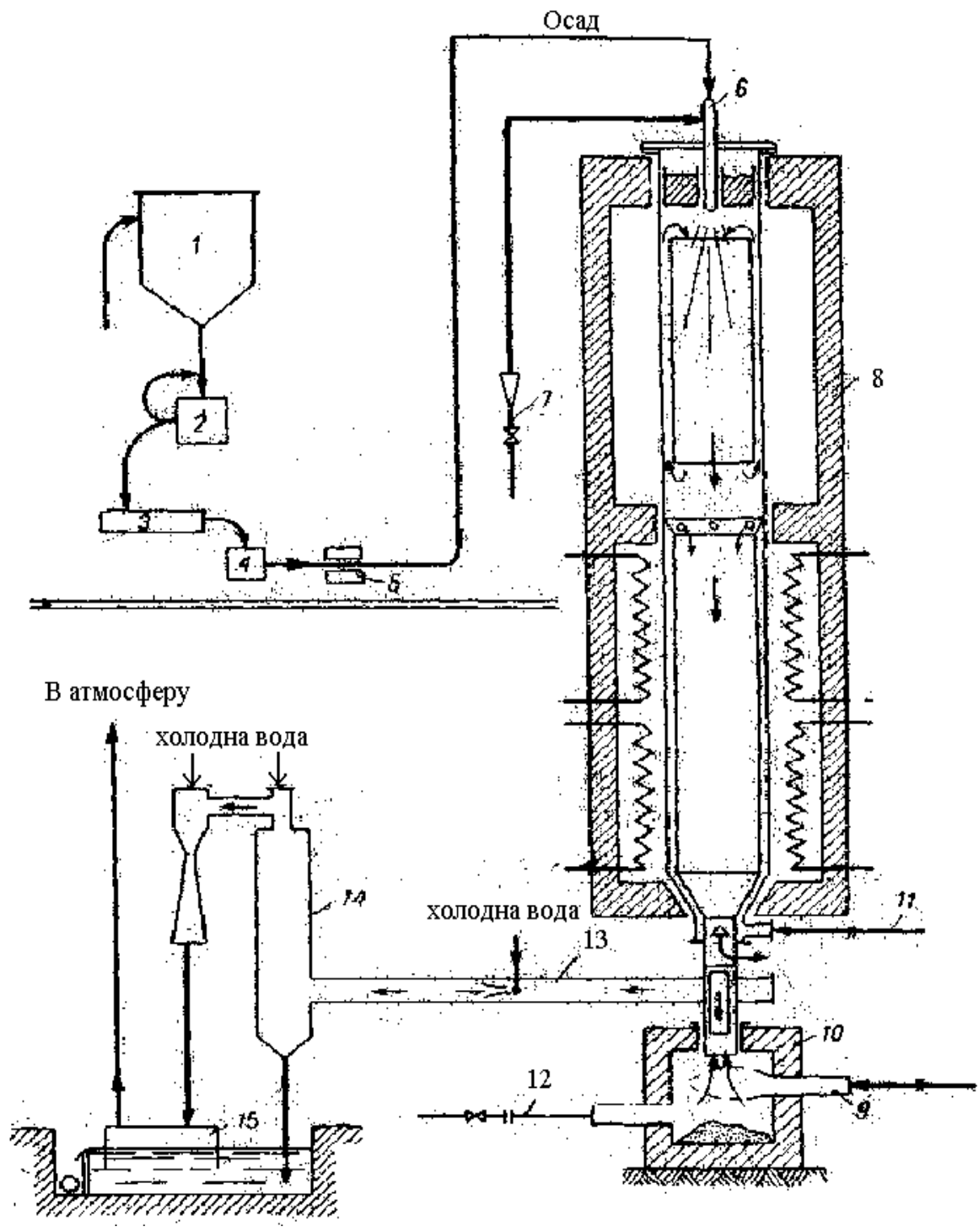


Рисунок 2.12 – Схема напівплотної установки, що працює за методом атомарного суспендування (АТ) і спалювання пестицидів в печах: 1 – бункер; 2, 4 – дезінтегратори; 3 – насос; 5 – магнітний витратомір; 6 – форсунка; 7 – лінії стиснутого повітря; 8 – піч АТ; 9 – відводний трубопровід; 10 – вторинна піч (доопалювальна); 11 – лінії подачі повітря для горілок; 12 – лінії відводу пічних газів; 13 –трубопровід подачі холодної води

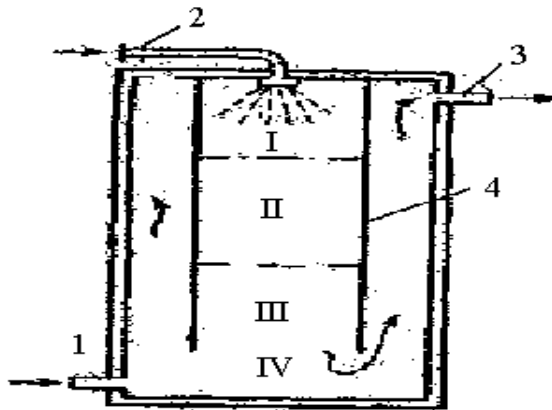
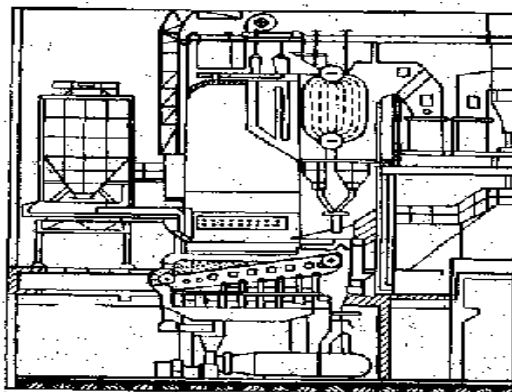
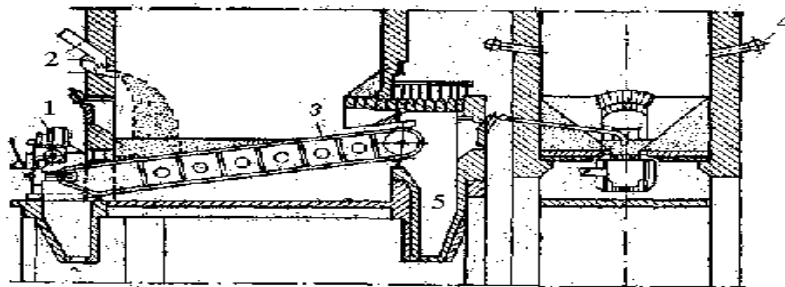


Рисунок 2.13 – Принципова конструктивна схема розпилювальної печі: I – зона розпилення і попереднього нагріву; II – зона висушування і випарювання; III – зона перегріву; IV – зона спалювання; 1 – високошвидкісна горілка; 2 – труба для подачі осаду; 3 – відповідний трубопровід; 4 – випромінювальна стінка



а)



б)

Рисунок 2.14 – Схема установки “Ігніфлюїд” з псевдозрідженим шаром (Франція). а – загальний вид; б – схема топки: 1 – привід; 2 – отвір для завантаження осаду; 3 - грати; 4-форсунки для введення вторинного повітря; 5 – бункер для золи

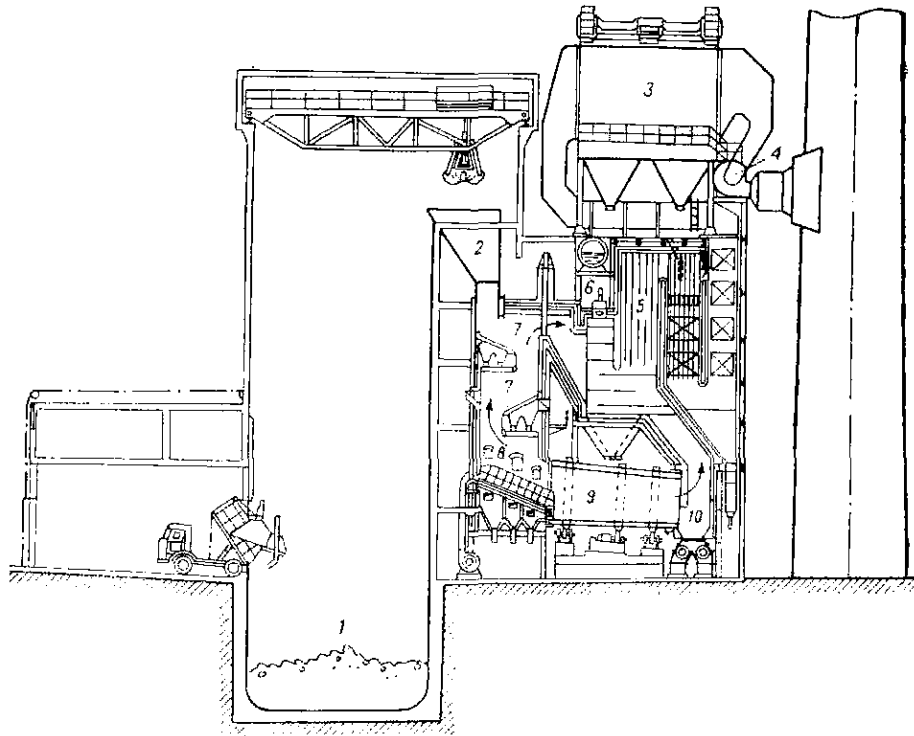


Рисунок 2.15 – Барабанна піч датської фірми “Волунд”: 1 – бункер; 2 – підживлювач; 3 – електрофільтр; 4 – димосос; 5 – казан; 6 – горілка; 7 – ґрати для підсушування; 8 – решітка для запалювання; 9 – обертовий барабан; 10 – люк для шламу

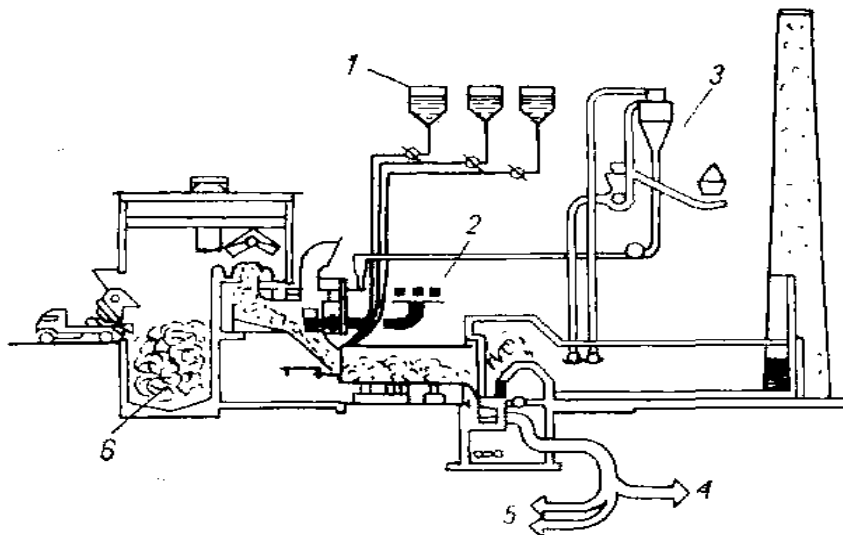


Рисунок 2.16 – Схема установки для спалювання пестицидів у барабанній печі: 1 – насоси для рідкого палива; 2 – підживлювач; 3 – апаратура для висушування; 4 – видалення металевих відходів; 5 – летюча зола у відвал; 6 – відходи

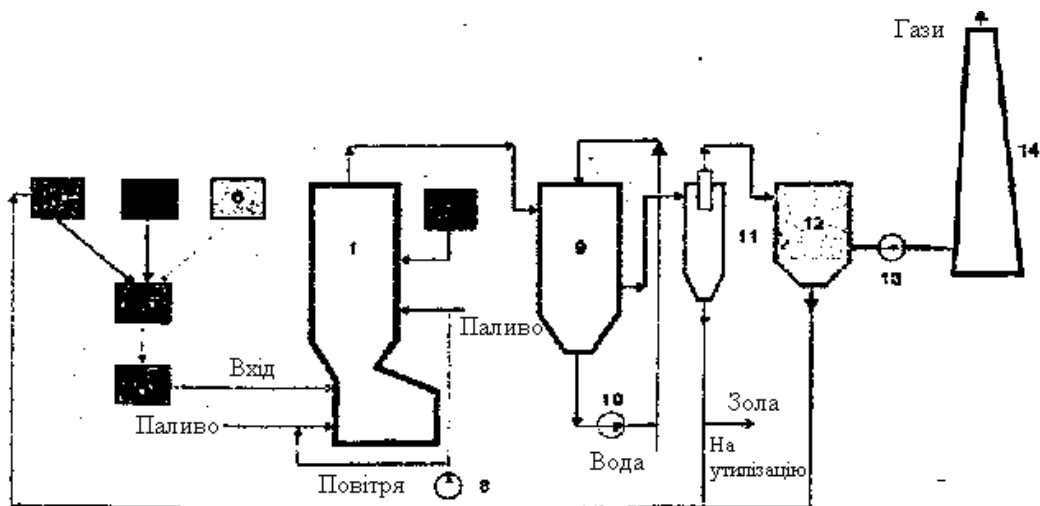


Рисунок 2.17 – Принципова схема установки термічного знешкодження сіркофосформістких пестицидів ОАО «Плитспичпром» (м.Балабаново): 1 – реактор обертового киплячого шару; 2 – підживлювач; 3 – змішувач; 4 – бункер відходів; 5 – бункер піску для підживлення; 6 – бункер; 7 – ємкість для розчину соди; 8 – вентилятор; 9 – випарний скруббер; 10 – насос; 11 – циклон-пиловловлювач; 12 – тканинний фільтр; 13 – димосос; 14 – димар

Протягом багатьох десятиріч термічний метод знешкодження отрутохімікатів, в тому числі і непридатних пестицидів вважається найдоступнішим. При цьому, вибір засобів термічного знешкодження варіюється від спалювання при високих температурах в спеціальних печах для знешкодження токсичних відходів до спалювання в печах цементного виробництва. Вартість такої ліквідації становить приблизно 8000 \$US за тону.

Одним з головних питань використання методу термічного знешкодження непридатних пестицидів є визначення його екоотоксикологічної безпеки для конкретних груп пестицидів, що характеризується значеннями гострої токсичності, рівнем захисного індексу відносно початкового значення, кількістю утворених відходів та специфічною картиною клінічної дії утворених продуктів знешкодження.

Для з'ясування можливого використання термічного методу знешкодження непридатних пестицидів в Україні в Інституті фармакології та токсикології АМН України були виконані екоотоксикологічні, токсикологічні дослідження термічного методу знешкодження (спалювання при температурі 1100 °C) таких груп пестицидів: ФОС (вінілфосфату), гетероциклічних сполук (піридину, галоїд-похідного вуглеводню (дихлордифенілтрихлоретан – ДДТ). Основні результати цих досліджень наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Екотоксикологічна характеристика термічного знешкодження пестицидів

Вид пестициду	Захисний індекс		Заміна кількості		Специфічна симптоматика	
	Шлаки	ГАС	Шлаки	ГАС	Шлами	ГАС
Вінілфосфат	1,3	0,8	-37	+180	Відсут.	Виражена
Піридин	1,7	0,67	-48	+195	Відсут.	Виражена
Дихлордифенілтрихлоретан(ДДТ)	1,5	0,75	-46	+206	Відсут.	Дуже виражена

За значеннями рівня захисного індексу утворена реакційна маса є більш безпечною у порівнянні з вихідними пестицидами - ФОС, гетероциклічними сполуками та ДДТ. Однак, утворені ГАС не відповідають вимогам, які ставляться до знешкодження токсикантів. Як за рівнем токсичності, визначеної у відповідності з ГОСТ 12.1.007-76, так і за показниками захисного індексу і клінічними проявами дії утворених ГАС, після обробки зберігаються основні напрямки екотоксичної дії препаратів. Відносно ФОС та ДДТ клініка ураження від утворених ГАС була більш маніфестуючою, що виражалось у швидшому розвитку ознак ураження ЦНС (атаксія, тремор, синдром Штраубе) та частішими випадками загибелі тварин. Враховуючи ту обставину, що коефіцієнт видової чутливості був 1, можна стверджувати про екстраполяцію отриманих на гризунах даних на вищий біологічний об'єкт-людину.

Встановлено, що за рівнем маси утвореного шлаку він суттєво менше відносно початкового значення мас. В той же час приріст об'ємів ГАС був значним. Крім того, до складу ГАС, утвореного з використанням термічного методу, входять частки розміром від 0,3 до 3 мкм, при чому на долю часток 0,5-2 мкм приходиться 60 відсотків концентрації.

Однією з головних проблем екологічної токсикології є достеменне складання прогнозу можливих наслідків надзвичайних подій, аварій, катастроф чи військових дій. На жаль, сучасний світ несе людству не лише велику «насолуду власною працею перетворювати світ на краще», але і повний спектр наслідків такого дійства. Однак, Україна, як центральна європейська держава з перехідною економікою, повинна і у щоденній праці дотримуватись найбільш сприятливих умов ведення господарської діяльності. Ось тут і постає питання вибору технічних рішень, технологій, які б давали не тільки сьогочасний прибуток чи вирішення проблеми, а гарантували відсутність негативних наслідків такого рішення. Саме для цього і повинні проводитись розрахунки надійності, які неможливі без урахування значень ДХУ, ЗЕТХЗ, ЗДХУ тощо. В табл.2.2. наведені

основні показники оцінки екоотоксикологічної обстановки за результатами модельного дослідження. Отже, проведені екоотоксикологічні дослідження використання термічних методів знешкодження непридатних пестицидів переконують у їх недосконалому і суперечать міжнародним вимогам до знешкодження отруйних речовин, що укладені у Конвенції про заборону розробки, виробництва, накопичення та використання хімічної зброї та її знищення (1993 р.). Для України, яка знаходиться у центрі Європи і підлягає впливу переміщення великих об'ємів повітряних мас, масове використання спалення непридатних пестицидів має надзвичайно несприятливі умови, що можуть мати як екологічні, так і політичні наслідки.

Таблиця 2.2 – Розрахункова оцінка екоотоксикологічної обстановки можливих наслідків аварії при неконтрольованому виході токсикантів

	Вінілфосфат	Піридин	ДДТ	Аміак
Джерело екоотоксикологічного ураження	Піроліз токсиканта відкритим способом з частковою відгонкою			Розгерметизовано ємність
Вірогідна кількість токсиканту, тонн	10,0	10,0	10,0	10,0
Глибина зони забруднення, км	1,5	1,03	2,1	2,02
Загальна площа забруднення, км ²	0,09	0,03	0,06	0,8
Площа можливого вторинного джерела хімічного ураження, км ²	Можлива До 0,01	Можлива До 0,05	Можлива До 0,01	Немає
Можливі людські втрати, чоловік	Віддалена (до року), 11	Віддалена (до року), 71	Віддалена (до року), 12	17
Можливі втрати свійських тварин, голів	До 36	До 23	До 39	До 56
Можливі втрати диких тварин, голів	До 45	До 29	До 49	До 70
Відсоток втрат рослинності у джерелі ураження	9,35	5,95	10,2	14,45

Тому при використанні термічного методу знешкодження непридатних пестицидів необхідно передбачити забезпечення високої очистки утворених ГАС та проведення комплексу токсикологічних, санітарно-гігієнічних досліджень, які б підтвердили екологічну безпеку знешкодження.

2.1.12 Термічне знешкодження рідких пестицидів

Пальні рідкі пестициди являють собою суміш забруднених різними механічними, мінеральними й органічними домішками мазуту, олій, нафтопродуктів, що не підлягають регенерації, і відпрацьованих розчинників. У відходах нафтопродуктів міститься у середньому 20%, шламу з мінеральними домішками 10–15%. Кількість прийнятих нафтовмістних відходів 20 тис. т/рік.

Нафтовмістні відходи передбачено знешкоджувати на спеціальній ділянці в такий спосіб. З автоцистерн нафтовмістні стоки по лотку зливають у бетоновані відстійні траншеї. Легкі пальні фракції, що спливли на поверхню, зливають у резервуар, воду з розчиненими в ній органічними домішками (середній шар) для додаткового відстоювання перекачують у котлован, а потім з дозволу обласної СЕС – за межі території полігона. Осілі на дно механічні домішки видаляють для поховання в котлован. Відстояні нафтопродукти відповідно до проекту варто передавати підприємствам для використання в котельнях. Однак, як паливо в котельнях нафтовмістні відходи не застосовуються, тому що вони являють собою суміш різних олій, мазуту, розчинників, містять усілякі хімічні домішки і мають непостійний склад. Регенерувати їх практично неможливо. Постійне нагромадження їх у резервуарах являє собою велику пожежну небезпеку, тому їх необхідно надійно знешкоджувати в умовах полігона.

Основна маса відходів – вода. Навіть після тривалого відстоювання вода забруднена розчиненими в ній органічними домішками. Тому середній водяний шар з відстійних траншей видаляють на поховання в котловани для прийому рідких органічних відходів на ділянку термічного знешкодження. З цих причин на полігоні змінений метод знешкодження відходів. Практика показала, що у відстійних траншеях відбувається досить повне розшарування стоків при якому спливаючі наверх пальні нафтопродукти вільні від механічних домішок і практично не містять води, а середній водяний шар цілком звільнений від грубих механічних домішок і шламів. Тому токсичні відходи стали приймати в котловани, відриті в товщі глини. Шлами і механічні домішки випадають на дно котловану і, в міру нагромадження, їх засипають глиною. Нафтопродукти, що містяться у верхньому шарі рідких відходів, знешкоджують термічним методом на спеціальних установках, розроблених і впроваджених на полігоні.

Середній водяний шар спочатку перекачували в котловани для поховання рідких відходів, а потім, у міру удосконалювання установок термічного знешкодження, стали подавати для знешкодження на ці установки.

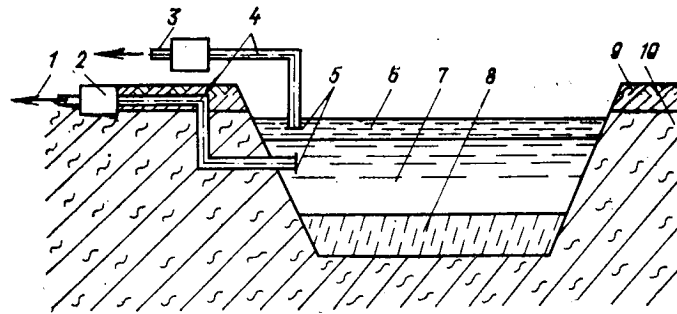


Рисунок 2.18 – Система подачі рідких промислових відходів в установки термічного знешкодження: 1 – подача середнього (водяного) шару в установку; 2 – електронасоси; 3 – подача нафтопродуктів в установку; 4 – трубопроводи; 5 – сітчасті фільтри; 6 – шар нафтопродуктів; 7 – середній (водяний) шар; 8 – механічні домішки і шлами; 9 – поверхневий водоносний шар ґрунту; 10 - глина

В даний час котловани для прийому токсичних відходів відриваються в безпосередній близькості від ділянки термічного знешкодження рідких відходів. Ці котловани з'єднані з установками термічного знешкодження системою трубопроводів і насосів для подачі верхнього пального і середнього водяного шару. Трубопровід і насоси для перекачування середнього водяного шару заглиблені, щоб запобігти замерзанню узимку і забезпечити постійну роботу ділянки термічного знешкодження протягом усього року.

Відпрацьовані розчинники, спирти, ефіри та інші речовини, що не містять грубодисперсні домішки і мають у своєму складі не більш 10% води, приймають через систему фільтрів у спеціальні залізобетонні чи металеві ємності, з яких їх перекачують в установки термічного знешкодження.

Спирти, ефіри й інші розчинники проектом передбачалося спалювати на спеціальній ділянці, обладнаній заглибленими відкритими резервуарами місткістю 3 м³ з дистанційним підпалом.

Відкрите спалювання виявилось неефективним. У продуктах згорання міститься 2,27–30.54% (по об'єму) незгорілих токсичних сполук, їхня концентрація коливається в, залежності від погодних умов, на дні резервуара залишається 21–76% початкового об'єму рідини, що містить 0,97–57.2% органічних речовин і 0,58–2,1% мінеральних домішок. Руйнується футеровка резервуара навіть після разового спалювання відходів. Крім того, задимлюється повітряне середовище і різко

погіршується санітарний стан полігона і прилеглих територій. Тому в 1971 році СЕС заборонила відкрите спалювання палих відходів.

Термічний метод знешкодження рідких палих відходів у спеціальних установках розповсюджений як у нашій країні, так і за кордоном. Для термічного знешкодження застосовують різні печі з псевдозрідженим шаром, циклонні, барабанні і багатоподові поверхневого (надшарового) спалювання і барботажного палика. Найпростішими пристроями є камерні печі. В залежності від складу палих відходів ці печі можуть бути однокамерними і двокамерними. В останньому випадку крім камери згорання є золотловлююча камера. До камерних печей відносяться звичайні топки парових казанів. Нерегенеруючі токсичні відходи настільки засмічені і обводнені, що перед спалюванням у камерних печах, обладнаних форсунками, потрібна трудомістка попередня підготовка. Спалювання в камерних печах суміші пестицидів з великим вмістом відпрацьованих пожежо- і вибухонебезпечних розчинників. Тому камерні печі для спалювання рідких пестицидів не знаходять широке застосування.

У США запатентована установка поверхневого (шарового) спалювання. Ці установки прості, не вимагають попередньої підготовки відходів до спалювання. До їхніх недоліків відносяться низька питома продуктивність, великий об'єм, відсутність автоматизації процесу горіння, вивантаження золи і коксу. Конструкційно подібна установка, розроблена в Японії, має механічне вивантаження золи і коксу і забезпечена автоматикою – фотоелементами, що контролюють розмір полум'я в камері згорання. До недоліків конструкції відносяться наявність у зоні високих температур обертових металевих частин, необхідності спеціальних ущільнювачів, недостатня турбулізація повітря, подаваного в камеру згорання.

Печі з псевдозрідженим шаром дуже поширені в нашій країні і за кордоном – це є одним з нових типів печей для спалювання рідких відходів.

Піч являє собою металевий циліндричний реактор з псевдозрідженим шаром інертного матеріалу, головним чином кварцового піску. З середини реактор футерований вогнетривким матеріалом. Нижня частина реактора є камерою, у яку подається повітря. Над повітряною камерою знаходиться газорозподільний пристрій, зроблений у вигляді футерованої плити з трубками, через які проходить повітря, псевдозріджений пісок, який лежить на плиті. Об'єм, що займає пісок, є топкою, тому що в ній відбувається горіння відходів. Над топкою знаходиться сепараційний простір. Для розігріву реактора слугує палик. Відходи подають через форсунки безпосередньо в топку. Димові гази виходять через верхній патрубок.

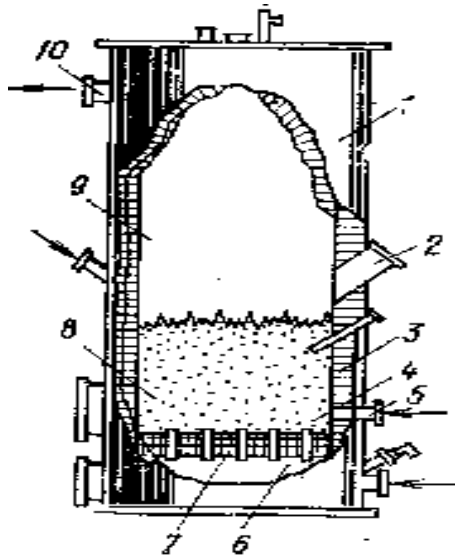


Рисунок 2.19 – Схема печі з псевдозрідженим шаром інертного матеріалу

Є й інші модифікації печей цього типу. Відходи, наприклад, подають зверху на псевдозріджений шар, повітря для зрідження може бути нагрітим чи холодним. В деяких випадках для доопалювання недогорівших фракцій у верхню частину реактора направляють вторинне повітря.

Головна перевага печей із псевдозрідженим шаром – велика ефективність теплопередачі. Високорозвинена поверхня нагрівання, що являє собою сумарну поверхню розпилених піщин, дозволяє в 4 рази підвищити коефіцієнт теплопередачі в порівнянні зі спалюванням у нерухомому шарі й у 13 разів у порівнянні з коефіцієнтом теплопередачі у вільному газовому потоці. Головний недолік печей – відносно невисока температура в топці (700–800° С). З цієї причини неможливо спалювати відходи, повнота згорання яких забезпечується при температурі 800 - 1100°С.

Для спалювання рідких палих відходів широко застосовуються циклонні печі. Однак останнім часом їх частіше застосовують для вогневого знешкодження промислових стічних вод.

До нових способів спалювання рідких палих відходів відносяться: термічне розкладання по системі «Пренко Супер Е», барботажний спосіб, турбобарботажний спосіб в установках типу «Вихор», спалювання в установці Інституту термофізики і електрофізики АН Естонії. У США і Європі найбільш ефективним і вдалим вважається термічне розкладання висококонцентрованих рідких і напіврідких відходів по системі «Пренко Супер Е».

Пекта для термічного розкладання являє собою вертикальний сталевий корпус в вигляді реторти, футерованої зсередини вогнетривким матеріалом, а зовні обгороджений металевим кожухом. У нижню частину,

що є камерою згорання, подаються роздільно через вузол пальників з відділенням для подачі повітря відходи і додаткове паливо. Тут знаходиться пристрій, що створює турбулентний рух суміші відходів і палива. Повітря у відділення турбулізації руху і для аерації відходів засмоктується через верх установки, нагріваючись від металевих стінок кожуха і печі. Спалюванням додаткового палива печі попередньо нагрівають до температури розкладання ($\sim 900^{\circ}\text{C}$), потім у піч турбулентним потоком подають аеровані відходи, і температура підвищується до $900\text{--}1700^{\circ}\text{C}$. В печі відбувається термічне розкладання відходів у результаті молекулярного розпаду, окислювання й іонізації. У верхній частині печі знаходиться секція догорання, в яку вентилятором подається необхідна кількість повітря.

Продуктивність установок «Пренко Супер Е» $5,6$ м.куб/год, робота може бути безупинною і періодичною. Установки вибухобезпечні і цілком автоматизовані. Замовникам установки поставляються у вигляді окремих вузлів; на монтаж установки потрібно не більше 8 год. Основними недоліками установок цього типу є складність конструкції і висока вартість.

Установка барботажного типу розроблена МосводоканалНДІ проектом і Івановським енергетичним інститутом. Барботажний спосіб застосовується для спалювання обводнених і забруднених паливних рідких відходів. У шар рідкого палива через перфорований повітропровід подають первинне повітря, що дроблячись на пухирці, спінує паливо. Паливно-повітряна суміш, що утвориться, згоряє в над шаровому просторі, у якому подають вторинне повітря.

Барботування збільшує швидкість тепло- і масопередачі, тому що при цьому відбувається турбулізація газозрідженої суміші з безупинним руйнуванням і зміною пінної структури.

Розпалювання барботажного пальника, а також спалювання сильно обводнених відходів (більш 65% води) виробляються подачею через шар разом з повітрям рідкого палива. У барботажному пальнику утворення суміші і горіння проходять такі ж стадії, як і в будь-якій камері згорання: надходження відходів, їхнє розпилення, перетворення в пару, змішування з повітрям, запалення і горіння. При барботажному способі роль пристрою, що розпилює, виконує пінний шар. Швидкість первинного повітря встановлюють такою, щоб краплі не виносилися з зони горіння. Співвідношенням первинного і вторинного повітря, а також пальної і водної частин домагаються найбільш ефективної роботи барботажного пальника.

Для усунення недоліків барботажних пальників МосводоканалНДІ-проект розробив турбобарботажний спосіб спалювання рідких відходів в установках «Вихор», що має такі особливості:

- горіння відбувається в порівняно вузькій кільцевій чи циліндричній камері будь-якого діаметра;
- відходи газифікуються в тонкому шарі для поліпшення прогріву, перемішування і скипання шару;
- розосереджено подачу в шар первинного повітря і рідких відходів по площі днища, що значно полегшує очищення пальника від шламу і механічних домішок.

Нижче приведені порівняльні дані барботажного і турбобарботажного способів спалювання відходів.

Таблиця 2.3 – Дані барботажного і турбобарботажного способів спалювання відходів

	Барботажный	Турбобарботажный
Висота шару, мм	150-180 (мінімум 40-50)	До 20
Кількість первинного повітря, % загальних витрат	20-30 (не більше 40)	5-10
Швидкість виходу повітря із барботажных отворів, м/с	До 20	Більше 100
Сумарний перетин барботажных отворів, % заг.площі дна	20-35	Менше 0,1
Форма камери спалювання в плані	Прямокутна чи циліндрична	Кільцева
Характер подачі вторинного повітря	Зустрічний чи з закруткою	Закрутка із внутрішньої і зовнішньої сторін кільцевої камери
Розвантажування золи і коксу	Ручна	Автоматична із використанням первинного повітря
Коефіцієнт надлишку повітря	1,1-1,2	Більше 1,5

Розроблено три варіанти установок «Вихор»: пересувна (продуктивністю до 200 кг/год), стаціонарна і плаваюча (продуктивністю відповідно до 10 і 3 т/год). Продовжуються роботи з підвищення питомої продуктивності поверхні барботажу, зменшення габаритних розмірів камери згорання і забезпеченню надійності й економічності роботи пальників і установок.

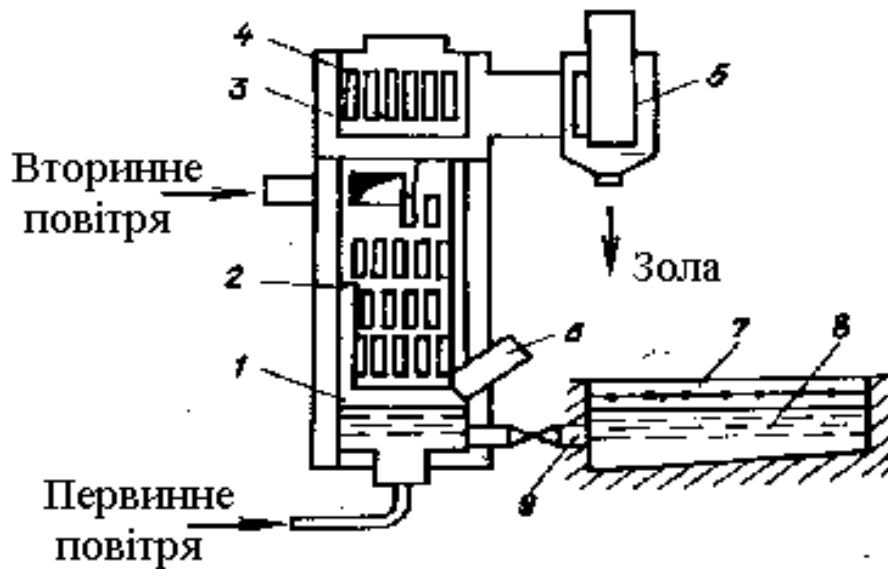


Рисунок 2.20 – Установа Інституту термofізики і електроfізики АН колишнього СРСР для знищення рідких пестицидів: 1 – камера згорання, 2 – оболонка, 3 – камера догорання, 4 – перфорована судина для виловлювання твердих частинок із газу; 5 – циклон, 6 – розпалювальний пальник, 7 – фільтруюча сітка, 8 – ємність для рідких пестицидів, 9 – трубопровід

В Інституті термofізики і електроfізики АН Естонії створена установка для спалювання палих відходів, що містять велику кількість води і забруднених твердими механічними включеннями. Рідкими відходами через сітку наповнюють ємність. По трубопроводу самопливом відходи подаються в камеру згорання. У нижню частину камери нагнітається первинне повітря, барботуюче через шар відходів. Для розпалювання є розпалювальний пальник. Горіння відбувається у всій порожнині обичайки від поверхні шару. Вторинне повітря надходить у порожнину обичайки через тангенціальне введення. Температура газів у камері досягає 1500°C . Продукти згорання з обичайки попадають на допалювання в камеру, постачену перфорованою судиною, де знешкоджуються тверді включення. У циклоні гази очищаються від золи і пилу та викидаються в атмосферу. Продуктивність установки з діаметром камери згорання 1000 кг /год відходів, до складу яких входить до 75 % води і 20% твердих відходів у вигляді складових.

На полігоні за участі Державного інституту прикладної хімії була виготовлена установка для спалювання рідких пестицидів. Установка складається з металевої циліндричної печі, насоса для подачі рідких горючих відходів, повітродувки, ємності для горючих відходів, системи трубопроводів і повітропроводів. Піч зсередини футерована вогнетривкою

цеглою. Повітря подається в три зони, що для збільшення турбулізації газового потоку виконані у вигляді трьох тангенціальних входів. Пальні відходи подають у повітряне сопло на вході в піч, де вони диспергуються на дрібні краплі повітряним потоком, що переміщається зі швидкістю 70–80 м/с. Додаткова турбулізація і рециркуляція газового потоку забезпечуються подачею повітря в печі через третє введення протилежно напрямку повітряних потоків у перших двох введеннях. У результаті такої організації подачі повітря і пальних відходів вміст шкідливих речовин у газах, що відходять, не перевищує гранично припустимих концентрацій.

При температурі газів, що відходять, 1100° С, коефіцієнті надлишку повітря $a=1,06-1,2$ об'ємна частка окису вуглецю у відхідних газах, менше 0,02%. Хімічне споживання кисню (ХПК) конденсату відхідних газів дорівнює нулю. Продуктивність установки по пальних відходах 500 л/год. Теплова напруга камери згорання до $6 \cdot 10^6$ ккал/м.куб.*год).

З запровадженням у дію установки на полігоні була вирішена задача спалювання пальних рідких пестицидів без забруднення і задимлення повітря. Обласна санітарно-епідеміологічна станція дозволила спалювати пальні рідкі відходи на таких установках.

Термічне знешкодження рідких негорючих пестицидних препаратів виконують різними способами:

- каталітичним окислюванням органічних речовин при температурі 100-500 °С і тиску до 360 атм чи при атмосферному тиску;
- рідкофазним окислюванням;
- вогневим знешкодженням .

Широке застосування в практиці одержав вогневий метод як найбільш надійний і універсальний.

Вогневе знешкодження полягає в тому, що рідкі негорючі відходи в розпиленому стані подаються у високотемпературний (мазутний чи газовий) смолоскип, де відбувається випаровування води, розкладання й окислювання органічних речовин з утворенням нетоксичних сполук (двоокису вуглецю, азоту, води). Мінеральні домішки виводяться з камери згорання у вигляді розплаву чи вносяться з димовими газами у вигляді пилу.

Вогневий метод застосовують, якщо він економічно вигідніший, ніж інші методи знешкодження при порівняно невеликих кількостях стічних вод, а також якщо попутно зі знешкодженням органічних домішок відокремлюються цінні мінеральні домішки.

Вогневе знешкодження вимагає великих витрат палива на випаровування води і на нагрівання пари до 850–1100 °С для повного вигорання токсичних домішок. У залежності від потужності установки і концентрації органічних складових у стічній воді палива витрачається 250–300 кг (у перерахуванні на умовне паливо) на 1 т стічної води. Значно

знизити вартість вогневого знешкодження можна, якщо використовувати тепло газів, що відходять, наприклад для виробництва пари в казанах-утилізаторах.

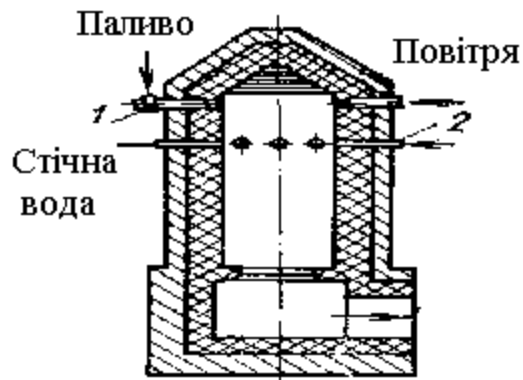


Рисунок 2.21 – Циклонний реактор з цегляним футеруванням: 1 – паливний пристрій; 2 – форсунки

Всебічні дослідження процесу вогневого знешкодження були проведені Московським енергетичним інститутом (МЕІ) і виробничим об'єднанням Техенергохімпром. Найефективніше вогневе знешкодження проходить у циклонних печах, чи циклонних реакторах, завдяки особливій аеродинамічній структурі газового потоку, який створює найбільш сприятливі умови для тепло- і масообміну між нагрітими газами і розпиленою рідиною.

Питомі навантаження знешкодження по стічній воді в циклонних реакторах на 1,5–2 порядки вище, ніж при вогневому знешкодженні в камерних і шахтних печах. Завдяки відцентровій сепарації в циклонних реакторах уловлюють 80–90% мінеральних речовин і виводять їх з реактора у вигляді розплаву.

Циклонні реактори можуть бути вертикальними чи горизонтальними, з цегляним чи гарнісажним футеруванням, з подачею чи без подачі вторинного повітря.

Об'єднанням Техенергохімпром і МЕІ розроблено і випробувано кілька типів циклонних реакторів. Останні зразки – двоступінчасті циклонні реактори з двома камерами. У першій (головній) уловлюються легкоплавкі мінеральні речовини, у другій, більш нагрітій, окисляються органічні речовини.

Циклонний реактор, футерований вогнетривкою цеглою, використовують при знешкодженні стічних вод, забруднених органічними чи мінеральними домішками. Реактори з гарнісажним футеруванням застосовують для знешкодження стічних вод, мінеральні домішки яких утворюють розплав. Основні параметри знешкодження стічних вод з

мінеральними домішками, що утворюють розплав, трохи вище, ніж стічних вод, мінеральні домішки яких не розплавляються (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Характеристика установки термічного знешкодження

Параметр	Домішки, які не утворюють розплаву			Домішки, які утворюють розплав		
	<1	1-2	>2	<1	1-2	>2
Швидкість паливно-повітряної суміші на виході з пальників, м/с	20-40	40-60	60-80	40-60	60-80	80-100
Кореневий кут розпилу стічної води, а°	70-75	75-85	85-95	80-95	85-95	95-105
Середній медіанний діаметр крапель при розпилі стічної води в нерухомому повітрі, мкм	<300	300-400	400-500	300-400	400-600	600-800
Питоме навантаження циклонного реактора, т/(м.куб.*год)	1,5-2,5	1-1,5	0,75-1	1-1,5	0,75-1	0,5-0,75
Температура газів, що відходять, С	850-1020			970-1050		
Коефіцієнт витрат повітря за циклоном	1,05-1,12			1,08-1,1		

На багатьох великих хімічних комбінатах в останні роки вогневе знешкодження стічних вод роблять в установках з циклонним реактором. На виробничому об'єднанні «Хімволокно» більше 10 років працює установка вогневого знешкодження промислових стоків, що має такі показники:

Продуктивність по стічних водах, м.куб./год.	2.5
Витрата природного газу, м.куб./год.	600
Питома витрата газу, м.куб./м ³	240
Питоме навантаження циклона по стічних водах, т/(м.куб.*год.)	1,18
Теплова напруга об'єму циклона, МВт/м ³	2,46
Температура продуктів згорання на виході з циклона, С	900-1000

Параметри вогневого знешкодження, що рекомендуються, стічних вод з мінеральними домішками в циклонних реакторах.

Однак, вогневий метод знешкодження в умовах полігону здійснити важко. Основна складність полягає в очищенні рідких відходів перед розпилюванням форсунками. У результаті централізованого тривалого

прийому до котловану відходи декількох сотень підприємств забруднюються шламом і іншими механічними домішками різного розміру. Узимку відходи у відкритих котлованах густіють, навіть частково замерзають, і їхнє ретельне очищення перед форсунками взагалі нездійсненне. Стосовно до умов полігона варто створити установку термічного знешкодження, не потребуючого попереднього складного очищення рідких відходів.

Термічне знешкодження рідких пестицидних препаратів на полігоні.

Лабораторними дослідженнями було встановлено, що рідкі пальні відходи мають велику теплоту згорання. Тому співробітники полігона і ДПХ вирішили утилізувати тепло, що виділяється при спалюванні палих відходів, тобто використовувати його для термічного знешкодження рідких негорючих відходів, що містять до 96% води. З цією метою була побудована дослідна установка, у якій поряд зі спалюванням палих відходів знешкоджувалися рідкі негорючі відходи, що містять органічні і мінеральні домішки. Пальні відходи разом з повітрям надходять у камеру згорання. Продукти згорання охолоджуються в рекуператорі і викидаються в атмосферу. Рідкі негорючі відходи надходять у рекуператор, де нагріваються газами, що відходять. Пари легких органічних сполук і азеотропних сумішей поступають в камеру згорання, де знезаражуються.

Якщо упарений розчин насичений мінеральними домішками, він виводиться з рекуператора для подальшої обробки.

У результаті знешкодження відходів різного складу була відпрацьована конструкція окремих вузлів установки і визначені оптимальні параметри процесу. Отримані дані були використані при розробці промислової установки. І камера згорання і рекуператор тепла газів, що відходять, є єдиним апаратом, що являє собою металеву циліндричну трубу, закриту з торців.

Один кінець труби футерований на 1/5 частину довжини, до нього тангенціально підведені повітря- і паропроводи. На протилежному кінці труби перпендикулярно осі розташований відвід газів, що відходять, з охолоджуючою сорочкою. У сорочку по трубопроводу надходять рідкі промислові негорючі відходи, що нагріваються теплом газів, що відходять, і надходять через штуцер у резервуар для упарювання. Труба горизонтально закріплена на дні резервуара елементами кріплення. Резервуар закритий кришкою і парозбірником, що слугує для відводу пари промислових відходів і з'єднаний паропроводом з камерою згорання.

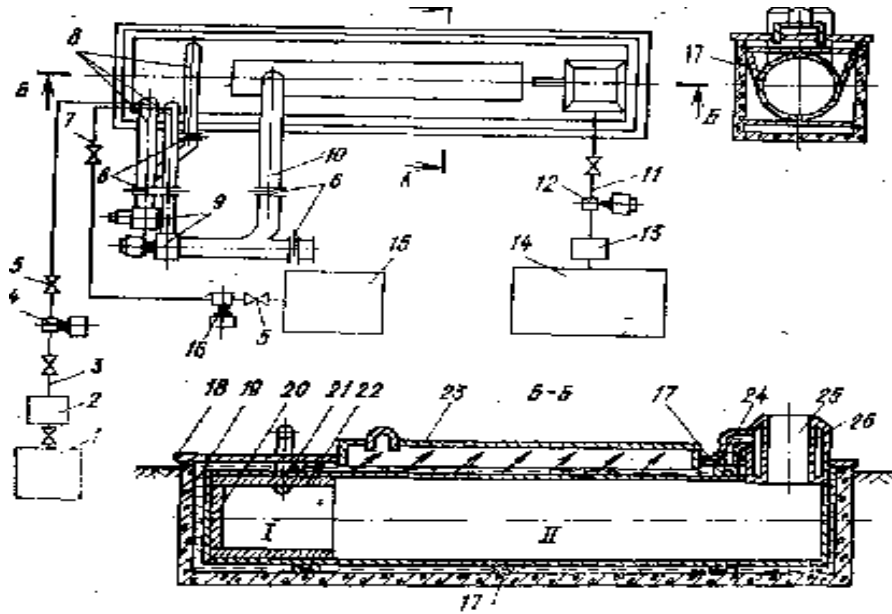


Рисунок 2.22 – Установка термічного знешкодження рідких пестицидів: I – камера згорання; II – рекуператор тепла газів, що відходять: 1 – ємність для відходів і палих рідин; 2 – сітчастий фільтр; 3 – трубопровід палих відходів; 4 – насос; 5 – вентиль; 6 – шибери; 7 – вентиль; 8 – повітрохід; 9 – вентилятор; 10 – паропровід; 11 – трубопровід до сорочки відводу газів; 12 – відцентровий насос; 13 – фільтр; 14 – ємність з непальними рідкими промисловими відходами, що містять органічні і мінеральні домішки; 15 – ємність з непальними рідкими відходами, що містять органічні сполуки; 16 – насос; 17 – елемент кріплення труби у резервуарі; 18 – кришка резервуара; 19 – залізобетонний резервуар; 20 – футерований торець; 21 – циліндрична металева труба; 22 – цегельна футерівка; 23 – парозбірник; 24 – штуцер; 25 – канал для відводу газів, що відходять; 26 – сорочка каналу

У представленій конструкції установки як камера згорання і рекуператор тепла газів, що відходять, застосована металева циліндрична труба (ЧМТУ-3-225-69), виконана зі сталі звичайних марок, що значно спрощує конструкцію, значно знижує трудомісткість виготовлення і матеріальні витрати. Діаметр труби 1–1,42 м, довжина 12–50 м.

Тривалість експлуатації установки при великих питомих теплонапругах [$3,4 \cdot 10^6$ ккал/м.куб.·год.], а також мала товщина футерування забезпечені інтенсивним відведенням тепла рідкими негорючими промисловими відходами, в які металева труба цілком занурена. Максимальний добір і утилізація тепла, яке виділяється при спалюванні, досягаються співвідношенням футерованої (зона спалювання) і нефутерованої частин труби (теплообмінник) 1:5–1:8, а також тим, що труба закріплена на дні резервуара, заповненого рідкими негорючими

промисловими відходами. Енерговитрати на випаровування промислових відходів у резервуарі знижуються в результаті попереднього нагрівання їхнім залишковим теплом газів, що відходять.

В установці знешкоджують пальні, а також негорючі промислові відходи, що містять органічні і неорганічні домішки, при питомій витраті 0,14–0,33 кг пальних відходів на 1 кг негорючих. Пальні відходи спалюють у футерованій частині камери при тангенціальній подачі повітря в три зони з визначеним співвідношенням витрат, причому в останню, розташовану біля виходу з камери згорання, повітря подається в протилежному двом іншим напрямку.

Завдяки взаємно протилежному обертанню газових потоків відбувається їхня турбулізація, поліпшується тепломасообмін, прискорюються процеси горіння, що приводить до різкої інтенсифікації окислювання продуктів неповного згорання. Температура в центрі зони горіння 1200–1300° С. Продукти згорання, виходячи з зони горіння, передають тепло з інтенсивністю $1.095 \cdot 10^5$ ккал/(м² • год.) промисловим відходам, нагріваючи і випаровуючи їх.

Пари примусово направляються в зону горіння для знешкодження. Температура газів на виході з установки 400–600° С. Завдяки великій поверхні нагрівання в рекуператорі і відсутності футерування на металевій поверхні, що гріє, відбуваються ефективна передача тепла і глибока утилізація тепла продуктів згорання в процесі знешкодження, температура продуктів згорання при цьому знижується в 2–3 рази.

При обраних режимах на одній установці щодоби в середньому спалюється до 10 т пальних відходів і термічно знешкоджується до 60 т рідких негорючих відходів. Улітку на одній установці щодоби термічним методом знешкоджується до 130 т. Узимку, особливо при низьких температурах і несприятливих погодних умовах (снігопад, завірюха), рідкі пальні відходи, що знаходяться у відкритому котловані, густіють, перемішуються зі снігом, і кількість термічно знешкоджуваних рідких відходів зменшується. Однак, ділянка термічного знешкодження працює весь рік за графіком. Установки термічного знешкодження обслуговує тільки один апаратник, тому що всі процеси цілком механізовані.

Організація процесу термічного знешкодження рідких промислових відходів полягає в наступному. Поблизу ділянки термічного знешкодження для прийому рідких відходів риють два котловани. У перший, відповідно до технологічного паспорта, приймають рідкі промислові відходи з органічними і неорганічними домішками, у другий – нафтовмістні відходи, спирти, ефіри, інші розчинники і рідкі негорючі відходи з органічними сполуками. Обидва котловани з'єднані трубопроводами з установками термічного знешкодження. По трубопроводах рідкі негорючі відходи подають насосами на установки для термічного знешкодження. Рідкі

пальні відходи, що накопичуються в котловані, насосом перекачують у проміжну ємність, з якої по трубопроводах також подають на установки термічного знешкодження. Тепло, що виділяється при спалюванні, використовують в установках для термічного знешкодження рідких негорючих відходів. Таким чином, рідкі горючі відходи застосовують як паливо для знешкодження рідких негорючих відходів.

Приклад 1: Знешкодження рідких промислових відходів, що містять органічні і мінеральні сполуки. У резервуар через відвід з ємності накачують рідкі промислові відходи, що містять мінеральні й органічні домішки. У камеру згорання вентилятором подають у першу зону горіння 1000–1500 м.куб/год. повітря. Вносять запальник, насосом з ємності через фільтр назустріч повітряному потоку під тиском 2–3 атм у повітропровід подають через спеціальний штуцер горючі відходи 100–150 кг/год. Зустрічним потоком повітря паливо розпорошується на дрібні краплі. При нагріванні до 800 – 850° С кількість подаваного в піч повітря доводять до 12 000 м.куб/год. Одночасно збільшують подачу горючих відходів до 900-1100 кг/год. Під впливом тепла, переданого через металеву стінку труби, відбувається випаровування рідких відходів. Пари води, органічних речовин і азеотропних сумішей збираються в парозбірникові і через паропровід вентилятором подаються в другу зону горіння, де окисляються органічні сполуки. Витрати повітря в другій зоні регулюють шибром. В міру збільшення концентрації висококиплячих продуктів у резервуарі, періодично рідкі відходи через штуцер у повітропроводі подають у третю зону горіння, де вони знешкоджуються. Поступово накопичується на дні резервуара суміш механічних і мінеральних домішок, які періодично видаляють для поховання.

Вихідні матеріали:

1. Горючі відходи: густина 950 кг/м³, Q=8000 ккал/кг.
2. Рідкі промислові відходи: вода 94–96%; органічні розчинені домішки 3–4%; механічні і мінеральні домішки до 2%; Q=300–400 ккал/кг.

Аналіз продуктів згорання

Об’ємна частка, %:

двоокису вуглецю	8–12
окису вуглецю	відсутність
кисню	до 4
невизначених вуглеводнів.....	відсутність

Температура вихідних в атмосферу газів 400–600° С. Теплове навантаження на об’єм камери спалювання 3,4•10⁶ ккал/м³ • год., на перетин – 8,9 т/(м² • год.). Питома витрата горючих матеріалів – 0,175 кг/кг стічних вод. Питома витрата стічних вод – 5,7 кг на 1 кг палива.

Відсутність у газах, що відходять, окису вуглецю побічно вказує на повноту окислювання всіх органічних домішок.

Приклад 2. Знешкодження рідких хлормістких пестицидів. У резервуар з ємності накачують стічні води, що містять органічні і мінеральні домішки. Розпалюють піч так само, як у прикладі 1. Коли температура в печі досягне 1100 – 1200 °С, у другу зону камери згорання з ємності подають під тиском 4 – 6 атм через спеціальний штуцер рідкі відходи, що містять органічні домішки.

Потоком зустрічного повітря, що рухається зі швидкістю до 80 м/с, рідкі відходи розпорошуються. Під впливом високої температури і кисню повітря в камері згорання відбувається повне окислювання органічних сполук.

Вихідні матеріали:

1. Пальні відходи (густина 950 кг/м.куб, Q =8000 ккал/кг).
2. Рідкі промислові відходи: вода 96%; мінеральні домішки 2%; органічні домішки 2%; рН=6,5–7,5.
3. Промислові рідкі відходи, що містять органічні домішки: вода 94–95%; органічні домішки 5–6%; Q= 400–500 ккал/кг.

Аналіз продуктів згорання

Об’ємна частка, %:

двоокису вуглецю	8–12
окису вуглецю	відсутність
кисню	4
ненасичених вуглеводнів	відсутність

Температура вихідних в атмосферу газів 400 – 500° С. Теплове навантаження на об’єм камери спалювання $3,14 \cdot 10^{11}$ ккал/(м.куб•год). Питома витрата знешкоджених негорючих рідких відходів на одиницю рідких паливних відходів 7,72 кг/кг. Однак відходів, що містять тільки органічні домішки, привозять на полігон дуже мало.

У 1979 р. термічним методом на полігоні було знешкоджено 42% усіх прийнятих відходів. Надалі термічному знешкодженню буде піддаватися все більша кількість відходів. Термічний метод знешкодження промислових відходів в умовах полігона, тобто при централізованому прийомі, найефективніший, тому що більшість прийнятих рідких відходів має органічні і мінеральні домішки. При тривалому прийомі їх в один котлован утвориться складна суміш. Хімічні речовини, що відносяться до різних класів сполук, повністю знешкодити відомими (хімічними, біологічними, сорбційними, механічними і т.п.) методами не вдається. Знешкодження шляхом поховання – процес дуже трудомісткий і дорогий. При постійному збільшенні загального об’єму прийнятих полігоном відходів необхідно максимально розвивати потужності по термічному знешкодженню, тому що як паливо можна використовувати рідкі паливні промислові відходи.

2.1.13. Скорочення емісії діоксинів при термічному знезараженні небезпечних пестицидів

Оптимальними параметрами для високо-температурного процесу термічної деструкції являються температура 1100 – 1250°C і час перебування газів, що відходять, при зазначеній температурі не менше 1 с. Необхідно також забезпечити якісне горіння вуглецевих компонентів відходів (без утворення продуктів неповного горіння, сажистих часток, поліароматичних вуглеводнів, що являються попередниками утворення діоксинів), що досягається за рахунок інтенсивного змішування відходів з окиснювачем при надлишку кисню безпосередньо в зоні горіння (>5 %).

Блокування "нового" синтезу діоксинів.

Відомо, що процес "нового" синтезу діоксинів особливо інтенсивно протікає в діапазоні температур 250 – 450 °C за наявності в димових газах продуктів неповного горіння і часток золи. Каталізатором даного процесу виступають насамперед хлориди металів, що можуть знаходитися в золі. Найбільш ефективним методом придушення "нового" синтезу діоксинів є швидке охолодження (загартування) димових газів. Становлять інтерес дані про інгібування процесу утворення діоксинів по механізму "нового" синтезу в діапазоні співвідношення S/Cl від 0 до 2, тобто спільне спалювання хлор- і сіркомістких відходів сприяє скороченню емісії діоксинів. Введення в зону горіння ТПВ вапняку також сприяє зниженню емісії діоксинів, при цьому повинно зберігатися оптимальне молярне співвідношення Ca/Cl > 4. Введення вапна забезпечує зв'язування HCl і Cl₂, до CaCl₂. Емісія діоксинів скорочується і при введенні аміаку, сечовини, триетиленаміна і тритамоламіна як присадки селективного відновлення оксидів азоту при температурах 700 - 1000°C. В зоні низьких температур (200 – 400 °C) залишки відновників інгібують процес "нового" синтезу діоксинів.

Уловлювання діоксинів здійснюється шляхом очищення димових газів сорбентами з коксу, активованого вугілля з питомою поверхнею не менш 275 м²/м вапна. Сорбенти вводяться в гази, що відходять, у кількості, що забезпечує їхню питому поверхню не менш 275 м²/м³ і вапна, на рівні 70 мг коксу/м³ і 170 мг Ca(OH)₂/м³. Сорбенти надалі знешкоджуються методами травлення ("склування") у спеціальних печах. Є відомості про низькотемпературне знешкодження сорбентів з каталітичною нейтралізацією токсичних газових викидів, що утворюються. В останні роки багато робіт виконано по дослідженню ефективності термокаталітичного методу нейтралізації діоксинів. Також досить ефективно здійснюється процес нейтралізації діоксинів в установках термокаталітичного відновлення селективним відновником. Для роботи пересувних і локальних установок знешкодження небезпечних відходів з перерахованих вище способів скорочення емісії діоксинів необхідно вибрати найбільш

прості, ефективні, надійні й економічно доцільні способи, що дозволяють проводити процес з високими екологічними показниками. Такими способами, на наш погляд, можуть бути: створення оптимальних умов термічної деструкції відходів в об'ємі печі (реактора); швидке охолодження газів, що відходять, у діапазоні температур 450- 250°C й введення вапна в зону горіння відходів.

У малих установках недоцільно застосовувати додаткові способи зниження емісії діоксинів, зв'язані з їх уловлюванням і нейтралізацією в системах газоочистки, які необхідно використовувати в тих випадках, коли не застосовується "загартування" газів, що відходять.

Експериментальна апробація ефективності застосування сукупності обраних способів при знешкодженні небезпечних відходів проводилася на пілотній установці, реактора обертового киплячого шару (РОКШ). Як відходи, використовувався пестицид "Радокор", який містить 10,5 % хлору. Швидке охолодження газів, що відходять, (загартування) проводиться у випарному скрубєрі. Час охолодження газів, що відходять, з температури 1140°C до 200 °C складає не більш 0,43 с. Аналіз вмісту діоксинів у газах, що відходять, виконувався в спеціалізованій лабораторії НВО "Тайфун".

Таблиця 2.5 – Термічне знешкодження пестицидів в установці РОКШ

Параметр	Режим 1	Режим 2
Температура в киплячому шарі, °C	750 - 850	750 – 850
Температура газів у камері доопалювання, °C	960	1140
Час перебування газів у камері до опалювання, с	3,5	3
Вміст діоксинів, мг(ТЕ)/м ³	0,2126	0,029

З ростом температури газів, що відходять, підвищується повнота знешкодження відходів. При цьому ефективність нейтралізації кислих газів знижуються, а концентрація НС1 зростає майже в 3 рази. Однак, емісія діоксинів нижче встановленого нормативу майже в 4 рази. Отже, наявність чи відсутність продуктів неповного горіння в газах, що відходять, впливає більше на емісію діоксинів, ніж наявність НС1.

Експериментально доведено, що обрана сукупність способів зменшення емісії діоксинів дозволяє проводити термічне знешкодження небезпечних відходів за таких умов:

- температура газів, що відходять, з камери доопалювання вище 1150 °C;
- вміст кисню O₂ у газах, що відходять, складає 6%;
- час перебування газів, що відходять, у камері доопалювання 3 - 3,5 с;
- час охолодження відходних газів з температури 1150 до 200°C, 3-0,43 с;
- надлишок вапна (СаО) не нижче 2,5.

2.2 Обґрунтування ефективності методів каталітичного знешкодження пестицидів

2.2.1 Деструкційне окислення азотмістких пестицидів

Технологічні гази, що утворюються на стадії вогневої деструкції азотмістких пестицидів, спалювання побутового сміття, ферментації в процесі біосинтезу антибіотиків містять азотмісткі речовини складної будови з неприємним запахом. У газах містяться, крім азотмістких сполук (у їхній склад входять також сірка, хлор), органічні кислоти, аміни, спирти, значні кількості парів води (до 50 г/м^3). Загальний вміст органічних домішок (терпени, спирти, аміни, кетони й ін.) складає близько 60 г/м^3 . Основні дослідження з підбору каталізаторів і відпрацювання оптимальних режимів деструкції азотоорганічних сполук вироблялися на пілотній установці продуктивністю $100\text{-}150 \text{ м}^3/\text{год}$.

На кожному каталізаторі визначалися оптимальні умови процесу: температура й об'ємна швидкість, що відповідають максимальному відсотку очищення газів. Ефективність очищення визначали органолептично, тобто за допомогою нюху: запах уловлюється при концентрації $< 10^{-6} \%$ (про). У визначенні ефективності роботи каталізаторів був використаний також і непрямий метод, що полягає у визначенні ступеня окислювання метану, що важко окисляється, ($0,1\%$). Концентрація метану визначалася на газовому хроматографі ЛХМ-7А [чутливість по метану порядку $10^{-4} \%$ (про)].

У процесі газоочистки були випробувані марганцева руда (піролюзит), що раніше використовувалася на заводі для очищення викидних газів стрептоміцинового виробництва, Pd/Al₂O₃ Pd/ШАС-2, П-2, П-5, оксидний-залізо-мідно-оксидний каталізатор на Al₂O₃ і каталізатор на основі марганцевої руди (МРА-5). Видно, що при температурі $300 \text{ }^\circ\text{C}$ активними є тільки ШПАКУ-0,5 і змішаний паладієвий каталізатор П-2. У їхній присутності при об'ємній швидкості газу $W = 5\text{-}10 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$ досягається $80\text{ - }100\%$ очищення газів від азотмістких органічних сполук і повна їхня дезодорація від таких речовин. Однак, при підвищенні об'ємної швидкості до $20 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$ ступінь очищення знижується до 35% і з'являється запах шкідливих домішок. При $350\text{ - }400 \text{ }^\circ\text{C}$ і об'ємних швидкостях $10\text{-}20 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$ на ШПАК-0,5 і каталізаторах П-2 і П-5 спостерігається $80\text{-}100\%$ очищення і повна дезодорація викидних газів. Тривалі досліди ряду Pd-каталізаторів показали, що при повній дезодорації активність контактів у реакції окислювання практично не змінювалася.

На підставі отриманих результатів для промислових дослідів був рекомендований паладієвий каталізатор ШПАК-0,5. Спочатку була приготовлена 1 т паладієвого каталізатора на алюмосилікаті, 450 кг із якого завантажили в промисловий реактор з лобовим захисним шаром з

марганцевої руди. У процесі очищення періодично робили оцінку очищення газів органолептичним методом.

Результати промислових дослідів показали стабільну роботу каталізатора при окислюванні азотмістких сполук (органолептична перевірка), протягом 9000 год, що свідчило про можливість використання Pd-каталізатора ШПАК-0,5. Додаткове збільшення об'ємів газів, що пропускаються, за рахунок нових установок ферментації дозволило зберегти очищення, підвищивши об'ємні швидкості до $30-40 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$, що може при утилізації тепла знизити собівартість деструкції.

Пізніше були проведені порівняльні тривалі досліди паладієвих каталізаторів зі зменшеним змістом Pd (П-4 і П-5) у потоці промислових газів. Ступінь окислювання на каталізаторі П-5 до 20000 год експлуатації при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ залишалася на однаковому рівні з каталізатором ШПАК-0,5 і складала до 80% при $W = 72 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$.

На каталізаторі НИИОГАЗ-7Д при $300-360 \text{ }^\circ\text{C}$ и $W = 10 - 20 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$ повністю окислюється також диметилформамід.

Більш повне й одночасне перетворення азотмістких і смолистих речовин спостерігали на платиновому каталізаторі на металевому носії, лобовий шар якого має температуру $250-300 \text{ }^\circ\text{C}$, а наступний – $400-450 \text{ }^\circ\text{C}$ [а. с. 709158, СРСР]. Стабільність каталізатора підтримували шляхом періодичної регенерації повітрям при $500-600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6-10 год.

2.2.2 Деструкційне окислення хлормістких органічних сполук

Хлорорганічні сполуки входять до ряду виробництв хлорорганічного синтезу. Основним шляхом очищення є каталітичне окислювання до CO_2 і H_2O з наступним уловлюванням хлориду водню, що утвориться.

Було вивчено глибоке окислювання вінілхлориду на ряді промислових підприємств і показано, що при температурах $300-400 \text{ }^\circ\text{C}$ ступінь окислювання вінілхлориду зменшується в ряді: рутенієвий РК-3, АП-96, ШПК-0,5, промотований оксидно-хромовий, ИК-12-70, ШПК-2, АПК-2, РПК-1, ИК-12-4, ИК-12-2, НИИОГАЗ-4Д, ГИПХ-105 і ін. Знайдено, що для окислювання вінілхлориду найкраще використовувати каталізатори на основі Pt, Ru, Pd. Оксидні каталізатори при температурах вище $340 \text{ }^\circ\text{C}$ легко взаємодіяли з вінілхлоридом з утворенням летучих хлоридів металів. При цьому на відміну від каталізаторів РК-3, АП-56 відбувалося зниження ефективності більшості оксидних контактів. Більш стійким до дії вінілхлориду серед оксидних виявився промотований оксидно-хромовий контакт, що при $W = 5 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$ забезпечував повне окислювання при 340°C . Вказується [а.с. 119107, СРСР] на перспективність використання шпінелей (хроміти) для окислення хлормістких сполук. Розроблено спосіб одержання хроміту кобальту й інших хромітів з розвинутою поверхнею (до $90 \text{ м}^2/\text{г}$) з карбонату натрію і нітратів металів і проведенням наступної

низькотемпературної взаємодії оксидів металів в інертному або відновному середовищі. На кобальто-хромовому каталізаторі повне окислювання C_2H_5Cl протікало через стадію його розкладання до HCl при $350\text{ }^\circ C$ і $W = 3 \cdot 10^3\text{ год}^{-1}$ і утворення C і H_2O . Механічна міцність каталізатора збільшилася при нанесенні його на $\gamma-Al_2O_3$ (20%). Дослідження хроміту кобальту в лабораторних умовах у процесі окислювання етилхлориду (3%) при температурі вище $350\text{ }^\circ C$ та $W = 0,5 \cdot 10^3\text{ год}^{-1}$ продовжувалися протягом 100 год.

Для підвищення продуктивності і селективності процесу розроблений змішаний каталізатор, що складається з хромітів кобальту (10-30%) і хромітів хрому (10-30%) на Al_2O_3 , одержуваний прогрівом просоченого розчинами суміші солей дигідроксокарбоната міді, нітрату кобальту і триоксид хрому при $450\text{ }^\circ C$, протягом 10 год в інертній атмосфері. На мідькобальтохромовому каталізаторі процес протікає при $350\text{ }^\circ C$ з 100%-му перетворенні етилхлориду без утворення C . Дослідження кінетики окислювання, механізму адсорбції і розкладання етилхлориду на мідно-кобальтовому хроміті показало, що процес протікає через хемосорбцію вихідної сполуки, що розпадається на етилен і хлорид водню при $250\text{ }^\circ C$ і цілком - при $350\text{ }^\circ C$. Починаючи з $250\text{ }^\circ C$, паралельно йде окислювання етилена до C_2 , утворення й окислювання C до C_2 (закінчується при $350\text{ }^\circ C$). При температурі вище $350\text{ }^\circ C$ відбувається окислювання HCl до Cl_2 . Введення в суміш H_2 знижує температуру процесу до $300-325\text{ }^\circ C$.

На ступінь окислювання хлорорганічних сполук великий вплив мають їхня будова, концентрація, а також природа другого компонента в суміші. Це було показано при окислюванні різних сумішей (метиленхлорид, метанол, бутанол; вінілхлорид, метанол, бутанол, ацетон; CCl_4 , ізопропанол, ізобутанол), що входять до складу шкідливих газів. Підвищення концентрації хлормістких отрут на усіх випробуваних зразках зменшувало ступінь їхнього окислювання, а також ускладнювало окислювання інших речовин у суміші. Знайдено, що для окислювання органічних речовин у присутності хлормістких сполук найбільш ефективно АП-56; окислювання хлорорганічних сполук на 76-98% протікало також на цеоліті Na при $W = 10-30 \cdot 10^3\text{ год}^{-1}$. Використання двошарових контактів забезпечувало одночасне очищення від усіх компонентів.

Для розкладання хлормістких сполук пропонується Pd/Al_2O_3 (містить 1% Si_2) при температурах $250-800\text{ }^\circ C$ з наступною сорбцією HCl на карбонатах, вапна чи їхніх сумішах [заявка №57-165021, Японія]. Очищення газів від галоїдних вуглеводнів можна проводити на двошаровому каталізаторі: перший шар складається з мідно-хромового каталізатора (при $W = 3,3 - 10 \cdot 10^3\text{ год}^{-1}$), другий шар з Pt -контакту, що відрізняється більшою продуктивністю ($W = 10 - 15 \cdot 10^3\text{ год}^{-1}$) [а. с. 971448 СРСР].

Таким чином, для повного окислювання азот- і хлормістких органічних сполук рекомендується використовувати в основному платинові, паладієві, рутенієві каталізатори, а також хроміти кобальту, міді в окремих випадках при 300-400 °С з попереднім розкладанням при більш низькій температурі. Для знешкодження багатокomпонентних газових викидів рекомендують адсорбувати компоненти на активованому вугіллі AP-3 з наступною десорбцією водяної пари і спалюванням суміші після поділу. Собівартість очищення таким шляхом 1000 м³ газів удвічі нижче, ніж при термічному способі.

2.2.3 Деструкційне окислення фосформістких сполук

Великою проблемою є очищення від токсичних компонентів фосфорних виробництв (фосфіну, оксидів фосфору). При очищенні оксиду вуглецю, що викидається, від сполук фосфору він міг би використовуватися як сировина для синтезу органічних сполук. Домішки фосфіну й арсину містяться також у грубних газах карбідного виробництва, в ацетилені, одержуваному з карбїду кальцію і використовуваного при зварювальних роботах, вентиляційних газах фосфорних заводів, при спалюванні побутового сміття і неминуче при вогневій деструкції фосформістких пестицидів.

Розчин гіпохлориту Са і йодиду Na прийнятий до впровадження в процесі очищення оксиду вуглецю, що викидається на фосфорних заводах. В основі зазначених способів очищення лежать реакції низькотемпературної взаємодії гїдрїдів фосфіну і миш'яку з галогеном (Cl₂), що виділяється в результаті взаємодії окиснювача (наприклад, діхромату Na з галогенїдом Na). По здатності виділяти молекулярні галогени з розчинів солей галогенїдів киснемїсткі окиснювачі розташовуються в ряд: Cr₂O₇²⁻ > H₂O₂ > S₂O₈²⁻. Окисна здатність галогенів, що утворюються, при взаємодії з PH₃ і AsH₃ зростає в ряді: Cl-, Br-, I-. Для очищення киснемїстких газів від фосфіну й арсину розроблені металокомплексні каталізатори на основі солей міді, залїза, ртуті, паладію. Каталізатори пройшли широкі дослідження і вже застосовуються для очищення аспіраційних газів на фосфорних заводах, а також включені в проекти очисних установок заводів по переробці фосфорних шлаків. Кисень, що присутній у кіптяві, забезпечує регенерацію елементів змішаної комплексної сполуки, що відновлюється до низьковалентних станів елементів під впливом гїдрїдів.

Дані по розробці, механїзму дії лїгандних каталізаторів представлені в багатьох монографїях і працях.

2.2.4 Електрокаталітична деструкція пестицидів

Електрохімічне окислювання органічних сполук методом електрокаталітичної деструкції реалізується в електролітах на електродах при низьких температурах (20...100⁰С) і атмосферному тиску. На аноді в присутності каталізаторів утвориться активний кисень, що окисляє органічну сполуку. Наприклад, окислювання забороненого пестициду ДДТ при рН близькому до нейтрального може проходити по такому рівнянню реакції:



Реакція проходить з утворенням карбонату і гіпохлориту – порівняно дорогих і широко використовуваних солей.

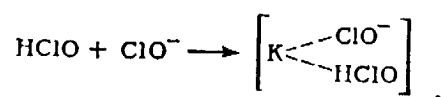
Особливий інтерес у технології електрохімічної деструкції органічних речовин викликає застосування як каталізаторів дешевих відходів хімічної промисловості, таких як шлаки металургії, гальваніки, радіоелектронних виробництв.

Швидкість кисневого розкладання активного хлору збільшується з підвищенням температури, у присутності легкоокисних органічних речовин і каталізаторів. Розкладання активного хлору в присутності органічних сполук супроводжується інтенсивним їхнім окисленням. Якщо ж у розчині знаходяться важкоокисні органічні домішки, то швидкість кисневого розкладання активного хлору збільшується незначно і спостерігається утворення хлоратів. Однак за наявності каталізаторів утворення хлоратів у гіпохлоритних розчинах не відбувається, а каталітично генерований атомарний кисень інтенсивно взаємодіє з важкоокисними органічними речовинами.

Протікання окисних процесів у розчинах активного хлору з участю каталізаторів ймовірніше всього розглядати по пероксидному ланцюговому механізму реакцій, який часто описується взаємодією атомарного кисню і молекул органічних речовин з утворенням бірадикала пероксиду типу ПРО, що ініціює ланцюгову реакцію. Ініціаторами ланцюгових реакцій можуть слугувати також і різні каталітичні добавки, що знижують енергетичний бар'єр процесу і сприяють утворенню високоактивних радикалів. Доказом перебігу ланцюгових реакцій, як відмічає Семьонов М. М., є незрівнянне збільшення швидкості процесу при введенні в реакційне середовище речовин, здатних прискорювати цей процес. Так, окислення органічних речовин у розчинах активного хлору пов'язано, головним чином, з утворенням у системі атомарного кисню, участь якого в реакціях деструкційного перетворення підтверджується істотним підвищенням швидкості процесу в присутності d-елементів.

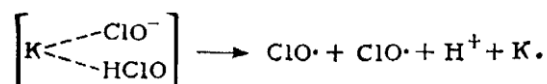
У розчинах киснемістких сполук хлору в присутності каталізаторів можливе утворення радикалів ClO^- , Cl^- , OH^- і H^+ , а джерелом їх може бути як HClO , так і ClO^- , причому висока окисна здатність системи виявляється в тих випадках, коли в розчині присутні ці компоненти.

Радикали, що утворюються, взаємодіють з речовинами, здатними до окислення. Загальним положенням існуючих до теперішнього часу теорій каталізу є утворення проміжного активованого комплексу, на якому лежить головна відповідальність за перерозподіл енергій зв'язків у реагуючих молекулах. У випадку активного хлору це може бути представлено в такий спосіб:

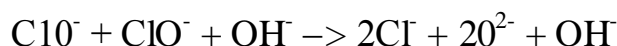


де K – каталізатор.

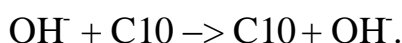
Розпад комплексу супроводжується утворенням радикалів ClO^- , поверненням каталізатора у вихідний стан і підкисленням середовища:



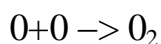
Активні радикали ClO^- беруть участь у реакціях утворення атомарного кисню і OH^- -радикалів:



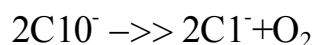
Подальшому розвитку ланцюга сприяє процес формування ClO^-



У ході процесу можливе утворення молекулярного кисню шляхом рекомбінації двох його атомів:



Чи загибелі ClO^- - радикалов по бімолекулярній реакції другого порядку:



Остання реакція приводить до повільного знищення ланцюга в часі, тобто процеси розкладання активного хлору в присутності каталізаторів варто віднести до типу ланцюгових реакцій з виродженими розгалуженнями, що відповідає загальним поглядам, висловленим

Семьоновим М.М. Залежності швидкостей від рН середовища мають екстремальний характер (рис.2.23) з яскраво вираженим максимумом, що для піролюзиту й оксиду нікелю приходить на рН близькому до нейтрального, що збігається з літературними даними, отриманими при саморозкладі активного хлору. У випадку оксиду кобальту максимум трохи зміщений в ділянку більш лужних розчинів і приходить на рН = 8,5. Порівняння даних показує, що найбільшу активність має оксид кобальту, причому швидкість розкладання активного хлору на ньому перевищує аналогічні значення для піролюзиту в 240 разів, а для оксиду нікелю навіть у 40 000 разів. Аномально висока швидкість процесу й екстремальна залежність від рН указують, що розкладання в присутності активного хлору у випадку оксиду кобальту протікає по ланцюговому механізму з ініціюванням процесу самим каталізатором (розкладання нестійкого активованого комплексу).

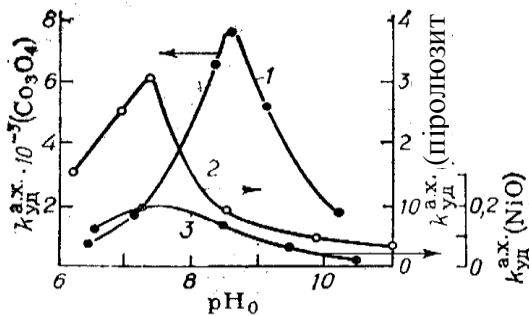


Рисунок 2.23 – Залежність питомої константи швидкості каталітичного розкладання активного хлору від рН вихідного розчину: 1 – Co_3O_4 ; 2 – піролюзит; 3 – Ni

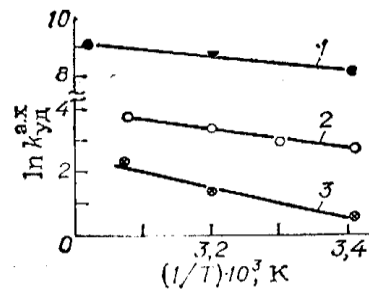


Рисунок 2.24 – Залежність питомої константи швидкості каталітичного розкладання активного хлору від температури; 1– Co_3O_4 ; 2–піролюзит; 3 – Ni

З ростом температури швидкість розкладання активного хлору істотно зростає (рис.2.24) згідно відомого рівняння Арреніуса.

Специфікою гетерогенних систем є те, що кінетичне рівняння, що описує результуючу (сумарну) швидкість процесу, включає швидкості хімічного перетворення і дифузії. У залежності від співвідношення між швидкостями хімічного і дифузійного перетворень протікання процесу можливо або в кінетичної, або в дифузійної, або в змішаній ділянках. Ділянка протікання хімічного процесу визначається, як відомо, швидкістю найбільш повільної (лімітованої) стадії.

Встановлення стадії гетерогенно-каталітичного розкладання, що лімітує, активного хлору найбільше зручно і просто проводити по залежності сумарної швидкості процесу від гідродинамічних умов його проведення. Встановлено, що процес гетерогенно-каталітичного

розкладання гетероциклічних сполук у присутності активного хлору протікає в кінетичній ділянці. При цьому вплив дифузії на кінетичні закономірності процесу можна не враховувати. Процес окислювання продуктів електрохімічної деструкції гетероциклічних сполук у реакторі з зернистим каталізатором, як і у випадку обробки в електролізері, проходить згідно з кінетичним рівнянням 2-го порядку, тобто спостерігається монотонне зниження концентрації забруднень зі збільшенням тривалості контакту рідини з каталізатором, що описується лінійною залежністю.

Таким чином, розглянуті тут теоретичні і термодинамічні аспекти окисно-відновних реакцій у розчинах активного хлору показують, що використання каталізаторів цілком гальмує процес утворення хлоратів, що не мають окисної здатності. Розкладання компонентів активного хлору (HC10^- і C10^-) протікає по кисневому маршруті реакцій з можливими рівнобіжними і конкуруючими процесами утворення активованого атомарного кисню і неактивного молекулярного кисню.

Очевидно, що утворення кисню в тій чи іншій формі визначається типом і активністю каталізатора, правильний підбір якого дозволяє цілеспрямовано, з погляду окислювання органічних речовин, організувати процес глибокої деструкції пестицидів на оптимальному рівні.

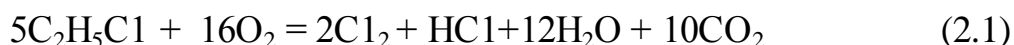
2.2.5 Механізм низькотемпературної електрокаталітичної деструкції хлорвмісних пестицидів.

У 1939 р. швейцарський хімік Пауль-Герман Мюллер (1899-1965) вперше використав ДДТ для боротьби зі шкідливими комахами, за що йому і була присуджена в 1948 р. Нобелівська премія. ДДТ – дихлордифенілтрихлорметан $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ – токсичний для усіх без винятку комах і малотоксичний для людини і теплокровних тварин. Цей препарат врятував мільйони життів. Наприклад, малярійний комар після застосування ДДТ практично перестав існувати. Але з 1950 р. стали виявляти в тканинах тварин, птахів, риб і людини все більшу концентрацію ДДТ із констатацією росту захворюваності людей гепатитом, пневмонією. Так ДДТ виявився одним з перших глобальних забруднювачів Землі. У 1970 р. застосування ДДТ усюди було заборонено. І необхідність цього викликано утворенням на основі ДДТ діоксинів. Діоксини – не властиві для навколишнього середовища й організму людини сполуки, тому природні захисні механізми не працюють, вони не виводяться з організму, накопичуються в ньому, подорожують по харчових ланцюгах: від джерела в воду чи ґрунт, із ґрунту в рослини, від рослин до тварин, від тварин у шлунок людини.

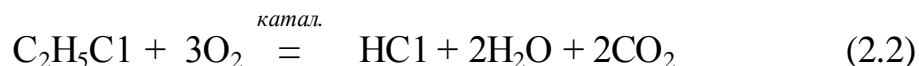
127 держав світу, включаючи Україну, підписали в травні 2001 р. у Стокгольмі Конвенцію по стійких органічних забруднювачах. Згідно

цьому документу ООН забороняє використання так званої "брудної дюжини" найбільш токсичних хімічних речовин, що викликають рак і вроджені дефекти в людей і тварин. Хімікатами "нон грата" стали дев'ять видів пестицидів : ДДТ, алдрин, хлордан, дильдрин, ендрин, гептахлор, гексахлорбензол, мірекс, токсафен, а також поліхлорбіфеніли, діоксини і фурани. "Брудна дюжина" визначена не випадково – учені довели, що ці токсичні речовини десятиліттями зберігаються в природі і накопичуються в жирових тканинах. Стійкі органічні забруднювачі розповсюджуються по усьому світу повітряними й океанськими течіями. В результаті, вони виявлені навіть в організмах пінгвінів і ведмедів Антарктики.

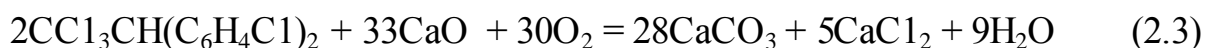
В даний час для знищення накопичених токсичних речовин і, зокрема хлорвмісних пестицидів, використовуються термічне їхнє розкладання і хімічна детоксикація, практикуються також довгострокові біопереробка і капсулювання з похованням. Одним з надійних способів знищення непридатних і невикористовуваних таких ядохімікатів у даний час вважається їхнє спалювання при високих температурах, під час яких проходить повна деструкція до найпростіших сполук. Необхідно відмітити, що процеси спалювання хлорорганічних речовин при високих температурах з наступним охолодженням продуктів реакцій супроводжуються утворенням великої кількості складних за сполукою газів і є джерелами утворення діоксинів та інших суперотрут, що вимагає додаткового ретельного очищення газів, які відходять. Крім того, термічні методи енергоємні і складні в апаратурному оформленні. За оцінками експертів США, спалювання стоїть на першому місці серед джерел діоксинів. Будь-яка технологія спалювання відходів, особливо ядохімікатів, передбачає суворе дотримання температурного режиму – на практиці його дотриматися неможливо і діоксини накопичуються в атмосфері і літосфері. З завданням зниження температури процесу деструкції, а, отже, і зменшення ризику проходження неконтрольованих реакцій, досить надійно справляються каталітичні декструкційні методи окислення. Переваги каталітичного окислення добре прослідковуються на прикладі деструкції при високій температурі найнебезпечніших для навколишнього середовища хлорорганічних сполук киснем, наприклад, хлоретилена:



Реакція проходить при 700...1300 °С, що, разом з високою агресивністю і токсичністю газів, важкоздійсно в промисловому масштабі. Застосування каталізаторів дозволяє знизити температуру до 350 °С і забезпечити повне окислювання хлорорганіки з утворенням менш токсичних продуктів:



І все ж, способи каталітичної деструкції хлорорганіки киснем на напівпровідникових каталізаторах (метал-оксид) мають низький ступінь деструкції і необхідність проведення процесу при високих температурах. Розглянемо можливості каталітичних деструктивних методів окислювання органічних сполук ретельніше. З загальноприйнятих термодинамічних міркувань випливає, що практично всі органічні речовини, у тому числі і пестициди, мають так звану вільну енергію. А це значить, що і при низькій температурі, аж до нормальної, можливо їхнє окислювання, чи відновлення до найпростіших сполук – H_2O , CO_2 , N_2 і найпростіших неорганічних солей за допомогою каталізаторів. Наприклад, усі дев'ять хімікатів “нон грата” за нормальних умов можуть бути перетворені в безпечні для навколишнього середовища, порівняно цінні і широко використовувані сполуки. Наприклад, ДДТ можна розкласти за таким рівнянням реакції з утворенням безпечних речовин:



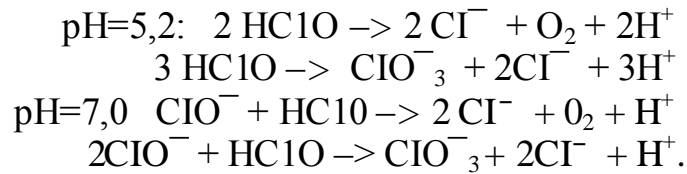
Потенціал Гіббса за звичайних умов приведеної реакції $\Delta G = -25,6$ кДж /моль і відповідно константа рівноваги:

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G}{RT}, \quad \text{звідки } K_c = 2,93 \cdot 10^5, \quad (2.4)$$

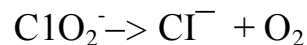
де - R – універсальна газова стала; T – температура, К.

Високе значення константи рівноваги вказує на практично повне проходження реакції.

Сучасне трактування механізму глибокого окислювання органічних речовин у розчинах кисневих сполук хлору засновано на теорії, відповідно до якої, ці речовини реагують з киснем, попередньо переведеним в активований стан у результаті розкладання активного хлору. З цих позицій і обґрунтовується доцільність використання в технології електрохімічної деструкції органічних сполук каталізаторів розкладання залишкового активного хлору на іони Cl^- і атомарний кисень, який має ще вищу реакційну здатність, ніж активний хлор. Відповідно до загальноприйнятих уявлень про механізм реакції диспропорціонування в нерівноважних розчинах активного хлору, що знайшло широке відображення в літературі, розкладання кисневміщуючих сполук хлору варто розглядати як по кисневому, так і по хлоратному маршрутах. У залежності від рН середовища ці процеси можуть бути представлені такими типами реакцій:



У сильнолужному середовищі (рН більше 12) найбільш достовірним є механізм, відповідно до якого розкладання активного хлору протікає з утворенням хлоратів по двохстадійному маршруті з уповільненою стадією утворення CO_2 з утворенням кисню згідно:



Співвідношення кисню і хлорату, що утворюються по приведених вище рівняннях, постійно - приблизно 50 % гіпохлориту йде на утворення ClO_3^- , причому в ділянці рН 7,0 – 7,4 спостерігається максимум утворення O_2 і ClO_3^- . Цій ділянці значень рН відповідає приблизно однаковий вміст HC1O і ClO^- .

Електрохімічне окислення органічних речовин на нерозчинних електродах характеризується такими особливостями. При стехіометричній кількості електрогенеруючих активних кисню чи хлору і незначному їхньому надлишку в електролізаті, внаслідок недостатньо високого окисного потенціалу системи, відбувається руйнування переважно легкоокислюючої частини органічних сполук без їхнього глибокого розщеплення. Тому, для досягнення високого ступеню деструкції необхідно вести процес при параметрах, що забезпечують значний надлишок окиснювача, тобто варто підвищувати окисний потенціал системи шляхом збільшення тривалості обробки і густини струму. Однак, при надлишку активного хлору стосовно поточного значення хімічного споживання кисню (ХПК) в електролізері більш ніж у 4-6 разів окислювально-відновний потенціал системи стабілізується і швидкість окислювання органічних сполук сповільнюється. При цьому, висока окисна здатність залишкового активного хлору повністю не використовується. Спільне застосування каталізаторів і електрогенеруючих окиснювачів дозволяє повніше і ціленаправленіше використовувати окисну потужність реагентів, досягти глибокої мінералізації органічних речовин. У присутності каталізаторів відбувається прискорення розкладання активного хлору з утворенням реакційного атомарного кисню, що і зумовлює підвищення швидкості і глибини мінералізації органічних речовин.

У технології деструкції як каталізатори використовуються іони металів змінної валентності, такі як Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , а

також активоване вугілля. Висока окисна здатність розчинів активного хлору спостерігається в присутності марганцю, але порівняно з іншими металами здатна змінювати свою валентність на 4 і 5 одиниць (від +2 до +7), залишаючись стійким у водяному розчині. Енергетичні витрати при наступному окислюванні марганцю незначно залежать від ступеня його окислювання, тобто іон марганцю може одночасно взаємодіяти з декількома молекулами активного хлору.

Процес електрохімічної деструкції з каталітичним окислюванням органічних домішок здійснюють на практиці трьома способами: введенням в електродний простір разом з потоком рідини рухливого гомогенного чи гранульованого нерухомого гетерогенного каталізатора, а також шляхом введення каталізатора в потік рідини після електролізу в спеціальному реакторі.

Перевагою першої схеми є можливість багаторазового використання хлорид-іону в тому самому електроореакторі, оскільки атомарний кисень, що утвориться при розкладанні активного хлору, негайно вступає в реакцію окислювання через свою термодинамічну нестійкість чи рекомбінується в молекулярний кисень, а хлорид-іон знову розряджається на аноді з утворенням в об'ємі розчину активного хлору. Концентрація іонів Cl^- у електролізері залишається майже незмінною, хоча вони безупинно беруть участь в окисно-відновних процесах, завдяки чому збільшується загальний вихід активного хлору. Використовуючи гомогенні каталізатори, у потік рідини, як правило, вводять метали змінної валентності у вигляді легкорозчинних солей чи оксидів. У такий же спосіб застосовують порошкоподібне активоване вугілля.

Однак, застосування гомогенних каталізаторів економічно недоцільно тому, що коли їх не повертати повторно в цикл очищення, то собівартість обробки рідини буде високою. Знизити собівартість очищення можна створенням додаткових вузлів уловлювання і регенерації каталізаторів, що, у свою чергу, ускладнює технологічну схему.

Розміщення гранульованих каталізаторів у міжелектродному просторі спрощує технологічну схему очищення та деструкції. При цьому в міжелектродному просторі гранули каталізатора працюють як біполярні мікроелектроди, внаслідок чого вони руйнуються і виносяться разом з потоком очищеної рідини. Можливо також забивання пор між гранулами каталізатора і зменшення пропускної здатності електролізера. Крім того, при використанні каталізаторів безпосередньо в робочій зоні електроореактора можливе руйнування активного шару анодних пластин, виконаних із застосуванням неблагородних металів, таких, як ОРТА, ОКТА, ТДМА, а також магнетиту та інших металів. Звичайно ці покриття недостатньо міцно зв'язані з титановою основою, через що створюється значний опір перехідного шару між основою і покриттям. При вилученні в

покриття каталітично утвориться атомарний кисень, що може досягати титанової основи, окисляти її і збільшувати опір перехідного шару. Аноди починають нагріватися внаслідок різниці коефіцієнтів температурного розширення титанової основи й оксидного покриття відбувається розшарування та руйнування активного шару, тому поступово такі електроди виходять з ладу. Також при використанні постійного струму для генерації окиснювача виникає необхідність використання, чи нейтралізації катодних газів. Тому введення каталізаторів у міжелектродний простір з вищевказаних причин не бажано.

З технологічних і економічних позицій більш перспективне застосування в окремому реакторі твердих каталізаторів, що виконують роль активних центрів гетерогенного каталізу. У цьому випадку електролізер може слугувати для мінералізації легкоокислюючих органічних сполук і одержання активного хлору в необхідній кількості. Останній потім використовується в реакторі для синтезу активованого атомарного кисню, що забезпечує глибоке каталітичне окислювання залишкових важкоокислюючих продуктів електрохімічного перетворення. Це дозволяє знизити витрати й у значній мірі підвищити ефективність деструкції важкоокислюючих органічних компонентів за рахунок повного використання окисної здатності і залишкового активного хлору. Однак і цей спосіб має недоліки – необхідність використання допоміжного реактора і циркуляційної схеми.

Таким чином, всі три способи використання процесу електрохімічної деструкції з каталітичним окислюванням хлорорганічних сполук, окрім порівняно великих затрат електричної енергії (близько $1,7 \cdot 10^3$ кВт год на 1 т кисню) мають і інші недоліки. Проведені нами дослідження показали, що уникнути приведених недоліків можливо шляхом заміни способу електрогенерації окисника на хімічний, наприклад, кисень, пероксид водню, натрію тощо, з подачею на електроди змінного струму. При цьому знижуються енерговитрати і спрощується апаратне оформлення.

У західній Європі нейтралізація й утилізація 1 т токсичних сполук типу заборонених чи прострочених пестицидів коштує порядку 7-8 тис. \$. При використанні нашого способу, витрати на окиснювач і нейтралізатор за способом окисної деструкції без утворення газової фази, наприклад, 1 т ДДТ при використанні 35%-го перекису водню і негашеного вапна відповідно 2,6 і 8,2 т, складають по Україні близько 27 тис. грн. чи приблизно 5 тис. у.о. Враховуючи, що в хімічній технології витрати на сировину складають 70 ÷ 80%, вартість каталітичного методу окисної деструкції без утворення газової фази приблизно така ж, але при цьому ліквідуються газові викиди, а виходить, цілком виключається можливість утворення і вилучення токсичних сполук в атмосферу. Крім того, при реалізації окисної деструкції в рідкій фазі утворюються продукти, вартість яких значна. За нашими оцінками, їх

промислове використання знизить собівартість утилізації небезпечних хлорорганічних сполук на 30...50 відсотків.

2.2.6. Технологічна оптимізація електрокаталітичної деструкції пестицидів.

Аналіз узагальнених рівнянь математичних моделей електрокаталітичної деструкції показує, що при початковій концентрації по ХПК органічних сполук більш 600 мг/л і максимальному значенні по струму більше 1,0 А•год/л ступінь очищення не перевищує 60% і з збільшенням концентрації зменшується. Це пояснюється тим, що активний хлор, вступаючи в реакцію гетеролітичного окислювання органічних сполук і атакуючи, у першу чергу, доступні електронні пари таких атомів, як кисень, азот, фосфор, сірка, чи вільно розташовані електрони подвійного зв'язку приводить до утворення стійких молекулярних або іонних речовин, для подальшого окислювання яких необхідний більш високий окислювально-відновний потенціал, тобто для глибокої мінералізації органічних сполук необхідно постійно збільшувати концентрацію активного хлору. Концентрацію активного хлору в електролізері можна збільшити вмістом хлорид-іонів у розчині чи збільшенням густини струму і тривалості електрообробки.

З іншого боку, при відновленні активного хлору на гетерогенних катализаторах атомарний кисень, що утвориться, ініціює гомолітичне окислювання органічних сполук. При цьому в основному розриваються важкодоступні електронні пари зв'язків Cl - H і O - H, що приводять до утворення вільних радикалів і об'ємного продовження реакції по ланцюговому механізму. В результаті утворюються продукти окислювання, що мають легкодоступні електронні пари, тобто легко піддаються окислюванню в процесі електролізу.

Таким чином, для знешкодження висококонцентрованих по органічних забрудненнях матеріалів доцільно використовувати комбіноване (східчасте) електрокаталітичне очищення, що передбачає проходження електролізу ряду послідовно встановлених електролізерів і каталітичних реакторів. Доцільність реалізації такого рішення заснована, у першу чергу, на нестаціонарності електрохімічного окислювання внаслідок утворення в даному процесі важкоокисних активним хлором продуктів перетворення органічних домішок. Очищення засноване на принципі багаторазового використання хлоридів у технологічному процесі, що полягає в утворенні активного хлору з хлоридів у електролізері з наступним його розпадом у каталітичному реакторі на кисень і хлорид-іони, і повторенні цих процесів в аналогічних циклах обробки. Саме таке багаторазове використання хлоридів дозволяє інтенсифікувати процес електрокаталітичної обробки і досягти, у принципі, будь-якого необхідного ступеня деструкції

органічних пестицидів. При цьому на кожному ступені обробки відбувається мінералізація тільки легкоокисних органічних сполук і розрив найбільш слабких хімічних зв'язків, що генеруються в каталітичному реакторі попереднього ступеня. Завершення процесу електролізу на кожному ступені обробки варто визначати по зміні характеру кривої нагромадження залишкового активного хлору. Активний хлор, що утвориться в процесі електролізу, у перший момент інтенсивно відновлюється легкоокисними органічними сполуками, швидкість мінералізації яких практично постійна. У міру нагромадження при цьому важкоокисних продуктів електрохімічних перетворень органічних сполук швидкість окислювально-відновних процесів сповільнюється і збільшується швидкість нагромадження залишкового активного хлору. Оптимальна концентрація залишкового активного хлору після електролізера першого ступеня складає 70–80 мг/л. Відмінною рисою комбінованої технології є те, що вже після першої стадії обробки продукти електрокаталітичної деструкції пестицидів втрачають свої поверхнево-активні властивості і на наступних стадіях обробки не викликають піноутворення. Це дозволяє ефективніше використовувати окисну здатність електролізерів шляхом усунення необоротного виносу неокислених органічних сполук у піну з зони реакції і тим самим збільшити ступінь їхньої мінералізації.

У лабораторії газових реакцій (м.Томськ) розроблена технологія озono-пероксидного знешкодження екотоксикантів у воді і ґрунтах. При комбінованому впливі різних окиснювачів, що можливо одержати в одному технологічному процесі, ефективність і глибина окислювання суперекотоксикантів може бути значно підвищена. Для цього проведені фундаментальні дослідження кінетики і механізму комбінованого окислювання і розроблені основи технології оптимального проведення даного процесу глибокого очищення на дослідному зразку, що дотепер не проводилося. Новим у підході до проблеми окислювання токсичних органічних і хлорорганічних сполук у водних розчинах є використання одночасного впливу декількох агентів, що окисляють: озон - пероксид водню - гідроксильні аніони - електричний струм. Для рішення цієї задачі запропонований оригінальний комплекс методик одержання окиснювачів і проведення реакції в одному процесі, експрес - аналізу реагентів і продуктів реакції. З матеріалів 11 Міжнародного симпозіуму «Контроль і реабілітація навколишнього середовища» випливає, що у світі активно проводиться розробка технологій окисної деструкції пестицидів, компонентів хімзброї, що базується на використанні одночасно декількох видів окиснювачів.

При виборі технічних рішень по нейтралізації й утилізації пестицидів необхідно враховувати специфіку різних категорій пестицидів. Очевидно,

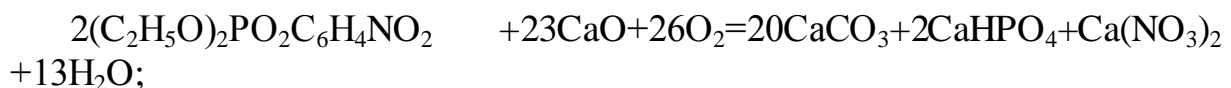
що для знешкодження різноманітних категорій не може бути прийнята одна загальна унітарна технологія.

Вироблені в колишньому СРСР і в даний час непридатні до вживання, пестициди за природою і гетероатому поділяються на сім видів:

1. Фосфорорганічні сполуки.
2. Похідні карбонілових кислот.
3. Нітропохідні фенолу.
4. Похідні сечовини.
5. Хлорорганічні сполуки.
6. Арилоксиалкилкарбонові і їхні похідні.
7. Азотмісткі гетероциклічні сполуки.

Класифікація пестицидів на окремі групи дозволить застосовувати до окремих виділених груп найбільш прийнятні технологічні параметри, враховувати кінетичні закономірності при різних прийомах деструкції; використовувати можливості різноманітних варіантів технічних прийомів при компонуванні окремих вузлів електрохімічної і електрокаталітичної технології, забезпечувати ведення процесів на оптимальних робочих режимах. Правильна оцінка й врахування усіх цих факторів при проектуванні локальних споруд зумовлює істотне зниження витрат на будівництво й експлуатацію систем цих підприємств.

І все-таки, всі сім видів пестицидів можливо переробляти в технічні сполуки і мінеральні добрива використовуючи одну сировину і за єдиною схемою, хлорорганічні, фосфорорганічні, азоторганічні і їм подібні пестициди згідно таких рівнянь реакцій:



Як бачимо з приведених рівнянь, каталітичний окисний метод деструкції пестицидів дозволяє перетворювати небезпечні для довкілля сполуки в технічні солі і мінеральні добрива.

2.2.7. Технологічна схема електрокаталітичної окисної деструкції некондиційних пестицидів з одержанням цільових продуктів та її апаратурне оформлення .

На підставі аналізу літературних і патентних даних, представлених у попередніх розділах, а також результатів пошукових лабораторних дослідів запропонована наступна балансова технологічна схема переробки некондиційних пестицидів у цільові продукти на прикладі ДДТ(рис. 2.25).



Рисунок 2.25 – Технологічна балансова схема утилізації ДДТ

Відповідно до приведеної схеми, некондиційний чи заборонений пестицид змішується з вапном і оборотним розчином у ємності, обладнаній мішалкою і вентиляційним пристроєм. Отримана суміш надходить у робочу камеру вібраційного млина (рис.2.26), де піддається диспергуванню та механохімічній активації. Потім суспензія надходить у електролізер (рис.2.27), у який одночасно подається на катод молекулярний кисень чи повітря при зовнішньому катоді. У електролізері суспензія в присутності каталізаторів активується електричним струмом у нестационарному режимі, в результаті чого відбувається повна окисна деструкція пестициду. Продукти окисної деструкції, що утворилися, і залишки непрореагованого пестициду надходять у кристалізатор, де здійснюється охолодження суміші і кристалізація продуктів реакції, їхнє відмивання від залишків пестициду. Продукти реакції, у випадку утилізації ДДТ – це крейда і гіпохлорит кальцію, сушаться, класифікуються і затарюються.

Теоретична витрата електроенергії на електрокаталітичну активацію кисню в перерахунку на 1 т ДДТ складає 6310 кВт • год. На практиці, за рахунок проходження ланцюгових і самовільних екзотермічних реакцій він менше в 3...10 разів. У той же час, окисна деструкція 1т ДДТ супроводжується виділенням теплової енергії в кількості $26,5 \cdot 10^6$ Дж, що відповідає 7350 кВт • год.

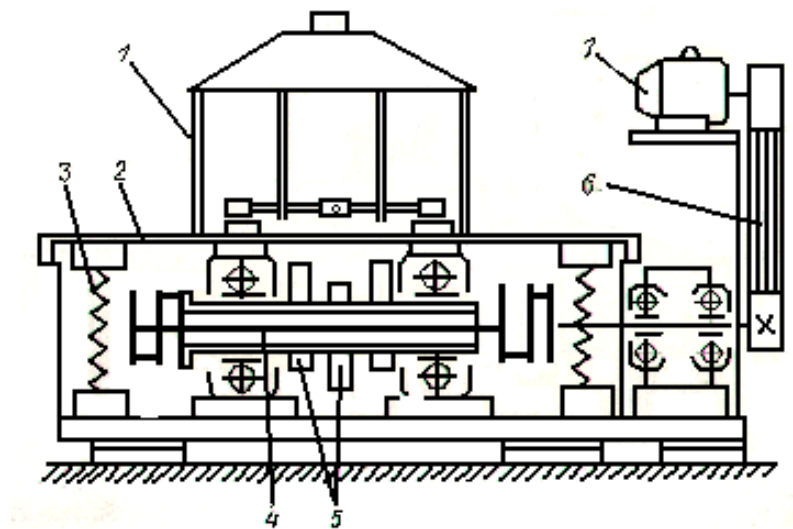


Рисунок 2.26 – Схема вібраційної установки ВУ-125. 1 – контейнер, 2 – рама, 3 – пружина, 4 – вал, 5 – вантажі, 6 – клинопасова передача, 7 – електродвигун

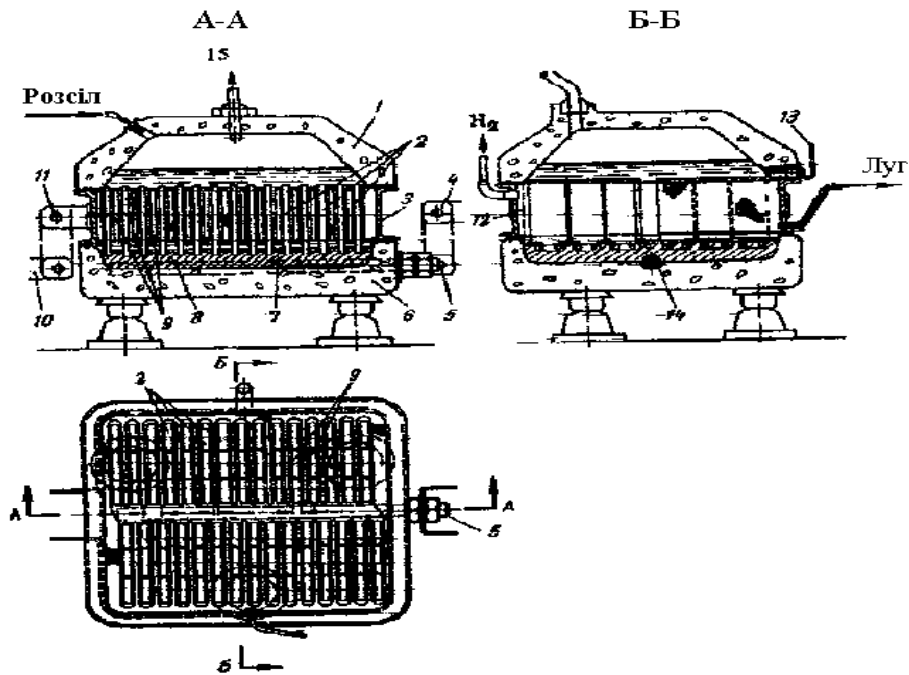


Рисунок 2.27 – Електролізер з діафрагмою типу Хукер-8: 1 – бетонна кришка; 2 – графітові аноди; 3 – корпус катода; 4 – катодна шина сусіднього електролізера; 5 – анодний контакт; 6 – бетонне днище; 7 – захисне покриття; 8 – шар свинцю; 9 – катодні пальці; 10 – анодна шина сусіднього електролізера; 11 – катодний контакт; 12 – катодна сітка; 13 – вимірник рівня рідини; 14 – мідна анодна шина; 15 – вихід

Серед деструктивних способів утилізації пестицидів з найбільшою ефективністю пропонуються технологічні системи, що використовують каталітичне окислювання органічних пестицидів у електролізерах з нерозчинними анодами. Ефективність методу електрохімічної деструкції суттєво підвищується при використанні окисної здатності залишкового активного хлору шляхом наступного каталітичного його розкладання на оксидах металів, що за своєю активністю в цьому процесі розташовуються в такий ряд: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Піролюзит} > \text{NiO}$. Розкладання активного хлору в присутності каталізаторів протікає по взаємоконкуруючих реакціях генерування атомарного чи молекулярного кисню. Причому утворення кисню тієї чи іншої форми визначається, головним чином, активністю каталізатора, підбор якого дозволяє цілеспрямовано організувати процес окислювання органічних речовин, в тому числі всі види пестицидів.

Дослідженням кінетики розкладання активного хлору на оксидах кобальту, нікелю і на піролюзиті як у «чистих» розчинах активного хлору, так і в присутності органічних сполук. Обґрунтовані галузі застосування цих каталізаторів у технологічному процесі електрокаталітичної деструкції пестицидів. На оксиді кобальту розкладання активного хлору відбувається ймовірніше всього по радикально-ланцюговому механізму з виродженням

розвитком ланцюга й утворенням, як кінцевого продукту, малоактивного молекулярного кисню, чим і зумовлюється невисокий ступінь окислювання. На противагу Co_3O_4 , на піролюзиті та оксиді нікелю розкладання активного хлору протікає при відносно невисокій швидкості, лімітуючою стадією хімічного перетворення з утворенням високоактивного атомарного кисню. Ці каталізатори рекомендуються для процесів гетерогенного окислювання. Застосування піролюзиту більш переважно, тому що він є дешевим відходом промисловості.

Деструктивні процеси при електрохімічній обробці відбуваються в основному під впливом активного хлору і відносяться до типу гетерогенно-гомогенних реакцій, що лімітуються хімічними перетвореннями в об'ємі розчину. Окислювання пестицидів безпосередньо на аноді – малоефективний процес, що протікає вкрай повільно з первинним актом відщеплення найбільш рухливого протона від молекули. Адсорбційні явища не роблять істотного впливу на електродні реакції.

Гідродинамічні закономірності руху рідини в електролізері з нерозчинними анодами й у реакторі з нерухомим шаром твердого каталізатора адекватно описуються типовими моделями ідеального витіснення. Оптимальними, з погляду гідродинаміки, є густини анодного струму 50–200 A/m^2 . Для реакторів з каталізатором модель ідеального витіснення не спотворюється в широкому інтервалі зміни визначального параметра відношення Н/Д при його значеннях від двох і більше. Це забезпечує умови для оптимального їхнього конструювання і створення компактних технологічних вузлів.

Важливим технологічним аспектом на шляху широкого застосування електрохімічних методів для цілей утилізації пестицидів є проблема пошуку нових дешевих і доступних електрохімічних матеріалів, які мають одночасно високі активність, селективність, хімічну стійкість.

Застосування псевдозріджених електродів дозволяє на високому рівні, з великою швидкістю проводити міжелектродні процеси на границі кожної з часток, що знижує дифузійні обмеження і дає змогу зосередити в малому об'ємі велику поверхню для проходження реакції.

Впровадженню прогресивної технології утилізації заборонених пестицидів заважає в даний час ще ряд невирішених задач прикладного характеру. Це, у першу чергу, пошук оптимальних конструкторських рішень з апаратурного оформлення процесів деструкції непридатних пестицидів з метою зниження їхньої енергоємності, розробка уніфікованих модифікацій електрореакторів, малогабаритних випрямних пристроїв з додатковою градацією по силовому навантаженню і потужності, а також на створення систем автоматичного керування і контролю технологічного процесу, дистанційного і експресного аналізу якості оброблюваних матеріалів.

2.2.8 Знешкодження твердих та рідких пестицидів аерозольним каталізом

У промисловій практиці на спалювання, як правило, направляються лише відходи, що містять органічні речовини від кількох до 100%. Низькоконцентровані відходи спалюються лише за наявності в них токсичних продуктів, що біологічно не розкладаються. Енергозатрати у цьому випадку складають від 0 до $1,6 \cdot 10^4$ кВт/т відходів. На сучасних установках система утилізації тепла дозволяє повторно використовувати до 70 % енергії. Експлуатаційні затрати цієї технології нижчі, а площа, яку вона займає, значно менше, ніж інші технології. До недоліків у процесі спалювання відносяться наявність у газах, що відходять, твердих канцерогенних продуктів: бензапірена та інших ароматичних сполук, а при знезараженні хлорорганічних речовин ще й діоксинів; необхідність у захороненні твердих продуктів горіння; використання додаткового палива; високі вимоги до конструкційних матеріалів у зоні вогню (до 1800 °С); низький строк служби печі (до одного року). У світі постійно посилюються вимоги до утримання токсичних продуктів у матеріальних потоках, що потрапляють після спалювання у навколишнє середовище. Тому і на сучасному обладнанні для спалювання газів після вузла утилізації тепла вони також потребують додаткової обробки та проходять багато-ступінчасте доочищення. Додаткова обробка включає стадії: абсорбції, каталітичного знезараження при високій температурі, адсорбції. У деяких випадках потрібні ще додаткові процеси, що збільшують затрати до 50%.

Задача знезараження відходів розв'язується шляхом перетворення одних речовин в інші. У даному випадку – це процес перетворення токсичних, або небажаних сполук у нешкідливі, або прийнятні для навколишнього середовища речовини. Бажано, щоб були отримані термодинамічно стійкі сполуки природного стану. Керуючим фактором у вирішенні цієї задачі є використання каталізаторів, що підвищують ефективність та селективність хімічних реакцій. Застосувати до рідких та твердих відходів каталітичний процес виявилось достатньо складно.

Певні надії покладалися на рідиннофазний каталіз, проте він не отримав широкого застосування, головним чином, через складність досягнення високого ступеня перетворення токсичних речовин у нешкідливі сполуки. Тому виявилось потрібним застосовувати ще ряд стадій.

Велика кількість роботи була виконана по газофазному знезараженню рідких відходів у псевдозрідженому шарі каталізатора. Проведені лабораторні, дослідні та дослідно-промислові роботи. Виявилось, що запропонована технологія, основана на використанні каталізаторів на носіях, має певні обмеження по складу стоку та має підвищені вимоги до складу каталізатора. Наявність у стоках солей

органічних та мінеральних кислот призводить до швидкої дезактивації каталізатора через закупорювання пор. У експерименті це відбувалося через 10-15 хв. Доволі складними виявилися проблеми, які пов'язані із швидким руйнуванням каталізатора. Ці дві причини призвели до припинення робіт у цьому напрямку.

Отримані у результаті попередніх робіт досвід та знання привели до появи нових робіт у сфері каталітичного знезараження рідких та твердих відходів. Системний пошук рішень по знезараженню всього спектра відходів привів до створення нової технології створення хімічних реакцій, названої «Аерозольним каталізом». В її основі ряд положень: відмова від каталізу на носіях; використання каталітично активних часток у дрібнодисперсному стані; створення у зоні реакції аерозолу рухливих часток; рециркуляція каталізатора. Відсутність носія, постійний рух часток, механообробка каталізатора з постійним оновленням його поверхні, ізотермічність процесу, рівнодоступність каталітично активної поверхні виключають зниження активності каталізатора. Подрібнення часток у процесі технологічного циклу тільки сприяє, завдяки зростанню поверхні дотику та її поновленню, процесу каталізатора.

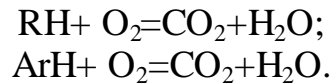
У процесі лабораторних досліджень на проточних пристроях діаметром реактора 50 мм, а потім і на дослідних приладах з діаметром реактора 200 мм було вирішено ряд технологічних та інженерних задач. Виникаючі проблеми, пов'язані з новою технологією та їх вирішення розглянуті нижче.

Одночасно розглянута макрокінетика деяких реакцій у аерозолі каталізатора. Відходи у рідкому, твердому або пастоподібному стані та каталізатор подаються безпосередньо у зону реакції без зміни агрегатного стану. Знезараженню піддавалися сполуки різних класів, а також реальні відходи. Досліджувалися ароматичні, циклічні вуглеці та їх сполуки, що містять у молекулі атоми кисню, азоту, сірки, фосфору, хлору, натрію, міді, кобальту, хрому, аміаку, а також солі неорганічних кислот. Реальні відходи містили суміші різноманітних сполук, часто смоли та смолоподібні сполуки, різноманітні біомаси, наважки твердих речовин. У всіх експериментах визначені режими, що дозволяють направити реакцію в бік утворення діоксиду вуглецю, води, солей та оксидів металів природного стану.

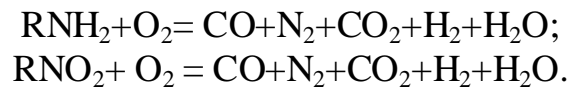
В умовах аерозольного каталізу відбуваються реакції, що аналогічні тим, які протікають під час спалення. Однак процес з високою селективністю здійснюється при температурі 450-650 °С. В якості каталізаторів використовуються сполуки, що не містять благородних металів. Прийнятні результати забезпечуються при використанні у якості каталізаторів металів змінної валентності. Контроль за газами, що

відходять у процесі реакції, здійснюється неперервно сенсорними датчиками.

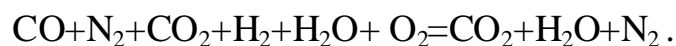
Окислення відходів, що складаються з атомів водню та вуглецю схематично зображуються такими рівняннями:



Складніше протікає процес знезараження азотмістких відходів. Щоб забезпечити процес перетворення паливного зв'язаного азоту у молекулярний, необхідно провести реакції спочатку у відновному середовищі (при недостатчі кисню по відношенню до процесу повного згорання):



Потім у надлишку кисню доокислити продукти неповного окислення:



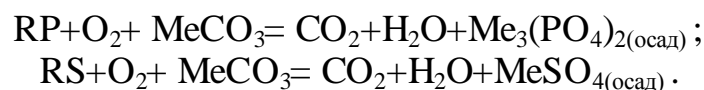
Необхідно підкреслити те, що при температурі 650 °С, атмосферний азот не окислюється. Відомо, що при надлишку окиснювача у полум'ї до 90 % зв'язаного азоту перетворюється у токсичні оксиди. Крім того, при температурі більше 1000 °С фіксується істотна кількість атмосферного азоту з утворенням його окисів.

Щоб запобігти перетворенням зв'язаного хлору у токсичні хлорпохідні (навіть до діоксинів), необхідно повністю зв'язати хлор в термодинамічно стійкі в умовах процесу хлориди металів.

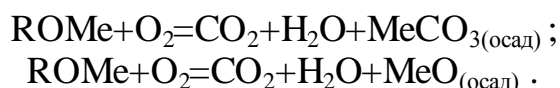
Наприклад:



Наявність у продуктах реакції твердих хлоридів дозволяє зрушити рівновагу реакції вправо. Аналогічні реакції по знезараженню речовин, що містять фосфор, сірку:

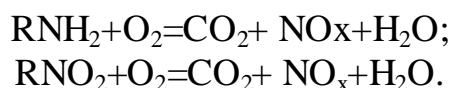


При знезараженні металомістких сполук утворюються карбонати або оксиди металів:



Для ряду продуктів та реальних відходів визначені технологічні та деякі макрокінетичні залежності для різних технологій. Перші два рядки прикладу 1 відносяться до традиційних каталізаторів на носіях. Приведені дані є кінцевим результатом тривалого вдосконалення каталітичної системи, апаратури та технології використання каталізаторів на носіях. Вони одержані при проведенні експериментів у пседорозрідженому шарі каталізатора. Решта результатів у тому числі і рядок 3 прикладу 1 відносяться до аерозольного каталізу. Показано, що при здійсненні вище зазначених реакцій технологія аерозольного каталізу не поступається традиційним процесам у екологічній ефективності, перевершує їх по граничному навантаженню на чотири порядки. Граничне навантаження визначається по максимально можливим в умовах експерименту витратам знезараженого продукту. При цьому вміст токсичного монооксиду вуглецю не більше 20 мг/м^3 , тобто нижче значення гранично допустимої концентрації робочої зони. При виконанні цієї умови вказана концентрація буде на зрізі труби, що відводить газовий потік у атмосферу. Ці завищені по відношенню до сучасних норм результати можуть бути потрібні у найближчому майбутньому. Якщо у певних умовах доцільно знизити вимоги до наявності забруднювачів у викидах, то це дозволить збільшити ефективність системи очистки.

У прикладі 2 наведені результати, отримані при знезараженні азотмістких відходів (надлишковий активний пісок) по реакціях реалізованих у надлишку окисника:

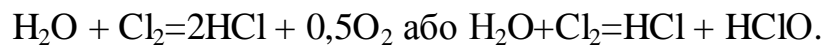


При цьому в умовах аерозольного каталізу більша частина зв'язаного азоту перетворюється в оксиди (приклад 2 верхній рядок). Це результат здійснення реакції у окисно-відновному режимі. Така організація процесу дозволяє одержати після зони реакції газовий потік, практично, що не містить токсичних оксидів азоту. Ефективність технології аерозольного каталізу при знезараженні багатой зв'язаної азотом біомаси, була підтверджена роботою демонстраційного приладу у Швеції.

Вважається, що найскладнішою проблемою при знезараженні промислових відходів є наявність в них сполук, що містять зв'язаний хлор. В реакторі на стадіях деструкції речовин та реакцій взаємодії реакційно активних різних фрагментів молекул та окремих елементів є об'єктивні умови для синтезу багатьох, у тому числі і надзвичайно токсичних сполук.

Високореакційною здатністю хлору пояснюється утворення діоксинів та ряду інших сполук, більш токсичних, ніж знезаражувані відходи. Саме це відбувається при спалюванні хлормістких відходів, адже полум'я – хімічний реактор.

Для виключення утворення токсичних речовин необхідна система керування хімічними реакціями, що забезпечує зміщення рівноваги вправо з одночасним утворенням термодинамічно стійких, нетоксичних продуктів. Одне з рішень полягає у необхідності зміни агрегатного стану продуктів газозафазної реакції. Атом хлору слід зв'язати у твердофазну, в умовах реактора, сполуку. Цим досягається відведення з зони реакції атомів хлору з утворенням твердих хлоридів. В якості металів можуть використовуватися деякі лужні та лужно-земельні елементи. Ними використовувалися карбонати кальцію або натрію. Хлор зв'язувався у хлорид натрію або кальцію. Таким чином, виключається утворення інших хлормістких сполук, в тому числі і діоксинів. За відсутності необхідних металів у продуктах реакції наявні хлористий водень та/або молекулярний хлор. Їх концентрація визначається рівновагою реакції:



Константа рівноваги цих реакцій достатньо висока. У всьому світі найскладнішими промисловими відходами є розчини натрієвих солей, дікабонових кислот спалюються у печах різної конструкції, але завжди з необхідністю доочистки газової, рідинної та твердої фази. Аерозольний катализ забезпечує високий рівень знезаражування у одну стадію. Цей підхід достатньо детально досліджувався і на дослідній установці з діаметром реактора 200 мм. Установка експлуатувалася з рециклом катализатора і повним набором всього технологічного устаткування.

З метало-органічних сполук можна виділити оксиди металів та за необхідності повернути їх у технологічний цикл і в цьому випадку досягається висока чистота газових викидів.

Особливістю нової технології є можливість керувати кількістю катализатора у реакційному об'ємі (2.28, 2.29). Аерозоль катализатора переміщається газовим потоком по реактору. Катализатор циркулює по контуру: Дозатор–реактор–система захвату катализатора та твердих продуктів реакції–виділення катализатора та повернення його у реактор. Існує оптимальна концентрація катализатора. Її збільшення не приводить до росту ефективності реактора. Кінетика процесу, наприклад, глибокого окислення оцтової кислоти у аерозолі катализатора, зображується рівнянням:

$$W = (k_1 \cdot C_k (1 - k_2 \cdot C_{k1})) / (1 + k_3 \cdot C_{k1}) = 4.24 \cdot C_k (1 - 0,01 \cdot C_{k1}) / (1 + 2,38 \cdot C_{k1}),$$

де k_1, k_2, k_3 —константи,
 C_k —концентрація кислоти,
 C_{k1} —концентрація каталізатора.

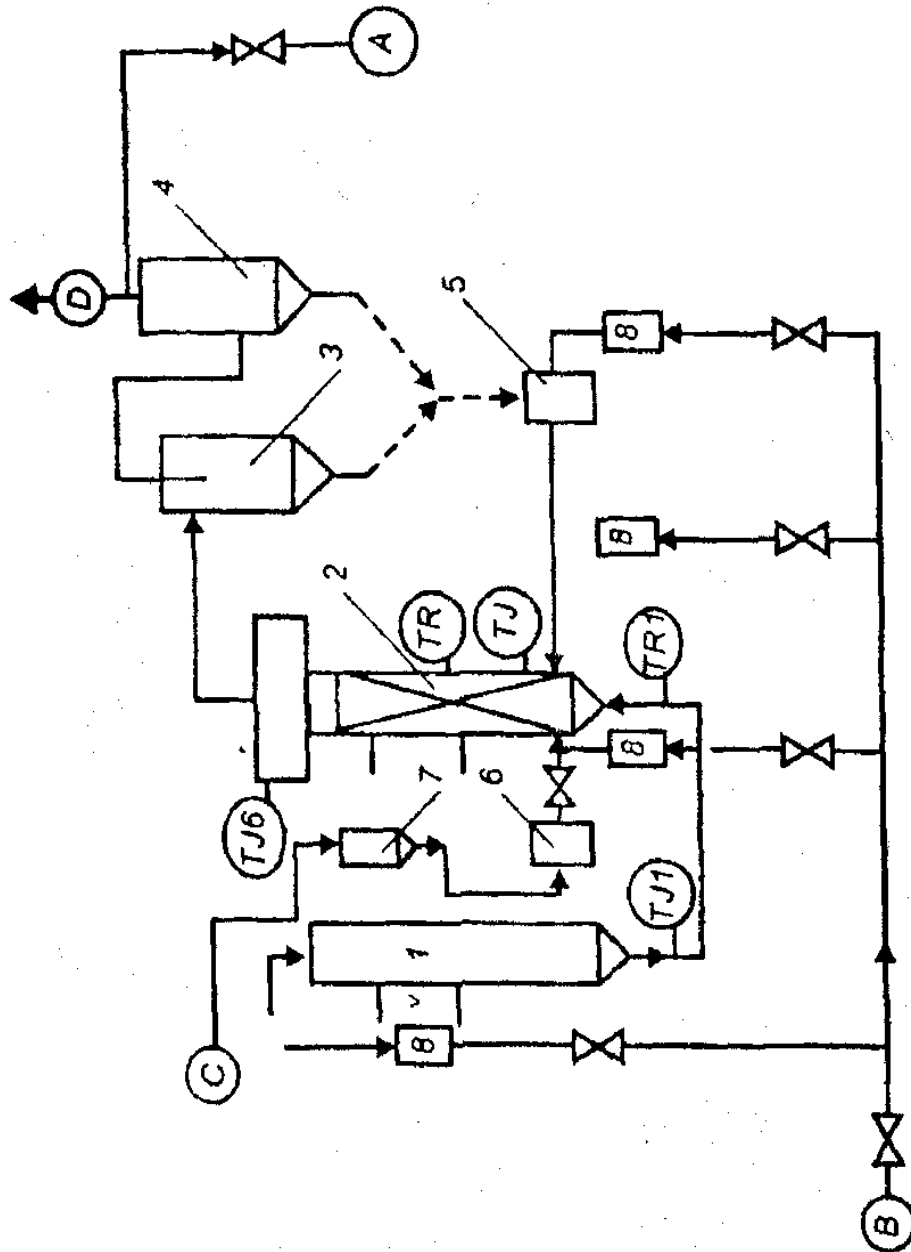


Рисунок 2.28 – Принципова технологічна схема лабораторної установки знешкодження відходів в аерозолі каталізатора: 1 – електродігрівач, 2 – реактор, 3 – фільтр, 4 – фільтр, 5 – дозатор каталізатора, 6 – дозатор відходів, 7 – збірник відходів, 8 – витратомір, А – аналізний пункт, У – повітря, В – подавані відходи, ОБ – гази, що відходять в атмосферу

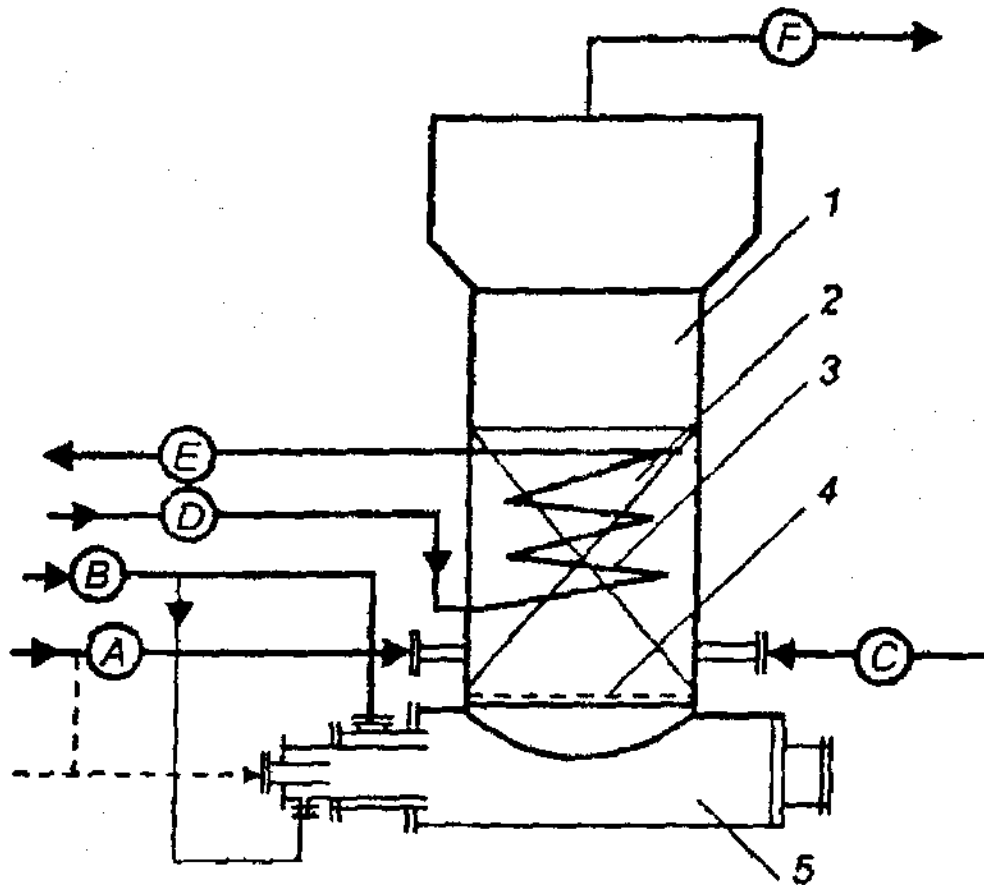


Рисунок 2.29 – Принципова схема каталітичного реактора: 1 – корпус реактора, 2 – каталізатор, трасуючий через реактор; 3 – теплообмінник; 4 – ґрати; 5 – пускова топка; А – каталізатор; У – повітря; З – відходи; О – хімічещена вода, для підтримки необхідної температури; Е – пара; F – продукти реакції і пилоподібний каталізатор

Одночасно з лабораторним експериментом проводяться роботи зі створення технології, апаратури та системи управління процесом. Створення прийнятної для промисловості технології вимагало цілого ряду питань і рішень. Це – отримання дрібнодисперсного каталізатора; виключення його агломерації; створення та підтримання аерозолі; розподілення каталізатора та реагента по перерізу та висоті реактора та інше. Надзвичайно важливо відділення каталізатора від продуктів реакції, у тому числі і від твердих, та організація його рециклу. У реакторі організовано змішування, випаровування, нагрівання реагентів, перенесення тепла з зон з екзотермічними реакціями в зони, що потребують підведення тепла для ендотермічних, фізичних та хімічних процесів.

Економічні показники технології визначаються ступенем утилізації тепла реакції і газів, що відходять. Техніко-економічна оцінка показує, що

реалізація теплового потенціалу відходів може перевищити затрати на експлуатацію.

Всі вказані задачі були в тому чи іншому ступені реалізовані у промисловій практиці. Об'єднання їх в одній технології і навіть в одному апараті здавалося складно вирішуваною проблемою, проте системна робота закінчилася створенням придатної технології. Дрібнодисперсний порошок оксиду металу перемінної валентності з розмірами часток 100 - 400 мкм подаються у реактор. У одному з варіантів реактор являє собою циліндричний апарат багато у чому подібний до псевдорозрідженим шаром каталізатора. Всередині реактора знаходиться псевдорозріджений шар інертного матеріалу, через який проходить аерозоль каталізатора. Інертні частки забезпечують ізотермічність реактора. За рахунок тепла зони окислення здійснюється нагрівання та випаровування рідини, нагрівання каталізатора та реагентів контактним теплообміном. Високий коефіцієнт теплопередачі полегшує досягнення високого теплового ККД. Рух інертних часток подрібнює каталізатор та поновлює його поверхню, здійснює перемішування реагентів. Крім того, при певній пористості шару виключається можливість горіння та вибуху у реакторі навіть при роботі з стехіометричним складом реагентів.

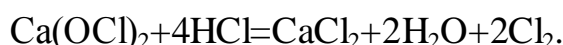
Частки мікронних та нанорозмірів мають здатність до агломерації. Завдяки цьому, більша їх частина виловлюється у циклоні. Практично повна очистка від каталізатора досягається після рукавних фільтрів з металовойлоку. Відділений від газового потоку каталізатор повертається у цикл. Якщо у продуктах реакції крім каталізатора містяться інші тверді сполуки, то каталізатор відляється або розчином продуктів реакції, або центрифугуванням, або магнітною сепарацією.

Успішна взаємодія приведених рішень підтверджена семирічною експлуатацією пілотної установки на одному із дослідних заводів. Також успішно працювала демонстраційна установка у Швеції. У 1999 році розпочато пуско-налагодочні роботи у м. Щекіно (Росія). В теперешній час закінчено проект рухомої установки ефективністю по переробці відходів до 0,2 т/годину. Вона розрахована і на знезараження хлормістких відходів, у тому числі непридатних до використання пестицидів. Виконана проектна проробка установки ефективністю 6 т/год. Можна стверджувати, що технологія аерозольного каталізатора прийде на зміну спалюванню і на заводах, що переробляють промислове сміття.

Таким чином, використання технології аерозольного каталізу для знезараження високотоксичних рідких та твердих відходів дозволить вирішити дану проблему на вищому екологічному та економічному рівні.

2.2.9 Очищення розчинів хлормістких пестицидів

Розчини, які містять активний хлор, утворюються в основному в виробництвах хлору і каустичної соди, а також в хлорспоживаючих виробництвах хімічної, целюлозно-паперової та інших галузях промисловості. Як правило, хлор знаходиться у цих розчинах у вигляді гіпохлоритів, а також хлоратів натрію та кальцію. Очистка таких розчинів базується на властивостях гіпохлоритів розкладатися з втратою активного хлору. Активним (іноді відбілюючим або діючим хлором) називають ту кількість хлору, що виділяється при дії на гіпохлорит соляної кислоти:



Розробка ефективних методів очистки технологічних розчинів від гіпохлоритів є актуальною задачею, оскільки в багатьох випадках дозволяє створити безвідходне виробництво з поверненням очищених розчинів у виробничий цикл та запобігти забрудненню навколишнього середовища таким токсичним компонентом, як хлор. В залежності від концентрації активного хлору в гіпохлоритних розчинах, а також від складу застосовуються такі методи очистки активного хлору: довільного розпаду, хімічні, каталітичні. Процеси розпаду гіпохлоритмістких розчинів є автокаталітичними, при цьому каталізатор – кислота – лише переносить кисень:

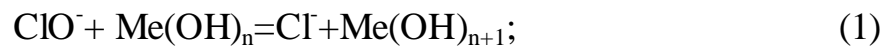


З метою прискорення довільного розпаду розчинів застосовують продування рідини гострою парою. Проте, цей метод застосовують тільки для кислотних розчинів, які містять відносно невелику кількість активного хлору, у тому числі, хлорного конденсату, що утворюється при охолодженні. Недоліками цього методу є велика тривалість і енергомісткість процесу, неможливість досягнення повного знехлорення.

Очистка гіпохлоридних стічних вод за допомогою хімічних реагентів розділяється на два види: без регенерації і з регенерацією хлору. Хімічне знехлорення першого виду застосовується тоді, коли регенерація хлору або нерациональна, або неможлива, частіше на стадії кінцевого знехлорення розчинів, попередньо розкладених за допомогою інших методів. Очистка від активного хлору ведеться шляхом відновлення останнього до хлоридів гіпосульфідом, сульфідом, сульфідом, гідросульфідом, формиатом натрію, аміачною водою, сірністим газом, сіркою та іншими відновниками. Знехлорення гіпохлоритних стічних вод за допомогою перерахованих відновників забезпечує повну відсутність активного хлору в оброблюваних розчинах, проте має і ряд істотних недоліків, до яких відносяться трудоємність приготування розчинів та дозування відновників; висока ціна

і великі витрати реагентів; додаткове забруднення стоків новими солями, сульфатами.

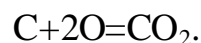
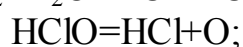
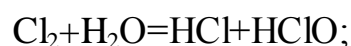
Для розкладу гіпохлориту у стічних водах застосовується каталітичний спосіб. Під впливом сполук деяких металів гіпохлорити за наявності вологи розкладаються з виділенням кисню. Каталітичною активністю характеризуються сполуки лише тих елементів, які здатні окислятися при взаємодії з гіпохлоритами, утворюючи нестійкі сполуки, наприклад, оксиди або гідроксиди вищої валентності. Такими елементами є кобальт, нікель, мідь, залізо. Каталітичний розпад протікає стадійно:



В кислому середовищі зазначені каталізатори неефективні, оскільки при цьому гідроокиси кобальту, нікелю та міді поряд з кисневим розпадом викликають також розпад гіпохлоратів. Ступінь цього розпаду залежить від початкової величини рН розчину і природи каталізатора – гідрооксиди. Так, сильніше за все розпад проявляється у присутності гідроокису міді, найслабше – в присутності кобальту. Встановлено, що гідроокиси кобальту, нікеля і міді при рН менше 10 поряд з кисневим викликають також каталітичний розпад гіпохлоритів, наприклад розпад гіпохлорита в присутності гідроокису кобальта в сильно лужних середовищах протікає лише за реакціями (1), (2), а зі зменшенням лужності все сильніше проявляється також реакція (3).

Каталітичний спосіб розпаду знайшов широке застосування. Проте, руйнування активного хлору «потрійною сіллю» призводить до появи у стоках нових забруднень, які характеризуються великою тривалістю, пов'язаною з осадженням та складуванням відпрацьованих гідроокисів в шламонакопичувачах, що у кінцевому результаті призводить до підвищення вартості процесу очистки. Крім того, недоліком каталітичного методу є і те, що він не забезпечує повного знехлорення. Доволі істотна і втрата з обробленим каталізатором дефіцитних металів.

Очистка розчинів від активного хлору можлива шляхом фільтрування через різноманітні матеріали, найбільш розповсюдженими з яких є активоване вугілля. Процес знехлорення на активованому вугіллі протікає за такою схемою:



Здатність хлору до відновлення зростає зі збільшенням кислотності, чим пояснюється кращий ефект знехлорення в нейтральних та кислих розчинах.

При адсорбції хлор перетворюється у хлор-йон, і вода, що виходить з адсорбера, містить йонів хлору більше, ніж на вході. Цей процес супроводжується поступовим розчиненням матеріалу фільтра. Крім того, відбувається поступове ослаблення дехлоруючої здатності вуглецевого фільтру внаслідок заповнення пор вугілля продуктами реакції і зваженими частками, що знаходяться у розчині. Регенерацію вугілля проводять зворотним струменем води, гарячим розчином соди або оксиду натрію та іншими способами. Значний інтерес являє вплив хлорної води і луку. Така комбінована обробка не тільки повертає вугіллю його первинну адсорбційну здатність, але й активує його. Регенерація полягає у обробці вугілля 1-2 н. розчином гарячого оксиду натрію або соди після промивання вугілля хлорною водою з вмістом хлору 30-70 мг/л. Ефект регенерації і активування пояснюється окисом поверхні вугілля, відмиванням наявних у вугіллі смолистих речовин і розпушуванням внутрішньої поверхні вугілля.

В результаті проведених досліджень встановлено, що марка вугілля не впливає на процес знехлорення. Знехлорення на активованих вугіллях протікає із зручними швидкостями при попередній кислотності води до рН 7. В результаті знехлорення проходить підкислення розчину хлору, оскільки продукт знехлорення – соляна кислота неперервно виводиться з колони. Таким чином, процес знехлорення не потребує періодичної регенерації вугілля. Необхідно періодично додавати вугілля в колону для компенсації його затрат на згорання.

При рекомендованому режимі знехлорення стічних вод концентрація активного хлору у воді до вугільної колони має бути не більше 100 мг/л, на виході з колони – 0,1-0,3 мг/л; рН стічної води до знехлорення – не більше 7; швидкість подачі – 10-20 м/год.; температура знехлорення 60-90 °С; витрати вугілля – 0,1 г/м³ води.

Для дехлорування розчинів поряд з активованими можна використовувати і неактивоване деревинне вугілля, вугільний пил, графітову насадку, відходи граніту. Дехлорування за допомогою сорбентів – достатньо ефективний метод очистки стічних вод, що містять порівнянно невеликі концентрації активного хлору. Він може застосовуватися як заключна стадія. Основною перевагою методу є те, що в знешкоджені розчини не вносяться ніякі сторонні домішки.

Проте, усе активоване вугілля, що виготовляється промисловістю, може працювати лише у кислому середовищі і при невеликих початкових концентраціях хлору, а в нейтральних та лужних середовищах вони руйнуються у присутності активного хлору з утворенням гумінових речовин та забарвленням розчину у бурий колір. У той же час, переважна

більшість технологічних розчинів та стічних вод мають лужне середовище. У зв'язку з цим, проявляється необхідність у сорбентах, що працюють у широких інтервалах рН.

З цією метою було випробувано новий вуглемісткий сорбент – мікропористий антрацитовий сорбент з розміром часток до 0,25 мм та проведена оцінка її ефективності у порівнянні з неактивованим антрацитом та традиційно використовуваним для цієї мети у хімічній промисловості графітом та активованим вугіллям АР-3.

У результаті випробувань було встановлено, що графіт та неактивований антрацит неефективні при будь-яких значеннях рН. У кислих середовищах при необхідних концентраціях неактивованого хлору з задовільним часом (3-6 хв) та високою ефективністю знехлорення йде і на вугіллі АР-3, і на МАА, проте на МАА потрібно значно менше часу контакту, тобто його кінетичні властивості значно кращі. Це особливо помітно при вищих концентраціях активного хлору (0,3 – 1 г/л). При значенні рН 8 різниця у ефективності МАА та АР-3 ще більш помітна.

При рН 12 та у електроцолоках працездатний практично лише МАА. У лужних середовищах необхідний час контакту для знехлорення на МАА більший, ніж у кислих. Це пов'язано з тим, що швидкість відновлення кислоти набагато вища, ніж гіпохлоритів.

Застосуванням МАА для знехлорення лужних розчинів обмежується початковою концентрацією гіпохлоритів 6 г/л, вище якої сорбент починає руйнуватися, очевидно за рахунок утворення гумінових речовин. Слід зазначити, що вугілля АР-3 руйнується у тих самих умовах при концентрації 3 г/л.

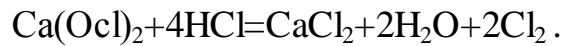
Таким чином, мікропористий активований антрацит(МАА) являється найбільш ефективним та економічним сорбентом для очистки технологічних розчинів і стічних вод від активного хлору на виробництвах хімічної, металургійної та інших галузей промисловості.

Всі зазначені методи дехлорації характеризуються тим, що при їх використанні не утилізується активний хлор. Питання регенерації хлору до деякого ступеня вирішується при кислотному розкладі гіпохлоритних стоків, оснований на окислювальних властивостях гіпохлориту. Кислотне знехлорення можна проводити як сірчаною, так і соляною кислотами. Процес проводиться таким чином: абгази, що містять розбавлений хлор, пропускаються через шлам гідроксиду кальцію, у реакції утворюється водний розчин гіпохлориту кальцію, причому гідроксид подається з надлишком, що складає у кінці стадії приблизно 1-6 %. Потім у зону реакції подається сірчана кислота у якості забезпечувача рН =1,2-1,7. Температура реакційної суміші 30-60 °С. Реакція протікає за рівнянням:



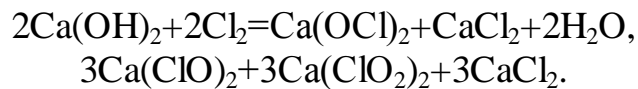
Хлор, що утворюється, поступає на сушку, а шлам гіпсу виводиться з зони реакції. Цей метод дозволяє використовувати відпрацьований вапняк та відпрацьовану сірчану кислоту, викид яких не бажаний, з вилученням цінного продукту – хлору.

З метою вилучення хлору на одному з підприємств були проведені випробування з використанням соляної кислоти, при цьому розкладення протікає відповідно до реакції:



Однією з головних складнощ, що проявляються при кислотному знехлорюванні, є наявність на газовій стадії поряд з хлором двоокису хлору.

Поява на газовій стадії двоокису хлору пов'язана з неправильним проведенням процесу поглинання абгазів вапняним молоком у санітарних колонах, який протікає у дві стадії:



Перша реакція протікає, друга – тільки після того, як весь луг прореагує з хлором. Друга реакція є каталітичною, оскільки йде у присутності розчиненого хлору та продовжується всього 1-2 хв., при цьому майже весь гіпохлорит переходить у хлорид та хлорат. Початок другої реакції визначається за стрибкоподібною зміною температури. Отже, для того, щоб максимально скоротити перехід гіпохлорату у хлорид, необхідно строго контролювати процес поглинання абгазів вапняковим молоком, не допускаючи підвищення температури вище допустимої границі та повного використання луку. При переході від лужного середовища до нейтрального спостерігається значно швидше перетворення гіпохлорита в хлорат. У зв'язку з цим рекомендовано закінчувати процес хлорування при надлишку гідроксиду кальцію 1-6 %.

Слід також зазначити, що як би ретельно не виконувалися умови хлорування, незначне перетворення гіпохлорита у хлорат завжди відбувається. Деяка кількість хлоратів у розчині завжди утворюється і за рахунок постійного протікання процесу саморозпаду, та за рахунок каталітичного розпаду, зумовленого наявністю у розчині домішок металів.

У подальшому, при додаванні різноманітних відновників, відбувається первинне відновлення хлорату до хлориду з подальшим перетворенням у двоокис хлору за рахунок відновлення хлоридом у кислому середовищі:



Під час процесу знехлорення можуть також утворюватися хлорати при взаємодії хлору з гіпохлоратом, що також відновлюються до двоокису хлору. Утворення та вихід двоокису хлору зумовлені рівновагою:



Виведення двоокису хлору у цій реакції максимальний при температурі, близькій до 35 °С. Отже, щоб зменшити утворення двоокису хлору у газовій фазі, необхідно проводити процес знехлорення при температурі, відмінній від 35 °С.

2.3 Обґрунтування методу детоксикації пестицидів металургійними шлаками

Знезараження пестицидів – одна з найбільш актуальних проблем рослинництва, ветеринарії, захисту навколишнього середовища тощо. Для детоксикації використовують фізичні, хімічні і біологічні методи.

Фізичні методи (термічна деструкція, спалювання, мікрохвильове випромінювання) зв'язані з великими витратами енергії і часто небезпечні. Біологічна (біохімічна) детоксикація протікає і вимагає тривалого часу та суворого дотримання ряду умов (визначеної температури, аерації та ін.), що не завжди можливо.

Найбільше практичне застосування мають **хімічні методи детоксикації**, що засновані на реакціях відновлення, гідролізу, нуклеофільного заміщення й окислювання. Найбільш активні складні багатоконпонентні суміші, що містять розчинники, поверхнево-активні речовини, поліфункціональні аміни. Однак вони дорогі і малодоступні, тому практично не використовуються. Окиснювачі – вапно, хлористий сульфурил, гіпохлорити та ін. не тільки руйнують пестициди, але і модифікують нативні речовини навколишнього середовища, у тому числі хлорують органічні компоненти.

Таблиця 2.6 – Хімічний склад металургійних шлаків

Шлаки заводу	Хімічний склад			Модуль основності
	SiO ₂	CaO	FeO	
Азовсталь	0,7	52,7	10,3	6,04

Як пестициди, що підлягають детоксикації, використовували ті з них, що складають найбільш розповсюджені групи – фосфати, фосфонати, сульфіді, синтетичні піретроїди. Детоксикації були піддані: ДДВФ,

перметрин, дифос (абат) і хлорофос. Перметрин випробували у вигляді препаративної форми “Амбуш”.

Для детоксикації використовували 0.5%-ні водяні емульсії пестицидів. Усі вони мають інсектицидну активність, тому процес детоксикації контролювався на підставі зниження ними показника інсектицидної активності по відношенню до кімнатної мухи і по змісту активно діючої речовини. Досліди проводили в літній час при температурі повітря 18-26°C, застосовуючи різноманітну тару чи на відкритих майданчиках.

Детоксикація в будь-якій тарі (бак, казан, цистерна і т.д.) з використанням здрібненого шлаку при відношенні його до емульсії токсиканта 1:2 і короткочасне перемішування суміші (10 хв) протікає дуже активно. Рівень інсектицидної активності завдяки детоксикуваній дії шлаків через 2-1 год знижується в кілька разів.

Особливості пов'язані з хімічним складом: чим вище в шлаку наявність оксидів кальцію і марганцю і більше модуль основності, тим більше вони активні в детоксикації. Шлаки, що містять багато оксидів кремнію й алюмінію, що відрізняються невисоким модулем основності, мають низьку активність. ДДВФ, дифос хлорофос за 120 год. розкладаються цілком. Після закінчення цього терміну їхня інсектицидна активність співвідносна з фоною, тобто не відрізняється від активності водного екстракту шлаку без пестициду (10-13%). У продуктах розкладання відсутні діючі речовини, що визначали методом тонкошарової хроматографії. Відносно більш стійким виявився амбуш, що через 120 год. детоксикації виявляв невелику активність, що трохи перевершує фонову. Процес детоксикації хлорофосу має особливість, що не спостерігається в інших пестицидів. Через 1 год. після початку досліду його інсектицидна дія зростає під впливом шлаків з високим модулем основності. Це можна пояснити переходом хлорофосу в лужному середовищі в більш токсичний і більш високолетучий ДДВФ. Тому при детоксикації хлорофосу варто вжити заходів для попередження попадання ДДВФ в атмосферу, наприклад, щільно закрити тару.

На швидкість детоксикації значний вплив робить розмір часток шлаку, він більш помітний в перші години процесу детоксикації (табл.2.7).

Шлак з високим ступенем дисперсності при взаємодії з водною емульсією пестициду швидше утворить лужне середовище, що сприяє гідролізу.

На детоксикацію впливає також масове співвідношення емульсія пестициду/шлак.

Збільшення зазначеного співвідношення до 2,5 недоцільно, тому що знижується ефективність детоксикації. Зменшення його до одиниці не позначається істотно на підвищенні ефективності детоксикації. Тому найбільш оптимальним варто визнати відношення емульсії ДДВФ/шлак у

межах від 1 до 2. При цьому детоксикація повинна проводитися в якій-небудь ємності (цебро, бак, цистерна, бетонована чи покрита пластиком яма). При детоксикації в купі шлаку, насипаної у вигляді конуса на асфальтовий, бетонний чи утрамбований земляний майданчик, методом затікання емульсії токсиканта в поглиблення конуса на верху купи зазначене співвідношення має важливе значення. Надлишкова кількість емульсії призводить до того, що шлак не в змозі сорбувати її цілком, тому частина її розтікається по майданчику і може потрапити в навколишнє середовище. При недоліку емульсії не забезпечується повне використання шлаку. При відношенні емульсія/шлак від 1:2 до 1:4 емульсія цілком сорбується масою навіть грубодисперсного шлаку. При детоксикації на відкритому майданчику купу шлаку закривали руберойдом для захисту від дощу. Через 7 діб спостерігали зниження інсектицидної активності до рівня фонові і не знайшли діючих речовин у пробах, відібраних із продуктів деструкції. Таким чином, встановлено, що **металургійні шлаки, особливо ті з них, що мають високий модуль основності і значний зміст оксидів лужноземельних елементів, виявляють підвищену активність при детоксикації пестицидів.** Процес детоксикації не вимагає дорогого устаткування. Завдяки поєднанню гідролізу й окислювання, процес руйнування пестицидів протікає глибоко до утворення нетоксичних продуктів. Тому шлаки, використані для детоксикації, можуть застосовуватися як добрива для збагачення ґрунту фосфором, кальцієм, магнієм і різноманітними мікроелементами.

Таблиця 2.7 – Вплив розміру часток шлаку на швидкість детоксикації

Розмір часток шлаку, мм	Інсектицидна активність ДДВФ (%) при тривалості детоксикації, (год)			
	1	5	24	120.
0,01-0,1 1-3	77 100	23 80	20 73	10 17

Таблиця 2.8 – Вплив величини співвідношення емульсії ДДВФ/шлак на детоксикацію

Масове співвідношення емульсія/шлак	Інсектицидна активність ДДВФ (%) при тривалості детоксикації, (год)		
	1	3	24
2,5:1	93	57	43
1.8:1	77	23	20
1,5:1	70	20	13
1,0:1,0	67	17	10
0.5:1	63	20	13

2.4 Обґрунтування доцільності використання плазмохімічних методів знешкодження пестицидів

Швидкий розвиток плазмохімії і плазмохімічної технології за останнє десятиліття сприяв створенню в 65 – 70 роках перших дослідно-промислових плазменних установок для знешкодження і регенерації промислових відходів.

Існуючий рівень знань про процеси розпаду і синтезу органічних сполук при температурах до 2000 К, а також рівень техніки, що забезпечує спрямованість реакції з одержанням необхідних продуктів, не дозволяють поки що створювати промислові установки знешкодження відходів з випуском продуктів, які використовуваних у народному господарстві. Але низькотемпературна плазма може використовуватися вже зараз як нагрівач повітря, у середовищі якого можуть здійснюватися реакції окислювання органічних речовин. Використання плазменних голівок при основних методах знешкодження дозволяє скоротити об'єм камер згорання і відмовитися від витрати палива на процес знешкодження.

У США з 1965 по 2000 р. потрібно буде видалити 10 млрд. т відходів. Автори вважають, що використання для цих цілей існуючих установок вогневого знешкодження стає недоцільним у порівнянні з плазменними установками.

На рис. 2.30(а,б) показані деякі конструкції плазменних хімічних реакторів, що можуть бути застосовані для знешкодження рідких відходів. У нижню частину камери згорання, що являє собою металевий кожух, облицьований зсередини вогнетривким матеріалом 2, уведений пальник 3 плазменного генератора, через який подається повітря з температурою 5000–7300 К. Через розподільне кільце 4 у камеру подається додаткове повітря для псевдозрідження твердих часток і охолодження їх до 1350–2000 К. Знешкоджувані продукти надходять у шар псевдозріджених часток через форсунки 6. Продукти реакції, охолоджені вторинним повітрям, подаваним через пристрій 8, виводяться через штуцери 7.

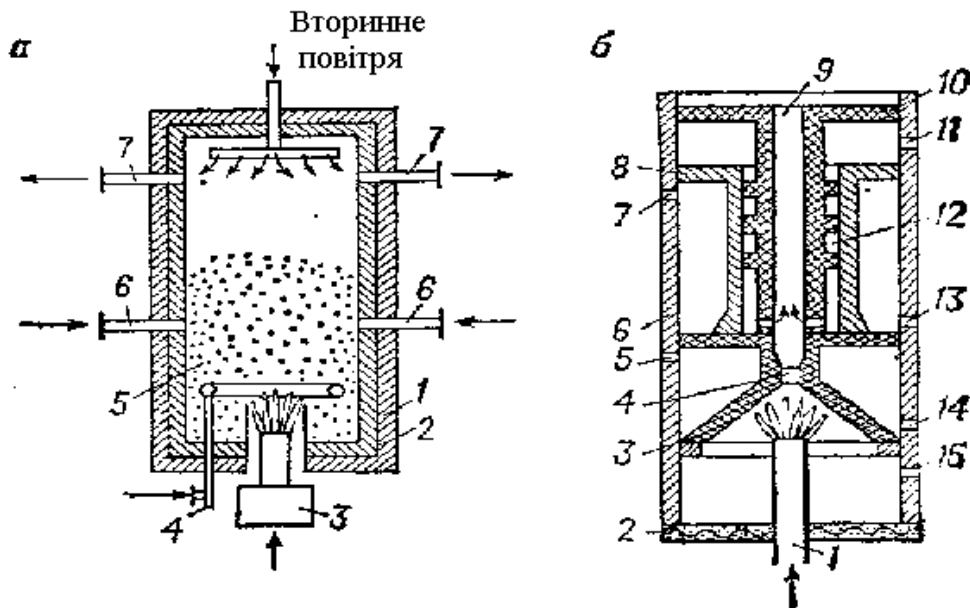


Рисунок 2.30 – Конструкція плазових камер згорання. а-плазмохімічний реактор із псевдозрідженим шаром; 1–корпус; 2–вогнетривкий матеріал; 3–плазменний пальник; 4–колектор повітря; 5–частки матеріалу; 6–форсунка; 7–штуцер для виходу продуктів згорання; 8–пристрій для охолодження б–плазмохімічний реактор камерного типу: 1–плазменний пальник; 2–ізолююча перегородка; 3–лійка; 4–сопловий отвір; 5, 7, 13, 14, 15– отвори для входу і виходу охолодженої води; в–корпус реактора; в–кожух; 9– канал; 10–стінка; 11–отвір для введення знешкоджуваних продуктів; 12–спіральный канал

Плазмохімічний реактор, представлений на рис. 2.30, характеризується тим, що його корпус 6 укладає в собі ковпак 9, стінки якого 10 відділені спіральним ковпаком 12 від циліндричного кожуха 8. Подача відходів здійснюється через отвір 11.

Висока вартість електроенергії і складність проблем, пов'язаних із плазменною технологією, визначили нерентабельність даного методу в даний час для знешкодження і регенерації промислових відходів. Однак, такий стан незабаром зміниться. За рахунок будівництва, зокрема атомних електростанцій, вартість електроенергії буде знижуватися, у той час як вартість палива в зв'язку з його обмеженістю буде збільшуватися. Ріст досліджень у космічній і ядерній техніці буде сприяти удосконаленню плазмохімічних процесів і їхнього апаратурного оформлення. Тому в найближчі десятиліття варто очікувати більш широкого застосування цього методу не тільки для знешкодження, але й для регенерації промислових відходів.

Проблеми екологічної безпеки все більше привертають увагу як вчених, так і виробників, що визначає необхідність більш строгого і системного аналізу стану оточуючого середовища і потребує не тільки прогнозувати ситуації, а й запобігати небажані наслідки техногенної діяльності.

У процесі своєї діяльності людство створило такі супертоксичні речовини, як поліхлоровані дибензо-*n*-діоксини (ГГХДД), дибензофурані (ПХДФ) і біфеніли (ПХБ), що особливо небезпечні як для людини, так і для навколишнього середовища, і зараз гостро стоїть проблема їхнього знищення. При цьому встановлено, що для людини гостра токсичність діоксинів і подібних їм сполук не є критерієм безпеки.

Дані останніх років показують, що небезпека діоксинів полягає не стільки у високій токсичності, скільки в кумулятивній дії і віддалених наслідках.

Встановлено, що ПХДД утворюються навіть під час багатьох природних термічних процесів при температурі 750 – 900 °С при окислюванні органіки в присутності хлору. Названі речовини є найбільш шкідливими, але не єдиними надтоксичними продуктами.

В даний час тільки на території Вінницької області складовано близько 700т врахованих, а також невизначена кількість неврахованих пестицидів і гербіцидів, заборонених до застосування. На підприємствах області деклароване утворення до 300 т/рік органічних відходів 1 і 2 класів безпеки, причому, як правило, багато відходів не декларуються і захоронюються на території підприємств.

У зв'язку з цим гостро стоїть питання про методи утилізації небезпечних відходів. На наш погляд, одним з перспективних способів знищення є плазмохімічний метод, що має багато переваг перед вогневим. За рахунок підвищення температури за допомогою енергії електричної дуги до 2000-2500 °С процес розкладання діоксинів завершується протягом 0,05-0,1 с, що дозволяє зменшити габарити реактора. Відсутність розведення продуктів згорання топковими газами знижує навантаження на систему газоочистки і зменшує як розміри системи, так і абсолютний викид шкідливих речовин в атмосферу.

Однак, для успішного знищення небезпечних речовин необхідно проводити обов'язкову діагностику плазмохімічного процесу на всіх стадіях від найвищих температур, що реалізуються в дуговому розряді, до температур після загартування плазми, що можна проводити по емісійних спектрах молекул і радикалів плазми. Це, у свою чергу, дозволяє визначити час і місце втручання в плазмовий потік з метою зміни його хімічного складу і керування процесом спрямованого синтезу.

Існуючі системи плазмохімічної утилізації відрізняються, головним чином, пристроєм плазмохімічного реактора, і їхнім основним недоліком є

відсутність оперативного контролю за процесами, що протікають у плазмі як на стадії її генерації, так і на стадії загартування.

Наприклад, на кафедрі навколишнього середовища Пермського ДГУ розроблена лабораторна плазмохімічна установка утилізації небезпечних відходів продуктивністю до 10 кг/год відходів. Установка включає плазмотрон, вузли подачі реагентів, плазмохімічний реактор, систему газоочистки, систему нейтралізації кислот і систему діагностики.

Проведені експерименти по утилізації крохмалю продемонстрували повну відсутність органічних сполук після обробки розчину при температурах у реакційній зоні 800 – 1400 °С, що свідчить про ступінь розкладання понад 99,9999 %. Разом з тим, відзначена наявність краплинної вологи в нижній частині реактора, що виникає при неоптимальних умовах змішання розчину з плазмоутворюючим газом.

В експериментах по утилізації бензолу застосовували два види окиснювачів – воду і повітря. При роботі з водою при температурах від 800 до 1400 °С і незалежно від умов змішування виявлено нагромадження краплинної вологи в нижній частині реактора, що не бере участь в реакції. У зв'язку з цим, для даного реактора ступінь надлишку води від стехіометрії при надійній деструкції бензолу склала 2 – 2,4. При надлишку води на виході з реактора з'являється сажа. Ступінь деструкції бензолу склала 99,997 % і не залежала від температури, що свідчить про неоптимальність змішування продуктів. Наявність краплинної вологи в реакторі неприпустима за технологічними міркуваннями.

В іншій серії експериментів як окиснювач використовували повітря. Ступінь деструкції бензолу змінювалася від 99,99 % до понад 99,9999 % (відсутність концентрацій що реєструються) при зміні температури в реакційній зоні від 800 до 1200 °С. При цьому максимально досягнутий ступінь розкладання органіки склав 99,9994 %. Підвищення температури до 1500 °С помітного впливу на процес не чинило.

Вплив ступеня надлишку повітря на технологічні параметри визначався при температурі 1200 °С. При ступені надлишку повітря нижче 0,53 вимір ступеня деструкції виявлявся неможливим через утворення сажі. При зміні від 0,53 до 0,87 ступінь деструкції бензолу збільшилася з 99,997 % до понад 99,9999 %. Підвищення ступеня надлишку повітря вище одиниці приводило до утворення значних кількостей оксидів азоту. В усіх випадках спостерігалася наявність залишкових кількостей нітробензолу.

У результаті проведених експериментів встановлено, що:

- проточна схема реактора доцільна за умови використання як окиснювача повітря;
- у даному реакторі досягається задовільний ступінь конверсії бензолу і деструкції органіки, збільшення температури в реакційній зоні сприяє зменшенню її розмірів;

– при використанні повітря як окиснювача значну проблему являє утворення оксидів азоту;

– використання води чи водяної пари як окиснювача виключає утворення оксидів азоту і знижує матеріальні потоки, але вимагає істотної доробки реактора і значних енерговитрат.

Фахівцями проведено проектне розроблення автономної пересувної установки на базі теплоізолюваної залізничної секції і мобільної установки контейнерного типу і виконаний розрахунок матеріального і теплового балансів. Для забезпечення повної автономності необхідна одна теплоізолювана секція для технологічного устаткування, одна платформа з краном для транспортних контейнерів відходів і один критий вагон для запчастин і матеріалів, а також проживання обслуговуючого персоналу. Найбільшу площу займає автономна система водопостачання. Економічний ефект установки при переробці 1 т відходів може складати 1,5 – 2 млн. грн.

Акціонерним товариством ПЛАТЕКС (Росія, НДЕЦ МДУ) була розроблена технологія плазмотермічної переробки пестицидів та інших відходів.

1. Галузь застосування і об'єкт розробки. Технологія призначена для переробки (знищення) утримуючих органічні матеріали відходів – побутового сміття, промислових відходів, токсичних органічних сполук, медичних відходів, пестицидів, заборонених до застосування чи з простроченим терміном придатності та ін. Здійснюється за допомогою плазмового конвертора в складі підприємства, що переробляє відходи. У порівнянні з традиційною технологією спалювання застосування плазмової конверсії підвищує економічність переробки й істотно знижує негативний вплив на навколишнє середовище.

2. Особливості технології. Основу технології складає термохімічна конверсія органічного компонента відходів у синтез-газ, що піддається ефективному очищенню з утриманням як корисних компонентів газу CO і H₂, які можна використовувати в якості чистого енергетичного палива та як сировину для технологій органічного синтезу. У процесі конверсії гальмується утворення NO_x, а S, Cl, F як полутанти віддаляються у формі, що може більш активно зв'язуватися абсорбентами або спалюватися. Вища, ніж при спалюванні відходів, температура в конверторі (1300 - 1500 проти 850⁰ С) забезпечує необхідну повноту руйнування діоксинів, фуранів і інших шкідливих речовин. Важкі метали з відходів міцно зв'язуються рідким шлаком і не вимиваються ґрунтовими водами. Власне, плазмотермічний конвертор – це високотемпературна теплоізолювана реакційна камера, де руйнування матеріалів здійснюється під впливом плазмових вихрів, які генеруються з участю дугового розряду. При розробці плазмотермічного конвертора використані нові потужноструміві

електродугові вузли зі спеціальним захистом. Конвертор характеризується високим енергетичним ККД, і процес у ньому близький до автотермічного. Для досягнення великого терміну служби конструкції він виконаний зі спеціальним захистом стінок. Ресурс застосовуваних у ньому електродів складає більш 1000 год. при струмі порядку 1 кА без видимих слідів електроерозії на дослідних моделях.

3. Дослідно-промислова плазмотермічна установка. Відповідно до зазначених принципів фахівці ПЛАТЕКС у співробітництві з Московським Державним Університетом і Об'єднаним інститутом високих температур Російської Академії Наук в експериментальному комплексі останнього створили дослідно-промислову плазмотермічну установку для безпечного знищення токсичних речовин (зокрема пестицидів) у формі емульсій або сипучого матеріалу (дустів). Установка включає плазмотермічний конвертор, камеру доопалювання, камеру витримки й охолодження, циклон, а також допоміжні системи подачі вихідного матеріалу й окиснювача, введення абсорбенту, упорскування охолодної води, електрозабезпечення на основі керованого інвертора. Устаткування може бути розміщене на двох автоплатформах і разом із транспортабельним дизель-генератором використовуватися як пересувна установка для знищення токсичних речовин безпосередньо поблизу місць їхнього складування (поховання). Практичні тести установки проводилися за завданням муніципального підприємства Москви МОСВОДОКАНАЛОМ і включали знищення осаду стічних вод.

Параметри дослідно-промислової установки:

1. Потужність електродугового джерела плазми (оптимізується відповідно до витрати і калорійності підлягаючого знищенню речовини) - 200 кВт.

2. Продуктивність - 0.3 т/год.

3. Вид сировини, що переробляється – водяна/масляна емульсія, сипучі подріблені матеріали.

4. Забезпечуються нормативи ПДВ по атмосферних викидах, дотримується ПДК важких металів у ґрунтових водах при похованні скляного шлаку.

5. Плазмотермічний конвертор для підприємств промислової переробки відходів. У результаті досліджень і проектних розробок, здійснених АТ ПЛАТЕКС протягом останніх років, накопичено достатньо даних і спеціальних знань ноу-хау для створення великомасштабного термічного конвертора, призначеного для використання в складі промислових підприємств з переробки й утилізації відходів. Основні параметри такого роду підприємств приведені нижче.

Характеристики сміттєпереробних заводів:

1. Компонування конверторів у складі підприємств з переробки відходів - блочно-модульна, рівнобіжна.
2. Продуктивність одиничного конвертора – 5 -10 т/год.
3. Питома витрата електроенергії - 700 МДж/т.
4. Енергетичний вихід по газосинтезу: при 50 % вологості сировини - 4000 МДж/т; при 10% - 11000 МДж/т.
5. Економія по устаткуванню в порівнянні зі сміттєспалювальними заводами: зниження теплового навантаження на власне теплофікаційне устаткування - 50-80 %; зниження питомої витрати газів у системі очищення – 70-80 %.

2.5 Електрохімічні методи знешкодження пестицидів

Електрохімічне окислення розчинів, що містять токсичні органічні речовини, часто економічно доцільніше, ніж інші методи їх знешкодження. Під час електрохімічного очищення в електролізері відбувається декілька процесів: окислення на аноді, електрокоагуляція, електрофорез колоїдних частинок, електрофлотаж.

У разі електрохімічної обробки процеси електрохімічного відновлення й окислення відбуваються відповідно на катоді та на аноді. Катодні процеси зумовлені приєднанням водню або заміщенням електро-негативних функціональних груп органічних домішок на Гідроген. Анодні процеси можуть відбуватися в двох напрямках. По-перше, це виділення і взаємодія атомарного Оксигену з органічними речовинами або взаємодія з ними пероксиду Гідрогену, який утворюється внаслідок безпосереднього віддавання електрона аніону органічної молекули. Інший шлях – звичайне окислення хемосорбованих молекул органічної речовини оксигеновмісними сполуками.

Як і в разі глибокого окислення органічних речовин у рідкій або парогазовій фазі, анодне окислення органічних речовин відбувається з утворенням проміжних або кінцевих продуктів окислення (альдегідів, кетонів, органічних кислот, CO_2 , H_2O). Перебіг реакцій окислення залежить від матеріалу електродів, густини струму, концентрації речовин, сольового складу, рН тощо.

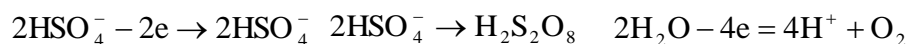
Важливого значення під час електрохімічного окислення набуває густина струму. За малої густини струму значна частина Оксигену, який утворюється на аноді, виділяється у вигляді газу кисню і практично не використовується в реакціях окислення. Правильний підбір матеріалу електрода великою мірою впливає на ефективність електрохімічного окислення. Найчастіше для виготовлення анодів використовують електропровідні корозійностійкі матеріали: металічні – сталь, нікель, свинець, платину, неметалічні – вугілля, графіт, магнетит (Fe_3O_4), оксиди

свинцю (IV), мангану (IV) тощо. Найстійкіший матеріал – платина. Однак її висока вартість змусила виготовляти аноди з титану і вкривати їх тонким шаром (2–3 мкм) платини. Матеріал катода повинен бути хімічно стійким, активним і дешевим.

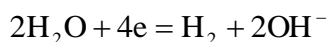
У процесі електрохімічного окислення води як розчинника на аноді та на катоді виділяються різні продукти електролізу, особливо газу (водень і кисень), які утворюють вибухонебезпечні суміші. З метою запобігання їх змішуванню застосовують діафрагми, які розділяють катодний та анодний простір. До матеріалу діафрагми ставляться такі вимоги: механічна міцність, хімічна стійкість та достатня пористість для того, щоб падіння напруги в ній було невелике. Для виготовлення діафрагм використовують кераміку, азбест, скло, дерево тощо. Останнім часом часто застосовують йонітні мембрани завдяки їх вибірковій йонній провідності. Очищення стічних вод відбувається внаслідок перебігу реакцій на обох електродах. В електрохімічних окисно-відновних процесах багато токсичних речовин змінюється, й утворюються інші, менш токсичні речовини. Іноді сполуки, які утворюються, мають малу розчинність у воді і випадають в осад.

Спосіб хімічного і електрохімічного рідкофазного знешкодження пестицидів фенокисьного ряду може здійснюватись системою, яка утворюється при пропусканні постійного струму через розчин сірчаної (сульфатної) кислоти з концентрацією 40-90% при температурі вище 40°C.

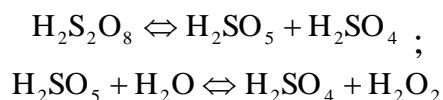
В процесі електролізу на електродах відбуваються такі реакції:
на аноді:



на катоді:



Утворені речовини при підвищеній температурі вступають в побічні реакції в об'ємі розчину:



Друга стадія розпочинається після того, як перша стадія реакції відбудеться на 80-90%.

Таким чином, при електролізі розчину сірчаної кислоти в анодному просторі утворюється надсірчана (пероксидсірчана) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, мононадсірчана H_2SO_5 кислоти і перекис водню H_2O_2 . Обидві надкислоти являються похідними перекису водню, а тому мають високі окисні

властивості. Сильним окисником серед них є мононадсірчана кислота. Вона з багатьма органічними речовинами активно реагує, перетворюючи їх на оксиди і воду.

Тому, якщо в анодний простір діафрагмового електролізера ввести пестицид у вигляді суспензії або емульсії, то в процесі електролізу за рахунок високого окисного потенціалу утворених речовин ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 , H_2O_2) відбувається їх повне окислення.

З іншого боку, багато пестицидів здатні безпосередньо брати участь в анодній реакції з утворенням нових, більш реакційно здатних речовин, що підвищує швидкість їх руйнування на етапі окисно-відновної реакції.

Матеріалом для анодів може бути полірована платина або сплав осмій-рутеній-титан (ОРТ). Шорсткість поверхні викликає помітне зниження виходу пероксидсірчаної кислоти за струмом. В якості матеріалів катоду можна використати свинець і графіт, але з екологічної точки зору перевага надається графіту. З метою зниження втрат активного кисню (за рахунок катодного процесу відновлення) електродні простори розділяються малопроточною діафрагмою. Діафрагми виготовляються із кераміки, фарфору і композиційних матеріалів.

Вихідний розчин H_2SO_4 змішується з пестицидом і потрапляє в анодний простір електролізера, в якому він підігрівається до температури 40-80°C і в процесі електролізу безперервно перемішується. Після закінчення процесу повного окислення пестициду розчин фільтрується. Фільтрат промивається водою і використовується для виготовлення цегли.

Основні характеристики електролізера:

1. Навантаження, кА. 0,2-0,5
2. Напруга, В 6-12
3. Густина струму, кА/м² 0,2-0,5
4. Вихід $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ за струмом 68-70%
5. Витрати Pt на 1т пестициду 0,7-1,1 г.
6. Витрати Pt на 1т пестициду 0,7-1,1 г.
7. Температура аноліта °С 40-90
8. Склад електроліту, г/л H_2SO_4 400-900

Габарити електролізера, м:

довжина	10,5
ширина	0,8
висота	0,86

Матеріал – нержавіюча сталь, футерована.

Для знешкодження високотоксичних пестицидів, які містять в своєму складі хлор (хлорвмісні ароматичні або поліароматичні) можна запропонувати комбінований хімічний і електрохімічний спосіб. В його основі покладені реакції обміну і анодного окислення при пропусканні постійного струму через розчин гідроксиду і алюмінату натрію з

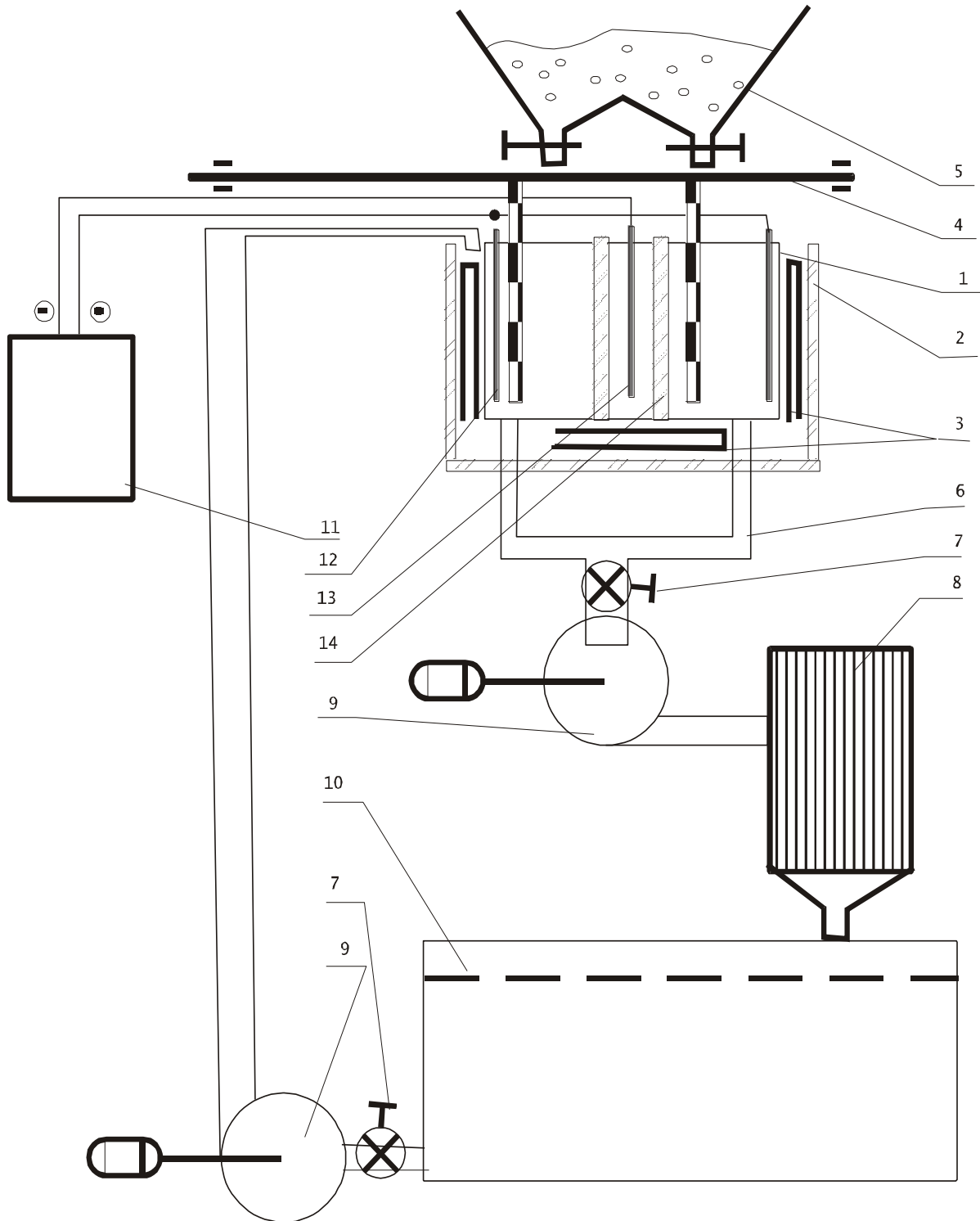


Рисунок 2.31 – Схема електрохімічного знешкодження пестицидів з електродами на основі нержавіючої сталі: 1- ванна електролізу, 2- кожух, 3- ТЕНи, 4- механізм перемішування, 5- бункер з пестицидом, 6- трубопровід, 7- запорний кран, 8- фільтр, 9- насос, 10- ванна приготування розчину, 11- ВАКР, 12- аноди з нержавіючої сталі, 13- катод з нержавіючої сталі, 14- мембрана

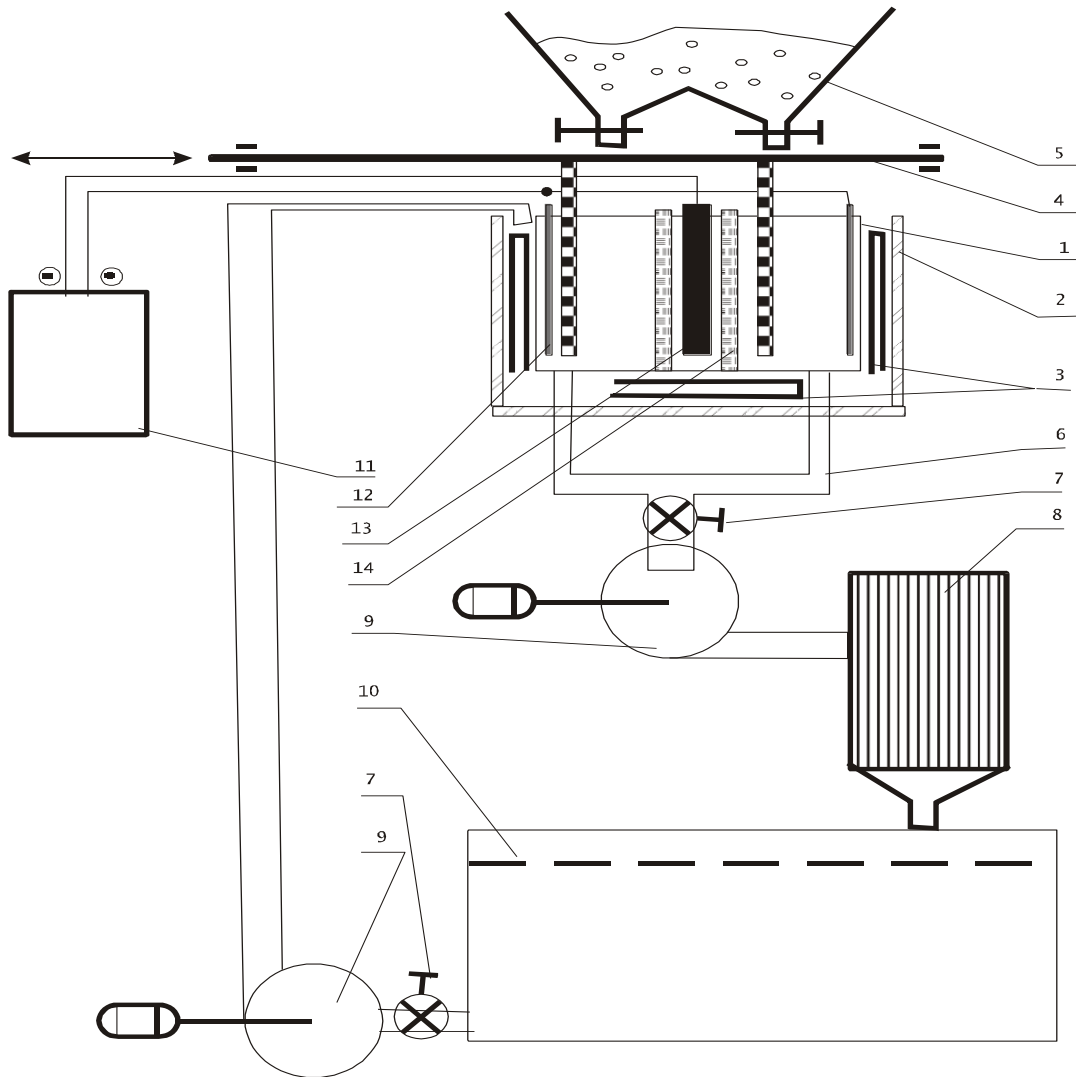
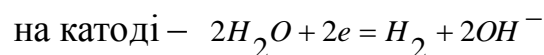
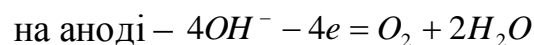


Рисунок 2.32 – Схема електрохімічного знешкодження пестицидів з платиновим анодом та графітовим катодом: 1- ванна електролізу, 2- кожух, 3- тени, 4- механізм перемішування, 5- бункер з пестицидом, 6- трубопровід, 7- запорний кран, 8- фільтр, 9- насос, 10- ванна приготування розчину, 11- ВАКР, 12- аноди з платини, 13- катод з вуглецю (графіту), 14- мембрана

концентрацією 20-50% при температурі кипіння розчину. В процесі електролізу на електродах відбуваються такі реакції:



Таким чином, при електролізі водного розчину суміші гідроксиду, алюмінату натрію і пестициду в анодному просторі зростає концентрація

гідроксильних груп, що при високій температурі спричиняє велику швидкість обміну хлору з пестициду на гідроксильну групу. Алюмінат натрію взаємодіє з іонами хлору, утворюючи при цьому хлоралюмінат.

Утворені нові органічні речовини вступають в реакції анодного окислення і окислення киснем, який виділяється на аноді.

Матеріалом для електродів є нержавіюча сталь.

Знешкодження пестицидів проводять в електролізері діафрагмового типу. Діафрагма виконана із азбестової тканини, армованої металевим дротом. На рис.2.31, 2.32 приведені схеми хімічного та електрохімічного знешкодження хлорвмісних пестицидів.

2.6 Обґрунтування можливостей біологічних технологій нейтралізації пестицидів

Біологічні технології утилізації пестицидів базуються на використанні мікроорганізмів (аеротенки, метантенки, оксітенки) та гідробіонтів, до яких відносяться водорості (біологічні ставки), та вищі водяні рослини (біоплато). Загальна схема утилізації пестицидів у вказаних вище системах біологічного очищення пояснюється рис. 2.33.



Рисунок 2.33 – Загальна схема утилізації пестицидів в системах біологічного очищення

Для правильного розуміння поведінки пестицидів у системах біологічного очищення необхідно більш докладно розглянути вплив на них окремих факторів, таких як розчинність у воді, хімічна взаємодія із водою, фотохімічна стабільність, поглинання їх донним мулом, рослинами і тваринами, а також кліматичні умови, з яких найважливішими є температура та сонячна радіація. Від усіх цих факторів в остаточному підсумку залежить загальна персистентність пестицидів у системах біологічного очищення. У залежності від тривалості перебування пестициду в гідросфері, пестициди можна розбити на такі групи:

1. Препарати з тривалістю збереження біологічної активності у воді до трьох місяців.
2. Препарати з тривалістю дії до шести місяців.
3. Препарати з тривалістю дії до одного року.
4. Препарати з тривалістю дії до двох років.
5. Препарати з тривалістю дії в системах біологічного очищення понад два роки.

У залежності від розчинності пестициду у воді на короткий термін можуть створюватися ті чи інші його концентрації у воді. Чим вище розчинність препарату, тим вищі його концентрації можуть виникнути при проникненні у воду, що, у свою чергу, може створити небезпечні ситуації для її мешканців; це особливо небезпечно для персистентних препаратів, тому що їхній вплив на живі організми може продовжуватися тривалий час.

Для характеристики приведемо дані по розчинності у воді найбільш персистентних хлорорганічних пестицидів при 20–30 °С (у мг/л): ДДТ-0,0002; гептахлор -0,06; дильдрин -0,186; токсафен -3; альдрин -0,027; хлордац-0,1; едрин -0,1 і гамма-ГХЦГ-10.

На персистентність пестициду у воді впливає також і його летючість з парами води. Чим вище тиск пари препарату, тим легше він випаровується і з гідросфери переходить в атмосферу, як це, наприклад, має місце у випадку ліндана.

У більшості випадків вміст пестицидів у воді значно нижче їхньої розчинності, але, в залежності від водойм і масштабів застосування пестицидів, він може коливатися в дуже широких межах. Необхідно вказати, що багато пестицидів у водяному розчині досить легко гідролізується з утворенням малотоксичних продуктів, причому швидкість гідролізу вище при більш високій температурі води. Особливо швидко гідролізується більшість ефірів кислот фосфору. Поряд з гідролізом більшість пестицидів у водних розчинах піддається і фотохімічному розкладанню, а також розкладанню під впливом мікроорганізмів.

2.6.1 Використання мікроорганізмів в технологіях біологічного знешкодження пестицидів

Швидкість окислювання пестицидів мікроорганізмами істотно залежить від їхньої хімічної будови. Наприклад, алкілбензосульфонати з розгалуженим боковим ланцюгом розкладаються в 7 разів повільніше, ніж такі з прямим боковим ланцюгом.

В результаті процесів гідролізу з участю мікроорганізмів втрачають свою активність такі пестициди як тіофос і фталафос. Розщеплення в результаті гідролізу можливо для пестицидів симазину, атразину і пропазину. Триазини спочатку дезамінуються з відщепленням однієї чи двох аміногруп, а потім гідролізуються з заміщенням хлору і аміногруп. Кінцевими продуктами цього ряду реакцій є амелін, амелід, CO_2 і NH_3 .

Основні результати по фоторозщепленню пестицидів отримані в лабораторних умовах. Але є підстава думати, що фотоліз може бути практично застосований для розщеплення залишків пестицидів у воді й ґрунті.

Інтенсивність і природа продуктів розщеплення пестицидів, що утворюються під дією світла, залежать, з одного боку, від природи пестицидів і, з іншого боку, від джерела і інтенсивності світла. Але, очевидно, можна підібрати такі умови, коли фотоліз токсикантів буде проходити в потрібному напрямку.

Найбільш успішно розщеплення пестицидів проводять мікроорганізми. Вони використовують для життєдіяльності вуглець, азот, фосфор чи калій, котрі входять до складу молекул токсикантів. За участю мікроорганізмів чи їх ферментів у ґрунті чи воді проходять ті ж процеси гідролізу, окислення і відновлення пестицидів. Продукти, які утворюються внаслідок розпаду, також ідентичні. Тому важко переконливо довести, що той чи інший «продукт» утворюється в польових умовах внаслідок протікання фотолізу чи біологічного розщеплення. Мікробна детоксикація пестицидів залежить від структури токсиканта і властивостей мікроорганізмів.

Вітчизняними і закордонними дослідниками встановлена група мікроорганізмів, які використовують деякі групи пестицидів як джерело живлення чи енергії. В тому числі бактерії родів *Arthrobacter sp.*, *Cornebacterium sp.*, *Bacterium globiforme*, *Achromobacter sp.*, *Flauobacterium aquatile*, *Nocardia s.*, *N. Opaca*, *N. coeliaca*.

Хлоровані аліфатичні кислоти також активно розщеплюються мікроорганізмами. Розщеплення хлорованих жирних кислот відбувається в результаті процесу дехлорування, пов'язаного з ферментативною адаптацією мікроорганізмів. На першій стадії протікає гідроліз з відщепленням атому хлору і заміщенням його на гідроксильну групу.

Продукти, які утворюються по цій загальній схемі метаболізму, можуть бути відповідними окси- чи кетокислотами. Крім *Arthrobacter* в

розщепленні даної групи пестицидів можуть брати участь бактерії роду *Pseudomonas*, гриби *Trichoderma uride*, *Penicilinum sp.*, *Aspergillus sp.*, актиноміцети *Nocardia*, *Streptomyces*.

Розщеплення похідних силам-триазину призводять бактерії *Pseudomonas chrysea*, *P. Radiobacter*, *Flauobacterium denitri ficans* і ряд штамів актиноміцетів, які використовують вуглець токсикантів. Використовувати пестициди даної групи як джерело азоту можуть, крім вищезгаданих, також гриби та актиноміцети *Aspergillus ustus*, *Penicilinum breuicampectum*, *Chaetomus elstas*, *Vaccylomyces uarioti*.

Ґрунтові гриби найбільше активно використовують азот прометрину і атразину, в меншій мірі – симазину і пропазину. Актиноміцети використовують в якості джерела азоту прометрин. Завдяки використанню мікроорганізмами азоту токсикантів відбувається розщеплення останніх. Розщеплення параквату здійснюється, головним чином, дріжджовими грибами *Lipomyces starey*, а диквату – бактеріями роду *Pseudomonas sp.* Гриби використовують паракват як джерело азоту.

Бактерії роду *Pseudomonas sp.* сприяють детоксикації похідної карбамінової і тіокарбамінової кислот. В розщепленні цієї групи токсикантів можуть брати участь також *Flauobacterium*, *Agrobacterium sp.*, *Achromobacter*, які використовують пестициди як джерело вуглецю.

Похідні фенілсечовини розщеплюються в ґрунті бактеріями типів *Pseudomonas*, *Xaithomonas*, *Sarcina* і грибами *Penicilinum*, *Aspergillus*, що здатні утилізувати монурон як єдине джерело вуглецю. Одержати з цих активних мікроорганізмів безкліткові екстракти чи препарати ферментів, які окислювали б чи розщеплювали іншим шляхом пестицидні сечовини, поки не вдалось.

Висока температура і вологість, наявність органічної речовини прискорить інактивацію пестицидів, внесених в ґрунт. Варто звернути увагу на подвійний характер впливу органічної речовини на детоксикацію пестицидів. З одного боку, органічна речовина адсорбує пестициди і сприяє їх нагромадженню в ґрунті, хоч і в неактивній формі. З іншого боку, завдяки активізації мікробіологічних процесів органічна речовина сприяє детоксикації пестицидів, розщепленню їх на нетоксичні компоненти.

Розщеплення пестицидів відбувається не тільки в ґрунті, але й у рослинах. В стійких рослинах більшість пестицидів швидко метаболізується. Є думка, що таким рослинам, які мають здатність швидкої детоксикації пестицидів, може належати особлива роль у видаленні пестицидів із ґрунту. Виявлення таких рослин дозволяє рекомендувати їх як біологічні меліоратори.

Не меншу, а в окремих регіонах більшу роль в забрудненні ґрунтів відіграють інсектициди і фунгициди порівняно з іншими групами

пестицидів. Найбільш стійкі з них – хлорорганічні сполуки. Великий матеріал накопичений по характеру поведінки і детоксикації в ґрунті ДДТ. Детоксикація останнього відбувається в ґрунті тільки за участю мікроорганізмів, до того ж в анаеробних умовах. Процес підсилюється при додаванні до ґрунту залишків люцерни. Найбільш активно розщеплюють ДДТ *Xantomonas*, *Erwina sp*, *Pseudonas sp.*, *Achromobacter sp.*, *Agrobacterium sp.*

В лабораторному досліді мікроорганізми розкладали ДДТ на 50% протягом 2 тижнів. Інсектициди дієвої природи можуть розщеплюватися великою групою мікроорганізмів. Найбільшою активністю відрізняються гриби, найменшою – бактерії. Швидкість розщеплення збільшується в анаеробних умовах.

Фосфорорганічні сполуки використовуються мікроорганізмами як джерело фосфору, азоту і в меншій мірі – вуглецю. В залежності від популяції мікроорганізмів розщеплення йде до утворення аміноформ. Головними процесами перетворення пестицидів у нетоксичні сполуки в даному випадку є відновлення і гідроліз. Спільна дія визначених популяцій мікроорганізмів часто викликає більш ефективне розщеплення токсикантів.

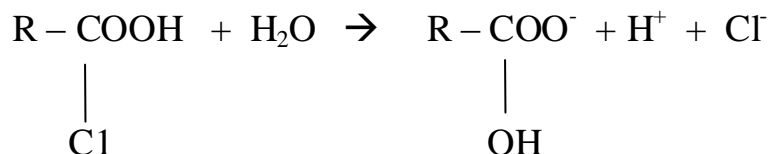
Фунгіциди розщеплюються тільки тими мікроорганізмами, які здатні утворювати фермент трихотециназу. У фітопатогенних грибів, високочутливих до фунгіциду, цей фермент не виявлено.

Проблема раціонального використання пестицидів і їх детоксикації знаходиться в центрі уваги не лише великої кількості фахівців, але й громадськості. Тут ще багато невирішених питань, пов'язаних як з механізмом дії і перетворень пестицидів, їх поведінкою в ландшафтах, впливом на властивості ґрунтів і біологічні системи. Показано, що мікроорганізми можуть використовувати деякі пестициди як джерело кисню.

Алдіні в водному середовищі руйнується *Penicillium glaucum*; ДДТ - *Sceletone ma Costatum*, *Desthodiscus*, *Luteus*, *Amphidium*, *Carteri*, *Tetaselmis ch.*; неорганічні сполуки ртуті – *Pseudomonas strain*; паратіон – *Rhizobium japonicum* і *R. melifoti*, малатіон – *Arthobacter sp.*, токсафен – *Corynebacterium*, *Pyogenes*, *Micromonospora*, *Chalcea*.

Бактеріальна біологічна детоксикація пестицидів здійснюється переважно бактеріями роду *Arthrobacter sp.*, *Corynebacterium sp.*, *Bacterium globiforme*, *Achromobacter sp.*, *Flavobacterium aquatile*, *Nocardia s.*, *N. opaca*, *N. coeliaca*. Хлоровані аліфатичні кислоти активно розкладаються мікроорганізмами роду *Arthrobacter sp.* Розкладання хлорованих жирних кислот відбувається в результаті процесу дехлорування, зв'язаного з ферментативною адаптацією мікроорганізмів. Згідно з дослідженнями Енсена

(Лепзеп, 1957), на першій стадії протікає гідроліз з відщепленням атома хлору і заміщенням його на гідроксильну групу:



В основу методу бактеріальної детоксикації (Назаренко М. М., Попович М.О.) покладена здатність мікрофлори ґрунту розкласти ксенобіотики до нетоксичних елементів. На швидкість та ефективність процесів деструкції впливає ряд факторів: фізико-хімічні властивості пестицидів, концентрація їх у ґрунті, тип ґрунту, його температура, вологоємність. Спорудою, в котрій можуть створюватися оптимальні умови для мінералізації органічних речовин, є штабель компостованої маси.

Метод має ряд незаперечних переваг перед існуючими способами знешкодження. Технологія робіт проста, доступна для застосування в окремих господарствах, на полігонах для знешкодження і захоронення токсичних промислових відходів. Санітарно-захисна зона від місць закладання штабелів повинна бути не меншою 200 метрів, земельна ділянка не потребує значних розмірів. Штабелі є екологічно нешкідливими і надійними спорудами, в яких деструкція ксенобіотиків відбувається до нетоксичних продуктів. Для біосубстрату використовують місцеві малоцінні матеріали (солому, тирсу, лісову підстилку тощо). Біосубстрат компосту, після завершення процесів утилізації, використовується повторно для нової партії пестицидів або як органічне добриво.

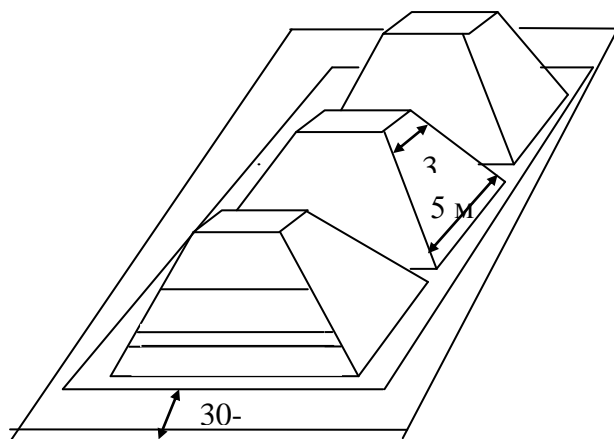


Рисунок 2.34 – Технологічна установка знешкодження пестицидів з участю мікроорганізмів

Для захисту ґрунту і ґрунтових вод перед влаштуванням штабеля готується горизонтальний майданчик, для ізоляції якого використовують 30-40 см шар м'ятої жирної глини і два шари з вологонепроникної плівки – рубероїду, толю, поліетиленової та інших плівок, які склеюють. По периметру майданчика формується бруствер з глини висотою 30 см, який попереджує вимивання хімікатів за межі штабеля. Стаціонарні майданчики готують із бетону чи залізобетону.

Для підтримання оптимального температурного режиму і аерації біомаси компосту, формують штабель висотою 2 метри, шириною по нижній основі зрізаної піраміди 5 м і 3 м по верхній основі. Довжина штабеля залежить від кількості пестицидів, що знешкоджуються.

Пестициди, які відносяться до групи стійких, закладають в окремий штабель, котрий зберігається 3-4 роки. Помірностійкі і малостійкі препарати закладають в одному штабелі. Доза препарату на 1 м³ біомаси компосту складає від 1 до 5 кг по діючій речовині. Пестициди, що гідролізуються в лужному середовищі, попередньо піддають гідролізу.

Спочатку на захисну плівку вкладають основний компонент біомаси (солону та інше) товщиною 1,2-1,5 м, а потім шар ґрунту товщиною 0,2 м. Після завершення формування першого шару штабелю в нього вносять розчин препарату. Таким же чином формується другий, а за необхідності і третій шар штабелю. Для забезпечення термоізоляції і адсорбції газів штабель вкривають глиною чи ґрунтом товщиною 0,25-0,3 м. Окремий майданчик для компостування огорожують, вхід закривають на замок. Вздовж периметру огорожі встановлюють попереджувальні знаки.

Контроль за знешкодженням пестицидів проводять шляхом регулярного вимірювання температури і вологості в штабелях, а в завершальному періоді визначенням залишкових кількостей хімічних речовин в кожній секції штабелю.

Процес знешкодження непридатних пестицидів в штабелі може вважатись завершеним після проведення хімічних аналізів і якісного біотестування біомаси на підставі висновку органів державного санітарно-епідеміологічного нагляду.

Метод хіміко-біологічного знешкодження випробуваний при знешкодженні фосфорорганічних пестицидів, похідних хлорфеноксоцтової та карбамінової кислот і може бути використаний для знешкодження пестицидів більшості класів.

Метод хіміко-біологічного знешкодження випробуваний при знешкодженні фосфорорганічних пестицидів, похідних хлорфеноксоцтової та карбамінової кислот і може бути використаний для знешкодження пестицидів більшості класів.

Ситуація, яка склалась в Україні у сфері поводження з пестицидами внаслідок надмірного накопичення їх відходів, досягла критичної межі і

вимагає термінового вирішення. Утилізації підлягають заборонені до використання пестициди, а також ті з них, що із різних причин втратили свої властивості або маркування, і, крім того, – сумнівні суміші та невідомі пестициди.

На сьогодні, за даними Міжвідомчого екологічного центру Мінекоресурсів України (м. Харків), кількість накопичених непридатних пестицидів в Україні складає близько 21 тисячі тонн. У Вінницькій області є сховище відходів пестицидів. Ці препарати зберігаються у сховищах централізованого зберігання державної форми власності та приблизно в 4 тисячах сховищах, що належать колективним сільськогосподарським підприємствам, акціонерним товариствам тощо. Кількість накопичених непридатних пестицидів у кожній області становить від 130 до 2500 тонн, а в кожному окремому місці зберігання біля 1100 тонн. В своїй більшості сховища, де зберігаються непридатні пестициди, не відповідають елементарним санітарно-гігієнічним вимогам, випадки аварійних та надзвичайних ситуацій призводять до забруднення навколишнього середовища і, як наслідок, до погіршення здоров'я місцевого населення, тому вирішення питання знешкодження, утилізації відходів (непридатних) пестицидів є актуальною проблемою в сфері охорони навколишнього природного середовища.

2.7 Об ґрунтування особливостей вогневого методу знешкодження хлорорганічних пестицидів та одержання вторинних продуктів

Метод вогневого знешкодження відходів найбільш ефективний в порівнянні з іншими термічними методами. Суть полягає в спалюванні горючих відходів або вогневій обробці негорючих відходів високотемпературними ($t > 1000$ °C) продуктами згорання палива.

Токсичні компоненти при цьому піддаються окисленню, термічному розкладанню фізико-хімічним перетворенням з утворенням газів (CO_2 , H_2O , N_2) і їх залишків (золи та шлаків).

Можливість повного перетворення органічних та неорганічних речовин, що знищуються при високих температурах в нешкідливі продукти, зумовлює високу санітарно-гігієнічну ефективність вогневого методу знешкодження, для чого необхідне забезпечення стійкого процесу горіння при спалюванні відходів при температурі вихідних газів, не нижче 1200-1300 °C.

Вогневе знешкодження відходів призначене насамперед для знешкодження небезпечних рідких, шлаків та деяких твердих відходів з метою їх ліквідації, проте небезпечні відходи не завжди перетворюються в нешкідливі димові гази. Тому головними недоліками при вогневому методі знешкодження є забруднення повітря твердими частками, летючими

частками речовин, таких, як хлористоводнева кислота, оксиди азоту, діоксини та фурани. Велику проблему при цьому становить забруднення ґрунтів, оскільки золи та шлаки, що утворюються після спалення, зазвичай вивозяться на звалища і містять для здоров'я людини та довкілля небезпечні сполуки свинцю, кадмію. В зв'язку з цим їх поховання на полігонах повинно здійснюватися як для пічних відходів. Повними перевагами вогневого методу знешкодження відходів є:

- можливість отримання енергії (при згоранні 1 г неперероблених відходів утворюється 10-17 Дж тепла, а при згоранні 1 г вугілля – 28 Дж);
- зменшення маси до 20% від початкової маси відходу.

2.7.1 Вогневий метод одержання хлоридної кислоти і товарного хлору при переробці хлорорганічних відходів

З розвитком хлорорганічних виробництв зростає кількість токсичних відходів, що містять хлорорганічні сполуки. В основному ці відходи являють собою рідини (безводні кубові залишки і стічні води), рідше тверді речовини. Звичайно кубові залишки містять великий набір різних сполук, а стічні води крім хлорорганічних містять і інші органічні і мінеральні речовини. Для біохімічного очищення стічних вод потрібно багаторазове їхнє розведення; більшість хлорорганічних сполук погано піддається біохімічному окислюванню. Складна сполука відходів не дозволяє ефективно знешкоджувати їх різними фізичними і хімічними методами.

В даний час у світовій практиці найбільш універсальним і надійним методом знешкодження хлорорганічних відходів є вогневий – з його допомогою щорічно у світі знешкоджується близько 1 млн. т зазначених відходів. Однак процес вогневого знешкодження в даному випадку не є кінцевим, тому що горіння чи окислювання хлорорганічних сполук супроводжується утворенням нової токсичної сполуки HCl , а в малих концентраціях - і Cl_2 . Тому процес вогневого знешкодження хлорорганічних відходів необхідно доповнювати процесом очищення газів, що відходять, від HCl , а іноді і від Cl_2 . Можливі два принципово різних способи очищення димових газів від HCl : 1) нейтралізація HCl лугами у вогневому чи реакторі в скруберах; 2) переробка газів, що відходять, на соляну кислоту чи сухий хлористий водень.

При вогневому знешкодженні стічних вод, що містять хлорорганічні сполуки, концентрація HCl у димових газах зазвичай не перевищує 1%, а концентрація водяних парів доходить до 40–45%. З таких газів, що відходять, абсорбцією може бути отримана дуже розведена соляна кислота; вихід кислоти зазвичай невеликий. За таких умов неможливо здійснити рентабельне виробництво товарної соляної кислоти, необхідна нейтралізація HCl лугом. З тих же причин виробництво соляної кислоти

нерентабельне при вогневому знешкодженні безводних чи слабо водних пестицидів.

При концентрації хлору у відходах більш 55% стає технічно можливим і економічно рентабельним одержання соляної кислоти чи сухого газоподібного хлороводню. Вартість цих продуктів в усьому світі невисока. Однак можливість використання їх безпосередньо у виробництвах, що породжують розглянуті відходи, і економія на транспортних засобах роблять такий колообіг хлору досить вигідним. За даними однієї з японських фірм, мінімальна продуктивність установок по відходах складає 400 кг/год, що відповідає виробництву близько 650 кг/год 35%-ної соляної кислоти.

Стійке горіння хлорорганічних відходів можливо при теплоті згорання більш 12 Мдж/кг, тобто при вмісті хлору у відходах менш 70%. Таким чином, при вмісті 55–70% хлору створюються умови для здійснення процесу їхньої вогневої переробки з одержанням товарних продуктів без витрат додаткового палива. Якщо вміст хлору у відходах більш 70%, необхідне застосування додаткового палива.

З метою зниження витрат палива й одержання газів, що відходять, з підвищеною концентрацією HCl процес вогневої переробки відходів варто було б здійснювати при помірних температурах газів, що відходять, (950–1000 °C). Однак, при цих температурах у газах, що відходять, спостерігаються небажані підвищені концентрації елементного хлору відповідно до рівноваги реакції Дикона. Для попередження окислювання HCl з утворенням елементного хлору необхідно здійснювати процес вогневої переробки відходів при підвищених температурах ($t=1500\text{--}1600^\circ\text{C}$), знижених коефіцієнтах витрати повітря ($O_c=1,05\text{--}1,08$) і підвищеної концентрації водяної пари. У розглянутому випадку доцільно по-різному розпилювати відходи водяною парою. У деякі реактори хлорорганічні відходи вводять разом з азеотропною чи розведеною соляною кислотою, що утвориться на різних стадіях процесу.

При повільному охолодженні газів, що відходять і утримують вільний кисень, можливо помітне окислювання HCl. Для придушення цієї реакції необхідно швидке охолодження (загартування) газів, що відходять, Її здійснюють введенням у ці гази соляної кислоти різної концентрації (розведеної чи концентрованої) чи пропуском цих газів через казані-утилізатори з охолодженням до 200–250 °C. У деяких випадках загартування газів, що відходять, здійснюють шляхом барботажу їх через шар соляної кислоти; при цьому температура газів стає близькою до температури точки роси.

Застосування казанів-утилізаторів в установках вогневої переробки хлорорганічних відходів виправдано лише при великій їхній тепловій потужності. Утворену при цьому насичену водяну пару використовують на

власні потреби установок, а частково направляють іншим споживачам. Перед каталітичним окислюванням у газову суміш уводять хлорований вуглеводень чи хлорувуглеводень. Підбирають такий режим процесу, щоб окислювання вуглеводню було мінімальним і він взаємодіє в основному з регенованим елементним хлором. Зв'язування елементного хлору вуглеводнем зрушує рівновагу реакції Дикона – в бік повного перетворення хлористого водню в елементний хлор. Таким чином, у результаті оксихлорування хлористий водень повертається в елементний стан, а потім утворює цільові продукти – хлорпохідні. Особливо перспективна переробка методом оксихлорування хлорвуглеводнів у трихлоретилен і перхлорвуглеводні. Собівартість виробництва цих продуктів з відходів істотно нижче, ніж із традиційної дорогої сировини.

Іншим методом переробки хлорорганічних відходів є хлорноліз при високих температурах і тисках. Суть методу полягає в обробці суміші хлорвуглеводнів із хлором при температурах 450–580 °С і тиску 19–32 атм. При цьому будь-які хлорвуглеводні перетворюються в тетрахлорид вуглецю. Можливість застосування цього методу для виробництва багатотонажної продукції з відходів беруть під сумнів через ненадійність роботи устаткування в таких екстремальних режимах.

Є пропозиції переробляти хлорорганічні відходи методом піролізу в бескисневому середовищі. На відміну від прямого спалювання, при піролізі одержують газ, не розведений продуктами згорання, що полегшує виділення з нього елементного хлору, що потім можна використовувати у виробництві на стадії прямого хлорування. Однак, незважаючи на високі техніко-економічні показники процесу піролізу, вартість одержуваних цільових продуктів висока через складність використання пірогазу. Необхідний пошук більш ефективних напрямків використання пірогазу. Щоб уникнути корозії поверхонь нагрівання з вуглецевих сталей температура металу повинна бути в межах від 150 до 300 °С.

Для підвищення ефективності абсорбції НС1 газу перед абсорберами додатково охолоджують до температури, близької до температури точки роси (65–80 °С), у спеціальних теплообмінниках, зрошуваних соляною кислотою.

Концентрація одержуваної соляної кислоти залежить від концентрації хлору у відходах і водяної пари у димових газах, а також від способу абсорбції хлористого водню водою. При адіабатичній абсорбції (без відводу теплоти розчинення хлороводню у воді) концентровану соляну кислоту можна одержати тільки при значному вмісті хлористого водню в газах. Наприклад, 30%-на кислота утвориться в процесі адіабатичної абсорбції при вмісті хлористого водню в газі близько 80%. Ізотермічна абсорбція, що відбувається з відводом теплоти розчинення хлористого водню у воді, при відповідному вмісті водяних пар у газах і визначеній

температурі охолодного агента дозволяє одержати 30%-ну кислоту вже при вмісті в газі 15% HCl. Ступінь регенерації хлору з відходів досягає 95% і більше.

Метод вогневої переробки хлорорганічних відходів з одержанням товарної соляної кислоти відіграє провідну роль у промислово розвинутих країнах. Однак, велика кількість хлорорганічних відходів, що утворюються в хлорній промисловості, призвела до зниження можливості такого методу утилізації і нагромадженню цих відходів на багатьох підприємствах. Крім того, соляна кислота і сухий хлористий водень є малоцінними продуктами. Тому все більше поширення стали одержувати інші методи переробки відходів, з виробництвом дорожчих продуктів.

Одним з таких методів є оксихлорування вуглеводнів, суть якого полягає в спалюванні хлорорганічних відходів до хлористого водню, а потім до каталітичного окислення з утворенням елементного хлору.

2.8 Аналіз найсучасніших технологій знешкодження непридатних пестицидних препаратів на основі реакцій декарбоксилювання

2.8.1 Стан проблеми з переробки екологічно небезпечних пестицидних препаратів

Виконана оцінка негативного впливу невикористаних і заборонених до застосування пестицидних препаратів на людину і навколишнє середовище при їхньому збереженні на необладнаних для цих цілей складах і майданчиках. Аналіз показав, що збільшення захворюваності населення України, що характеризується регіональною диференціацією, зв'язано як із загальним забрудненням компонентів навколишнього середовища, так і пестицидної її складової. Пестициди, будучи аналогами бойових отруйних речовин, здатні викликати злякисні пухлини, хромосомні порушення, аномалії розвитку та ін. При цьому негативні наслідки, зв'язані із широким застосуванням ядохімікатів, зумовлені не тільки порушенням балансу в ґрунтах хімічних речовин, що входять до складу цих препаратів, але і недостатньою кількістю в господарствах складів для їхнього надійного збереження. В даний час на території України знаходиться близько 5000 складів та сховищ, де містяться близько 21 тис. тонн непридатних чи заборонених до застосування пестицидів і ядохімікатів.

Аналіз токсикологічних і фізико-хімічних даних показує, що найбільш небезпечними екотоксикантами є стійкі пестициди, до яких, у першу чергу, відносяться хлорорганічні сполуки. Ці препарати, з урахуванням структурних особливостей, можуть бути розділені на три групи: хлормістки карбонові кислоти і їхні солі (як типовий об'єкт для дослідження прийнятий пестицид ТХАН); похідні 2,4,6-сим-триазіни

(об'єкти дослідження Зеазин-50, Атразин); похідні трихлоретана (ДДТ). За препаративною формою утилізовані пестициди являють собою складні в технологічному плані суміші, навіть без обліку обов'язкових продуктів деструкції протягом тривалого часу їхнього збереження.

Таким чином, як на території України, так і Вінницької області накопичений значний об'єм непридатних і заборонених до застосування пестицидних препаратів, що вимагають термінової утилізації чи знешкодження.

Аналіз стану проблеми по переробці екологічно небезпечних пестицидних препаратів показав, що, незважаючи на різноманіття знешкоджуваних відходів хімічних виробництв, що переробляються, ефективні технічні рішення по утилізації діючих речовин хлормістких пестицидів практично відсутні. Практичне поширення одержали тільки способи знешкодження високотоксичних речовин, включаючи і пестициди, засновані на термічному розкладанні, і поховання на полігонах.

З урахуванням викладеного, запропонована загальна методика проведення досліджень по переробці хлорорганічних пестицидних препаратів, що послідовно включає еколого-аналітичну оцінку характеристик пестицидів і технологічних параметрів їхньої переробки, технологічну ефективність прийнятих рішень, визначення економічної ефективності реалізації побіжних продуктів переробки пестицидів і визначення параметрів екологічної безпеки реалізації технологічних рішень.

Дослідження технології і параметрів переробки пестицидів першої і другої групи проводили використовуючи, відповідно, пестициди ТХАН і Зеазин-50 на універсальній лабораторній установці, що включала реактор, обладнений системами автоматичного регулювання температури, дозування рідких компонентів реакції, уловлювання (зворотні дефлегматори) чи азеотропного відгону пароподібних продуктів реакції (насадка Діна-Старка).

Утилізацію пестициду ТХАН здійснювали виділенням трихлорацетатів міді (метод 1) чи декарбоксилюванням з виділенням хлороформу як дорогого розчинника (метод 2). Встановлено параметри проведення утилізації пестициду ТХАН: співвідношення ТХАН : NaOH = 1:1, концентрація NaOH - 5%; температура реакції - 100°C; час реакції - 1,5 години.

Регенерацію пестицидів Зеазин-50 і Атразин здійснювали обробкою препаративної форми пестицидів Зеазин-50 і Атразин соляною кислотою. У результаті цього сепарована крейда (наповнювач) переходив у розчинний хлорид кальцію разом з концентратом сульфітно-лужної барди (марка КБП) і поверхнево-активними речовинами ОП-7 чи ОП-10.

2,4,6-сим-триазин виділяли фільтруванням, промиванням холодною водою і висушуванням з виходом 92,5-95,0%. Фільтрат упарювали на 4/5 об'єму, відфільтровували осад (19,7%) і висушували.

Встановлено умови регенерації пестициду Зеазин-50: концентрація кислоти – 7,5 %, температура -75-80°C, тривалість проведення реакції - 30-45хв.

Дослідження переробки пестицидів третьої групи проводили використовуючи препаративну форму пестициду ДДТ у вигляді 20 % водно-масляної емульсії плазмохімічним методом. Установка крім плазменного генератора включала накопичувальну ємність для пестициду ДДТ, циклон для уловлювання твердих часток термічної деструкції й абсорбційну колону з водяним розчином лугу для уловлювання кислотних газів.

Вибір методу термічного знешкодження пестициду ДДТ зумовлений високою його токсичністю, малим процентним вмістом у препаративній формі, а також неможливістю ефективного використання в інших галузях промисловості.

Термогравіметричним методом визначені температурні інтервали, де утворення токсичних дибензопародіоксинів найбільше ймовірно. Термічні розрахунки плазмохімічного знешкодження ДДТ проводили в інтервалі температур 627-1827°C, тиску 0,1-1,0 МПа і масових співвідношеннях між пестицидом і високоентальпійним повітрям у межах 1/0,5-1/50,0. Встановлено умови проведення процесу: співвідношення пестицид: повітря - 1/50,0; температура процесу 827°C, при яких термохімічне знешкодження ДДТ відбувається з утворенням мінімальної кількості газоподібних продуктів (синільної кислоти, метану, оксиду вуглецю й ін.).

Таким чином, у результаті виконаних лабораторних досліджень обґрунтована технологія утилізації пестициду ТХАН шляхом повного його декарбоксілювання до хлороформу, як дорогого органічного розчинника, чи до утворення трихлорацетату міді (II). Встановлено, що повнота виділення хлороформу залежить від стехіометричного співвідношення вихідних компонентів у системі з обов'язковою присутністю насадки Діна-Старка. Процес утворення мідної солі трихлороцтової кислоти можливий при зрушенні рівноважної концентрації убік висолювання хлориду натрію, починаючи з 59 % розчину пестициду ТХАН.

Під час лабораторних досліджень технології регенерації пестицидів Зеазин-50 і Атразин було отримано діючу речовину сим-триазин шляхом кислотного відмивання соляною кислотою 7,5-% концентрації. При цьому доведено, що процес необхідно вести в дві стадії при різних тимчасових (15 хв; 30 хв) і температурних (20°C; 75°C) режимах.

Термічне знешкодження ДДТ було здійснено і плазмохімічним методом. При цьому визначено діапазон температур (350-560°C), де

найбільш ймовірне утворення диоксинів як побічних продуктів термоокислювальної деструкції. Доведено практичну можливість реалізації процесу термічного знешкодження пестициду ДДТ.

2.8.2 Розробка універсальної блочно-модульної системи переробки пестицидних препаратів

На підставі проведеного теоретичного аналізу, експериментальних досліджень і результатів математичного моделювання розроблена **блочно-модульна технологічна схема переробки пестицидів**. Підбір типового технологічного устаткування проводився щодо основного реактора періодичної дії використовуючи блочно-модульний принцип, що дозволяє переробляти пестициди I і II групи без істотних змін в устаткуванні основної технологічної схеми.

Так процес декарбоксілювання пестициду ТХАН проводять з використанням блоку конденсації для виділення сирцю-хлороформу за схемою: блок I → блок II → блок III → блок V; за другим варіантом переробки ТХАН (одержання мідної солі трихлороцтової кислоти) за схемою:

блок I → блок II → блок IV → блок V. Встановлено оптимальні технологічні параметри проведення процесу утилізації ТХАН. Показано високу ефективність і екологічну безпеку процесу переробки.

Регенерацію пестицидів Зеазин-50 і Атразин проводять на технологічному устаткуванні згідно схеми: блок I → блок II → блок III → блок V. Реакцію проводять при температурі 75°C протягом 0,5 години (реактор 1), потім осад симтриазіна відфільтровують на нутч-фільтрі 15 і, у разі потреби, використовуючи додатково введену в технологічну схему сушарку типового зразка.

Блочно-модульна схема знешкодження пестициду ДДТ включає типове технологічне устаткування й устаткування для уловлювання продуктів термічного розкладання. Водно-масляну суспензію (20 %) з ємності подають через форсунки в плазмовий генератор. На виході з реактора гарячий потік газів, що містить повітря і газоподібні відходи термічного розкладання ДДТ, прохолоджують, а потім подають у циклон для уловлювання твердих часток, після чого охолоджені гази подають на абсорбційну колону, де відбувається нейтралізація хлористого водню й інших кислих газів розчином лугу, циркуляція якого забезпечується відцентровим насосом. Розроблена технологія носить універсальний характер і може бути застосована для термічного знешкодження інших хлормістких пестицидних препаратів.

Розраховано матеріальні і теплові баланси процесів переробки, що дозволяють проектувати дослідно-промислову установку.

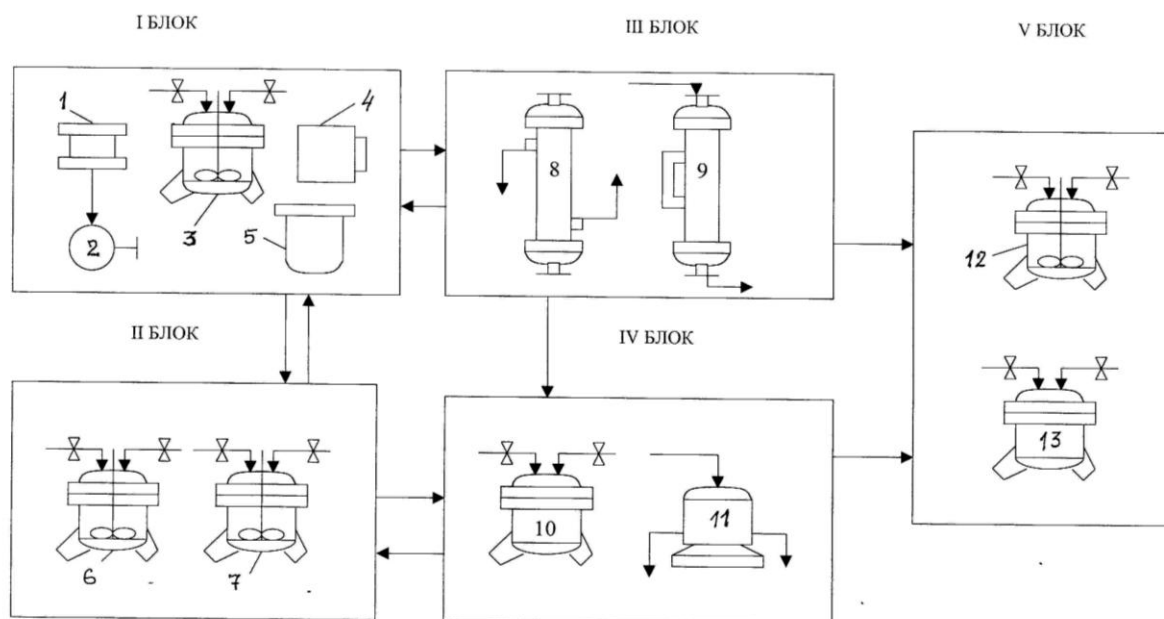
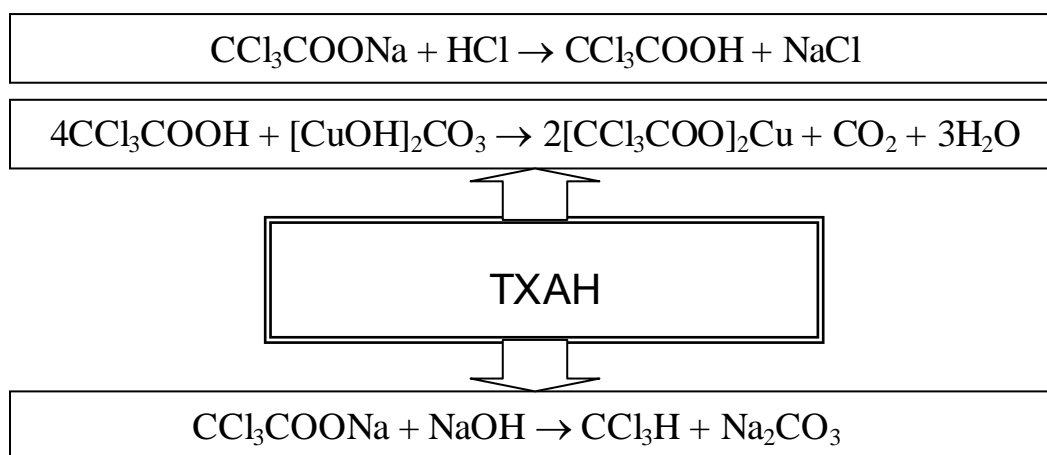


Рисунок 2.35 – Блочно-модульна технологічна схема реагентної переробки хлормістких пестицидних препаратів: 1 – ємність для пестицида; 2 – центробіжний насос; 3 – апарат для розчинення лугів; 4, 5 – лічильники питної води і лугу; 6 – реактор декарбосилування; 7 – додатковий реактор; 8 – конденсатор; 9 – ємності для розділення рідини; 10 – ємності для хлороформа; 11 – нутч-фільтр; 12, 13 – випаровувальні апарати

Метод 1: Виділення трихлорацетатів міді



Метод 2: Декарбосилування

Встановлено, що при обробці водяних розчинів пестициду ТХАН (59,0-79,0%) 32 % розчином соляної кислоти, виділяється трихлороцтова кислота, у вигляді нижнього шару з виходом 90,1-98,1 %. Рівновага реакції

(за методом 1) зрушується убік утворення трихлороцтової кислоти, за рахунок низької розчинності солі хлориду натрію у встановленій концентраційній межі. Подальше додання еквівалентної кількості дигідрокарбоната міді (II) (реакція за методом 2) приводить до утворення трихлорацетата міді (II) з виходом 98,0%. Були встановлені технологічні умови проведення реакції: час – 0,5 години, температура - 60°C, співвідношення трихлороцтова кислота: гідрокарбонат міді -1:1.

Обґрунтовано, що декарбоксилювання пестициду ТХАН (метод 2) легко здійснюється до утворення хлороформу, а при наявності 3,5-кратного надлишку луку щодо вихідного ТХАН відбувається повний його гідроліз. Для запобігання гідролізу хлороформу була досліджена можливість азеотропного відгону суміші “хлороформ – вода” за допомогою насадки Діна-Старка. Закінчення реакції контролювали по кількості хлороформу, що виділився, у насадці і карбонату натрію, що утворився, ваговим і титрометричним методом. Кількість карбонату натрію, що утворилася в результаті реакції, (97,3-98,8% від теоретичного) вказує на повний гідроліз (розкладання) пестициду ТХАН, а кількість отриманого хлороформу - на технологічність процесу декарбоксилювання. При цьому встановлено, що проведення реакції декарбоксилювання без насадки Діна-Старка приводить до повного гідролізу хлороформу (табл. 2.9) [2-9, 12, 13, 15-17, 20, 25-29, 31, 32, 37-46, 48,49].

Таблиця 2.9 – Вихід хлороформу при декарбоксилюванні пестициду ТХАН

№ досліду	Концентрація луку в розчині	Хлороформ		Вихід, %
		г	мл	
1	0,056	42,2	28,5	72,0
2	1,347	33,4	22,5	57,0
3	2,802	13,2	8,9	23,0
4	4,395	5,1	3,4	10,7
5	6,122	3,4	2,3	6,0
6	8,000	-	-	0,0

Контрольні запитання до 2 розділу

1. Дати характеристику переваг сучасних методів знезараження пестицидів.
2. Характеристика схем деструкції і переробки непридатних пестицидів.

3. Дати характеристику фізико-хімічних властивостей пестицидних препаратів та їх термічної стійкості.
4. Навести класифікацію термічних способів знезараження непридатних пестицидів.
5. Пояснити процес знезараження токсичних відходів в різних типах печей.
6. Дати характеристику техніко-економічним показникам термічних способів переробки непридатних пестицидів.
7. Пояснити особливості знешкодження рідких пестицидів.
8. Обґрунтувати ефективність методів каталітичного знешкодження пестицидних препаратів.
9. Пояснити механізм електрокаталітичної деструкції ХЗЗР.
10. Пояснити суть методу аерозольного каталізу для знешкодження твердих і рідких пестицидів.
11. Дати характеристику плазмохімічного та електрохімічного методів знешкодження непридатних пестицидів.
12. Пояснити можливість детоксикації пестицидів металургійними шлаками.
13. Обґрунтувати можливість використання біологічних технологій знешкодження пестицидів
14. Проаналізувати сучасні технології знешкодження непридатних пестицидів на основі реакції декарбосилування.
15. Пояснити структуру універсальної блочно-модульної схеми переробки пестицидних препаратів.

РОЗДІЛ ІІІ

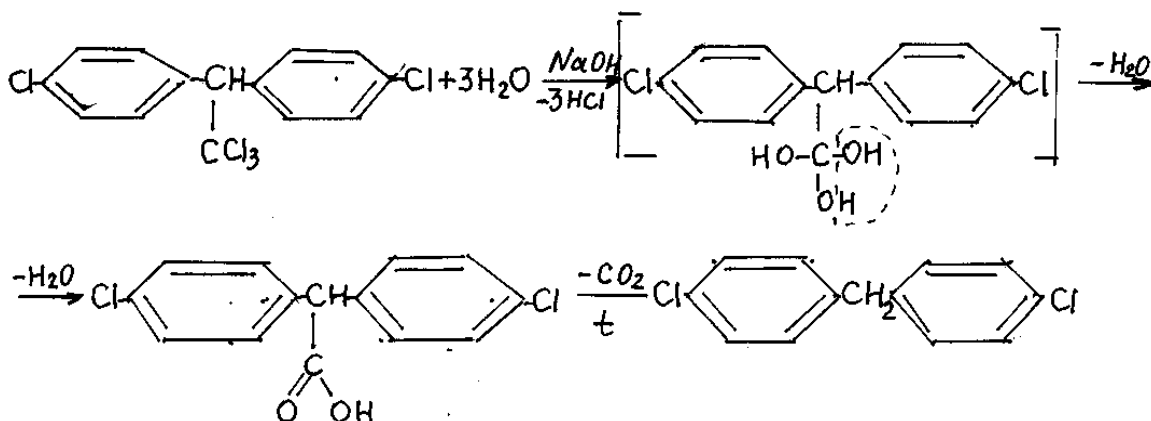
ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ НАЙХАРАКТЕРНІШИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

3.1 Наукові рекомендації щодо технологічних схем знешкодження найхарактерніших пестицидних препаратів та шляхів їх переробки

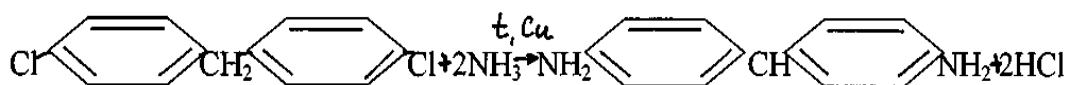
Виходячи з даних про пестицидні препарати, які накопичилися на складах і сховищах у Вінницькій області, нами було досліджено найбільш поширені препарати (ДДТ, гептахлор, нітрафен, ГХЦХ, ПХП, ПХФNa, фентіуран та ін.) і запропонований оригінальний шлях їх утилізації.

3.1.1 Технологічна схема знешкодження ДДТ

Для утилізації ДДТ можна запропонувати такі технологічні схеми. Велику кількість пестицидного препарату доцільно було б переробляти на інші цінні речовини, зокрема на 4,4' – діамінодифенілметан і 4,4' – дигідроксидифенілметан. Ці продукти дорогі, малотоксичні і широко використовуються в органічному синтезі для одержання різноманітних речовин. Капітальні затрати на будівництво такої технологічної схеми по переробці великої кількості ДДТ можуть окупитися за рахунок собівартості одержаних продуктів. Ці продукти можна одержати шляхом гідролізу ДДТ насиченим водним розчином лугу і нагріванням реакційної суміші до 150 – 200 °С. В цих умовах будуть проходити такі перетворення: гідролізуватися атоми Хлору в трихлорметильному радикалі (– CCl₃) з утворенням нестійкої проміжної речовини (– C(OH)₃), яка зразу розкладеться на карбоксильну групу (– COOH) і воду. При нагріванні карбоксильна група також буде розпадатися з утворенням вуглекислого газу. Таким чином, із ДДТ можна одержати проміжну сполуку 4,4' – дихлордифенілметан за такою схемою:

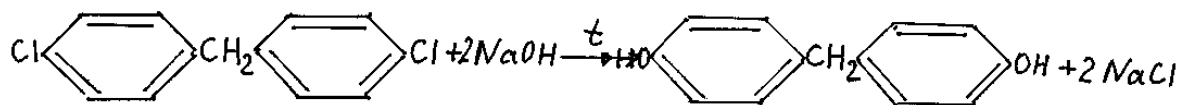


4,4' – діамінодифенілметан можна одержати шляхом взаємодії 4,4' – дихлордифенілметану з амоніаком при високих температурах (250 – 320 °С) в присутності каталізатора – металевої міді, за такою реакцією:



4,4' – діамінодифенілметан це безбарвна кристалічна речовина, яка має температуру плавлення 92 – 93 °С, температуру кипіння 398 – 399 °С. Легко розчиняється в органічних розчинниках: етанолі, бензолі, диетиловому ефірі, погано розчиняється у воді. Дана речовина застосовується в промисловості як проміжний продукт для одержання барвників, 4,4' – дифенілметандиізоціаната, поліамідів, інгібіторів атмосферної корозії металів, прискорювачів вулканізації каучуків, затверджувачів епоксидних смол. В Німеччині дану речовину одержують під торговою маркою ТОНОКС.

4,4' – дихлордифенілметану можна також одержати 4,4' – дигідроксидифенілметан шляхом сплавлення порошку дихлордифенілметану з лугом (NaOH) при температурі 280 – 330 °С в присутності одновалентної міді за такою реакцією.



4,4' – дигідроксидифенілметан дорога і цінна сировина, яку можна використовувати для одержання різноманітних матеріалів: пластмас, поліефірних лаків, поліуретанових полімерів, синтетичних волокон.

Технологічна схема способу багатотонажної переробки ДДТ представлена на рис.3.1.

В реактор з мішалкою (1) подають ДДТ і насичений водний розчин лугу. Проводять протягом певного часу (0,5 – 4 години) при температурі 80-120 °С і інтенсивному перемішуванні гідроліз атомів хлору в трихлорметиленовому радикалі. Після реактора (1) одержаний продукт подають на центрифугу (4) для відділення водного розчину. Тверду масу після центрифуги направляють в камеру підігріву (7), де при температурі 150 – 200 °С проходить розклад карбоксильної групи. Потім одержаний продукт подають в реактор (2), в якому проходить розчинення 4,4' – дихлордифенілметану в органічному розчиннику (бензолі). Після другого реактора реакційна маса подається на центрифугу (5) для відділення органічного розчину від нерозчинних речовин (інертного наповнювача ДДТ, лугу, кухонної солі). Далі органічний розчин подають на випарну колону (8), де відганяється розчинник (бензол), який повертається в другий

ректор для розчинення твердої маси. Одержаний продукт (4,4' – дихлордифенілметан) можна переробляти двома шляхами, позначеними в технологічній схемі лініями а і б, в залежності від виду продукту, який необхідно одержати. За технологічною лінією а можна одержати 4,4' – діамінодифенілметан шляхом подачі 4,4' – дихлордифенілметану в реакційну камеру (10) з шнековим змішувачем, куди додатково подається амоніак, а також пічний газ для нагріву реакційної суміші до 270 – 330 °С.

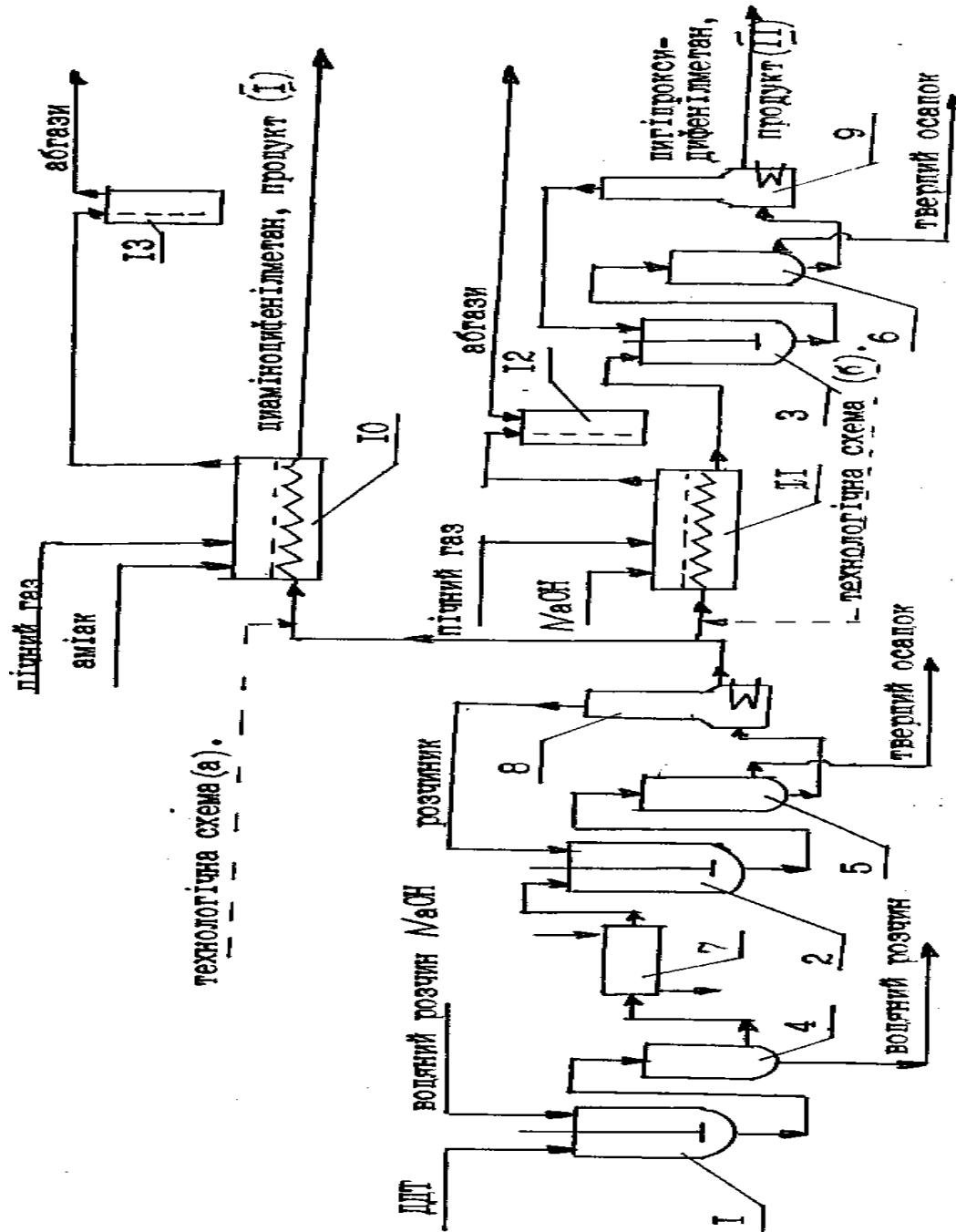


Рисунок 3.1 – Схема способу багатотонажної переробки ДДТ

Газоподібний продукт із реакційної камери (10) направляють в барботажний апарат для відділення абгазів від залишків амоніаку, HCl і продуктів термічного розкладу. Чистий продукт (4,4'-діамінодифенілметан) виводять із камери (10) і направляють для зберігання.

За технологічною схемою **б** із 4,4'-дихлордифенілметану можна одержати 4,4'-дигідроксидифенілметан шляхом подачі дихлордифенілметану у реакційну камеру з шнеком (11), куди додатково подається натрій гідроксид. Реакційну суміш підігривають з допомогою пічних газів до температури 270-330 °С. Газоподібні продукти із камери (11) подаються в барботажний апарат (13) де абгази відділяють від домішок (HCl і т. д.) Основний продукт із реакційної камери (11) подають в реактор (3), в якому проходить розчинення органічного продукту в розчиннику (бензолі). Одержаний розчин подається потім на центрифугу (6) для відділення нерозчинних сполук (NaCl, NaOH) від розчину. Чистий розчин подається у випарну колону (9), де проходить його випаровування. Розчинник із випарної колони повертають знову в реактор (3) для розчинення цільового продукту. Знизу випарної колони (9) виводять чистий основний продукт – 4,4' – дигідроксидифенілметан.

При утилізації незначної кількості ДДТ доцільно використовувати іншу технологічну схему, яка представлена на рис. 3.2.

За даною схемою пестицидний препарат перетворюють на твердий продукт (солі хлору) і оксиди карбону. Оскільки ДДТ є досить термостійкий і малореакційний продукт, то на першій стадії переробки необхідно його перетворити в більш реакційно здатний продукт. Це можна зробити за рахунок гідролізу всіх атомів хлору в молекулі ДДТ. Оскільки найважче гідролізувати атоми хлору, які знаходяться в фенольній групі, для їх гідролізу необхідно застосовувати високу температуру, біля 300 °С. Після гідролізу всіх атомів хлору в молекулі ДДТ можна одержати кисневмісний продукт, який в основному буде складатися з 4,4' – дигідроксидифенілметану. Даний продукт можна легко спалити до оксидів карбону та води. Спосіб утилізації невеликої кількості ДДТ можна подати таким чином. В реактор з шнеком (1) подається ДДТ і NaOH. В ньому проходить сплавлення пестицидного препарату з лугом при температурі 270 – 330 °С. Для нагріву реакційної суміші використовують пічні гази, які одержують при спалюванні органічних речовин (розчинника і продуктів перетворення ДДТ). При необхідності температуру в реакторі підтримують за рахунок спалювання природного газу. Оскільки ДДТ має інертні наповнювачі і тверді домішки, які утворилися в процесі піролізу (NaCl, NaOH), одержану масу направляють в реактор (2), куди додатково подається органічний розчинник (ацетон, спирт і т. д.). В реакторі (2) при перемішуванні проходить розчинення органічного продукту перетворення ДДТ. Для відділення органічного розчину від неорганічного осаду,

одержану масу направляють на центрифугу (3). З центрифуги періодично виводять твердий осад (інертний наповнювач пестицидного препарату NaCl, NaOH), а органічний розчинник направляють в камеру спалювання (4). В якості органічного розчинника можна застосовувати ацетон. Кількість розчинника повинна в 2 – 4 рази перевищувати кількість продуктів розкладу пестицидного препарату. В камері (4) спалюють органічний розчинник з продуктами перетворення ДДТ. Для згорання цих речовин в камеру (4) додатково подається повітря, при необхідності – природний газ. Так як продукти згорання можуть мати різні домішки, то після камери спалювання їх направляють в барботажний апарат (5), де ці домішки поглинаються розчинником.

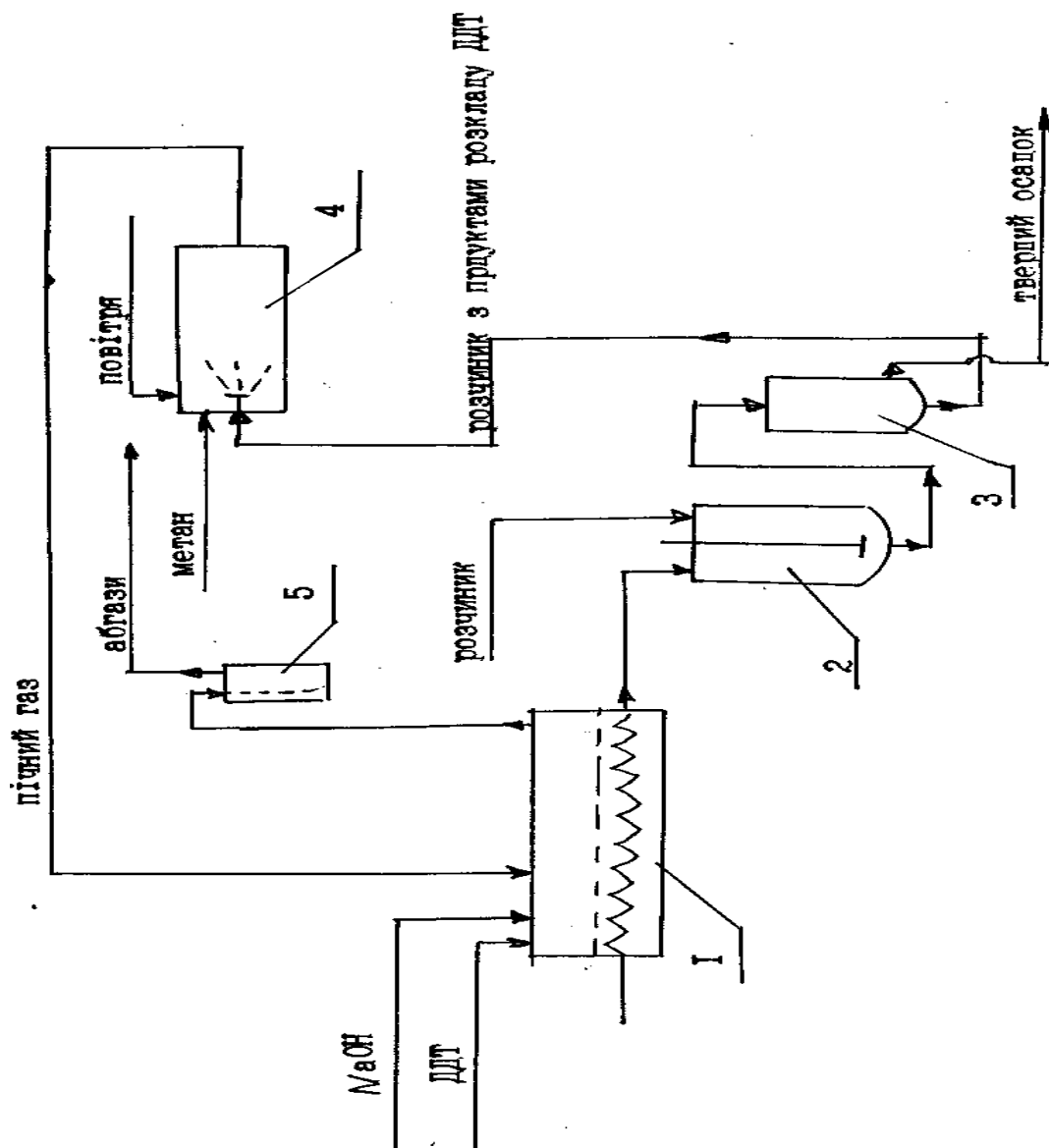


Рисунок 3.2 – Технологічна схема переробки ДДТ

3.1.2 Технологічна схема знешкодження гептахлору

Одним із можливих шляхів утилізації гептахлору є його гідроліз водним розчином лугу і окиснення продуктів гідролізу до кисневмісних речовин. Проте, враховуючи те, що вміст гептахлору в пестицидному препараті незначний (біля 22%) і в процесі окиснення можуть утворюватися різноманітні кисневмісні продукти, доцільно продукт гідролізу гептахлору спалити до вуглекислого газу та води. Гідролізувати атоми хлору в гептахлорі необхідно для того, щоб цей продукт перетворити в кисневмісну речовину, яку легко можна спалити. Крім того при гідролізі із реакційної суміші виводяться атоми хлору і тим самим усувається можливість утворення фосгену (COCl_2). Як відомо, фосген є отруйним і задушливим газом і може утворюватися при окисненні хлорорганічних речовин із CO і Cl_2 за реакцією: $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$

Технологічна схема утилізації гептахлору представлена на рис. (3.3).

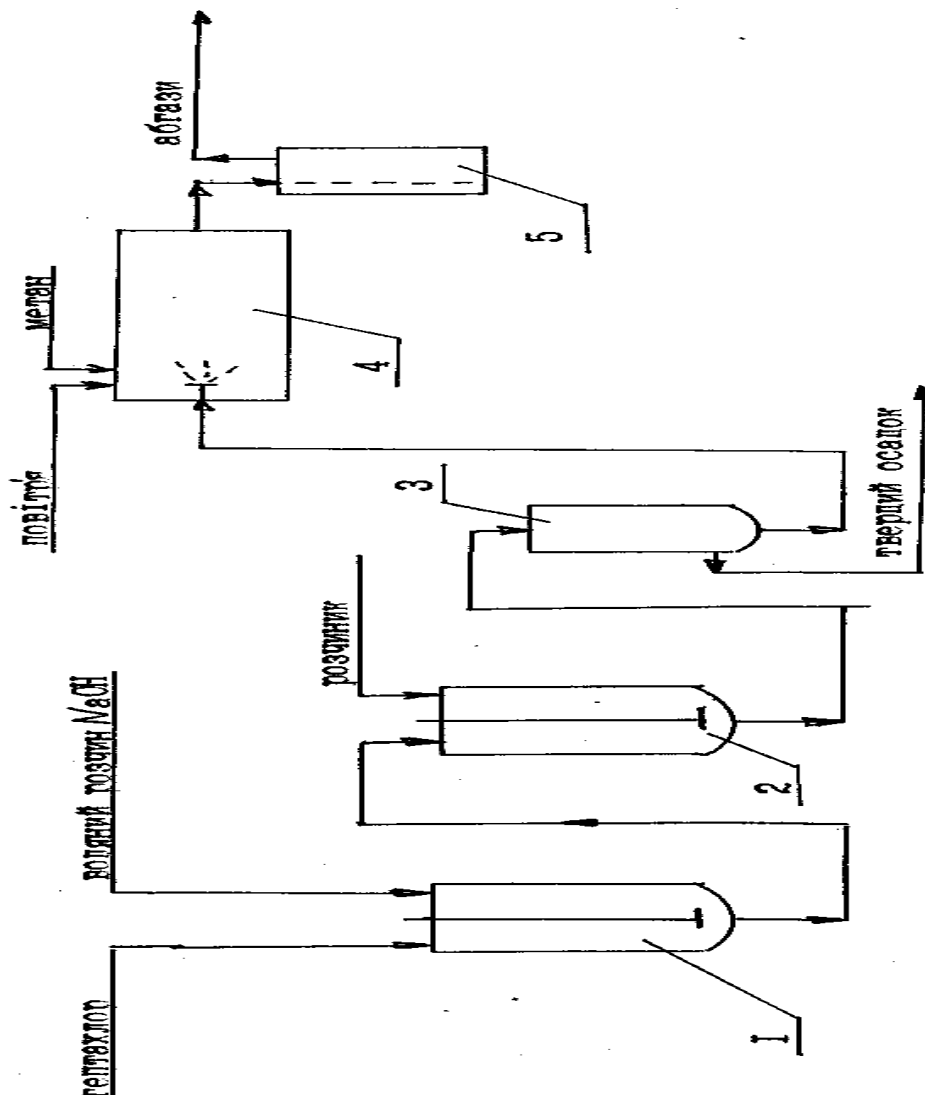


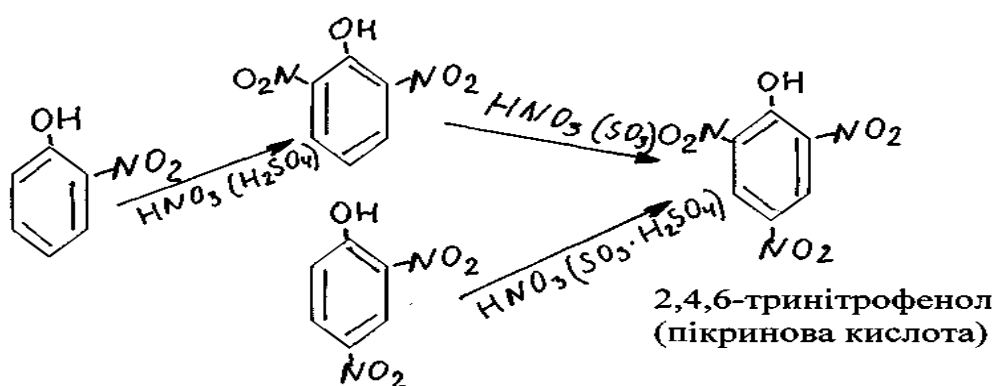
Рисунок 3.3 – Технологічна схема утилізації гептахлору

Гептахлор подають в реактор (1), куди додатково вводять невелику кількість водного розчину (5-10 мас. % відносно пестицидного препарату). При нагріванні суміші до 80-120 °С проводять гідроліз атомів хлору в пестицидному препараті. Час реакції гідролізу визначається кількістю введеного гептахлору і може становити від 30 хв. до декількох годин. Після проведення процесу гідролізу, реакційну суміш подають в реактор (2) для розчинення продуктів гідролізу гептахлору і всіх органічних речовин, які входять до складу пестицидного препарату. Як розчинник необхідно застосовувати легкозаймисту органічну речовину: ацетон, метилетилкетон, спирт, ефіри.

При великому вмісті води в реакційній суміші необхідно використовувати водонерозчинний розчинник (вищі спирти та кетони) і після реактора (2) в технологічній схемі розмістити відстійник для розділення реакційної суміші на водний і органічний шар. Реакційну суміш після другого реактора направляють в центрифугу (3), де проходить відділення всіх нерозчинних продуктів (лугу, NaCl і нерозчинних інертних наповнювачів даного пестицидного препарату). Нерозчинний осад виводять із центрифуги, а органічний розчинник направляють в камеру згорання (4). Кількість розчинника необхідно застосовувати в 2 – 4 рази більше, ніж продукту гідролізу гептахлору. Для спалювання одержаного розчину в камеру (4) додатково вводять повітря. При необхідності для підтримання горіння можна вводити природній газ. Гази, які утворилися в процесі згорання далі направляються в барботажну колону (5), де проходить поглинання шкідливих домішок водним розчином.

3.1.3 Технологічна схема знешкодження нітрафену

Нітрафен можна утилізувати шляхом дії на даний препарат нітруючої суміші (суміш нітратної та сульфатної кислоти при їх об'ємному співвідношенні 1 : 2) та нагріванню розчину до 140 – 180 °С, або дією на даний препарат сумішшю нітратної кислоти з олеумом (олеум – розчин SO₃ в H₂SO₄) при їх співвідношенні 1 : 1 – 2 і температурі 120 – 140 °С. В цих умовах із мононітрофенолу та динітрофенолу можна одержати 2,4,6-тринітрофенол або пікринову кислоту:



Для утилізації нітрафену можна запропонувати технологічну схему, яка представлена на рис. 3.4.

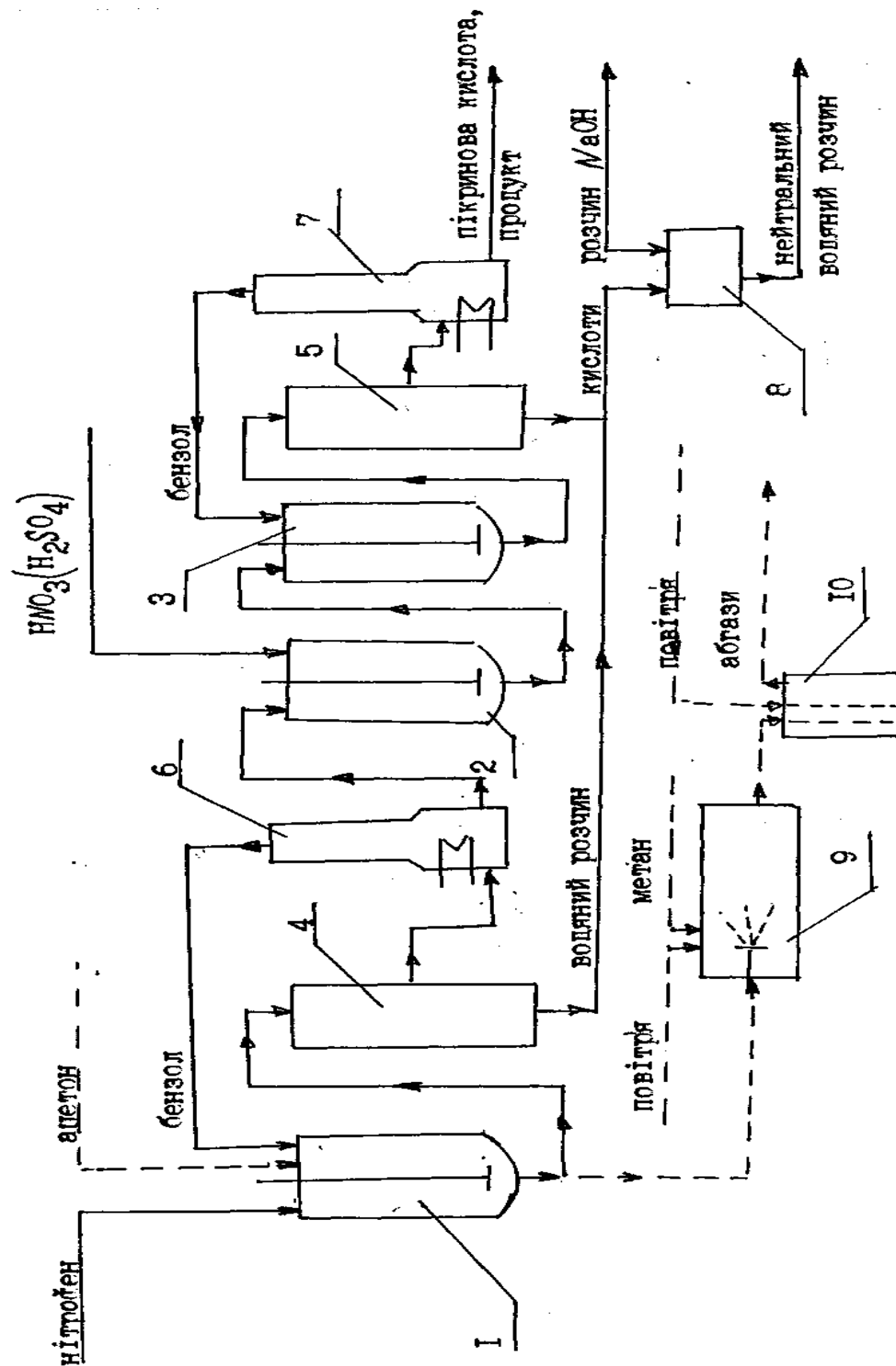
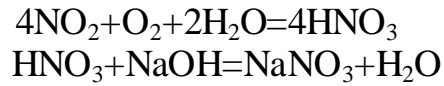


Рисунок 3.4 – Технологічна схема утилізації нітрафену

Спосіб переробки залежить від кількості пестицидного препарату. Для багатотоннажної переробки найкраще підходить така технологічна схема.

В реактор з мішалкою (1) подається нітрофен і органічний розчинник (бензол). При температурі 40 – 60 °С протягом певного часу проходить перемішування даного розчину. Потім одержаний розчин направляють у відстійник (4), де проходить розділення розчину на два шари: верхній шар (розчинник з нітрофеном) і нижній шар (водний розчин з емульгатором). Верхній шар направляють в випарну колону (6), а нижній шар виводять із відстійника (4). У випарній колоні проходить випаровування бензолу, який повертають в реактор (1). З нижньої частини випарної колони (6) відбирається чистий нітрафен. Одержаний нітрофен направляють в реактор (2) для його нітрування, куди додатково вводять нітруючу суміш (суміш концентрованої нітратної кислоти з концентрованою сульфатною кислотою або з олеумом). Нітрування поводять протягом певного часу (0,5-2 години) при температурі 140-180 °С. Потім реакційну суміш направляють в реактор (3), куди додатково подають розчинник (бензол) для розчинення продукту нітрування – пікринової кислоти. Після реактора (3), одержаний розчин направляють у відстійник (5), де проходить його розшарування: органічний шар (розчинник з пікриною кислотою) і шар, який містить залишки кислот. У відстійнику (5), переважно, буде знаходитись органічний шар, оскільки кількість кислот незначна. Розчин пікринової кислоти (органічний шар) після відстійника направляють у випарник (7), де проходить випаровування розчинника. Одержаний розчинник повертають в реактор (3) для подальшого розчинення пікринової кислоти. З нижньої частини випарної колони (7) виводять чисту пікринову кислоту. Кислотні залишки з відстійника (5) змішують з водним розчином, який виводять з відстійника (4) і направляють на нейтралізацію в пустотілий апарат (8), куди додатково подається розчин лугу. Після реакції нейтралізації з апарата (8) виводять водний розчин.

Для переробки невеликої кількості нітрафену доцільно використовувати іншу технологічну схему, яка на рис.3.4 показана штриховою лінією. В реактор з мішалкою (1) вводять нітрафен і органічний розчинник – ацетон, оскільки в ньому розчиняється весь пестицидний препарат, включаючи воду. Крім того, ацетон – недорогий продукт, який горить. Розчинника необхідно взяти в 2 – 4 рази більше, ніж нітрофену. Після реактора (1) одержаний розчин направляють в камеру згорання, куди додатково подається повітря і, при необхідності, природний газ. Після спалювання пестицидного препарату та розчинника газ, що утворився, направляють в барботажний апарат (10), де поглинаються домішки, які містяться в газі (особливо оксиди нітрогену). Для цього в барботажний апарат додатково подають повітря. В водному розчині в присутності повітря та лугу, оксиди нітрогену перетворюються на нейтральні солі за реакціями:



3.1.4 Технологічна схема знешкодження поліхлорпінену (ПХП)

Технологічна схема утилізації пестицидного препарату ПХП подана на рис.3.5.

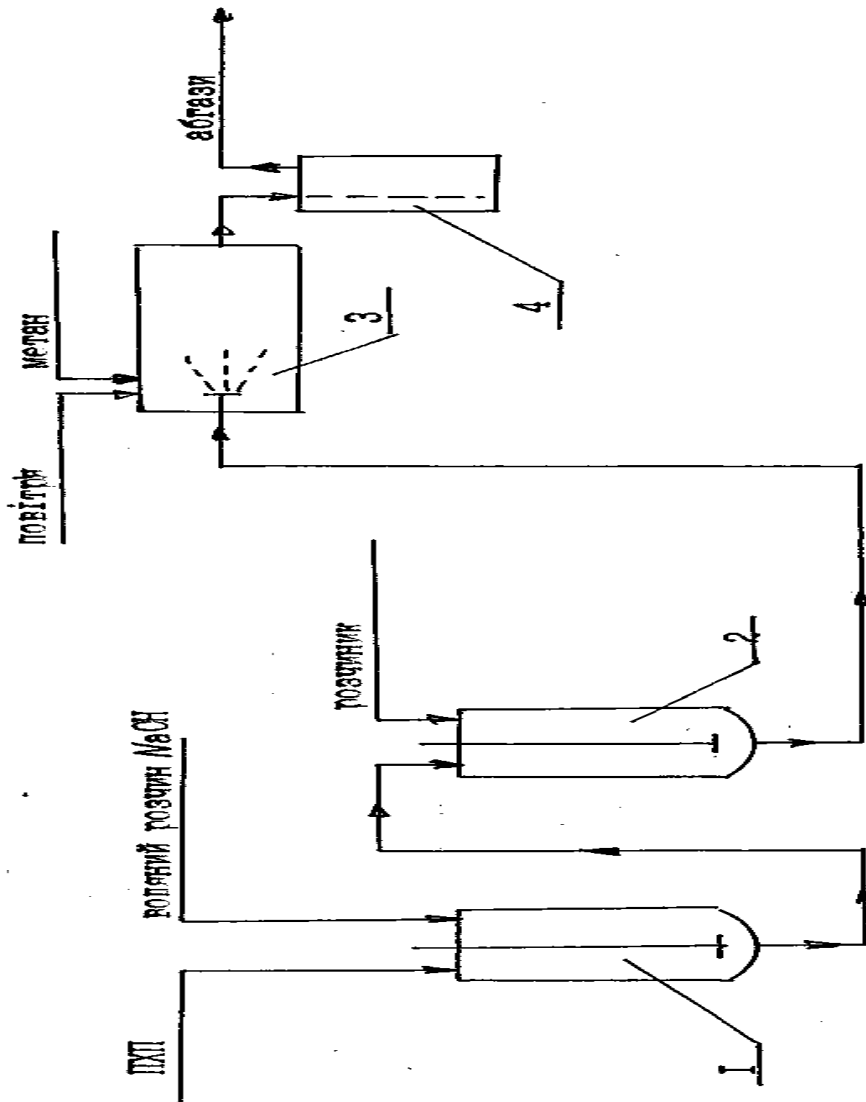


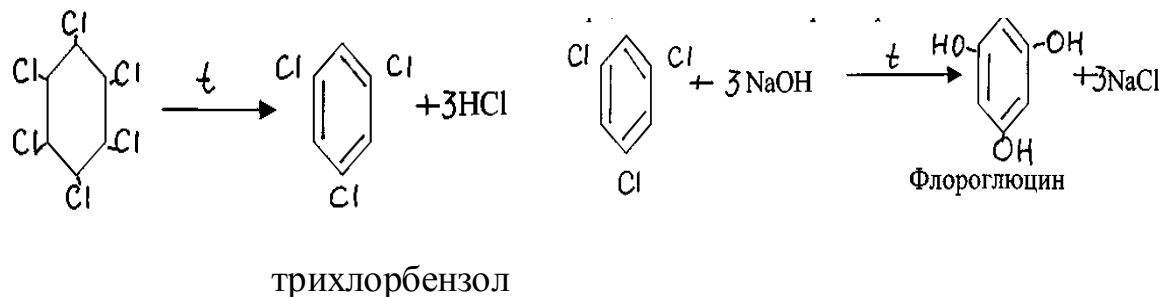
Рисунок 3.5 – Технологічна схема утилізації пестицидного препарату ПХП

ПХП подається в реактор з мішалкою (1), куди додатково вводять невелику кількість водного розчину лугу (5 – 10 % від кількості препарату), або насичений розчин лугу в спирті для гідролізу атомів хлору, які містяться в молекулах хлорпохідних пінену. Гідроліз ПХП проводять при температурі 80 – 120 °С і інтенсивному перемішуванні протягом 0,5 – 4 годин. Після гідролізу одержану масу подають в реактор (2), куди

додатково вводять органічний розчинник для утворення однорідного розчину. Кількість розчинника повинна бути в 2 – 4 рази більше, ніж маса, яка розчиняється. Як розчинник бажано використовувати полярну, легкозаймисту речовину, зокрема, ацетон. Після реактора (2) органічна суміш подається в камеру згорання (3), куди додатково вводять повітря і, за необхідності, природній газ, для підтримування горіння. Продукти горіння (переважно оксиди карбону та пари води направляють в барботажну колону (4), для очистки газів від шкідливих домішок, які можуть утворитися при неповному гідролізі атомів хлору в пестицидному препараті.

3.1.5 Технологічна схема знешкодження гексахлорциклогексану (ГХЦГ)

Можливий шлях утилізації даного препарату полягає у наступному: до ГХЦГ додати натрій гідроксид (NaOH) і прогріти одержану масу при 100-280 °С. В цих умовах спочатку гексахлорциклогексан розкладеться на HCl і трихлорбензол, потім буде протікати заміщення трьох атомів хлору в трихлорбензолі на три гідроксильні групи і утвориться трихлорбензол (флороглюцин).



Таким чином, із пестицидного препарату ГХЦГ можна одержати цінну речовину – флороглюцин. Це кристалічна речовина, яка має температуру плавлення 219 °С. Флороглюцин розчинний в спиртах, ефірах, хлороформі, ацетоні, піридині, розчинах лугів. Погано розчинний у воді. Кристалізується у вигляді дигідрата, температура плавлення якого становить 113 – 116 °С. Застосовується як азоскладовий компонент світлочутливого паперу і плівки.

Як видно із наведеної вище реакції, гексахлорциклогексан під час нагрівання може перетворюватися із циклічної сполуки в ароматичну. Тому найбільш сприятливим шляхом утилізації даного пестицидного препарату є його перетворення в трихлорбензол з наступним гідролізом одержаного продукту.

Технологічна схема утилізації препарату ГХЦГ показана на рис.3.6. ГХЦГ разом з твердим лугом подається в реактор з шнеком (1), куди

вводяться пічні гази для нагрівання даної суміші до 250 – 290 °С. При цьому проходить перетворення гексахлорциклогексану в трихлорбензол і сплавлення трихлорбензолу з твердим лугом, що приводить до заміщення трьох атомів хлору в молекулі бензолу на три гідроксильні групи. Після реактора (1) газоподібні речовини направляють для їх очистки від домішок в барботажний апарат (6), в якому газу барботують через водний розчин і виводяться назовні. Твердий продукт із реактора (1) направляють в реактор з мішалкою (2), куди додатково подається розчинник (ацетон).

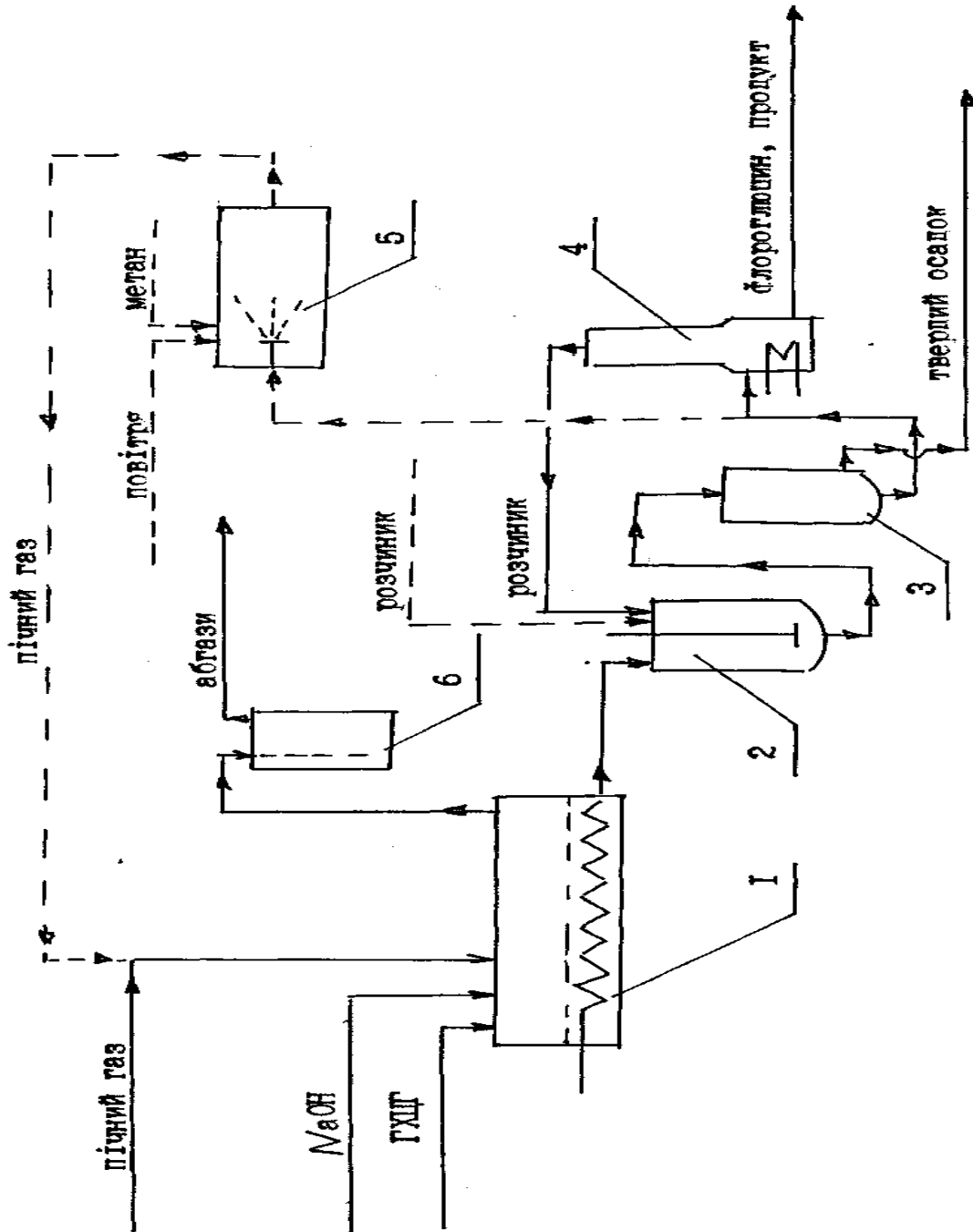


Рисунок 3.6 – Технологічна схема утилізації препарату ГХЦГ

В реакторі (2) відбувається розчинення трихлорбензолу. Після реактора (2) одержаний розчин подається в центрифугу (3), де проходить відділення від розчину нерозчинних частинок (NaOH, NaCl). Із центрифуги періодично виводять твердий осад. Після центрифуги (3) органічний розчин направляють у випарну колону (4) де проходить випарування розчинника і одержання чистого флороглюцину. Розчинник, який виходить з випарної колони знову повертається в реактор (2) для розчинення нової порції флороглюцину. Чистий флороглюцин виводять з нижньої частини випарної колони (4).

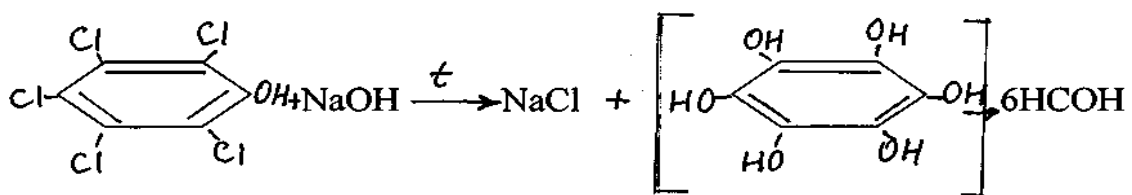
При переробці невеликої кількості даного пестицидного препарату найбільш доцільним шляхом його утилізації є перетворення ГХЦГ в трихлорбензол, гідроліз трихлорбензолу до флороглюцину і спалювання кінцевого продукту до оксидів карбону та води. В зв'язку з цим нова технологічна схема до подачі розчину в центрифугу (3) аналогічна попередній технологічній схемі. Згідно новій технологічній схемі, після центрифуги (3) розчин подається в камеру згорання (5), куди додатково вводиться повітря і, по необхідності, природний газ для підтримки горіння. Одержані при горінні газу у вигляді пічних газів направляються в реактор (1) для нагрівання твердої маси. Нова технологічна схема на рис.3.6 позначається штриховою лінією. Аналогічну технологічну схему можна використовувати і для утилізації фентіураму.

3.1.6 Технологічна схема знешкодження пентахлорфеноляту натрію (ПХФNa)

Найоптимальнішим шляхом утилізації ПХФNa є перетворення його в пентахлорфенол шляхом взаємодії пестицидного препарату з HCl за реакцією:



Гідроліз одержаного пентахлорфенолу здійснюється при температурі 270 – 300 °С шляхом його сплавлення з твердим лугом. При цьому утворюється проміжна нестійка речовина, яка зразу розкладається на шість молекул формальдегіду за реакцією:



Формальдегід можна пропускати через водний розчин і одержувати формалін. Проте, в цих умовах крім формальдегіду будуть утворюватися продукти його полімеризації. Тому доцільно формальдегід і продукти його полімеризації зразу окиснювати до оксидів карбону та води.

Технологічна схема утилізації ПХФНа представлена на рис.3.7.

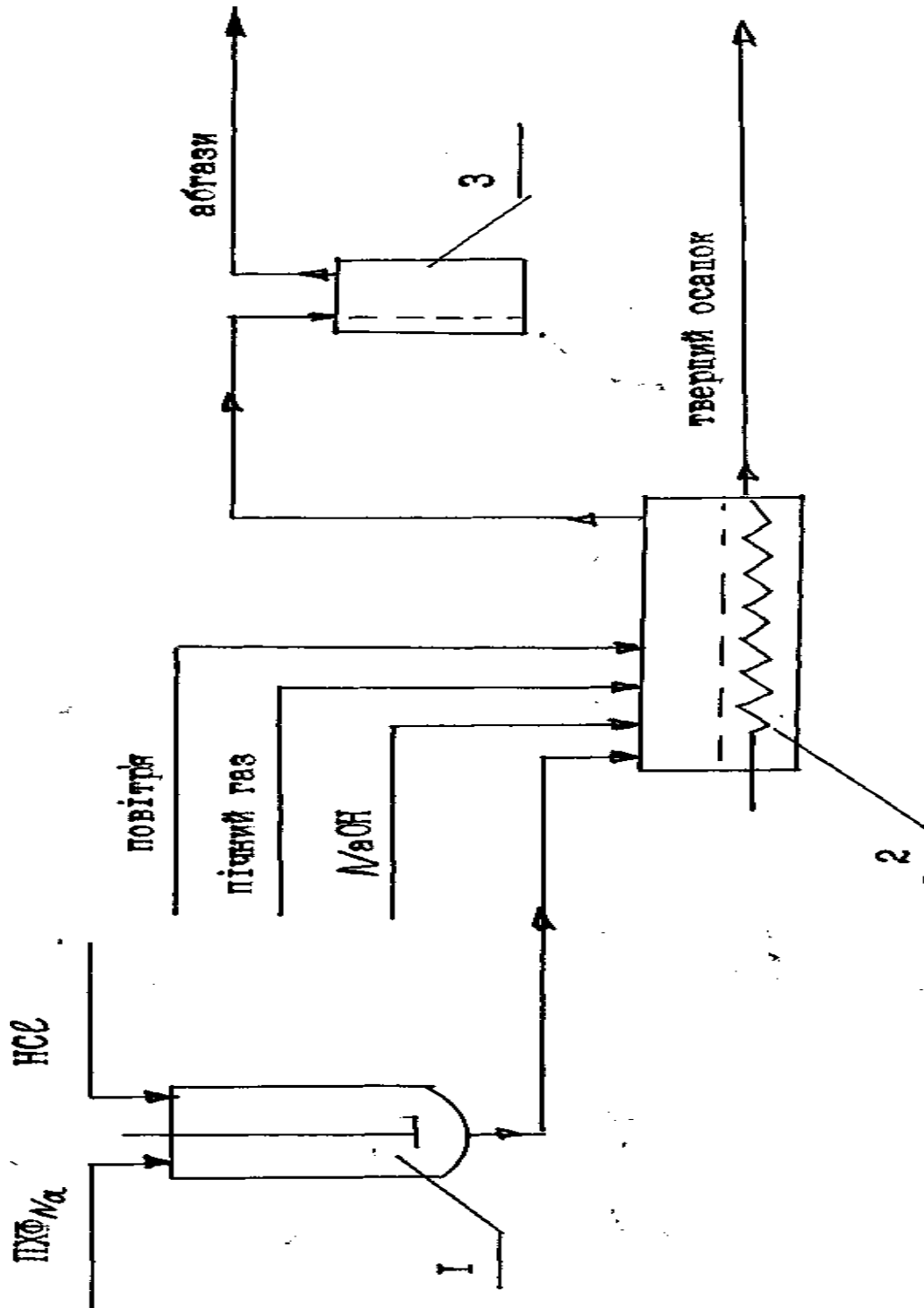


Рисунок 3.7 – Технологічна схема утилізації ПХФНа

ПХФNa подають в реактор (1), куди додатково вводять розчин хлоридної кислоти для розкладання натрієвої солі. Кількість хлоридної кислоти, яка подається в реактор становить 1 – 3 % від маси пестицидного препарату. Після реактора (1) тверду масу, яка складається, переважно, із пентахлорфенолу, направляють в реактор (2). В даний реактор вводять також луг і повітря. Для нагріву реакційної суміші в реактор вводять пічні гази. В цьому реакторі при температурі 270 – 330 °С проходять такі перетворення: гідроліз всіх атомів хлору в бензольному кільці, розклад продукту гідролізу до формальдегіда, часткова полімеризація формальдегіда, окиснення формальдегіда та продуктів його полімеризації до оксидів карбону і води.

Гази після другого реактора подають в барботажний апарат (3), для очищення від шкідливих домішок (хлорпохідних сполук), які можуть утворитися при неповному гідролізі пестицидного препарату. Із реактора (2) також виводять твердий осад, який складається з негорючих речовин (інертного наповнювача ПХФNa та NaCl).

3.2 Санітарно-гігієнічна оцінка різноманітних схем знешкодження пестицидів

Основним критерієм оцінки ефективності роботи будь-якої установки, яка призначена для знешкодження непридатних пестицидів, є вміст токсичних речовин у продуктах, що надходять після процесу знешкодження в атмосферу. Кінцевий вміст шкідливих речовин не повинен перевищувати значень їх гранично допустимих концентрацій (ГДК).

На практиці ефективність роботи апаратів знешкодження визначають за формулами, що використовуються для оцінки ефективності технологічних процесів:

$$\eta = \frac{G_n - G_k}{G_n} \cdot 100 = \frac{V_n C_n - V_k C_k}{V_n C_n},$$

Коли $V_n = V_k$ - ефективність визначають за формулою

$$\eta = \frac{G_n - G_k}{G_n} \cdot 100,$$

де G_n , G_k - вагова витрата продуктів, що входять у систему знешкодження і виходять з неї, відповідно; C_n , C_k - початкова і кінцева концентрації контрольованої речовини; V_n , V_k - початковий і кінцевий об'єми продуктів, що знешкоджуються.

Кінцева концентрація речовини само по собі ще нічого не свідчить про небезпеку продуктів, що викидаються в навколишнє середовище. Тому запропоновано ефективність систем знешкодження пестицидів виражати через коефіцієнт санітарної ефективності, чисельно рівний:

$$\eta_c = \eta / B ,$$

де B - критерій безпеки, який визначається як відношення кінцевої концентрації шкідливої речовини до значення гранично допустимої концентрації цієї речовини, тобто:

$$B_{p.z} = \frac{C_k}{ГДК_{p.z}} ; B_{cc} = \frac{C_k}{ГДК_{cc}} ; B_v = \frac{C_k}{ГДК_v} \quad B_{p.z} = \frac{C_k}{ГДК_{m.p}}$$

де $ГДК_{p.z}$, $ГДК_{сд}$, $ГДК_{м.р}$ і $ГДК_v$ - відповідно гранично допустима концентрація речовини в повітрі робочої зони, середньодобова, максимально разова, у водоймі.

Тоді
$$\eta_c = \frac{\eta \cdot ГДК}{C_k} .$$

При $C_k = ГДК$ маємо $\eta_c = \eta$, тільки в цьому випадку $\eta > 100\%$ або $\eta_c = 1$.

На повноту знешкодження побутових і промислових пестицидів термічними методами впливає велика кількість факторів, основними з яких є:

1. Температурний рівень процесу ($t, ^\circ C$ - температура газів, що відходять до камери згорання);
2. Питоме навантаження [$g_{об}$, т/(м³·год)] робочого об'єму речовини, яку знищують, до ГДК, що зв'язує вплив фізико-хімічних властивостей продуктів з умовами їхнього розподілу і тривалістю перебування в реакційному об'ємі;
3. Коефіцієнт надлишку повітря (a);
4. Конструктивне рішення зон введення і виведення продуктів, виражене через відношення часу перебування продукту в реакційному об'ємі в часі, необхідному для знешкодження речовини до ГДК ($\tau/\tau_{кр}$ - коефіцієнт нерівномірності перебування продукту в зоні горіння).

Таблиця 3.1 – Порівняльна характеристика роботи установок термічного знешкодження рідких пестицидів різного складу (групи А, Б, В)

Показники	Тип печей					
	Камерні	Багато-подові	Барабанні	Розпилювальні	Циклонні	З псевдозрідженим шаром
$T, ^\circ\text{C}$	650 - 900	310 - 520	650 - 1000	650 - 860	950	600 – 850
g-об кг/(м ³ год)	≤ 250	200 - 400	10 - 80	80 - 100	600 – 850	300 – 800
a	1,08 - 1,2	1,08 - 1,2	1,1 - 1,6	1,1 – 1,8	1,04 - 1,3	1,04 - 1,4
$\tau / \tau_{\text{кр}}$	<< 1	<< 1	Можливо 0 ≤ 1	< 1	Можливо 1	При подачі у шар та на шари ≤ 1
Відповідність санітарним вимогам	Не відповідають по органічним та мінеральним речовинам				Не відповідають по мінеральним речовинам	Не відповідають по органічним і мінеральним речовинам
Додаткові пристрої, що забезпечують знешкодження до санітарних норм	Зона доопалювання, очищення газів від мінеральних речовин				Очищення газів від мінеральних речовин	Зона доопалювання, очищення газів від мінеральних речовин

Таблиця 3.2 – Порівняльна характеристика роботи установок термічного знешкодження рідких пестицидів різного складу (групи Б, В)

	Тип печей									
	камерні, шахтні		циклонні			з псевдозрідженим шаром			РФО	
	А	В	А	Б	В	А	Б	В	А	В
$t, ^\circ\text{C}$	Можливо 950	650 - 820	950	1050 - 1300	950	950	950	950	150-310	150-310
g-об. кг/(м ³ * год)	40 - 250	40 - 250	600 - 2500	1800 - 2500	600 - 2500	150-1000	800-2000	150-1000	700-2500	700-2500
a	1,07 - 1,1	1,07 - 1,1	1,04 - 1,1	1,04	1,04 - 1,1	1,04 - 1,2	1,4	1,04 - 1,2	1,1 - 1,2	1,1 - 1,2
$\tau / \tau_{\text{кр}}$	Можливо 1	Можливо ≤ 1	Забезпечує 1	1	1	1	При подачі у пласт 1	1	1	1
Відповідність санітарним нормам	Відповідають	Не відповідають по мінеральним та органічним речовинам	Відповідають	Не відповідають по мінеральним речовинам		Відповідають при подачі у шар	Не відповідають по мінеральним та органічним речовинам		Не відповідають по складу солей	Не відповідають по мінеральним речовинам

Продовження таблиці 3.2

Додаткові пристрої, забезпечуючі знешкодження до санітарних норм	–	Зона допаловання, очистка газів від мінеральних речовин, вивантаження солі	–	Газочистка, вивантаження плаву	–	Газочистка	Вузол випарки або кристалізації	Вузол випарки або кристалізації
--	---	--	---	--------------------------------	---	------------	---------------------------------	---------------------------------

У табл. 3.2 - 3.3 наведені дані, що характеризують роботу різних установок термічного знешкодження відповідно до санітарних вимог.

Таблиця 3.3 – Порівняльна характеристика роботи печей при знешкодженні газоподібних відходів, що містять органічні речовини

Показники	Тип печей		
	камерні шахти	циклонні	з псевдозрідженим шаром
t, °C	950	950	950
$g_{об}, \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$	≤ 650	900 – 2500	600 – 2200
$\tau/\tau_{кр}$	1	1	1
α	1,1	1,06 ÷ 1,2	1,1 ÷ 1,2
Відповідність санітарним вимогам	Відповідають по органічним речовинам		

Аналіз роботи установок термічного знешкодження констатує:

1. Жодна конструкція печі спалювання твердих відходів при самостійному використанні не відповідає санітарним нормам. Для ефективного очищення вони повинні бути оснащені додатковими камерами спалювання і системою газоочистки від мінеральних часток. Вміст останніх, згідно літературним даним, складає до 20% від усіх мінеральних продуктів, що надходять у камеру згорання;

2. При вогневому знешкодженні (3.8, 3.9) рідких і газоподібних пестицидів, що містять тільки органічні речовини, усі розглянуті конструкції установок можуть забезпечувати знешкодження токсичних речовин відповідно до санітарних вимог. При знешкодженні рідких пестицидів, що містять тільки неорганічні (група Б), органічні і неорганічні (група В) речовини, усі конструкції установок, як і при знешкодженні твердих пестицидів, повинні бути оснащені додатково системами очищення газів (чи стоків) від мінеральних часток (солей). Крім того, шахтні, камерні печі повинні мати другу камеру згорання для знешкодження залишкової кількості органічних продуктів.

Останні 2 - 3 роки в зв'язку з ростом вимог до повноти знешкодження пестицидів відбувається модернізація ряду печей термічного знешкодження шляхом встановлення додаткової камери згорання і систем очищення від мінеральних часток (циклони, скрубери, електрофільтри).

У випадку спалювання пестицидів, що містять галогени (F, Cl, Br, I) та елементорганічні сполуки (S, P, As і т. п.), необхідне додаткове очищення газів від кислих продуктів типу HCl, HF, HBr, HI, SO₂, P₂O₅, SO₃, AsH₃ та ін.

У табл. 3.4 наведені дані, що характеризують ефективність існуючих методів очищення газів. Як видно, очищення газоподібних продуктів згорання пестицидів повинно бути двохступеневе. На першому етапі відбувається охолодження газів до 70 - 90°C й часткове поглинання кислих продуктів, на другому - остаточне очищення газів до санітарних норм. Застосування двоступеневого очищення здорожчує знешкодження і, крім того, створює додаткову кількість рідких пестицидів, що містять солі, які теж потрібно переробляти.

3. Використання методу рідкофазного окиснення (РФО) для обробки рідких пестицидів дозволяє цілком знешкоджувати останні від хвороботворних мікробів і бактерій, а осад після обробки застосовувати як мінеральне добриво. Обробка рідких пестицидів, що містять галоген-, сульфур-, фосфор-, елементорганічні сполуки, методом РФО приводить практично цілком до руйнування органічних речовин; рідкі пестициди, після вилучення з них солей, можна знову використовувати в системі водообігу підприємств. Повітря, використане для окиснення органічних речовин, перед викиданням в атмосферу містить 0,4% H₂, 82,8% N₂, 0,9% O₂, 13,9% CO₂, < 0,02% вуглеводнів і є безпечним з санітарної точки зору.

На ряді промислових підприємств метою використання тепла для концентрування органічних речовин топкові пестициди охолоджують шляхом розпилювання в них рідких пестицидів, які піддаються надалі спалюванню. Використання такої схеми на Ангарському нафтохімічному комбінаті у виробництві малеїнової і фталевої кислот привело до забруднення топкових пестицидів токсичними продуктами і забиванню димаря утвореними солями. Кількість органічних речовин, відносених газами, склало 42,5% від наявних у рідких пестицидах. Застосування такої схеми для концентрування вихідних рідких пестицидів у виробництві β - нафтола на Рубежанському хімічному комбінаті за рахунок забруднення газів від печі з псевдозрідженим шаром органічними одорантами привело до забруднення усього повітряного басейну міста. Тому використання тепла газоподібних пестицидів, що відходять, за рахунок безпосереднього контакту з концентрованою рідиною за санітарними вимогами не прийнятно.

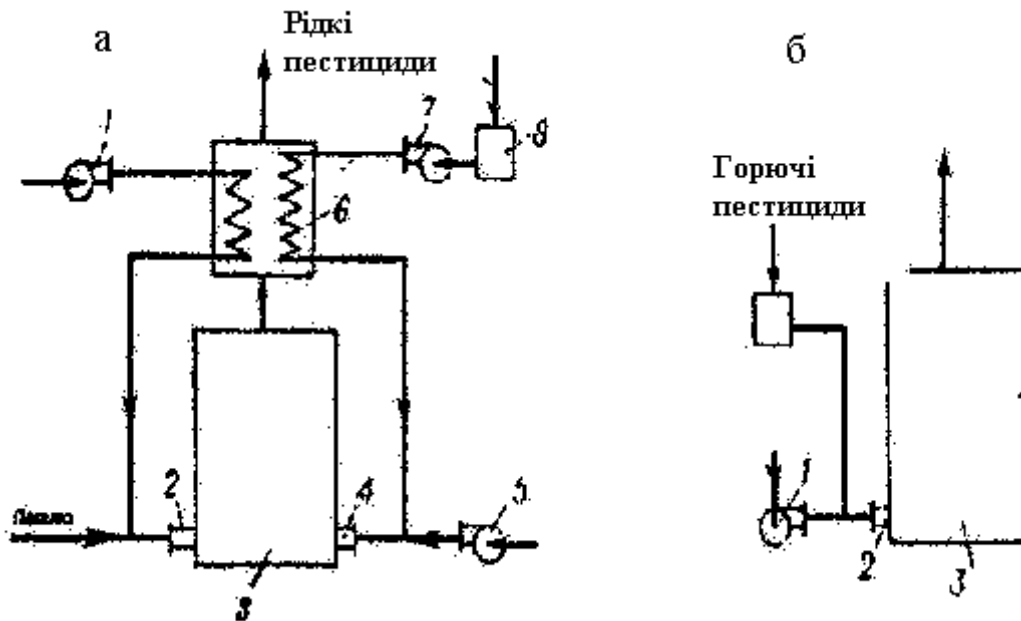


Рисунок 3.8 – Схема установки для спалювання горючих пестицидів та рідких пестицидів, які не містять мінеральні речовини: а - з утилізацією тепла; б - без утилізації тепла; 1 - газодувка; 2 - штуцер для вводу паливно-повітряної суміші; 3 - камера згорання; 4 - штуцер для вводу пестицидів та повітря; 5 - повітроредувка; 6 - рекуператор тепла; 7 - помпа; 8 - ємність з пестицидами

4. Дотепер за кордоном і в нашій країні ще, нажаль, продовжується знешкодження відходів шляхом їхнього спалювання на поверхні землі, у ямах, канавах і спеціальних траншеях.

Дослідження гігієнічної оцінки такого методу показали його невідповідність санітарним вимогам. У димових газподібних відходах міститься 2,27 - 30,5% незгорілих органічних продуктів. Після припинення горіння на дні резервуарів залишається рідина в кількості 21 - 78% від початкового об'єму, у якій міститься 0,9 - 5,7% органічних і 0,6 - 2,1% мінеральних речовин. Ці дані підтверджуються роботами закордонних учених. Оскільки цей метод знешкодження пестицидів не забезпечував повне згорання токсичних речовин, у Державному інституті прикладної хімії (ДПХ) були проведені дослідження зі створення надійної, ефективної і простої установки для спалювання горючих відходів відкритим способом (ВС). Апробація пройшла успішні іспити при спалюванні горючих відходів. На установці з печами ВС спалені до санітарних норм:

- 1) забруднені розчинники - ацетон, бензол, толуол, спирти, ефіри, гас, бензин;
- 2) нафтові залишки і машинні олії - компресорні, вакуумні та ін.;
- 3) кубові залишки від розділення різних органічних речовин;

- 4) тверді залишки, забруднені розчинниками;
 5) газо-, пастоподібні продукти і рідини з температурою кипіння нижче нуля.

Таблиця 3.4 – Порівняльна оцінка ефективності різних засобів знешкодження газів в процесі знешкодження пестицидів

Знешкоджувальний газ	Засіб очищення	Концентрація, мг/м ³		η, %	ГДК _{рз} , мг/м ³	$B_{рз} = \frac{C_k}{ГДК_{рз}}$	$\eta_c^{рз}$, %
		C _н	C _к				
Оксиди нітрогену	Абсорбція 75 - 91% сульфатною кислотою в пінних апаратах	9000	1900	79,0	5	380	0,208
	Каталітичне відновлення	9000	900	90,0	5	180	0,500
	Абсорбція на СКТ	11000	450	96,0	5	90	1,065
Оксид карбону	Абсорбція мідноаміачноацетокарбонатним розчином	584	0,46	99,9	20	0,023	100
Сульфур оксид	Адсорбція	5000	1000	80,0	10	100	0,8
Фтористий водень	Абсорбція розчином луку у насадочному скрубєрі	1200	10	99,2	0,5	20	4,960
	в апараті ДЮХ	29000	70	99,7	0,5	140	0,712
	в апараті КСШ	70	0,2	99,7	0,5	0,4	100
	у пінному апараті	800	70	91,4	0,5	140	0,65
	у прямоточному скрубєрі	1700	50	97,0	0,5	100	0,97
	в апараті Вентурі	650	39	94,0	0,5	78	1,21
	в апараті Азромікс	500	50	90,0	0,5	100	0,90
Хлористий водень	Озвучування 159 Дб	500	30	93,5	5	6,0	15,5
	Абсорбція розчином соди в пінному скрубєрі	1630	420	74,4	5	84	0,88
Пил (0 - 90 мкм)	Осадження в інерційному пиловловлювачі	4000	200	96,0	5	40	2,4
	Фільтрування	3200	10	99,8	5	2	49,9

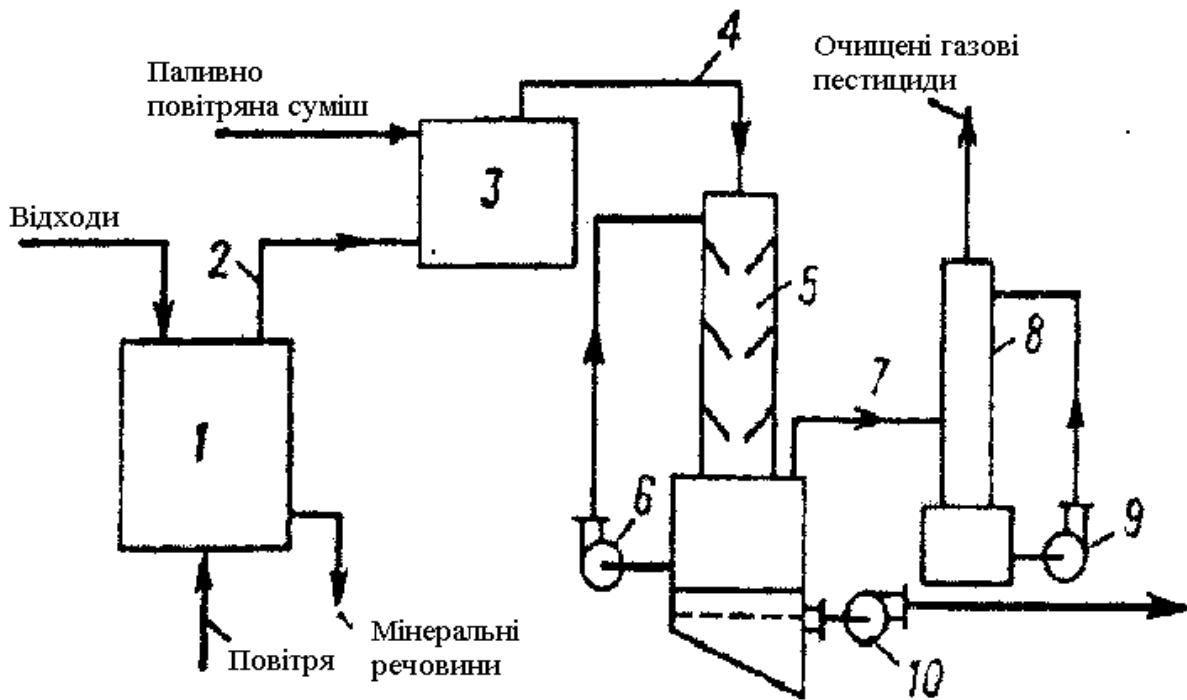


Рисунок 3.9 – Схема установки вогненого знешкодження пестицидів з видаленням золи у вигляді гранул: 1 - піч; 2 - трубопровід для топкових пестицидів, які містять органічні речовини; 3 - камера допалювання; 4 - трубопровід для топкових пестицидів, які містять HCl , HF , SO_2 , P_2O_5 , HCl , HBr ; 5 - скруббер, зрошуваний вапняним розчином; 6,9 - помпи; 7 - трубопровід для охолодження газподібних відходів; 8 - скруббер тонкого очищення; 10 - помпа для видалення осідання солей (CaF_2 , CaSO_4 , CaCl_2 , та ін.)

Таким чином, для знешкодження промислових і побутових відходів термічними методами відповідно до санітарних норм можна рекомендувати такі схеми:

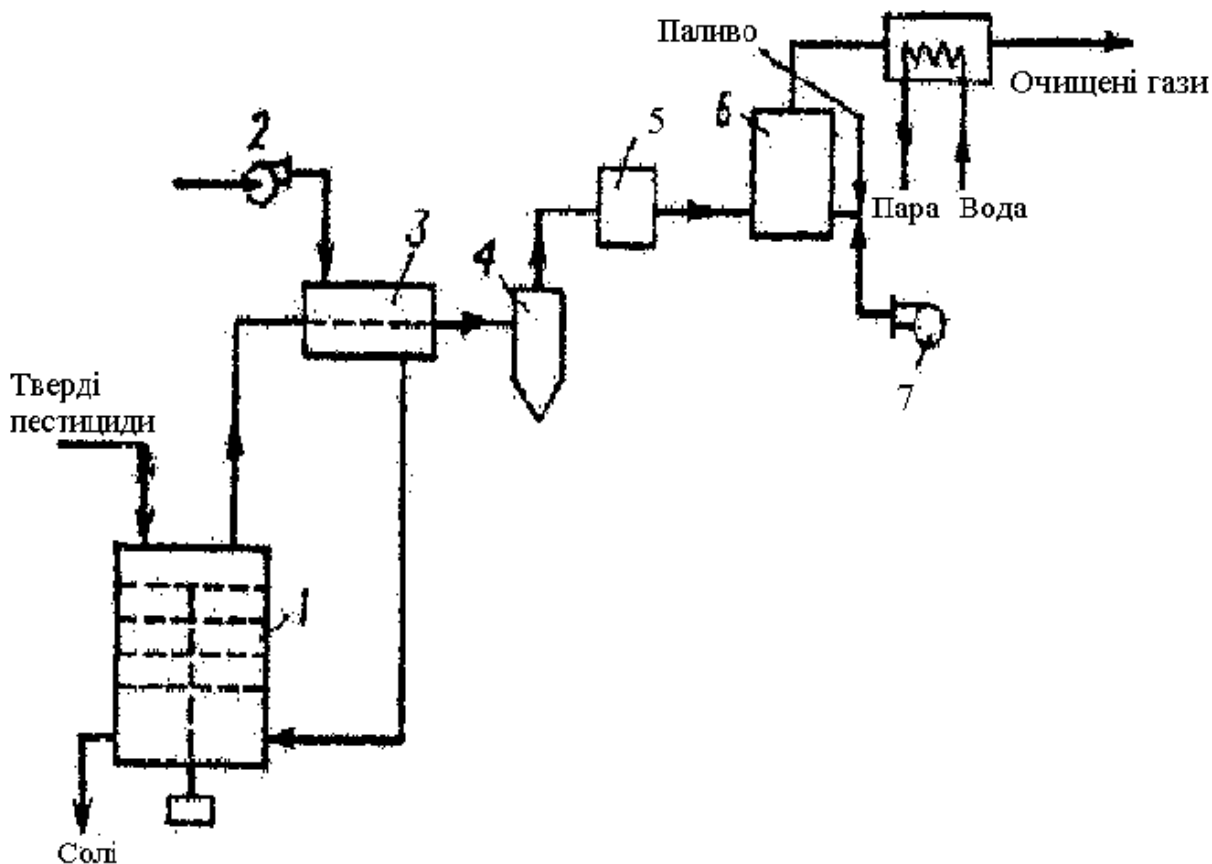


Рисунок 3.10 – Схема установки вогневого знешкодження твердих пестицидів, які не містять галогени, сірку, фосфор: 1 - піч; 2, 7 - газодувка; 3 - рекуператор тепла відхідних газів; 4 - циклон; 5 - електрофільтр; 6 - камера опалювання

Установки характеризуються невеликими капіталовкладеннями, надзвичайною простотою в експлуатації, і їхнє виготовлення може бути здійснене в короткий термін.

Схема, показана на рис. 3.10, призначена для знешкодження твердих пестицидів, які не містять галогени, сульфур і фосфор. Як перша камера згорання можуть бути використані існуючі печі (камерні з колосникової, вальцевою решітками, багатоподові, розпилювальні, із псевдозрідженим пластом). Другим ступенем служать циклонні печі, як найбільш ефективні і надійні в роботі. Розглянута схема реалізована на ряді промислових підприємств за рубежом.

Спалювання твердих пестицидів, стічних вод груп А, В в циклонній печі з рідким шлаковиділенням здійснюється за схемою, приведеною на рис. 3.11. Подібна технологічна схема випробувалася на Новокуйбишевському нафтохімічному комбінаті.

На рис. 3.8 – 3.11 показані схеми знешкодження будь-яких видів пестицидів, у тому числі таких, що містять галогени, сульфур і фосфор.

Подібні схеми знайшли практичне здійснення на регіональних комплексах по знешкодженню промислових відходів.

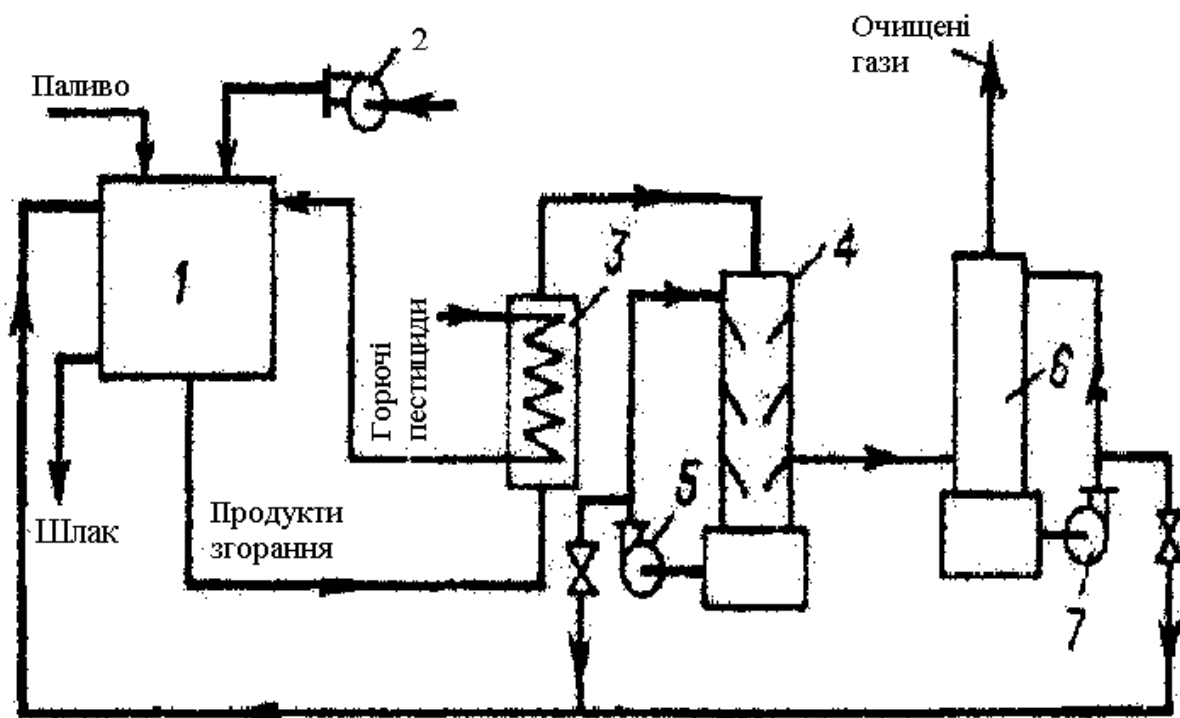


Рисунок 3.11 – Схема установки вогневого знешкодження рідких пестицидів групи А і В, з рідким шлаковидаленням: 1 - циклонна топкова камера; 2 - газодувка; 3 - нагрівач; 4 - скруббер АРТ; 5,7 - помпи; 6 - аероліфтний абсорбер

Запропоновані технологічні схеми не охоплюють усіх можливих варіантів організації процесу термічного знешкодження відходів відповідно до санітарно-гігієнічних норм і можуть, у залежності від конкретних умов підприємств, видозмінюватися.

3.3 Техніко-економічне порівняння різних схем термічного знешкодження пестицидів

Для задоволення високих вимог до знешкодження пестицидів необхідні відповідні методи, дороге і складне устаткування. У зв'язку з цим важливе значення має вартість систем знешкодження.

Відсутність техніко-економічних досліджень ефективності застосовуваних методів знешкодження не дозволяє дати правильну оцінку економічної доцільності використання того чи іншого методу. Однак ми визнали за необхідне привести дійсні витрати на здійснення різних методів

знешкодження для конкретних видів відходів з метою орієнтованої оцінки самого процесу термічного знешкодження.

У табл. 3.5 – 3.10 приведені дані по вартості діючих установок знешкодження промислових рідких пестицидів. Економічна оцінка існуючих методів знешкодження осадів з урахуванням санітарних норм дає підставу вважати на сучасному рівні розвитку техніки методи каталітичного окислювання і спалювання в печах найбільш прогресивними. Метод рідкофазного окиснення, застосовуваний для знешкодження промислових стічних вод з концентрацією органічних речовин 0,5 - 100 г/л, також може виявитися вигідним для цілого ряду промислових виробництв. У табл. 3.5 приведені порівняльні дані по вартості знешкодження рідких пестицидів, що містять 1 г/л азоторганічних сполук.

Таблиця 3.5 – Вартість діючих промислових установок для термічного знешкодження пестицидів

Тип установки	Продуктивність		Вартість установки, тис. грн		Вартість знешкодування, грн	
	т /добу	м ³ /добу	повна	на 1 твердого пестицида	на 1 твердого пестицида	на 1м ³ водних пестицидів
Осад твердих пестицидів						
Камерна піч з колосниковою ґраткою	144		860	5,97	3,9	
	480		1750	3,65	2,4	
	5,7		90	15,8		
Багатоподова піч	7,2		610	85,5	12,9	
	12,0				6	
	3,6		150	41,7	9,25	
	30,0		450	15,0	3,05	
	200		1400	7,0		
Барабанна піч	48		2500	52,0		
Рідкофазне окислювання	3,65		196	26,6	12,7	0,77
Рідкі пестициди						
Відкрите спалювання		2,4				20
Камерна піч		4100	3175	0,78		18,65
Шахтна піч		168	400	4,20		7,6
Циклонна піч		168	7	0,04		5-6(8-12)
Піч з псевдо-зрідженим шаром		11	330	30		2,5
Рідкофазне окислювання		1680	2340	1,39	33,4	1,19- 1,6

Таблиця 3.6 – Вартість знешкодження осадів рідких пестицидів

Метод знешкодження та обробка осаду	Продуктивність, т / добу	Вартість установки, тис. грн.		Вартість знешкодження, грн.	
		повна	на 1т твердої речовини	на 1т твердої речовини	на 1м ³ рідких пестицидів
Розподіл на полях або заховання	1000			6,5	
Добрива напівсухі або таровані	950			10,3	

Таблиця 3.7 – Вартість знешкодження осадів сухих добрив

Метод знешкодження та обробка осаду	Продуктивність, т / добу	Вартість установки, тис. грн.		Вартість знешкодження, грн.	
		повна	на 1т твердої речовини	на 1т твердої речовини	на 1м ³ рідких пестицидів
Напівсухі добрива з використанням вакуумфільтрів	100			33,5	
Скидання у море (вивіз на баржах)	450			19,5	
Лагунування	60			1,5 - 50	
Пряме скидання у море	900			2,2	
Обробка осаду для одержання жирових речовин	80			7,6	
Спалювання в печах:					
камерних	480	1750	3,66	2,4	
багатоподових	7,2	610	84,5	12,9	
барабанних	48	2500	52		
розпоршувальних	12			125	5
з киплячим шаром	10			62,5	2,5
Рідкофазне окислення:					
3% твердого, м. Чикаго	200	16830	84	23,3	0,70
8,5% твердого, м. Уїлінг	7,35	284	38,7	20	1,68

Продовження таблиці 3.7

6% твердого, м. Левітаун	3,65	196	26,6	12,7	0,77
5,6% твердого, м. Рай	2,5	263	105	26,4	1,47
8,5% твердого, м.Південний Мілуокі	2,1	110	52,4	18,2	1,54
м. Рокленд	12,4	618	49,4		
6, 5% твердого, м.Блайнд - Брук	1,12	92,6	82,5	26,8	1,56

Таблиця 3.8 – Порівняльна вартість знешкодження осаду рідких пестицидів (40 т/добу)

Показники	РФО з вакуум-фільтрацією	Вакуумфільтрація з терм опушкою	Анаеробне бродіння	
			з вакуум-фільтрацією	з підсушуванням на мулових площадках
Капітальні витрати, тис. грн.	531,65	750,00	800,00	545,00
Експлуатаційні витрати, тис. грн.	272,00	448,0	432,0	285,0
Приведені витрати, тис. грн.	334,00	541,8	532,0	353,0
Вартість обробки 1т твердої речовини, грн.	18,40	30,8	30,2	19,5
Площа дільниці для обробки осідання, га	0,50	0,6	0,8	50,0

Таблиця 3.9 – Порівняльна вартість очищення рідких пестицидів, які містять до 1 г/л органічних продуктів

Метод знешкодження	Капітальні витрати (у грн.) на установку продуктивністю 100 м ³ / добу			Собівартість очищення 1м ³ /добу
	реагенти	обладнання	енергія, паливо	
Хлорування	430,65	239570	32,45	7,02
Окислення оксидами металів змінної валентності	68,64	294395	52,17	3,96
Сорбція		461000	74,05	4,80
		18000	7,81	9,28
Зпалювання у камерній печі РФО		200000	35,00	1,87
Біологічне окислення на аерофільтрах				2,0

Таблиця 3.10 – Відносна вартість очищення газів вогневим та каталітичним допалюванням на установці з продуктивністю 10000 м³/год

Втрати	Вогняне спалювання (750 °С)			Каталітичне допалювання (250 °С)		
	без тепло-обміну	з тепло-обміном	з теплообміном та використанням очищеного газу	без теплообміну	з тепло-обміном	з теплообміном та використанням очищеного газу
Капітальні	100 000	143 000	143 000	138 000	202 000	190 000
Експлуатаційні (з розрахунком на с)	45,18	29,38	29,38	16,82	12,83	14,73
а) амортизаційні на каталізатор	-	-	-	3,45	3,45	3,45
- теплообмінники	-	1,64	1,64	-	1,83	0,76
- інше обладнання	2,00	1,73	1,73	1,93	1,93	2,45
б) поточні на паливо	41,70	22,80	22,80	9,65	1,93	4,48
- енергію	0,69	2,07	2,07	0,69	2,07	2,07
- обслуговування	0,79	1,14	1,14	1,10	1,62	1,52
Економія			16,00			16,00
Разом	45,18	29,38	13,38	16,82	12,83	Прибуток 1,27

Вартість каталітичного знешкодження з рекуперацією тепла в 2,5 рази дешевше вогневого спалювання і складає, наприклад, при очищенні газованих пестицидів виробництва стрептоміцину 17 коп. за 1000 м³. За літературними даними, на установці продуктивністю 3000 м³/год вартість каталітичного очищення в 2 рази нижче, ніж вартість високотемпературного очищення, а на установці продуктивністю 50 000 м³/год - у 4 рази нижче.

Порівняльні дані про вартість знешкодження 10000 м³/год газованого пестициду, що відходить, вогневим методом і каталітичним допалюванням представлені в табл. 3.5, причому тут розглянуті також випадки знешкодження газів з одночасною рекуперацією тепла і рекуперацією тепла з використанням очищеного газу. Слід зазначити, що ці дані повинні розглядатися як орієнтовані, тому що в них не враховуються витрати на очищення до санітарних норм.

Забруднення зовнішнього середовища привело до підвищення вимог, пропорованих до систем знешкодження відходів, що, у свою чергу, викликало додаткові витрати на удосконалення діючих установок знешкодження і сприяло економічним дослідженням у цій області. Однак виконані дослідження часто не відтворюють дійсної економічної цінності

того чи іншого методу знешкодження, оскільки вони виконуються без обліку вимог санітарних норм. Так, у США у 1968 р. працювало близько 300 печей, у яких спалювалося більш 190 млн. т пестицидів, що складало 8% усіх пестицидів, що піддаються знищенню даним методом.

До 1972 р. кількість таких печей знизилася до 173, причому багато з них працювали на 50-60% своєї потужності. Таке скорочення установок викликано тим, що вартість знешкодження в печах у три рази вище вартості знешкодження шляхом поховання. Удавана низька вартість поховання без обліку санітарних норм і майбутніх витрат на відновлення ґрунту і додаткове очищення рідких пестицидів призвело до неправильних висновків.

Таким чином, економічна доцільність застосування того чи іншого методу знешкодження відходів і їхнє порівняння повинні визначатися тільки з урахуванням забезпечення виконання санітарно-гігієнічних норм.

3.4 Обґрунтування раціонального місця розташування блочно-модульних установок з переробки пестицидних препаратів

Розроблена методика визначення раціонального об'єму переробки пестицидних препаратів з одного місця розміщення блочно-модульної установки, максимальної відстані переміщення пестицидних препаратів до місця переробки, оптимальної кількості місць розміщення блочно-модульної установки при переробці пестицидних препаратів у регіоні.

Методика базується на розповсюдженому методі “витрати-вигоди”. Стосовно до ризикових ситуацій при визначенні сукупних витрат і вигод, зв'язаних із упровадженням конкретної технології, реалізацією чи проекту функціонування підприємств у визначеному регіоні вони перераховуються з урахуванням фактора ризику – імовірностей конкретних видів негативних впливів, отриманих у ході оцінки ризику. Далі вони відповідно підсумовуються і зіставляються у вигляді дробу чи різниці:

$$E = \frac{\sum_{i,j,k=1}^n R_{ij} Y_{ik}}{\sum_{i,j,k=1}^m R_{ij} C_{ik}} \quad \text{або} \quad E = \sum_{i,j,k=1}^n R_{ij} Y_{ik} - \sum_{i,j,k=1}^m R_{ij} C_{ik}, \quad (3.1)$$

де R_{ij} – ризик, зв'язаний із впливом i -го джерела ризику на j -й об'єкт;
 Y_{ik} – вигоди, зв'язані з використанням i -го джерела ризику в k -й галузі діяльності;

C_{ik} – витрати, зв'язані з використанням i -го об'єкта (джерела ризику) у k -й галузі діяльності.

Стосовно до організації переробки пестицидних препаратів на блочно-модульних установках, як вигоди враховується дохід від реалізації корисного продукту (розчинники, присадки до мастильних матеріалів), отриманого в процесі переробки пестицидних препаратів.

Витрати, зв'язані з організацією переробки пестицидних препаратів, включають: капіталовкладення на створення блочно-модульної установки; витрати на монтаж і демонтаж блочно-модульної установки; експлуатаційні витрати на переробку пестицидних препаратів; транспортні витрати на переміщення пестицидних препаратів до місця переробки; можлива шкода від попадання пестицидних препаратів у навколишнє середовище при ймовірній транспортній аварії в процесі переміщення пестицидів до місця переробки.

З урахуванням відзначеного, критерій E приймає вигляд

$$E = \frac{C_o Q_{pez} (1 - k_{II}^2 P \lambda_T Q_o)}{K[1 + (k_m + k_d) Q_{pez} Q_o^{-1}] + S_{II} Q_{pez} (1 - k_{II}^2 P \lambda_T Q_o) + k_{II} \lambda_T Q_o Q_{oi} (C_{mp} + P Y_{yd})}, \quad (3.2)$$

де C_o – вартість корисного продукту, отриманого при переробці 1 т пестицидного препарату, грн.; K – капіталовкладення на створення блочно-модульної установки, грн.; k_m, k_d – витрати на монтаж і демонтаж установки (у частках від вартості установки); S_{II} – експлуатаційні витрати на переробку 1 т пестицидних препаратів, грн.; Q_{pez} – загальний об'єм пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки, т; k_{II} – питома вага пестицидних препаратів у загальному їхньому об'ємі, не потребуючого переміщення (враховує об'єм пестицидних препаратів, що знаходяться на збереженні в місці передбачуваного розміщення блочно-модульної установки); Q_o – об'єм пестицидних препаратів, що переробляються з одного місця розміщення блочно-модульної установки, т; Q_{oi} – середній об'єм пестицидних препаратів, що знаходяться на збереженні на одному складі, т; λ_T – збільшення відстані переміщення пестицидних препаратів у регіоні при збільшенні об'ємів їхньої переробки на 1 т, км (середня відстань переміщення пестицидних препаратів до місця переробки $L_{mp} = \lambda_T Q_o$); Y_{yd} – питомий збиток при попаданні 1 т пестицидних препаратів у результаті транспортної аварії в навколишнє середовище, грн.; P – імовірність транспортної аварії з забрудненням компонентів навколишнього середовища пестицидними препаратами, кількості на 1 км транспортування; C_{mp} – витрати на транспортування пестицидних препаратів до місця переробки, грн./т.км.

Аналіз виразу (3.2) показує, що найбільш чутливим критерій E є до зміни ймовірності транспортної аварії P і загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки Q_{pez} . Так, при значенні показника $P = 10^{-6}$ для всіх значень параметра Q_{pez} функції $E=f(L_{mp})$ характеризуються як такі залежності, що монотонно змінюються з неяскаро вираженими екстремумами. При цьому зміна загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки, з 25 до 150 т приводить до зміни критерію E на 64%. Збільшення імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища до $P = 10^{-5}$ істотно змінює характер залежності $E=f(L_{mp})$. Для $Q_{pez} = 25$ т характер залежностей $E=f(L_{mp})$ збігається для показників $P=10^{-5}$ і $P = 10^{-6}$ при зміні критерію E не більш, ніж на 8%. Зі збільшенням показника Q_{pez} ступінь розбіжності значення критерію E для різних значень імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища істотно зростає. При відстані переміщення пестицидних препаратів до місця переробки не більш як 70 км ця розбіжність складає 2-3 і більше разів.

Вплив інших показників на критерій E менш істотний. Так, при зміні величини C_O на 100% критерій E змінюється тільки на 25-28%.

Ще в меншому ступені даний критерій чутливий до зміни показників S_{Π} , $Y_{y\delta}$ і C_{mp} .

Екстремальний характер залежності критерію E від основних параметрів переробки пестицидних препаратів дозволив встановити раціональні їхні значення. Досліджуючи функцію (2) методами математичного аналізу на екстремум (визначені диференціали d/dQ_O , d/dL_{mp}), отримані вирази для визначення раціональних параметрів переробки пестицидних препаратів (раціональний об'єм пестицидних препаратів, що переробляються з одного місця розміщення блочно-модульної установки, максимальна відстань транспортування пестицидних препаратів до місця переробки, раціональна кількість місць розміщення блочно-модульної установки N , максимальна площа території, що обслуговується блочно-модульною установкою з одного місця розміщення S_{max}).

Так, раціональні об'єми пестицидних препаратів, що переробляються, з одного місця розміщення блочно-модульної установки визначаються за формулою:

$$Q_O = \sqrt{\frac{(k_m + k_d)KQ_{pez}}{\lambda_T k_{\Pi} [(C_O - S_{\Pi})k_{\Pi} P Q_{pez} + (C_{mp} + P Y_{y\delta}) Q_{Oi}]}}}, \text{ т.} \quad (3.3)$$

Аналіз виразу (3.3) показує, що раціональний об'єм пестицидних препаратів, які переробляються з одного місця розміщення блочно-модульної установки зростає зі збільшенням капіталовкладень на створення такої установки, вартості монтажних-демонтажних робіт і загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки. Збільшення інших параметрів, що характеризують процес переробки пестицидних препаратів, приводить до зниження значення Q_0 . На рис.3.12. приведені графіки зміни показника Q_0 від імовірності транспортної аварії P і загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки $Q_{рег}$.

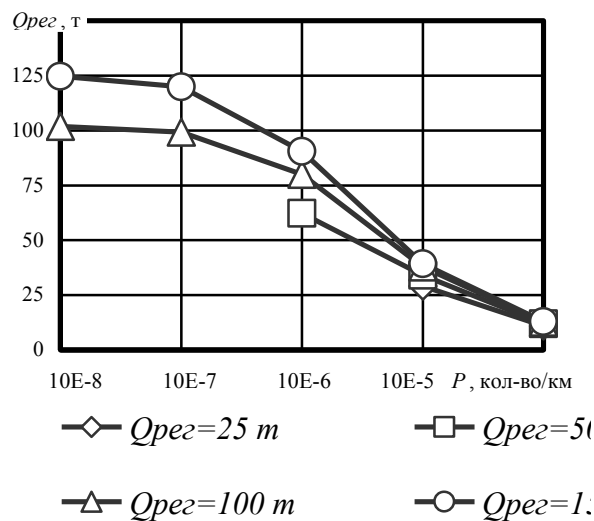


Рисунок 3.12 - Графіки зміни показника Q_0 від імовірності транспортної аварії

Графіки залежності Q_0 від імовірності транспортної аварії P і загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки $Q_{рег}$

Приведені графічні залежності показують істотний вплив на величину Q_0 імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища P . При цьому такий вплив характерний для величини P більш 10^{-7} . Так, при $Q_{рег} = 50$ т збільшення P з 10^{-6} до 10^{-4} приводить до зниження Q_0 в 5,2 рази; при $Q_{рег} = 100$ т збільшення P з 10^{-7} до 10^{-4} зумовлює зниження Q_0 в 7,9 разів; при $Q_{рег} = 150$ т - у 9,2 рази.

Аналіз представлених даних також показує, що при зниженні P менш 10^{-7} величина раціонального об'єму пестицидних препаратів, що переробляються, з одного місця розміщення блочно-модульної установки практично не залежить від P (не більш, ніж на 5-10%) і може визначатися за формулою:

$$Q_O = \sqrt{\frac{(k_m + k_d)KQ_{pez}}{C_{mp}Q_{Oi}}}, \text{ т.} \quad (3.4)$$

Максимальна відстань переміщення пестицидних препаратів до місця переробки може визначатися за формулою:

$$L_{mp} = \sqrt{\frac{\lambda_T(k_m + k_d)KQ_{Oi}^2}{k_{\Pi}^2 Q_{pez} [(C_O - S_{\Pi})k_{\Pi} P Q_{pez} + (C_{mp} + P Y_{y\delta}) Q_{Oi}]}}}, \text{ км.} \quad (3.5)$$

Аналіз виразу (3.5) показує, що максимальна відстань транспортування пестицидних препаратів до місця переробки зростає зі збільшенням капіталовкладень на спорудження блочно-модульної установки, вартості монтажних-демонтажних робіт. Однак, зі збільшенням загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки, і імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища величина L_{mp} істотно знижується. На рис.3.13 приведені графічні взаємозв'язки цих показників.

Графічні залежності, приведені на рис.3.13, також свідчать про вплив на величину L_{mp} імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища P . При цьому такий вплив найбільш істотний для величини P більш 10^{-7} . Так, при $Q_{pez} = 25$ т збільшення P з 10^{-7} до 10^{-4} приводить до зниження L_{mp} у 4,6 рази; при $Q_{pez} = 150$ т збільшення P с 10^{-7} до 10^{-4} зумовлює зниження L_{mp} у 9,2 рази.

Як і для залежності $Q_O = f(P)$, при зниженні P менш 10^{-7} величина максимальної відстані переміщення пестицидних препаратів до місця переробки практично не залежить від P і може визначатися за формулою:

$$L_{mp} = \sqrt{\frac{\lambda_T(k_m + k_d)KQ_{Oi}}{C_{mp}}}, \text{ км.} \quad (3.6)$$

Рациональна кількість місць (пунктів) розміщення блочно-модульної установки може бути визначене з використанням виразу (3.3, 3.4) за формулою:

$$N = \frac{Q_{pez}}{Q_O}, \quad (3.7)$$

а площа території, що обслуговується блочно-модульною установкою з одного місця розташування, складе:

$$S_{\max} = \frac{3,14\lambda_T(k_m + k_d)KQ_{Oi}^2}{k_{II}Q_{pez}[(C_O - S_{II})k_{II}PQ_{pez} + (C_{mp} + PY_{y0})Q_{Oi}]} \quad (3.8)$$

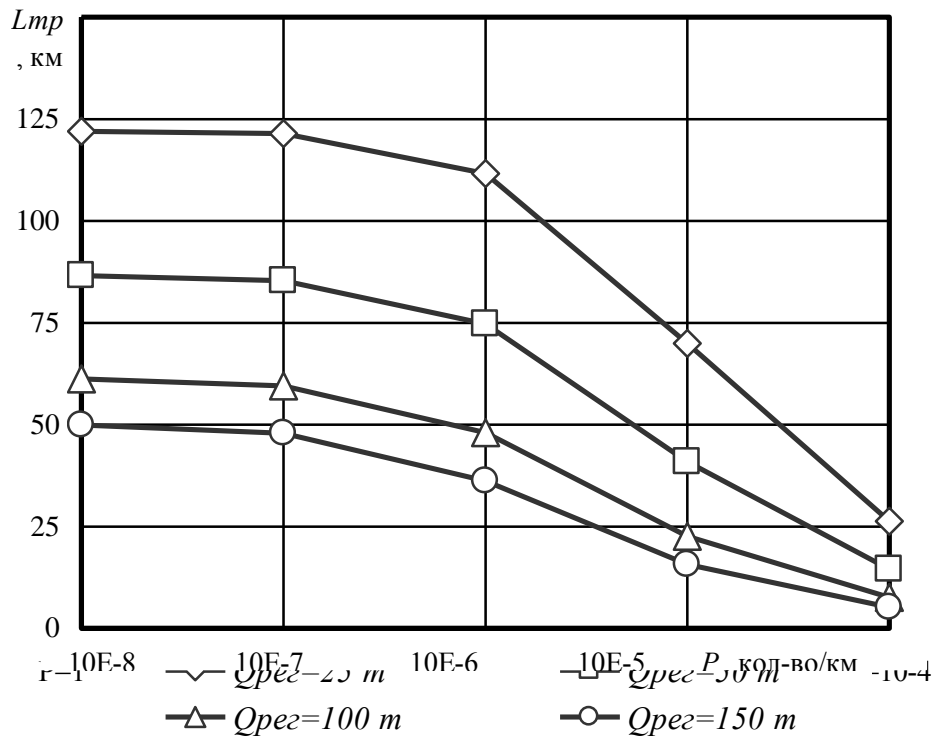


Рисунок 3.13 – Графіки залежності L_{mp} від імовірності транспортної аварії P і об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки Q_{pez}

Таким чином, аналіз аналітичних залежностей (3.3) і (3.5), а також графіків, представлених на рис.3.12 і 3.13, дозволяє зробити висновок: при величині P менш 10^{-7} параметри переробки пестицидних препаратів на блочно-модульній установці не залежать від ймовірнісних характеристик транспортних аварій з негативними наслідками для навколишнього середовища і можуть визначатися без їхнього врахування; при значенні параметра P більш 10^{-4} переробка пестицидних препаратів повинна бути організована з виключенням транспортної складової процесу, при цьому блочно-модульна установка повинна розміщатися в кожному складі (сховищі) з пестицидами, що вимагає переробки.

Розроблений ескізний проект і методика визначення раціональних параметрів переробки пестицидних препаратів на блочно-модульній установці в Дніпропетровській області стосовно хлормістких ядохімікатів. Цей досвід можна також застосувати і у Вінницькій області.

Раціональний об'єм пестицидних препаратів, що переробляються, з одного місця розміщення блочно-модульної установи і максимальна

відстань транспортування пестицидних препаратів до місця переробки визначився таким: для області - $Q_O = 30-40$ т, $L_{mp} = 75-95$ км.

З врахуванням цього встановлено, що переробка хлормістких пестицидних препаратів у кожній частині області повинна вироблятися з одного місця розташування блочно-модульної установки. Розміщення блочно-модульної установки дозволить максимізувати можливі доходи від переробки пестицидних препаратів з одержанням при цьому корисних продуктів і мінімізувати можливий збиток навколишньому середовищу від наслідків транспортних аварій при переміщенні пестицидних препаратів до місця переробки.

Можливий ефект від організації процесу переробки пестицидних препаратів з раціональними параметрами, визначеними за розробленою методикою, може бути визначений виходячи з можливої шкоди навколишньому середовищу при транспортній аварії

$$Y = \lambda_T P Y_{yd} k_{II} Q_O Q_{Oi}, \text{ грн.} \quad (3.9)$$

Обчислюючи співвідношення Y_1 з параметром Q_O , визначеним за формулою (3.4), і Y_2 з параметром Q_O , отриманим за формулою (3.3), можна одержати величину відверненої шкоди навколишньому середовищу від транспортних аварій (y %) за формулою:

$$\Delta = 100 \left[\sqrt{\frac{(C_O - S_{II}) k_{II} P Q_{pez} Q_{Oi}^{-1} + (C_{mp} + P Y_{yd})}{C_{mp}}} - 1 \right], \text{ \%}. \quad (3.10)$$

Стосовно параметрів переробки хлормістких пестицидних препаратів Вінницької області можлива шкода може бути знижена при застосуванні раціональних параметрів переробки на 40,2%.

Загальна відвернена шкода від забруднення компонентів навколишнього середовища пестицидами в області складає близько 750 тис. грн. В результаті їх знешкодження звільняються близько 600 га земель, раніше зайнятих складами з пестицидами і їхніми санітарно-захисними зонами [34].

Контрольні запитання до 3 розділу

1. Дати загальну характеристику технологічних схем знешкодження найпоширеніших пестицидних препаратів.
2. Пояснити функціонування технологічної схеми знешкодження ДДТ.
3. Пояснити функціонування технологічної схеми знешкодження гептахлору і нітрафену.

4. Пояснити функціонування технологічної схеми знешкодження поліхлорпінену і гексахлорциклогексану.
5. Пояснити функціонування технологічної схеми знешкодження пентахлорфеноляту натрію.
6. Проаналізувати санітарно-гігієнічну оцінку різних схем знешкодження пестицидів.
7. Розглянути техніко-економічне обґрунтування різних схем термічного знешкодження пестицидів.
8. Пояснити умови вибору місця розташування блочно-модульної установки для переробки пестицидних препаратів.

РОЗДІЛ IV

НОВІ СПОСОБИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ТА ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ НЕПРИДАТНИХ ПЕСТИЦИДІВ (за матеріалами патентного пошуку)

4.1 Спосіб термохімічного знешкодження високотоксичних речовин і пристрій для його здійснення

Відомий спосіб знешкодження токсичних речовин вищих класів небезпеки: хімічної зброї, пестицидів, поліхлорбіфенілів, ціанідів і т.п. в оболонці або в текучому вигляді (рідкому, порошкоподібному і газоподібному), який може бути ефективно використаний при здійсненні заходів захисту навколишнього середовища від забруднення, а також при створенні ресурсозберігаючих технологій. Сутність способу полягає у здійсненні процесів термічного розкладання, окиснення і ступінчастої нейтралізації кінцевих продуктів реакції у високошвидкісному трансзвуковому потоці робочого газу з числом Маха $M \geq 1$ при коефіцієнті надлишку окиснювача $\alpha \geq 1.1$. В даному способі використовують пристрій, що містить камеру згорання ракетного двигуна і змішувальні надзвукові струминні апарати.

Відомий спосіб оснований на тому, що знешкоджувану речовину завантажують у порожнину термічної камери, де з нею здійснюють ряд послідовних операцій: руйнування оболонки контейнера, перемішування знешкоджуваної речовини з високотемпературним робочим газом, з наступним її хімічним перетворенням (відбувається повне окиснення речовини - спалювання), після чого продукти реакції, що являють собою малотоксичні чи нетоксичні сполуки, розділяють на фракції і після повного знешкодження їх утилізують чи викидають у навколишнє середовище.

Пристрій для здійснення цього способу містить маніпулятор (пристосування для завантаження знешкоджуваної речовини), допоміжний плазмотрон для порізки оболонки контейнера, основний плазмотрон, малий плазмотрон, термічну камеру, центрифугу, окисну камеру, систему евакуації шлаків, вихлопну систему аерозолей з утилізацією тепла, систему очищення газів, систему утилізації аерозолей, вихлопну трубу розсіювання газових викидів.

Технічний результат досягається тим, що перемішування знешкоджуваної речовини з високотемпературним газом здійснюють діючи на знешкоджувану речовину трансзвуковим і надзвуковим потоком з числом Маха $M = 0,9-2,0$ при $\geq 2000^\circ\text{C}$, після чого в реакційній камері доопалюють отриману суміш з коефіцієнтом надлишку окиснювача $\alpha \leq 1,1$

до утворення кінцевих продуктів реакції, а потім поступово вводять хімічні реагенти, які після перемішування з кінцевими продуктами реакції поглинають водним розчином.

Пристрій містить змішувальну камеру у вигляді надзвукового ежектора, а джерело високотемпературного газу виконано у вигляді камери згорання ракетного двигуна, герметично з'єднаного соплом з вузькою частиною ежектора, вихід якого скріплений з реакційною камерою, виконаною за формою сопла Лавалю, вихідний торець якого з'єднаний із вхідною частиною багатоланкової системи нейтралізації, а її вихідна частина виконана із звуженим по довжині перетином і розміщеним усередині блоком для уловлювання кінцевих продуктів реакції, заповненого водним поглинаючим розчином.

На рис.4.1 зображений пристрій, який містить 1 – джерело високотемпературного газу, 2 - механічний маніпулятор для введення знешкоджуваної речовини в оболонку або гідравлічну систему подачі в рідкому вигляді, змішувальний пристрій 3, 4 - системи введення додаткових хімічних реагентів, 5 - реакційну камеру, 6 - багатоланкову систему очищення, 7 – систему уловлювання, 8 – систему нейтралізації й утилізації твердих речовин, 9 - газову систему вихлопу.

Джерелом високотемпературного газу є камера згорання ракетного двигуна. Високотемпературний робочий газ розганяють у соплі до високих трансзвукових швидкостей і направляють у змішувальний пристрій 3, на вході в який заздалегідь установлюють ємність зі знешкоджуваною речовиною, або вводять його в потік спеціальним пристосуванням по визначеному в часі алгоритмі. У змішувальному пристрої переміщується знешкоджувана речовина з робочим газом і направляється у реакційну камеру 5. У залежності від конкретного хімічного складу суміші в реакційну камеру через систему подачі 4 вводять додаткові хімічні реагенти в кількості, що забезпечує повне протікання процесів окиснення з утворенням стійких речовин, що при охолодженні не вступають у побічні реакції. Ці нетоксичні чи малотоксичні сполуки проходять багатоланкове очищення в пристроях 6 і 7, потім газова фаза відокремлюється від рідкої і твердої фази, причому остання також проходить багатоланкову систему 8 очищення й утилізації, а газова фаза направляється у вихлопну систему 9.

Спосіб і пристрій для його реалізації дозволяють істотно інтенсифікувати виконання всіх операцій технологічного процесу знешкодження високотоксичних речовин. Зокрема, контейнер із знешкоджуваною речовиною, що вводиться в трансзвуковий потік робочого об'єму, протягом десятих долі секунди руйнується, а сама речовина активно переміщується з робочим газом. Таким чином, відпадає необхідність у використанні допоміжного плазмотрона і центрифуги для

перемішування знешкоджуваної речовини. При цьому конструкція термічної камери істотно спрощується, а її габарити різко скорочуються.

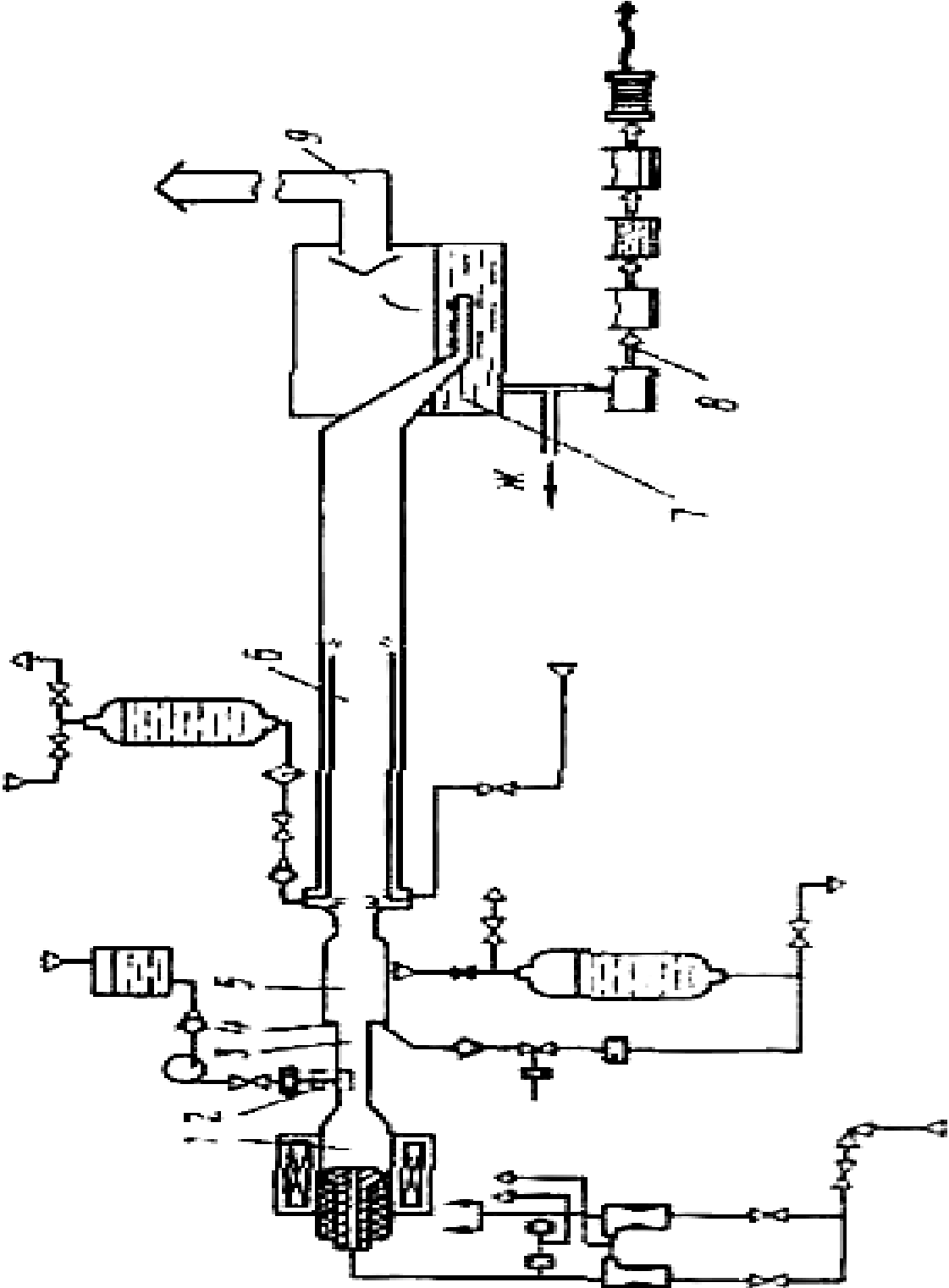


Рисунок 4.1 – Пристрій для термічного знешкодження висококипючих речовин

З погляду ощадливої витрати енергії відпадає необхідність у створенні температури робочого газу 20000°C , для цього досить рівня 3500°C . За однакових умов створення остаточного термічного режиму - температура в реакційній зоні знешкодження $\approx 2000^{\circ}\text{C}$.

Зазначений рівень температури характеризує нижню межу її значень, що забезпечує повне термічне руйнування внутрішньо-молекулярних зв'язків знешкоджуваної речовини. Іншою принципово важливою обставиною є те, що режим, що рекомендується, гарантує запобігання утворенню проміжних високотоксичних сполук типу діоксинів.

З погляду тепломеханічного впливу на знешкоджувану речовину, метою якого є руйнування оболонки контейнера і рівномірне перемішування робочого газу із знешкоджуваною речовиною, найбільш оптимальним режимом по числу Маха є діапазон трансзвукових і надзвукових швидкостей з числом $M = 0,9-2,0$. Хімічний склад суміші в реакційній зоні повинний забезпечити повне окиснення паливних елементів, що відповідає сумарному коефіцієнту надлишку окиснювача $a = 1,1; 2,0$.

При використанні в якості джерела робочого газу камери згорання ракетного двигуна, верхній рівень температури не перевищує 3200°C . Аналіз показав, що для термічного руйнування переважної більшості відомих високотоксичних хімічних речовин такий рівень достатній. Таким чином, спосіб і пристрій є досить універсальними.

При цьому продуктивність і екологічна безпека даного пристрою не тільки не поступаються, а за деякими показниками переважають характеристики його іноземного прототипу "MGC-PLASMA Umwelttechnik Hofucker-strasse 24 CH-4132 Muttens Swizerland, Ab Oktober 1991".

Принципово важливою перевагою такої схеми є можливість створення мобільної установки через істотне скорочення габаритів всіх основних вузлів. При цьому продуктивність і екологічна безпека установки не тільки не поступаються, а за деякими показниками перевершують характеристики прототипу.

4.2. Камера спалювання відходів

Винахід відноситься до пристроїв для термічної переробки відходів і може використовуватися в хімічній промисловості і комунальному господарстві для зниження токсичності викидів реакторів термічної обробки відходів.

Камера допалювання відходів містить металевий циліндричний корпус з торцевими фланцями і футеровкою з вогнетривкого матеріалу. Корпус має сорочку зі штуцерами для подачі охолоджуючого агента.

Технічний результат досягається тим, що в камері допалювання відходів, що містить металевий корпус у вигляді циліндра з торцевими фланцями, внутрішня поверхня камери забезпечена футеровкою з вогнетривкого матеріалу з центральним осьовим каналом діаметром d не менше 70 мм із отворами введення і виведенням газів діаметром $(0,3-1,0)d$, заповненими насадкою з матеріалу футеровки розміром кожного елемента $(0,15-0,3)d$.

Технічний результат, крім того, досягається тим, що насадка виконана у вигляді кілець Рашига, циліндрів, чи куль кускового матеріалу, внутрішній діаметр D камери має розмір не менше 200 мм і довжину L $(2-10)D$, а корпус камери має сорочку для охолодження.

На рис. 4.2 показаний загальний вид запропонованого пристрою в поздовжньому перетині.

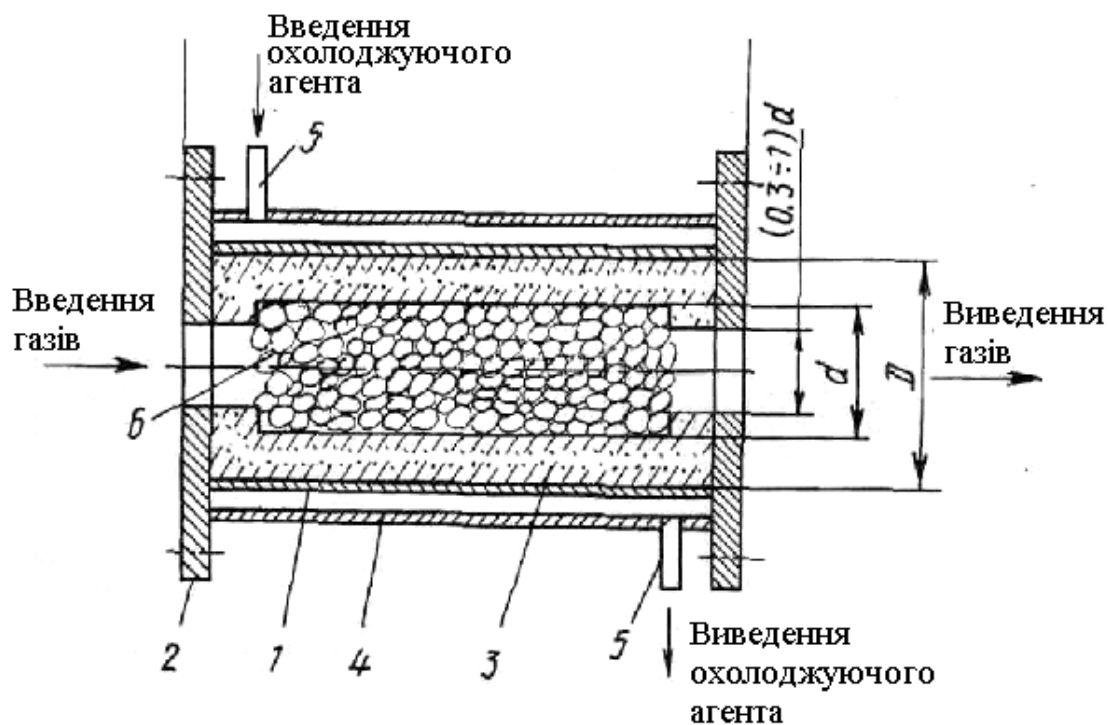


Рисунок 4.2 – Камера спалювання відходів

Пристрій містить металевий циліндричний корпус 1 із внутрішнім діаметром D не менше 200 мм і довжиною L , рівної від двох до десяти D із фланцями 2 на торцях, має внутрішню теплоізоляцію з футеровкою товщиною до $0,4D$ з корозійно- і жаростійкого матеріалу з центральним внутрішнім каналом діаметром d не менше 70 мм, у торцях якого знаходяться вхідний і вихідний отвори для газу, що доопалюється, діаметром від $0,3$ до $1d$. Вхідним отвором за допомогою фланця доопалювач з'єднаний із джерелом високотемпературного газу, наприклад,

з камерою спалювання відходів. Корпус може мати сорочку 4 із штуцерами 5 для подачі холодного агента, наприклад, води чи повітря. Внутрішній канал доопалювача заповнений насадкою 6 з того ж матеріалу, з якого виготовлена футеровка, розміром кожного елемента $(0,15-0,30)d$. Насадка може бути виконана у вигляді куль, циліндрів, кілець Рашига, кускового матеріалу.

Пристрій працює в такий спосіб. У вхідний отвір подають газу і проводять спалювання відходів із середньою температурою 1000-3000 К і зі швидкістю не нижче 30 м/с. Потік газів розбивається насадкою 6 на окремі струмені, що під різними кутами зіштовхуються між собою і зі стінкою футеровки 3 по всій довжині камери, не даючи стабілізуватися пристінному шару. Розмір насадки 6 у межах $0,15-0,3d$ забезпечує можливість рівномірного її укладання. Крім того, при швидкості потоку не нижче 30 м/с потоки газу при русі до стінки через насадку зберігають достатній напір для дестабілізації процесу формування холодного пристіночного шару, що забезпечує ефективність роботи доопалювача. Футеровка знижує втрати тепла в навколишнє середовище і захищає корпус камери від дії високої температури й агресивного середовища. З камери газ через вихідний отвір направляють на подальшу обробку. Запропонований пристрій дозволяє при правильному виборі товщини і матеріалу футеровки і насадки робити обробку агресивних газів при температурі вище 1250 К, насадка сприяє відносній затримці в камері твердих вуглецевих часток, що є основним вихідним матеріалом при ресинтезі діоксинів і тим самим їх активному випалюванню, відсутність холодного пристіночного шару сприяє кращому випалюванню термостійких органічних сполук, необхідний час контакту забезпечується вільним вибором обсягу внутрішнього каналу футеровки. Ремонт зводиться до дозаповнення каналу спеціальною насадкою.

4.3 Спосіб знищення високотоксичних органічних сполук

Даний спосіб використовується для термічного розкладання органічних сполук і може бути використаний для знищення високотоксичних органічних відходів. Даний спосіб базується на піролізі високотоксичних органічних сполук без доступу кисневмісних газів з наступним очищенням отриманого піролізного газу твердим лужним адсорбентом, процес піролізу проводять в одну ступінь у циклічному режимі до заданого значення ступеня розкладання органічної сполуки з використанням регенеративного теплообміну на нерухомій теплоакумуючій насадці, а піролізний газ після очищення твердим адсорбентом додатково очищають органічним розчинником і після

спалювання виділене тепло повертають у процес піролізу для обігріву нерухомої насадки.

Способи термічного розкладання органічних сполук, засновані на спалюванні, мають ряд недоліків: недостатня екологічна чистота, недостатня надійність, високий рівень капітальних і експлуатаційних витрат.

При спалюванні 1 т іприту на установці АО "Лургі" витрачається 4,4т умовного палива, 3,2 т NaOH, 6250 кВт•год електроенергії.

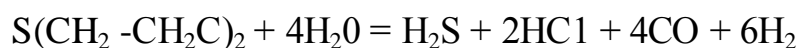
Утворюється 94000 дм³ забруднених SO₂ і HCl супутних газів, очищення яких ускладнюється абсорбцією CO₂ і приводить до одержання 83 дм³ сольового стоку, що містить Na₂SO₃, NaCl і Na₂CO₃. Відзначається, що при ситуаціях, що ведуть до припинення горіння палива в топці, неминучі забруднення системи і викид сполук, що не розклалися, в атмосферу. У зв'язку з цим для підвищення надійності рекомендується накопичувати топкові гази в газгольдерах і скидати в атмосферу після контрольного аналізу. Реалізація подібної рекомендації при великому об'ємі топкових газів потребує значного збільшення капітальних витрат.

Недостатньо високі ступені розкладання 99,995% - 99,997%, незважаючи на застосування високих температур 1000°C - 1100°C, істотно ускладнюють підбір матеріалів, стійких у цих умовах, і знижують надійність роботи топки.

Виявлено, що установки спалювання, аналогічні установці АО "Лургі", забруднюють навколишнє середовище високотоксичними кисневмісними сполуками типу діоксинів і фуранів. Утворення цих сполук пов'язано з наявністю вільного кисню в газах на всіх етапах процесу і тому не може бути усунуте в рамках способів, заснованих на спалюванні.

Найближчим за технічною сутністю є спосіб термічного розкладання гетероатомних органічних сполук без використання кисневмісних газів, заснований на двоступінчастому піролізі з водяною парою.

На першому етапі при температурі піролізу $t = 500-600^{\circ}\text{C}$ відбувається часткове розкладання сполуки з одночасною адсорбцією кислих газів, що утворюються, циркулюючим твердим лужним адсорбентом. На другому етапі досягається глибоке розкладання сполуки при $t = 1150 - 1500^{\circ}\text{C}$ в апараті з електричним обігрівом, виготовленим з жаростійкої кераміки. Остаточне очищення піролізного газу відбувається на активованому вугіллі і цеолітах. Використання піролізу без кисневмісного газу дозволяє усувати ряд недоліків способу. Наприклад, піроліз 1 т іприту за рівнянням



дає 1840 дм³ піролізного газу, що підлягає очищенню від H₂S і HCl, або \approx в 50 разів менше, ніж на установці АО "Лургі". Крім того, у газі відсутній

CO₂. Усе це різко знижує витрати на очищення газу, наприклад витрата лугу в 2 - 2,5 рази менша. Більша частина сольових відходів виходить у твердому вигляді, що знижує об'єм сольового стоку. Відсутність у піролізному газі вільного кисню виключає утворення діоксинів і фуранів.

У той же час, спосіб має недоліки, деякі з яких можуть обмежити чи цілком виключити його використання, особливо для розкладання високотоксичних сполук.

На рис.4.3 подана схема даного процесу.

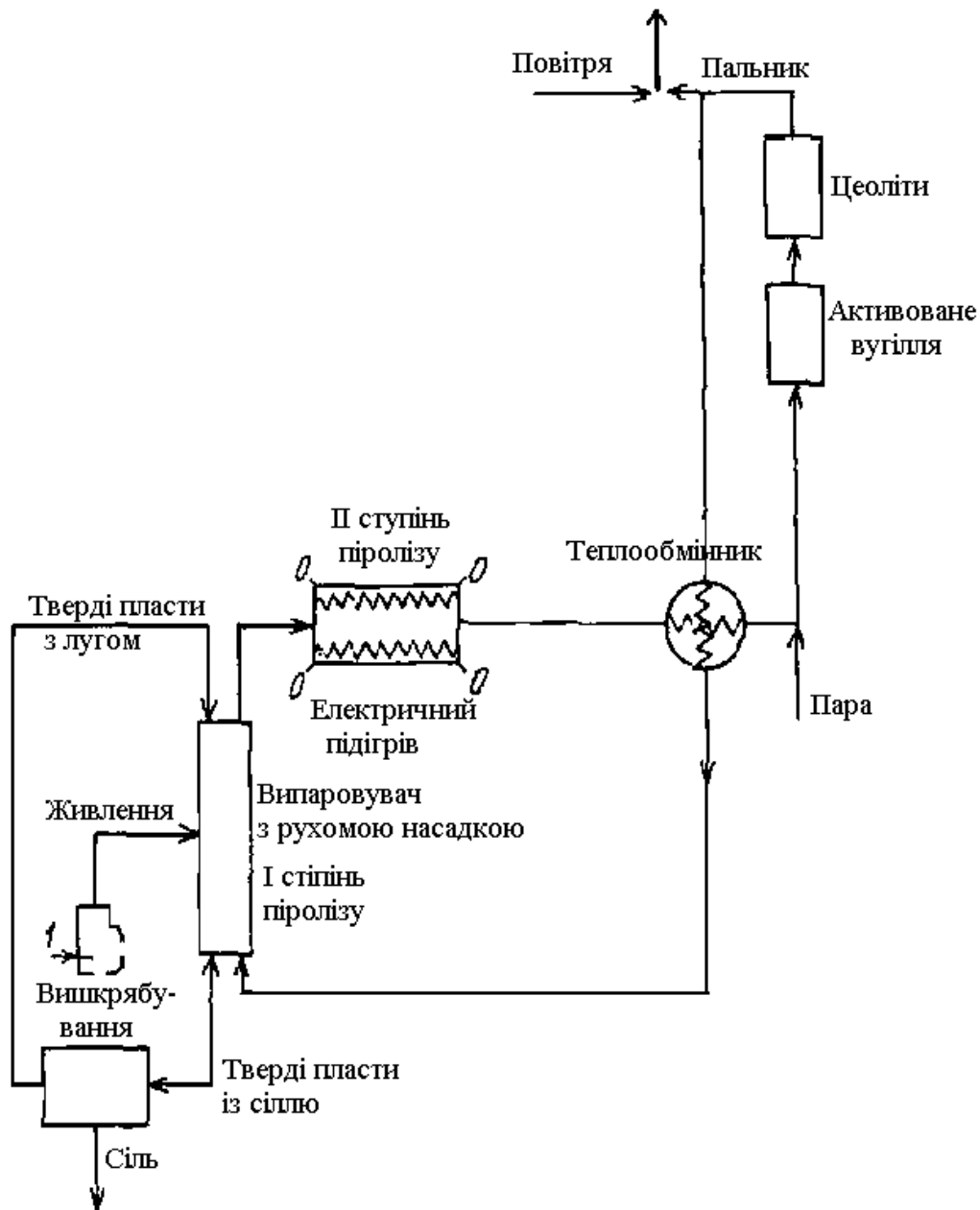


Рисунок 4.3 – Схема установки для термічного розкладання гетероатомних органічних сполук

У процесі випробування, було виявлено, що через низьку теплопровідність жаростійкої кераміки в стінках труб реактора на другому ступені піролізу виникають градієнти температур, що призводять до їхнього розтріскування і, отже, до розгерметизації апарата. Низька теплопровідність кераміки може зумовити також високі витрати на апаратуру другої стадії і серйозно ускладнити створення промислової апаратури з досить високою продуктивністю. Поділ процесу піролізу на двох ступенях і циркуляція твердого адсорбенту на першій стадії в умовах неповного розкладання сполук додатково знижує надійність процесу. Не знайдена можливість використання тепла згорання очищеного піролізного газу, потенційно достатнього для компенсації ендотермічного теплового ефекту процесу піролізу $\approx 10 \cdot 10^6$ ккал/т речовини, що компенсується електроенергією.

Поставлена мета досягається розробкою одноступінчатого циклічного процесу піролізу без кисневмісного газу з регенеративним теплообмінником на нерухомій насадці, що обігривається в основному за рахунок тепла згорання очищеного піролізного газу; розроблений двоступінчастий процес очищення піролізного газу з адсорбцією на першій стадії кислих компонентів твердим лужним адсорбентом і адсорбцією високомолекулярних продуктів піролізу органічним розчинником на другій; розроблений процес спалювання очищеного піролізного газу, що забезпечує використання тепла горіння для проведення піролізу; збільшена надійність процесу і тривалість безупинної роботи реактора піролізу.

Практичне використання запропонованого процесу пояснюють приведені приклади:

Приклад 1 (рис.4.4). Рідкий трибутилфосфіт $(C_4H_9O)_3P$ (ТБФ) із ємності 2 за допомогою стиснутого азоту з реципієнта 1 зі швидкістю 1000 кг/год подають у середню частину реактора піролізу 3, що працює за чотириопераційним циклом при $t = 800^\circ C$. Перша операція (I) – подача, піроліз ТБФ, очищення піролізного газу, тривалість 28 хв, друга операція (II) - продувка об'єму камери згорання 6 і реактора 3 очищеним газом піроліза, тривалість 2 хв, третя операція (III) - спалювання очищеного піролізного газу в камері згорання і нагрівання насадки реактора 5, тривалість 28 хв, четверта операція (IV) - продувка об'ємів камери згорання 6 і реактора піролізу 3 очищеним піролізним газом, після чого цикл повторюється.

Для первинного розігріву реактора 3 з ємності 12 через газгольдер 13 у камеру згорання 6 подають пропілен. Повітродувкою 14 у реактор подається повітря. Шляхом регулювання співвідношення повітря-газ температура горіння в камері згорання підтримується $1000 - 1100^\circ C$. Отримані топкові гази проходять через насадку 5, нагрівають її і з

температурою 800°C залишають реактор і викидаються в атмосферу через клапан 3.

Потрапляючи на насадку, ТВФ випаровуються і його пари, рухаючись зверху вниз по насадці 5, за рахунок теплообміну з нею нагріваються і піддаються піролізу. Тиск вверху реактора приблизно 1000 мм водяного стовпчика. На початку операції 1 температура всієї насадки $\approx 800^{\circ}\text{C}$ і піроліз протікає по всій її висоті з часом перебування 10 с. Ступінь розкладання ТВФ при цьому $\approx 100\%$ (оцінена шляхом екстраполяції експериментальних даних, отриманих у насадочному реакторі піролізу в діапазоні $t = 700 - 1050^{\circ}\text{C}$ і $\tau_{\text{п}} = 1-3$ с, за допомогою рівняння $\alpha = 1 - \exp(-K \cdot t)$, де K - експериментальне значення константи швидкості термічного розкладання ТВФ при 800°C , що складає $5,5 \text{ c}^{-1}$).

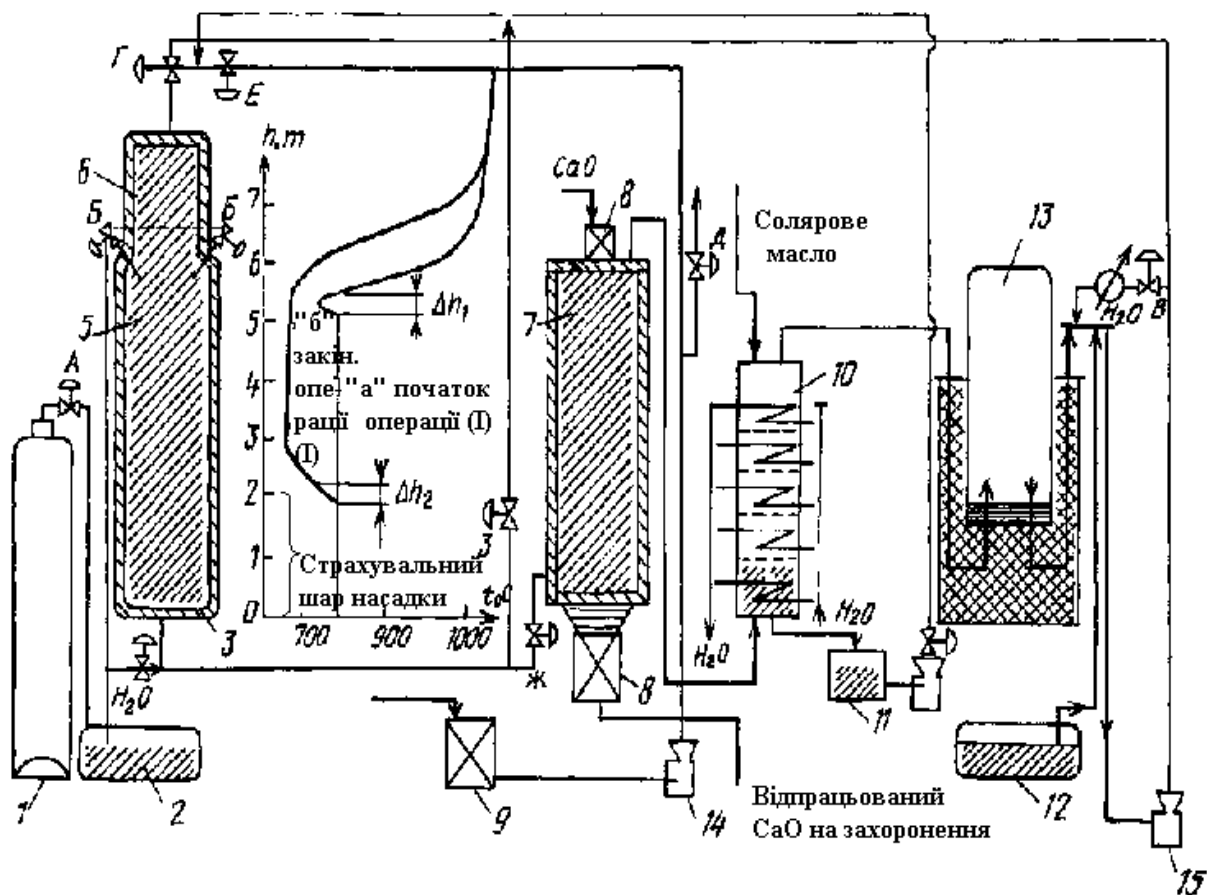


Рисунок 4.4 – Схема процес піролізу без кисневмісного газу з регенеративним теплообмінником на нерухомій насадці

Наприкінці операції I активний шар насадки $\Delta h = 0,5-0,7$ м знаходиться в нижній частині реактора, перед страховочним шаром насадки. Після страховочного шару ступінь розкладання ТВФ досягає $\alpha = 99,99999$ (час перебування $\tau = 3$ с). У момент закінчення операції I на виході з реактора

відбирається проба піролізних газів для аналізу на ТБФ. Таким чином, протягом усього часу операції I забезпечуються безпечні умови обробки піролізного газу на наступних стадіях при будь-якій токсичності сполуки, що розкладається.

Газ піролізу, що отримується під час операції I, має середній склад, за об'ємом %: $\text{H}_2 \approx 7$; $\text{CH}_4 \approx 20$; $\text{C}_2\text{H}_4 \approx 48,5$; $(\text{P}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5) \approx 10$, ароматичні і високомолекулярні сполуки – 0.5.

Після реактора 3 піролізний газ (400 м^3 за операцію 1) охолоджується за рахунок втрат тепла в газоході до 700°C і надходить на очищення від $(\text{P}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$ в апарат 7. Адсорбція основної кількості $(\text{P}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$ протікає в нижніх шарах насадки апарата 7 при $t \approx 700^\circ \text{C}$. У цих умовах конденсація або перехід у тверду фазу $(\text{P}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$ виключається. У верхніх шарах насадки парціальний тиск $(\text{P}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$ знижено і при $t = 400 - 250^\circ \text{C}$ осадження оксидів на насадці теж не відбувається. В апараті 7, рухаючись знизу нагору через шар насадки зі шматків негашеного вапна (CaO) з розмірами 10 - 15 мм, газ очищається від оксидів фосфору до залишкового вмісту 1 мг/м^3 . Негашене вапно порціями завантажується, а відпрацьоване вивантажується за допомогою шлюзових живильників 8. Витрата негашеного вапна на операцію I близько 250 кг при ступені використання 70%.

Очищений від оксидів фосфору піролізний газ з тиском 600 мм H_2O і температурою 250°C надходить на очищення від ароматичних і високомолекулярних сполук у тарілчастий скруббер 10, зрошуваний соляровим маслом $\approx 10 \text{ кг}$ за операцію I, де одночасно відбувається охолодження газу до $30-35^\circ \text{C}$ водою, що проходить через зміювик, розміщений на тарілках. Розчин ароматичних і високомолекулярних сполук у соляровому маслі приблизно 20 кг за операцію I накопичують у ємності 11 і періодично спалюють під час проведення операції III.

Очищений піролізний газ протягом операції I накопичується в газгольдері 13, ємність якого 600 м^3 і тиск 400 мм H_2O .

Коли в результаті поглинання тепла процесом піролізу температура по висоті насадки 5 буде характеризуватися кривою "б", операцію I закінчують шляхом закриття клапанів А і Б. Для видалення продуктів піролізу ТБФ, що залишилися, використовується II операція - продувка об'єму камери згорання і реактора піролізу очищеним газом піролізу. У результаті продувки частина пари ОР, що залишилася в реакторі, проходить через страховочний шар насадки, цілком розкладаючись ($\alpha = 99,99999\%$). Час продувки $\approx 2 \text{ хв}$ здійснюється шляхом закриття клапана В. Операція II закінчується, коли об'єми камери згорання 6 і піролізу заповнюються очищеним газом. Оскільки в об'ємі, заповненому насадкою, газ рухається практично в режимі ідеального витиснення, необхідний

об'єм газу також практично дорівнює сумі об'ємів камер згорання 6 і піролізу, а час операції II дорівнює часу подачі цього об'єму газу - 2 хв.

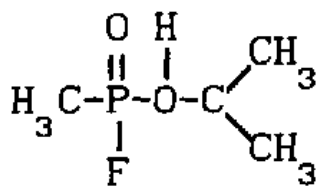
Для проведення операції III при триваючій подачі очищеного піролізного газу через клапан Г, закривають клапани Д и Ж і відкривають клапани Е і З. Повітродувка 14 і газодувка 15 працюють безупинно протягом всіх операцій. Шляхом регулювання співвідношення повітря-газ температура горіння в камері згорання 6 підтримується $\approx 1100^\circ\text{C}$. Отримані топкові гази проходять через насадку 5, нагрівають її, забезпечують згорання вуглецю, що відклався під час операції I, і з температурою 800°C залишають реактор. При проведенні операції III тиск вверху реактора піролізу ≈ 1000 мм H_2O , перед клапаном З ≈ 100 мм H_2O , на зрізі труби скидання в атмосферу - атмосферний.

Після завершення операції III, тобто одержання профілю температур (рис.4.4.), для видалення топкових газів проводять операцію IV – продувку об'єму камери згорання 6 і реактора 5 очищеним газом піролізу (2 хв). Для цього закривають клапан Е і відкривають клапан Д при триваючій подачі газу через клапан Г. Після завершення операції IV відкривають клапан У, закривають клапани Г і З, відкривають клапани А, Б і Ж, тобто відновляють подачу ТБФ, і цикл повторюється.

Відпрацьоване вапно, що вивантажується протягом операції I з апарата 7, являє собою суміш CaO з фосфорнокислими солями Ca , що не містить органічних домішок, тому що процес адсорбції проводять у діапазоні температур $700 - 600^\circ\text{C}$. Після охолодження відпрацьоване вапно може бути використане повторно.

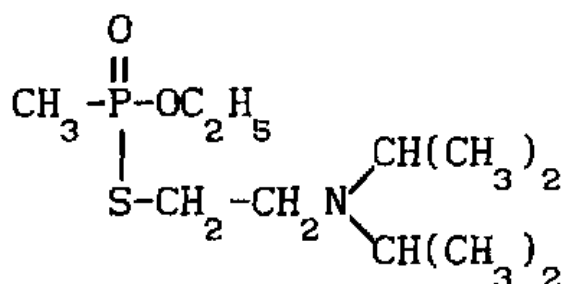
Інші відходи виробництва - топкові гази, як показали експерименти, будуть являти собою суміш H_2 , CO_2 , O_2 , що містять $\approx 0,1$ мг/м³ ($\text{P}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) і близько 10 мг/м³ ($\text{P}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) і ≈ 10 мг/м³ ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

Аналогічним чином можуть бути розкладені й інші фосфорвмістні органічні сполуки. Деякі розходження в режимі роботи установки будуть пов'язані з різним співвідношенням органічної і неорганічної частин молекули, наявністю іншого набору гетероатомів, різною швидкістю термічного розкладання і т.п. Наприклад, піроліз зарину можливий у діапазоні $t_{\text{д}} = 700-750^\circ\text{C}$, оскільки розпад молекули почнеться по зв'язку C-P , енергія якого ≈ 65 ккал/моль, на 10 ккал/моль менше енергії зв'язку $\text{C-O} \approx 75$ ккал/моль у молекулі ТБФ.



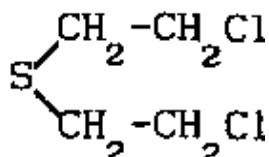
На стадії очищення газу за допомогою CaO крім фосфорнокислих солей у цьому випадку будуть отримані монофторфосфати та інші аналогічні фторвмістні солі кальцію, що також не токсичні і можуть бути захоронені.

Внаслідок меншої частки органічної частини молекули зарину в порівнянні з ТБФ навантаження установки виявиться можливим збільшити на 50%. При піролізі VX-газів –



розпад молекули почнеться по зв'язку C-S, енергія якого 55 ккал/моль, і з достатньою повнотою буде протікати при температурах $t = 650 - 700^\circ\text{C}$. При цьому в піролізному газі будуть міститися сполуки типу нітрилів, тому що утворення ціаністих сполук відбувається при $t > 750^\circ\text{C}$. При спалюванні газів піролізу нітрили будуть розкладатися до елементарного азоту. Група, що містить фосфор, кисень і сірку, при $t = 650 - 700^\circ\text{C}$ не буде розкладатися і на стадії очищення, зв'язуючись із CaO, буде давати суміш, що містить фосфорнокислі солі кальцію і тіофосфати.

Приклад 2.



Іприт з ємності 2, необхідний тиск у якій підтримується подачею азоту з резервуару 1, зі швидкістю 2000 кг/год подають у середню частину реактора піролізу 3. У зв'язку з низькою енергією зв'язку S-C ≈ 55 ккал/моль піроліз з достатньою швидкістю буде протікати в діапазоні $t_{\text{п}} + 550 - 650^\circ\text{C}$. На стадії очищення газу від кислих компонентів H_2S і HCl виявляється необхідним використовувати адсорбент, що містить Na, наприклад натрове вапно, тому що у випадку використання чистого CaO утвориться CaCl_2 , який може обумовити розрідження суміші солей за рахунок поглинання атмосферної вологи.

В іншому випадку процес проводять, як описано в прикладі 1. Слід зазначити, що піроліз іприту, також як і піроліз інших ОР, пропонується проводити при тиску в апаратах, трохи вище атмосферного, тоді, як звичайно, рекомендується мати тиск трохи нижче атмосферного. Прийняте рішення не є обов'язковим для розглянутого способу. Усі розглянуті

процеси термічного розкладання гетероатомних органічних сполук можна вести під тиском нижче атмосферного. Для цього знадобилося б тільки установити газодувку, що подавала би газ з апарата 10 у газгольдер 13, створюючи перепад тисків ≈ 2000 мм H_2O . При цьому вверху реактора піролізу буде тиск нижче атмосферного на 500 мм H_2O . Проте процеси, засновані на піролізі, доцільно проводити під тиском, трохи вищим від атмосферного, через наступне. У розглянутому прикладі в результаті піролізу 1000 кг іприту одержують всього 700 dm^3 піролізного газу. Навіть невелика присутність повітря приведе до істотної концентрації вільного кисню і може стати причиною утворення діоксинів і фуранів, загорання чи вибуху газу. У той же час режим піролізу практично виключає імовірність проскакування ОР, які не розклалися в атмосферу навіть при аварійних ситуаціях.

Наприклад, наприкінці операції I не закрилися клапани Б і при цьому в силу яких-небудь причин виявився відкритим клапан Е і відбулося відключення газодувки 14. Виникає потік пари через насадку до клапана Е і далі. Оскільки температура насадки $\approx 1100^\circ C$ (рис.4.4), повне розкладання ОР розглянутих класів відбудеться за 0,01 - 0,02 с і в клапан Е і далі надійде зовсім безпечний газ. Поки температура усього шару насадки не знизиться нижче $800^\circ C$ (10 -15 хв), проскакування ОР що не розклалися буде неможливим. Якщо потік пари ОР буде спрямований униз, то розкладання відбудеться на нижньому страховочному ярусі насадки. Запропонований спосіб піролізу дозволяє організувати надійний контроль герметичності корпусу реактора і цілісності футеровки шляхом контролю її температури по всій поверхні.

Вище уже відзначалося, що ступінь розкладання, що забезпечується при проведенні операції I, зумовлює безпеку всіх подальших операцій з газом піролізу.

У табл. 4.1 подані показники способів термічного розкладання гетероатомних органічних сполук, при потужності установок 500 кг/год. У такий спосіб варіант роботи з тиском, що трохи перевищує атмосферний, більш доцільний із усіх точок зору. Вище приведені деякі показники розглянутих способів термічного розкладання органічних сполук.

Дані табл. 4.1 показують, що запропонований спосіб є найменш капітало- і енергоємним, капітальні витрати в ≈ 4 рази нижче, ніж у інших способах і при практичній відсутності потреби в стороннім джерелі енергії. Витрати на придбання лугу скоротяться на 6-10 грн.. При менших витратах запропонований спосіб забезпечує більш глибоке, на 3 - 4 порядки, розкладання сполук при менших на $300 - 600^\circ C$ температурах. Можливість роботи при знижених температурах збільшує надійність процесу і забезпечує застосування більш дешевих і менш дефіцитних матеріалів для виготовлення апаратури. Крім відзначеного, різко

скорочується скидання забруднених газів і сольових стоків і цілком виключається вміст у цих стоках діоксинів і фуранів. Простота конструкції основних апаратів, висока інтенсивність регенеративного теплообміну дозволяють створювати апарати великої одиничної потужності і тим самим додатково поліпшувати технологічні показники установок термічного розкладання органічних сполук.

Таблиця 4.1- Показники способів термічного розкладання гетероатомних органічних сполук

Найменування процесу	Капітальні витрати, тис. дол.	Кі-сть газу, що підлягає очищенню м ³ /год	Кі-сть сольового стоку, м ³ /год або т/год	Витрати палива т. умовн./год	Витрати ел. енергії, квт/годину	Витрата луку т/годину	Температура процесу, °С	Наявність діоксинів
АО "Лургі"	20000	47000	41,5	2,2	300	1,6	1100	Є
Synthetica	12000	915	1,5**	-	6000	0,8	1100-1500	Є
Запронований спосіб	5000	400	1,5**	0,01	100	0,8	650-800	Немає

4.4 Спосіб переробки токсичних промислових продуктів і пристрій для його здійснення

Винахід відноситься до галузі термічної переробки токсичних і екологічно небезпечних промислових продуктів. Сутність винаходу полягає в нагріванні промислових токсичних відходів у присутності газоподібного окисника і розплаву неорганічних сполук, що вступають у хімічну взаємодію з продуктом, який переробляється, з наступним видаленням продуктів реакції. Нагрівання ведуть при 1300-2000 К, як окиснювач використовують кисневмісний газ, розплав використовують зі вмістом лужноземельних металів, продукт, що переробляється, подають у розплав з кисневмісним газом, попередньо нагрітим до 250-600 К, а газоподібні продукти реакції, що виділяються, перед видаленням з реакційного простору пропускають через шар розплаву. Пристрій містить реакційну і барботажні камери, розділені перегородкою з прорізом у придонній частині, нагрівачі газу-окисника в реакційній камері, дозатори регульованої подачі речовини, що переробляється, лоток в барботажній камері. Причому реакційна камера виконана з патрубками, нижні торці яких розміщені на рівні нижче верхнього краю прорізу в перегородці, а нагрівачі газу-окисника розміщені на верхніх торцях патрубків(рис.4.5).

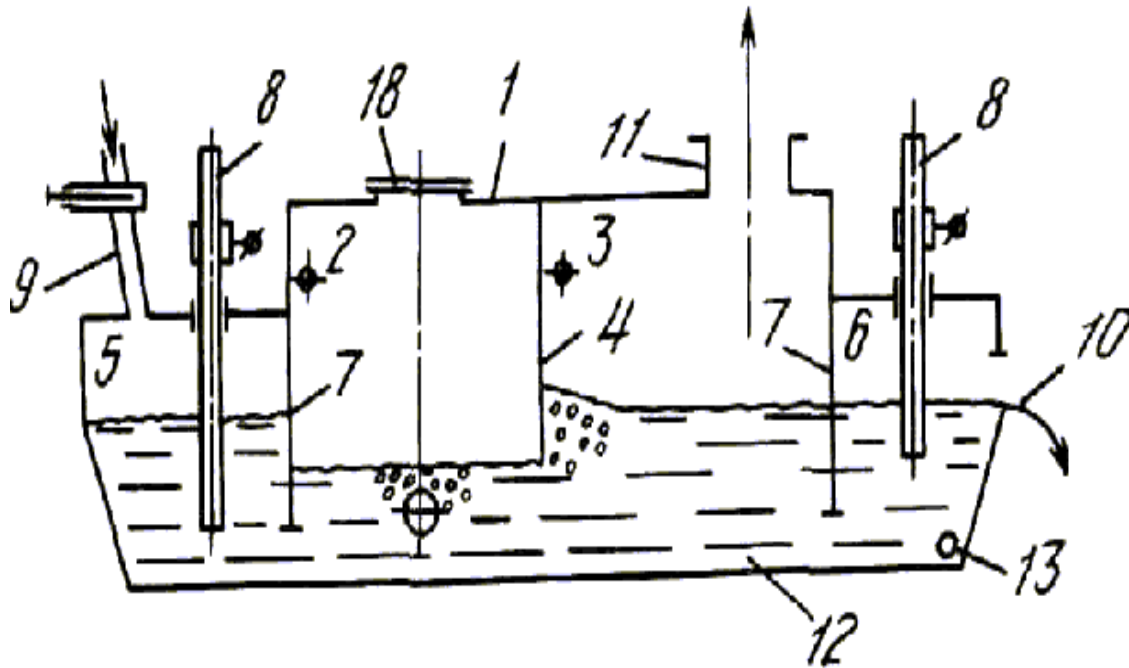


Рисунок 4.5 – Пристрій для термічної переробки токсичних і екологічно небезпечних промислових продуктів

У табл. 4.2 представлена експлікація устаткування до рис. 4.5.

Таблиця 4.2 – Експлікація устаткування

№ п/п	Найменування і позиція	Характеристики	Кількість
1	Реципієнт N ₂ (2)	P=30 атм, t=300°C, матер.сталь	2
2	Ємкість для живлення (2)	P=30 атм, t=300°C, V=6м ³ , матер. нержав, сталь	1
3	Реактор піролізу (3) камерою спалювання (3)	P=1,1 атм, t=1100°C, H=8м, D=2,0 м, насадка кільця 50*50	1
4	Лужний адсорбер (7)	P=1,1 атм, t=600°C, H=8 м, D=1,5м	1
5	Абсорбер органічних домішок (10)	P=1,1 атм, t=50°C, H=2 м, D=1 м	1
6	Газгольдер (13)	V=600м ³	1
7	Повітродувка (14)	G=8000 м ³ /год, h=1500мм Н ₂ О N=55 кВт	2
8	Газодувка (15)	G=800 м ³ /год, h=2000 мм Н ₂ О N=8 кВт	2
9	Фільтр для повітря (9)		1
10	Ємкість відпрацьованого абсорбенту (11)	V=1 м ³	1
11	Ємкість для пускового пропілена (12)	V=3м ³ , P=16 атм, C=30°C	1

Даний спосіб призначений для термічної переробки токсичних і екологічно небезпечних промислових продуктів, наприклад, отруюючих речовин (ОР), інсектицидів, дефоліантів і побічних продуктів хімічної промисловості.

В даний час особливо актуальна проблема великомасштабного знищення запасів хімічної зброї, при цьому головним критерієм при виборі оптимальних технологій є екологічна чистота і безпека для обслуговуючого персоналу і населення.

З безлічі відомих технічних рішень по знищенню хімічної зброї виділяються три основні групи методів, що можуть бути використані для переробки отруйних і інших високотоксичних речовин. Це хімічні, біологічні і термічні методи.

Хімічний метод знищення отруйних речовин зв'язаний з утворенням великих кількостей стічних вод і корозійних середовищ, що вимагає додаткових стадій для переробки реакційних мас і значно збільшує витрати на знищення ОР.

Біологічний метод, заснований на можливості знищення ОР за допомогою мікроорганізмів, може бути перспективним, але він мало вивчений, а накопичений досвід свідчить про те, що його використання раціональне на станціях біологічного очищення стічних вод, що містять токсичні речовини; для великомасштабного знищення ОР застосування цього методу в даний час недоцільно. Найбільш перспективним для знищення ОР та інших токсичних речовин є термічний метод.

Відомий спосіб переробки токсичних продуктів, зокрема фосфоровмісних ОР, шляхом їхнього розкладання в плазменому реакторі при температурі 1000-2000 К. У розплаві, що утвориться при такій температурі, розкладаються шкідливі сполуки важких кольорових металів, і металовмісні продукти піролізу видаляються зі шлаком після охолодження і затвердіння останнього. Одержані в результаті піролізу газоподібні продукти окисляють у закритій камері в потоці кисню, після чого суміш, що утворилася, подають у триступінчасту установку для відмивання екологічно шкідливих домішок. Недоліками способу є його багатоступеневість і висока вартість за рахунок значного питомого енергоспоживання.

Найближчим рішенням поставленої задачі є спосіб переробки токсичних промислових продуктів, зокрема отруйних речовин, шляхом їхнього спалювання в розплаві суміші солей лужних металів звичайно сульфату і карбонату натрію. При цьому водень і вуглець окиснюються до H_2O і O_2 , а інші елементи, які входять до складу ОР (P, S, F, N), взаємодіють з карбонатом натрію й утворюють в розплаві фосфат, сульфат, фторид і нітрат натрію. При випробуванні процесу суміш ОР зі стисненим повітрям по алюмінієвій трубці подають на дно камери

згорання, де відбувається взаємодія ОР с сольовим розплавом. Ступінь переробки (розкладання) ОР складає 99,9999% .

У цій роботі не наведені дані по температурі процесу, однак, з огляду на те, що температури плавлення сульфату і карбонату натрію складають 1163 і 1118 К, кипіння близько 1700 і 1200 К, а при випаровуванні карбонат натрію розкладається, робочий діапазон температур повинний бути обмежений на відносно низькому рівні, що не забезпечує високої швидкості хімічної реакції, тобто процес проходить повільно і вимагає значного часу контакту реагентів. Крім цього, недоліком способу є і відносно висока вартість зазначених солей, і складність апаратурного оформлення, що утрудняє його використання у великомасштабному варіанті знищення ОР та інших токсичних промислових продуктів.

Відомий пристрій для переробки токсичних продуктів і речовин, зокрема для переробки побутових відходів і побічних продуктів металургійної промисловості. Пристрій являє собою двокамерну піч, причому в першій, реакційній, камері (шахті), пристосованій для утворення в ній жужільного розплаву, відбувається горіння і розкладання відходів, що переробляються, із плавленням неорганічних компонентів. Друга, барботажна камера (ванна) відділена від шахти перегородкою з прорізом (вікном) у придонній частині, що служить для барботажу газів, що утворюються в шахті, через шар розплаву у ванну, чим забезпечується більш повна переробка твердих відходів. Пристрій має пристиковані до шахти засоби для нагрівання газу-окисника і регульованої подачі в неї відходів, що переробляються, а в барботажній камері є газохід для видалення газів, що відходять, і льотка для безупинного зливу жужільного розплаву. Необхідна температура в печі забезпечується встановленими в надгорновій частині шахти по її периметру плазменними пальниками і теплом від згорання речовин, що переробляються.

Недоліком цього пристрою є подача сировини, що переробляється, і окиснювача над поверхнею розплаву, що не забезпечує повноту переробки газоподібних і рідких легко випаровуваних речовин через малий час перебування їх у зоні розплаву. Другий недолік полягає в тім, що використовувані електродугові плазмотрони мають обмежений ресурс роботи (100-500 годин), а їхня заміна неминуче зв'язана з розгерметизацією реакційного простору чи печі і вимагає припинення процесу переробки на невизначений тривалий період для повного знищення розплаву матеріалів у реакційній зоні і продуктів неповної переробки ОР. При переробці високотоксичних речовин, особливо ОР, це неприпустимо.

Метою пропонованого винаходу є поліпшення економічних показників процесу за рахунок використання дешевої і доступної сировини для утворення розплаву й одержання придатного для промислового

застосування продукту, зокрема для виробництва добрив при переробці фосфоровмісних речовин, а також спрощення технології і створення пристрою для реалізації процесу, що забезпечує повне і надійне знищення високотоксичних продуктів, зокрема отруйних речовин, з гарантованим запобіганням вилучення шкідливих речовин у навколишнє середовище.

Відповідно до винаходу зазначена мета досягається тим, що переробку токсичних промислових продуктів, у тому числі отруйних речовин, проводять шляхом їхнього нагрівання в присутності газоподібного окиснювача в розплаві неорганічних сполук, що вступають у хімічну взаємодію з речовиною, що переробляється, при цьому процес ведуть при температурі 1300-2000 К, у якості утворюючих розплав компонентів використовують оксиди лужноземельних металів. Промислові продукти вводять у розплав з потоком попередньо нагрітого до 2500-6000 К кисневмісного газу, а газову суміш, що утворюється в процесі, перед видаленням з робочої зони вдруге пропускають через шар цього ж розплаву.

Для утворення розплаву переважно використовують відвальні металургійні шлаки, що містять оксиди Ca, Mg, Si і Fe, причому в складі розплаву кількість оксидів CaO і Mg складає 20-40%, SiO₂ - 40-50% і Fe₂O₃ 20-35%, а при насиченні розплаву продуктами переробки його склад обновляють шляхом безупинного зливу відпрацьованого розплаву і додавання у ванну його зазначених компонентів. Температуру розплаву підтримують у діапазоні 1300-2000 К шляхом прямого пропускання через нього електричного струму і за рахунок енергії потоку газоподібного окиснювача, температуру якого в діапазоні 2500-6000 К забезпечують, пропускаючи окиснювач через електричний розряд, частину окиснювача при цьому подають додатково в реакційний об'єм над поверхнею розплаву для підтримки атомарного співвідношення кисню до суми вуглецю, водню і фосфору в сировині, що переробляється, у залежності від його складу на рівні 0,6-2,5 атом/атом. Газоподібні продукти процесу, що утворюються, перед викидом в атмосферу охолоджують з утилізацією тепла і пропускають через систему газоочистки, що гарантує видалення при барботажі розплаву дисперсної фази й екологічно шкідливих газоподібних домішок HF, HCl, SO₂, P_xO_y, N_xO_y у випадку відхилення режимних параметрів від заданого діапазону.

Характерними ознаками даного способу є проведення процесу при 1300-2000 К в розплаві, що містить оксиди лужноземельних металів, подача речовин, що переробляються, у розплав з потоком нагрітого до 2500-6000 К кисневмісного газу і пропускання газоподібних продуктів, що утворюються, перед видаленням з робочого об'єму через шар цього ж розплаву.

Для реалізації даного способу переробки токсичних промислових продуктів пропонується пристрій, що включає пристосовану для утворення в ній жужільного розплаву герметичну реакційну камеру, пристиковані до неї один чи кілька електронагрівників газу-окиснювача, барботажну камеру для перетікання в неї розплаву з реакційної камери, відділену від останньої перегородкою з прорізом у придонній частині і сифонному лотку. При цьому реакційна камера має металеві патрубки, на верхніх торцях яких вище рівня зливального порога сифонного лотка встановлені електронагрівники газу-окиснювача, нижні відкриті торці уварені в стінку корпусу камери нижче рівня верхнього краю прорізу перегородки, а поблизу верхніх торців є входи для подачі речовини, що переробляється, усередину патрубків. У стінках реакційної і барботажної камер вище рівня сифонного лотка є входи для подачі в робочий простір печі додаткової кількості газу-окисника.

Для прямого пропускання електричного струму через жужільний розплав пристрій комплектується графітовими електродами, які переміщуються уздовж власної вертикальної осі і які розташовані в спеціальних відсіках, відділених від реакційної і барботажної камер сифонними перегородками, що створюють гідрозатвори в жужільному розплаві, причому верхні краї прорізів у цих перегородках розташовані нижче верхнього краю прорізу в перегородці, що розділяє реакційну і барботажну камери.

У відсіку з графітовим електродом з боку реакційної камери є отвір для завантаження шлакоутворюючих матеріалів.

Для утилізації тепла газів, що відходять, до газоходу пристиковані теплообмінник і пристрій для газоочистки, з якого ці гази виходять в атмосферу.

Така конструкція забезпечує реалізацію пропонованого способу, оскільки речовина, що переробляється, вводиться в потік попередньо нагрітого газу-окисника, а потім разом з ним під шар розплаву, з якого продукти реакції барботують у підстелевий простір реакційної камери; перед тим як потрапити у газохід вони ще раз барботують через розплав, проходячи в проріз перегородки, що розділяє грубні камери.

Для забезпечення повноти протікання хімічних реакцій у газовій фазі передбачена подача окиснювача над розплавом в обох камерах, що розширює можливості керування процесом.

Токсичні речовини, потрапляючи разом з кисневмісним нагрітим газом, наприклад повітрям, під шар розплаву, проходять через нього, вступаючи в хімічні реакції піролізу, окиснення й утворення сполук, що поглинаються розплавом, лужноземельних металів (MeCl_2 , $\text{Me}_3\text{P}_2\text{O}_8$, MeS , MeSO_4 ; Me , Ca , Mg , Ba): барботаж газової суміші з продуктами реакцій через розплав забезпечує повноту протікання кінцевого процесу.

Висока температура газу-окиснювача в потоці із сировиною, що переробляється, забезпечує більш ранній початок процесів піролізу й окиснення, високу швидкість хімічних реакцій, змішування реагентів, а також сприяє нагріванню розплаву до необхідної температури, що підвищує його рідинотекучість і хімічну активність.

Запропонований пристрій схематично поданий рис. 4.5 - 4.6, на яких показані подовжній і поперечний розрізи печі.

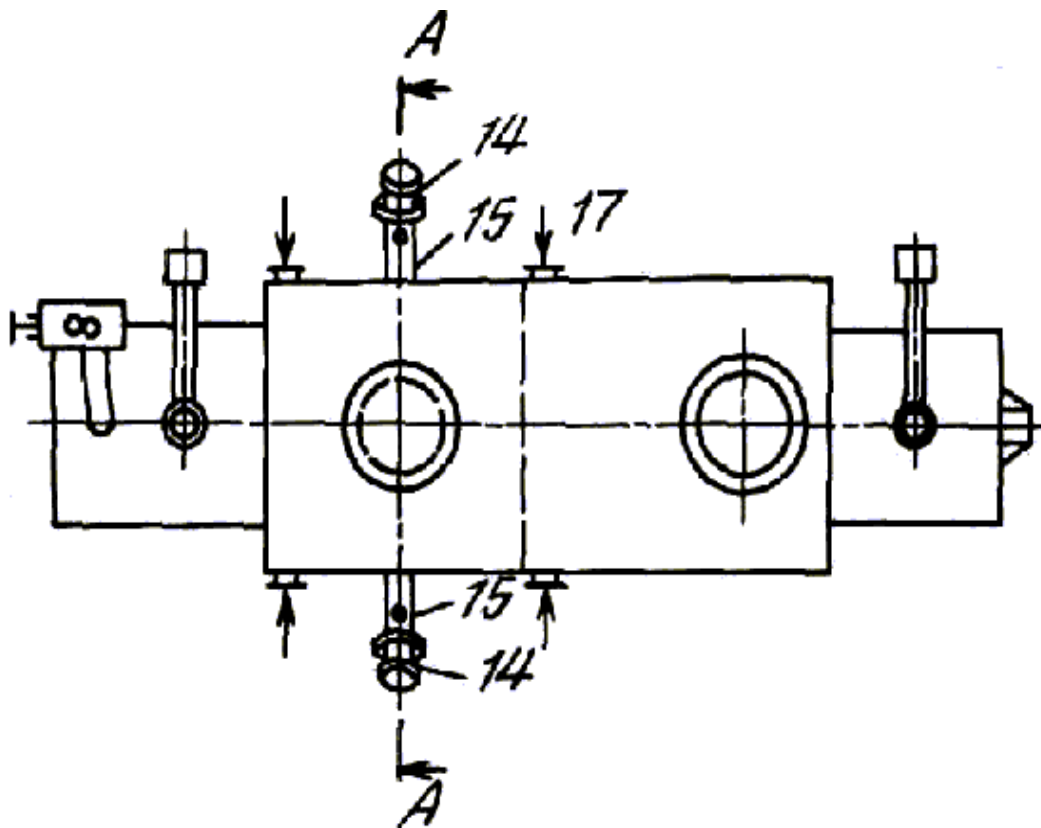


Рисунок 4.5 – Схема подовжнього розрізу печі

Корпус печі 1 розділений на реакційну 2 і барботажную камеру 3 перегородкою 4. До кожної з камер примикають відсіки відповідно 5 і 6, відділені від робочих просторів камер сифонними перегородками 7 і які мають графітові електроди 8, для прямого нагрівання жувільного розплаву з електроприводами осьового переміщення по типу стандартних сталеплавильних і руднотермічних електропечей. До верху відсіку 5 примикає канал 9 для регульованого завантаження шлакоутворювачів, а відсік 6 має лоток 10 для безупинного зливу насиченого продуктами переробки жувільного розплаву. Розташування верхніх рівнів придонних прорізів у перегородках і рівня сифонного лотка видно на рис. 4.5: різниця в рівнях лотка і верхнього краю створу в перегородці 4 складає 150-300

мм, що обмежує підвищення тиску в камері 2, забезпечуючи достатній контакт барботуючих газів з розплавом.

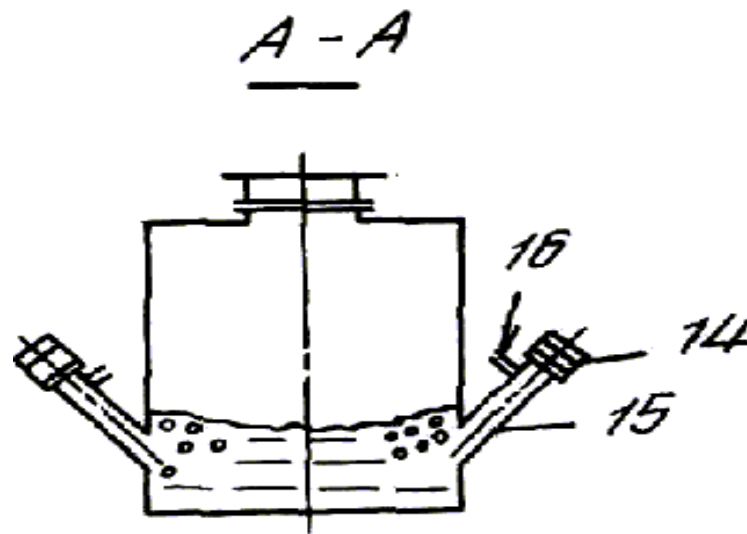


Рисунок 4.6 – Схема поперечного перерізу печі

Газохід для відводу газоподібних продуктів процесу переробки розміщений у верхній частині камери 3 на дальньому її кінці від перегородки 4, щоб уникнути великого викиду крапель шлаку з потоком газів, що відходять. У придонній частині одного з відсіків (рис. 4.5, відсік б) для зливу всього розплаву 12 з печі у випадку її зупинки (вироблення сировини, ремонт) передбачений лоток 13. Електронагрівники газу-окиснювача 14 (плазмотрони) встановлені на патрубках 15, вварених у корпус печі в протилежних бічних стінках камери 2, причому вони можуть розташовуватися в різних площинах, забезпечуючи круговий рух розплаву, і їхня кількість визначається потужністю нагрівачів і необхідною продуктивністю агрегату. На патрубках розташовуються вводи 16 для подачі речовини, що переробляється, у нагрітий струмінь газу-окиснювача. Для подачі додаткової кількості газу-окиснювача в камери 2 і 3 передбачені вхідні патрубки 17.

В середині корпус печі може бути футерований вогнетривкою цеглою. Наявність сифонних перегородок 7 перед відсіками 5 і 6 не вимагає герметизації останніх.

У верхній частині камери 2 для робіт при запуску печі і ремонті може бути передбачений спеціальний люк 18, що закривається герметично перед початком кінцевого процесу.

Пристрій працює в такий спосіб. У початковий період розігріву печі на її піддон засипається шар коксу, через який по електродах 8 пропускається електричний струм. В міру розігріву печі в неї по каналу 9 порціями

завантажують шлак і набирають ванну розплаву до рівня трохи вище верхнього краю прорізу в перегородці 4, після чого вводять у роботу електронагрівники газу 14 і продовжують додавати шлакоутворювачі до початку зливу розплаву через лоток 10, після цього в патрубки 17 і 15 починають подавати газ-окиснювач і сировину, що переробляється, контролюючи їхню витрату, тиск у камері 2, температуру і склад газів на вході в газохід і на виході з теплообмінного апарата і системи газоочистки, а також температуру і склад шлаку, і коректуючи за отриманими даними режимні керовані параметри процесу (потужність, що вводиться, витрати речовини, що переробляється, окиснювача і шлакоутворювачів) до виходу на стаціонарний режим процесу з необхідними результатами.

При необхідності заміни плазмотронів у випадку вироблення ресурсу, припиняють подачу сировини й окиснювача, потім відключають плазмотрони, тиск і рівень жужільного розплаву в камерах 2 і 3 вирівнюється і розплав перебиває вихід каналів 15 у пічний простір, що дає можливість зняти заміний плазмотрон без порушення герметичності камери 2 і попадання непроробленої сировини в атмосферу.

Вибір температури розплаву 1300-2000 К зумовлений тим, що при нижчій його температурі підвищена в'язкість не забезпечує ефективного змішування і контакту з ним газової суміші, що надходить, а при температурі вище 2000 К в продуктах реакції зростає концентрація оксидів азоту, фосфору, фтористого водню і збільшується навантаження на систему газоочистки.

Склад розплаву (шлаку) вибраний з урахування його відносно низької температури плавлення (1100-1350 К) і, отже, достатньої рухливості рідини в зоні контакту з реагентами, а також високої поглинаючої здатності (ємності) по сполуках фосфору ($\text{Me}_3\text{P}_2\text{O}_8$), фтору, хлору (MeF_2 , MeCl_2) і сірки (MeS), що забезпечує знижену питому витрату розплаву й електроенергії. Ці ж температури і склад розплаву дозволяють переводити в нього сполуки важких кольорових металів при наявності останніх у сировині, що переробляється.

Використання відвальних металургійних шлаків, що є джерелом забруднення навколишнього середовища, істотно здешевлює процес і сприяє розв'язанню ще однієї проблеми екології (кількість жужільних відвалів поблизу металургійних заводів складає сотні мільйонів тонн); при відхиленні їхнього складу від рекомендованого він може бути скоректований добавками в розплав вапняку, піску і бідних, не використовуваних у промисловості, залізних руд, а також змішанням шлаків різного складу.

Обране атомарне співвідношення кисню і суми атомів вуглецю, водню і фосфору 0,6-2,5 забезпечує більш повний перехід сполук фосфору, що утворюються, галогенів і сірки в розплав без переокислення і відновлення

монооксиду заліза, що забезпечує рухливість розплаву, а також практично повний перехід вуглецю і водню в CO_2 і H_2O без окислення азоту.

Приклад: для перевірки працездатності запропонованого способу і пристрою була використана піч ємкістю 30 кг шлаку з одним електродуговим плазмотроном потужністю 5 кВт для нагрівання повітря, використовуваного як газ-окиснювач. На стиках реакційної і барботажної камер через електроізоляційні сальникові ущільнення встановлені два металевих водоохолоджувальних електроди з закріпленими на їхніх торцях графітовими робочими кінцями. Оскільки при випробуваннях методів знищення ОР заборонене використання самих отруйних речовин в якості продукта, що підлягає переробці, був обраний близький за структурою і звичайно застосовуваний для цих цілей дізопропілметилфосфонат.

Витрата повітря, що проходить через плазмотрон, складає $1,6 \text{ м}^3$ на годину, а того, що подається безпосередньо в реакційну камеру над розплавом $2,5 \text{ м}^3/\text{год}$; витрата дізопропілметилфосфоната $0,6-0,7 \text{ кг}/\text{год}$, тривалість одного експерименту $0,3$ години (час подачі сировини).

Випробування проводили при різних температурах розплаву і складах шлаку, що приведені в таб. 4.3.

Ефективність процесу і працездатність печі оцінювали по аналізу газів, що відходять, на вміст оксидів азоту (хроматографічний метод) і фосфору (хіміко-аналітичний метод), а також по матеріальному балансу на фосфор (кількість уведеного із сировиною і вмістом у шлаку). Температура повітря на виході з плазмотрона складала $2700-4200 \text{ К}$ (оцінка по тепловому балансу); гази, що відходять, аналізували також на вміст CO і CO_2 . В усіх випадках фосфор у газах, що відходять, був відсутній і по матеріальному балансу він цілком перейшов у жужільний розплав, вуглець окислився до CO_2 на 100% вміст NO_x при температурі розплаву 2000 К склав $0,02-0,03 \text{ мг}/\text{м}^3$, що нижче норм ГДК ($0,04$), при меншій температурі оксиду азоту не виявлені.

Таблиця 4.3 – Дані результатів експерименту

№ п/п	Температура шлаку, К	Склад шлаку, масова частка			
		Ca + MgO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃
1	1300-1400	20	50	~30	<1
2	1500-1650	30	45	~25	- " -
3	1850-2000	40	40	~20	- " -
4	1300-1400	20	45	~35	- " -

Таким чином, експериментально підтверджена придатність даного способу і конструкції пічного пристрою для екологічно нешкідливого знищення складних токсичних промислових продуктів.

Оскільки одержуваний при переробці шлак насичений сполуками фосфору (зокрема, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$), то його можна використовувати як добрива.

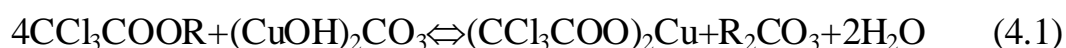
Запропонований спосіб дозволяє практично цілком розкласти токсичну речовину, що переробляється, і виключити попадання екологічно небезпечних сполук в атмосферу, що особливо цінно для знищення отруйних речовин.

4.5 Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти

Спосіб передбачає екологічно чисте знешкодження непридатних до подальшого використання пестицидів шляхом їх технологічної (реагентної) переробки, що включає утворення метал-хелатів чи солей органічних кислот з наступним їхнім використанням як добавки до індустріальних мастил.

Задача вирішується так: 40% водні розчини натрієвої й амонієвої солей трихлороцтової кислоти обробляють гідроксокарбонатом міді при температурі 25-50°C протягом 35-60 хвилин з наступним виділенням мідної (II) солі трихлороцтової кислоти з її подальшим використанням як присадки до індустріальних мастил.

Відповідно до запропонованого способу регенерацію пестицидів на основі трихлороцтової кислоти проводять обробкою останніх гідроксокарбонатом міді (II) за схемою:



де $\text{R} = \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$.

Реакція за схемою (4.1) йде швидко вже при незначному нагріванні, однак при цьому потрібно певна обережність, тому що при нагріванні реакційної маси можливе розкладання (декарбоксілювання) трихлороцтової кислоти чи її солі до хлороформу



Для досягнення максимального виходу трихлорацетата міді (II) були визначені технологічні параметри проведення реакції (4.1).

Технічний продукт у вигляді препаративної форми, що випускається в промисловості, для випадку непридатної до подальшого використання трихлороцтової кислоти (ТУ 6-09-1926-72) аналізували на вміст основної речовини титруванням розчину його 0,1 Н розчином їдкою натру в присутності індикатора кислого типу (фенолфталеїна) до появи червоного кольору ($\text{pH} = 8,0-9,6$).



При цьому крива титрування відповідала класичній кривій титрування сильної кислоти сильною основою.

Кількість необхідної речовини визначали за формулою:

$$C_{\text{ТХК}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ТХУ}}}, \quad (4.4)$$

де $C_{\text{ТХК}}$ і C_{NaOH} – нормальні концентрації, відповідно, кислоти і лугу; V_{NaOH} – об'єм лугу відомої концентрації, що пройшов на титрування аліквоти трихлороцтової кислоти певної концентрації.

При паралельному титруванні наважок трихлороцтової кислоти розчином лугу не менш трьох разів були отримані задовільні за збіжністю результати.

Вміст основної речовини в солях трихлороцтової кислоти, наприклад, у трихлорацетаті натрію (ТУ 6-01-756-76) визначали непрямим шляхом за органічно зв'язаним хлором. Для цього наважки технічного продукту непридатного до подальшого використання омилювали розчином їдкого натру (чи калію) при кип'ятінні, а потім хлориди визначали зворотним титруванням розчину по Фольгарду. При цьому задовільні результати титрування за збіжністю сильно залежали від повноти омилення вихідної солі.

Приведемо приклади конкретного виконання.

Приклад 1. Шихту, що складається з 10,0 г амонієвої солі трихлороцтової кислоти, 60,0 г двоокису кремнію, 20,0 г лугу і 10,0 г карбонату кальцію, в спеціальному лотку з вогнетривкої цегли поміщають у робочу зону муфельної печі з температурою 1000°C, де витримують протягом 1 години. Газоподібні продукти розкладання компонентів шихти проходять санітарну смолоскипову піч допалювання з робочою температурою 900°C з кінцевим утворенням оксидів розкладання шихти: оксидів азоту, хлору і вуглецю. Кислі оксиди, що утворилися, проходять два скрубери, де поглинаються лужним розчином до утворення відповідних натрієвих солей, інші газоподібні продукти розкладання пестициду викидаються в атмосферу. Потім гарячі робочі розчини лужних компонентів подають у зону шахти, де після випаровування води нітрата, хлорити і хлорати натрію розкладаються з утворенням оксиду натрію і кислотних оксидів азоту і хлору. Останні продувають інертним газом з робочої зони і фіксують індикаторним методом.

Приклад 2. Наважку 10,0 г амонієвої солі трихлороцтової кислоти (технічного пестициду) поміщають у реактор і розчиняють у 15 мл води, а потім додають туди ж при постійному перемішуванні і підігріві до 50°C

11,2 г гідроксокарбонату міді (малахіту). Реакційну масу витримують при цій температурі протягом 1 години до закінчення виділення вуглекислого газу. Кристалічний осад, що утворився, фільтрують і сушать.

Аналогічним чином одержують трихлорацетат міді (II) і з інших непридатних до подальшого використання пестицидів на основі трихлороцтової кислоти.

У табл. 4.4 приведені технологічні параметри утворення трихлорацетата міді (II) з непридатного до подальшого використання пестициду у вигляді амонієвої солі трихлороцтової кислоти. При цьому змінювалися такі параметри: температура реакції, час і концентрація пестициду.

Результати, отримані при обробці амонієвої солі трихлороцтової кислоти гідроксокарбонатом міді (II), приведені в табл.4.5. У результаті аналізу отриманих даних були визначені оптимальні параметри реагентної переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти.

Так, обробка проби пестициду вагою 10,0 г при вихідних концентраціях менше 26 мас. % і температури нижче 20 °С протягом 25 хвилин і менше приводить до утворення мідної (II) солі трихлороцтової кислоти в кількості 93% від теоретичного (дослід 1, 2). Проведення цієї ж обробки у більш жорстких умовах: температура 55-60°С, концентрація вихідного пестициду 42-44 мас. % за час 65-70 хвилин приводить до утворення мідної (II) солі трихлороцтової кислоти в кількості 98,0-98,5 мас. %.

З приведеного раніше прикладу 1 видно, що запропонована високотемпературна технологія утилізації непридатних пестицидів у складі шихти пов'язана з утворенням великої кількості кислотних оксидів, інших газоподібних продуктів термічного розкладання органічних речовин, серед яких можуть знаходитися і високотоксичні. Запропонована технологія утилізації кислих оксидів у скруберах може бути прийнятною лише у випадку низькотемпературного випаровування води й окремого виділення натрієвих солей: нітратів, хлоратів і хлоритів, у тому випадку, коли гаряча технічна вода розчинів знову подається в робочу зону муфельної печі, перераховані вище солі піддаються повторній термічній дисоціації й утворенням кислих оксидів, що не дозволяє вирішити поставлену задачу.

Запропонована ж технологія реагентної обробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти не зв'язана з деструкцією діючої речовини пестицидів і з утворенням кислих оксидів і інших газоподібних продуктів лужного гідролізу. Вона проста в технологічному й апаратурному оформленні і може бути впроваджена на типовому хімічному устаткуванні діючих очисних споруд. Крім того, вона дозволяє ефективно використовувати виділені речовини як присадки до індустріальних мастил

загального призначення.

Таблиця 4.4 – Умови утворення трихлорацетата міді (II) з амонієвої солі трихлороцтової кислоти

№ досліду	Температура, °С	Час, хв	Концентрація пестициду, мас. %
1	15	25	26
2	20	30	28
3	25	35	30
4	30	40	32
5	35	45	34
6	40	50	36
7	45	55	38
8	50	60	40
9	55	65	42
10	60	70	44

Таблиця 4.5 – Результати реагентної обробки амонієвої солі трихлороцтової кислоти і кількість виділеної її мідної (II) солі

№ досліду	Кількості амонієвої солі трихлороцтової кислоти		Кількість виділеної мідної (II) солі трихлороцтової кислоти		
	г	мас. %	теоретично, г	практично	
				г	мас. %
1	5,67	63,0	6,10	5,67	93,0
2	6,57	73,0	7,10	6,64	93,5
3	6,84	76,0	7,39	6,95	94,0
4	6,93	77,0	7,48	7,11	95,0
5	6,98	77,5	7,54	7,24	96,0
6	7,02	78,0	7,58	7,45	98,0
7	7,11	79,0	7,68	7,49	97,5
8	7,20	80,0	7,78	7,62	98,0
9	7,29	81,0	7,87	7,71	98,0
10	7,47	83,0	8,67	7,95	98,5

4.6 Спосіб спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини, і продукт випалювання

Даний спосіб відноситься до галузі переробки відходів шляхом спалювання, зокрема його можна застосовувати для спалювання відходів і сумішей відходів будь-яких видів (як твердих, так і рідких), будь-якої природи (міського, промислового, лікарняного і т.п. походження), і які можуть становити небезпеку для навколишнього середовища (токсичні, радіоактивні і т.п. відходи).

Відомі способи спалювання промислових відходів мають у даний час визначене число недоліків. Серед останніх особливо можна вказати:

- обмеженість застосування, тому що печі для спалювання відходів звичайно переробляють тільки визначені типи і визначені форми відходів;
- незадовільне зв'язування продуктів спалювання, зокрема, галогенів, ангідридних газів, кислот, оксидів азоту, а також важких металів;
- незадовільне розкладання таких стабільних продуктів як, наприклад, хлорвмісні органічні сполуки;
- швидке руйнування вогнетривких стінок, зумовлене, зокрема, присутністю розплавлених солей лужних металів;
- невисока годинна продуктивність, з огляду на труднощі з видаленням тепла;

- необхідність застосовувати часту подачу повітря, збагаченого киснем. Хоча використання печей для спалювання відходів у киплячому шарі забезпечують коректне розкладання визначених відходів, однак необхідно, щоб відходи були утворені дрібнодисперсними частками з однорідною гранулометриєю і, щоб композиція містила тільки невелику частку легкоплавких продуктів, таких як, зокрема, солі лужних металів. На практиці мало відходів відповідають цим умовам, крім, наприклад, мулових відходів, що утворюються на станціях біологічного очищення міських стоків.

Відомий спосіб спалювання відходів, що містять токсичні речовини, шляхом здрібнювання відходів до розміру часток менш 5 мм, додавання рідких відходів до одержання пастоподібної маси і наступного її нагрівання до температури спалювання (Досвід спалювання сміття в обертових печах.— Т980, № 2.— С. 92-95.— Праці ВНИИЭСМ). Однак цей метод спалювання не може переробляти відходи будь-яких видів, такі як рідкі чи пастоподібні, а також приводить до шкідливих газоподібних викидів, що містять такі сполуки, як HCl , N_yO_x , SO_2 , SO_3 і т.д.

Одержувані продукти спалювання вимагають додаткової обробки за допомогою вапна з утворенням нових відходів.

В основу винаходу поставлена задача створення способу спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини, що забезпечує можливість переробки в одній і тій же печі для спалювання різноманітних видів відходів різного походження і розмірів, а також у різних станах (пастоподібних, твердих, рідких), з одночасним зниженням викидів забруднюючих речовин, а також в одержанні твердого продукту, що легко переробляється.

Крім того, як реагент використовують мергель, чи суміш вапняку і глини зі вмістом вапняку не менше 70%, чи суміш вапняку і кварцового піску.

Поставлена задача вирішується тим, що продукт випалу від спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини, у тому числі сполуки галогенів, що включає клінкерні мінерали у вигляді твердих розчинів, відповідно до винаходу, містить клінкерні мінерали у вигляді сульфоалюмінату кальцію $(CaO)_4Al_2O_3SO_4$, фєроалюмінату кальцію $(CaO)_4Al_2O_3Fe_3O_4$, а також мінерали $(Ca)_5Si_4SO_4$ і $(Ca)_{12}(Al_2O_3)_7 X$, де X – галоген і додатково метакаолін і діоксид кремнію, і отриманий шляхом здрібнювання зазначених відходів до розміру часток 5 мм, додавання рідких відходів і реагенту на основі карбонату кальцію, що містить оксид кремнію, оксид алюмінію і, можливо, оксид заліза в кількості, що забезпечує в продукті випалу таке співвідношення оксидів до одержання пастоподібної маси і наступного її нагрівання до температури спалювання 900-1100°C:

$$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} > 0,45$$

Отриманий продукт може містити також хлорований двокальційовий силікат.

Подібні реагенти мають, зокрема, перевагу в тому, що вони не є дорогими й у ході згорання відходів приводять до сильно ендотермічних реакцій (через декарбонізацію вапняку) на відміну від способів спалювання з використанням вапна чи цементу. З цього випливає, що спалювання здійснюють при істотно нижчих температурах і, отже, для даної печі при тому самому капіталовкладенні можна спалювати набагато більше відходів.

На практиці зазначений реагент, названий тут R_1 , генерує в ході спалювання реагент R_2 , що містить в основному CaO (у результаті декарбонізації Ca CO₃), модифікований у кристалографічному плані діоксид кремнію, оксид алюмінію і, можливо, оксид заліза (тривалентного). Цей реагент R_2 зв'язує шляхом капсулювання забруднюючі елементи відходів і, крім того, у ході перетворення в золу він трансформується в продукти R_3 , що можуть містити, наприклад, метакаолін (Ca, SiO₂), діоксид кремнії з активованою поверхнею, такі продукти, як: $(CaO)_4 Al_2O_3 SO_4$, $(CaO)_4 Al_2O_3, Fe_3O_4$, $(CaO)_5$, $(SiO_2)_2SO_4$, $(CaO)_{12}(Al_2O_3)_7X$, (X – галоген), хлорований $(CaO)_2SiO_2$ (якщо відходи хлоруються), а також значне число твердих розчинів, що уловлювали метали, серед яких важкі і токсичні метали.

Як відомо, перетворення в золу відходів приводить до утворення трьох великих груп "напівпродуктів", а саме: шлаків, легких зол (кіптяви, ЛЗ) і відходів очищення димів (ВОД).

Завдяки використанню продуктів (R_1), багатих вапняком і діоксидом

кремнію, можна позбутися від додавання іншого реагенту для одержання нерозчинних і інертних твердих речовин. Досить лише додати небагато води чи водних відходів.

Як приклад здійснення цього способу нижче описується переробка одного типу відходів, відомих як такі, що дуже важко піддаються коректному перетворенню в золу, а саме: промислові відходи, що містять хлоровані органічні речовини.

Приклад:

Застосовують ротаційну піч, укомплектовану пристроєм для додаткового згорання (постзгорання), але можна також використовувати піч циклонного типу. Тверду фракцію відходів, що підлягають переробці, направляють у подрібнювач, потім на млин для одержання часток із середнім розміром менше 5 мм. Потім додають (у змішувач) рідкі відходи (бруд після обробки води) так, щоб одержати пастоподібну масу. Потім додають тонко подрібнений реагент R_1 з розмірами часток менше 200 мкм. Цей реагент R_1 , в суміші вапняку і глини, має такий склад: 77,1% $CaCO_3$; 13,9% SiO_2 ; 2,6% Al_2O_3 ; 2,3% Fe_2O_3 , а залишок складається, в основному, з оксидів лужних металів. Відходи переробляють зі швидкістю 3 тонни за годину при таких співвідношеннях компонентів (табл. 4.6):

Таблиця 4.6 – Співвідношення компонентів при переробці відходів

Внутрішня теплота згорання (ВТЗ)	
подрібнена тверда фракція: 1140 кг/год.	4000 кдж/кг
рідини з високою ВТС: 990 кг/год.	8500 кдж/кг
рідини з низькою ВТС: 270 кг/год.	1500 кдж/кг
хлорвмісні продукти: 450 кг/год.	1000 кдж/кг
порошкоподібний реагент R_1 : 300 кг/год.	500 кдж/кг

Відходи вводять у піч через один чи кілька пальників переважно коаксіального типу, причому особливий пальник, крім того, може використовуватися для хлорвмісних відходів, наприклад, типу піралена. Температура полум'я складає порядка 1000°C.

В одержуваних кінцевих продуктах відзначено, що дими мають значно нижчий вміст по Cl_2 , SO_2 , SO_3 і т.д., ніж дими, отримані при звичайній переробці відходів за допомогою вапна чи цементу. Вміст HCl був нижче 100 мг/наном³. Композиція містить, в основному, описані вище продукти типу R_3 і невеликі кількості R_1 , і R_2 .

З метою перетворення цих відходів у нерозчинний і компактний матеріал їх обробляють невеликою кількістю води чи водомісткого продукту, відповідно до відомої методики.

Наприклад, додають до 150 зважених частин R_3 20 частин ВОД, що виходять у класичних печах по спалюванню побутових відходів, потім

енергійно змішують з 100 частинами суміші пастоподібних промислових відходів (як джерело води), що має хімічну потребу в кисні (ХПК) 9000 мг/л, рН=7 і такий вміст металів – Pb : 0,5 ppm; Cu : 90; Cd : 2; Zn : 3; Fe : 0,4 і Al : 20 (кількості в ppm : частин на мільйон). Вони тверднуть менше, ніж за одну годину. Через 10 днів, твердий матеріал був підданий експерименту по перколяції (вилужуванню) у відповідності зі стандартом Д1№ 38414. Були отримані такі результати: ХПК : 200 мг/л; Pb : 0,2; Cu : 0,1; Cd : 0,1; Zn : 0,1; Fe : 0,1; Al менше 0,5 (усі кількості виражені в ppm).

Відзначено, що кінцевий продукт типу R₃, отриманий по закінченні перетворення в золу і, у разі потреби, після камери допалювання складається частково з тонкодисперсних часток (ЛЗ, ВОД) і частково з розплавленого некристалізованого шлаку внаслідок швидкого охолодження на виході з печі, що відіграє роль гартування. Цей шлак має гідравлічні пуцоланові властивості і, отже, швидко поглинає воду.

Спосіб може бути застосований для будь-якого існуючого типу печі по спалюванню відходів без модифікації конструкції.

4.7 Спосіб знищення токсичних речовин

Сутність способу полягає в термічному розкладанні хлор-, азот-, сірко- чи фосфорорганічних пестицидів у середовищі склоутворюючої шихти такої сполуки, мас. %:

Пестицид	5-25
Двоокис кремнію	40-60
Карбонат чи оксид кальцію	5-10
Карбонат натрію чи їдкий натр	15-25

Перед початком термообробки шихту змішують з водою чи відпрацьованою робочою рідиною зі стадії абсорбції газів, що відходять, хлорид, фосфат чи сульфат натрію, у кількості, необхідній для утворення консистенції густої маси (15-20 масових частин рідини на 100 масових частин шихти). Склад шихти, використаної для знищення пестицидів, у табл. 4.7.

Зазначена шихта забезпечує повне хімічне і термічне розкладання діючої речовини пестицидів при їхній взаємодії спочатку з гарячим йодним розчином лужних компонентів шихти (гідроліз), а потім, після випаровування води, з масою розплавленої шихти з утворенням після охолодження твердого безпечного залишку (скла). При цьому мінеральні наповнювачі препаративних форм пестицидів беруть участь у хімічному процесі склоутворення.

Процес знищення пестицидів був досліджений на лабораторній установці періодичної дії, що складається з послідовно з'єднаних муфельних печей, санітарної смолоскипової печі допалювання

газоподібних продуктів знешкодження, скрубера для поглинання кислих газів, зрошувача 10% водним розчином їдкового натру, і санітарного водяного скрубера.

Таблиця 4.7 – Дані складу шихти, використаної для знищення пестицидів

Дос-лід	Знищений пестицид	Склад шихти, %					
		пестицид	діоксид кремнію SiO ₂	карбонат кальцію CaCO ₃	оксид кальцію CaO	карбонат натрію Na ₂ CO ₃	їдкий натр NaOH
1	Гексахлоран	25	50	–	–	25	–
2	Гексахлоран	15	60	–	–	–	25
3	Гексахлоран	5	60	10	–	25	–
4	Хлорофос	25	40	10	–	–	25
5	Хлорофос	15	60	10	–	–	15
6	Хлорофос	5	60	–	10	25	–
7	Протразин	20	55	–	–	25	–
8	Зиразин	20	60	–	–	–	20
9	2-КФ	10	60	5	–	25	–
10	Ридеон	20	60	–	–	20	–
11	Симазин	20	55	–	–	–	25
12	Хлорамп	10	60	–	5	25	–

Шихту зі знищуваним пестицидом в спеціальних лотках з вогнетривкої цегли поміщають у робочу зону муфельної печі з температурою 1000-1500⁰С, де витримують протягом 1-8 годин. Газоподібні продукти розкладання компонентів шихти проходять санітарну смолоскипову піч допалювання з робочою температурою 900-1100⁰С, два скрубери і скидаються в атмосферу. Вміст хлористого водню, хлору, окислів азоту, п'ятиокису фосфору і пилу не перевищував значень відповідних ГДК у повітрі робочої зони. Тверді продукти знищення пестицидів аналізувалися на гідролітичну стійкість і, вибірково, на вміст знищуваних пестицидів. Паралельно для обраних дослідів проводився аналіз змісту пестицидів у робочій рідині останнього санітарного скрубера, що дозволяло оцінити викиди незнищених пестицидів в атмосферу. Для випробування була використана стандартна методика НДІ скла "Випробування скла на гідролітичну стійкість" зерновим методом. У табл.4.8 подані технологічні параметри знищення пестицидів і дані по гідролітичній стійкості твердих продуктів знешкодження.

У табл. 4.9 подані результати вибіркового аналізу вмісту знищуваних пестицидів у твердому залишку знешкодження, його водному екстракті і робочій рідині (воді) останнього санітарного скрубера. Водний екстракт

одержують шляхом кип'ятіння 10 кг подрібненого твердого залишку знешкодження в 250 мл дистильованої води протягом 1 години. Визначення пестицидів проводять газорідинною і тонкошаровою хроматографією за відповідними методиками.

Залишковий вміст гексахлорану в робочій рідині останнього санітарного абсорбера (менше $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л), що визначається чутливістю використаного методу, відповідає максимальному вмісту пестициду в газових викидах в атмосферу з урахуванням витрати газу і робочої рідини абсорбера за один цикл знешкодження менше 8-10 мг/л. Хлорофос у газових викидах в атмосфері не виявлений.

Таблиця 4.8 – Технологічні параметри знищення пестицидів і властивості отриманого скла

Дослід	Знищуваний пестицид	Параметри знешкодження		Клас скла
		температура, °С	час, год	
1	Гексахлоран	1200	6	IV
2	Гексахлоран	1300	2	IV
3	Гексахлоран	1200	6	IV
4	Хлорофос	1200	6	III
5	Хлорофос	1300	2	III
6	Хлорофос	1500	1	III
7	Протразин	1200	6	IV
8	Зиразин	1200	6	IV
9	2-КФ	1000	8	IV
10	Ридеон	1200	6	IV
11	Симазин	1200	6	IV
12	Хлорамп	1000	8	IV

Таблиця 4.9 – Вміст пестицидів у продуктах знешкодження

Дослід	Шифр зразка	Знищуваний пестицид	Вміст пестициду		
			твердий залишок (скло), мг/кг	водний екстракт скла, мг/л	вода з останнього абсорбера, мг/л
1	ТНПО-I	Гексахлоран	Немає	Немає	Сліди
2	ТНПО-II	Гексахлоран	Немає	Немає	Сліди
3	ТНПО-III	Хлорофос	Немає	Немає	Немає
4	ТНПО-IV	Хлорофос	Немає	Немає	Немає

4.8 Спосіб переробки високотоксичних речовин

Даний спосіб відноситься до переробки високотоксичних речовин, зокрема пестицидів, у корисні і більш нешкідливі, а саме, у речовини, що можуть бути використані в малотонажній хімії як поліфункціональні добавки до індустріальних олій, ультраприскорювачів вулканізації ненасичених каучуків, у кабельній і гумотехнічній промисловості.

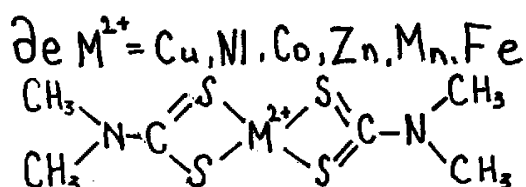
Найближчим за технічною сутністю і результатом, що досягається, є спосіб знищення токсичних речовин шляхом уведення їх у скляну шихту з наступною обробкою при температурі 1000-1500°C протягом 1-8 годин [Авт.св. СРСР 1768875. кл. F 23 G 7/00. 15.10.92. бюл. № 38]. Так, наприклад, непридатний пестицид вводять у шихту, що містить двоокис кремнію і карбонат або гідроксид натрію при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

Діоксид кремнію	40-60
Карбонат чи гідроксид натрію	15-25
Пестицид	5-25

Недоліком цього способу є низький ступінь знешкодження високотоксичних речовин, зумовлений тим, що на першій стадії термообробки шихти, що включає непридатні хлор-, сірко-, фосфор- і азотомісткі пестициди, утворюються леткі високотоксичні органічні продукти розкладання, включаючи і діоксини. Крім того, необхідно подальше знешкодження води чи відпрацьованої рідини, що містить солі хлоридів, сульфатів чи фосфатів лужних металів. До недоліків також варто віднести високу енергоємність процесу і час їхньої утилізації.

Задача винаходу – безвідхідна переробка високотоксичних речовин, зокрема пестицидів, у корисні і більш нешкідливі продукти шляхом реагентної обробки пестицидів.

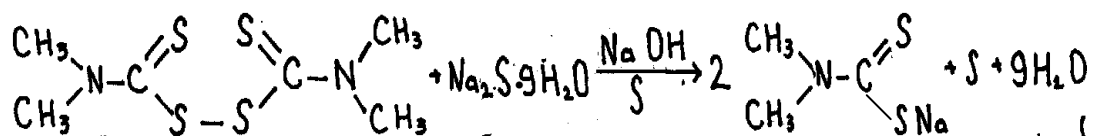
Поставлена задача розв'язується тим, що у відомому способі переробки високотоксичних речовин, що включає термічну обробку їх, відповідно до винаходу, пестициди обробляють сульфідно-лужною сумішшю з концентрацією лугу 8-12 мас. % при температурі 55-65°C протягом 20-30 хв із наступною обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі металу з утворенням метал-хелатів загальної формули:



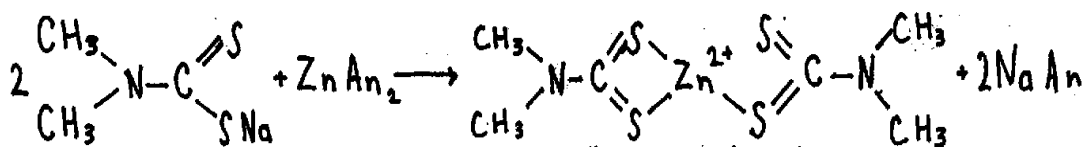
Істотною ознакою способу є реагентна обробка пестицидів, що прийшли в непридатність, з виділенням диметилдитіокарбаматів металів і

їх наступним корисним використанням у гумо-технічній промисловості.

Відповідно до запропонованого способу для регенерації пестициду (тіурама) останній обробляють сульфідно-лужним розчином згідно схеми:

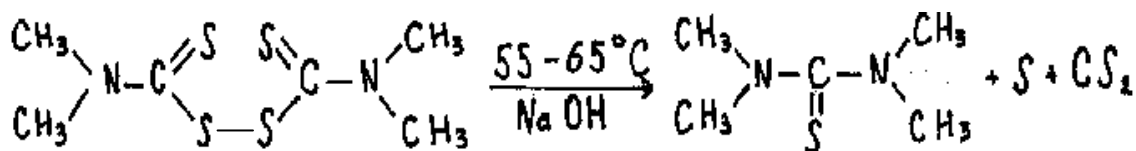


Наприклад, диметилдитіокарбамат цинку одержують додаванням солі цинку в цьому ж реакторі без виділення натрієвої солі диметилдитіокарбамата за схемою:



При цьому проходить небажана побічна реакція, зв'язана з розкладанням тіураму при нагріванні в лужному розчині:

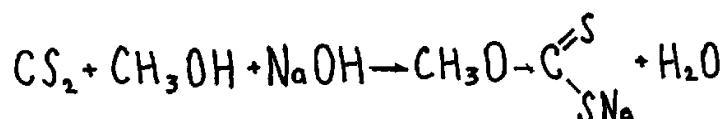
З метою досягнення максимального виходу N,N-диметилдитіокарбамату натрію визначають технологічні параметри, що дозволяють одержати, наприклад, цинкову сіль дитіокарбоненої кислоти з максимальним виходом.



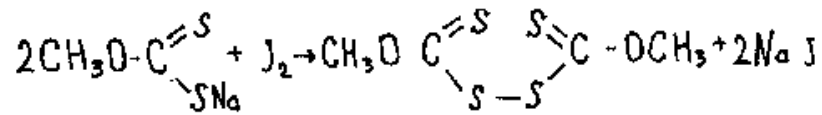
Кількість тіураму, що розклалась, визначають по кількості виділеного CS_2 (метод Гофмана).

У способі, що пропонується, кількість CS_2 визначають модифікованим методом Гофмана. Модифікація методу полягає в тому, що на першій стадії реакційну систему попередньо продувають інертним газом (азот, аргон) протягом 30 хвилин. Це дозволяє забрати з першої поглинальної склянки ацетат кадмію і барієву сіль ЕДТА, використовувані по класичному методу Гофмана визначення сірковуглецю.

Сірковуглець, що утвориться в результаті розкладання тіурама, поглинають у перших двох склянках метанольно-лужним розчином їдкого натру:



Третя і четверта поглинальні склянки служать для поглинання залишків сірковуглецю. Надалі метанольно-лужні розчини ксантогената натрію першої і другої поглинальних склянок поєднують і відтитровують спиртовим розчином йоду. При цьому відбувається утворення діксантогената натрію за схемою:



По кількості йоду, що витратили на титрування, визначають кількість тіураму за формулою:

$$m = \frac{2 \cdot N \cdot V \cdot E \cdot M_{(E)TMTD}}{1000 \cdot M_{(E)I_2}}$$

де N – нормальність розчину; E – еквівалентна маса йоду; $M_{(E)I_2} = 254$ в.о., V – об'єм розчину $0,2$ N йоду, витраченого на титрування, мл; $M_{(E)TMTD} = 240$ в.о.

Приводимо приклади конкретного виконання.

Приклад 1. Шихту, що складається з $10,0$ г тіурама, $60,0$ г двоокису кремнію, $20,0$ мл луку і $10,0$ г карбонату кальцію в спеціальному лотку з вогнетривкої цегли поміщають у робочу зону муфельної печі з температурою 1000°C , де витримують протягом 5 годин. Газоподібні продукти розкладання компонентів шихти проходять санітарну смолоскипову піч допалювання з робочою температурою 900°C з кінцевим утворенням оксидів розкладання шихти: оксидів сірки, азоту і вуглецю, що утворилися. Кислі оксиди проходять два скрубери, де поглинаються лужним розчином до утворення відповідних натрієвих солей, інші газоподібні продукти розкладання пестицидів викидаються в атмосферу. Потім гарячі робочі розчини лужних компонентів подають у зону шихти, де після випаровування води сульфати і фосфати натрію розкладалися з утворенням оксиду натрію і кислотних оксидів сірки і фосфору. Останні обдувають інертним газом з робочої зони і фіксують індикаторним методом.

Приклад 2. Наважку $10,0$ г технічного пестициду (тіурама) поміщають у перший реактор, і потім додають туди ж послідовно сульфід натрію у вигляді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ кількістю $10,0$ г і 10% -ний розчин луку NaOH . Відновлення дисульфиду до натрієвої солі тіураму здійснюють на водяній бані при температурі 65°C .

Температурний режим підтримують автоматичним регулятором температури і контактним термометром. Реакційна вода конденсується

холодильником, а сірковуглець, що утворився в результаті розкладання тіураму, обдувають інертним газом (азот) у другий реактор, куди з мірників подають розчин луку і необхідну кількість водного розчину диметиламіну. Утворення, наприклад, цинкової солі тіураму в першому і другому реакторах проводять через 30 хвилин після початку реакції додаванням кристалогідрату $ZnCl_2$ масою 4 г.

Реакційну масу в реакторах з'єднують, а осад, що випав, відфільтровують, промивають холодною водою і сушать у сушильній шафі.

Аналогічним чином одержують інші метал-хелати на основі N,N - диметилдитіокарбамату натрію додаванням еквівалентної кількості відповідної солі металу.

У табл. 4.10 подані технологічні параметри сульфідно-лужної обробки непридатних до подальшого використання пестицидів "Тіурам" і "Фентіурам". При цьому змінювалися такі параметри: температура процесу, час проведення обробки, концентрація використовуваного розчину їдкого натру.

Результати, отримані при титруванні спиртовим розчином йоду, приведені в табл. 4.11.

У результаті обробки даних, приведених на прикладі цинкової солі тіураму, були визначені оптимальні параметри реагентної обробки непридатних до подальшого використання пестицидів. Так, обробка проби пестициду масою 10,0 г в умовах малих концентрацій (2-6 мас. % NaOH) і в інтервалі температур 30-50°C за 5-15 хвилин приводить у кращому випадку лише до сумарного утворення цинкової солі тіураму в кількості 46,5% від максимально можливого. Проведення цієї ж обробки у більш жорстких умовах: температура 70-85°C, концентрація їдкого натру 14-20 мас. % за час 35-50 хвилин приводить до утворення цинкової солі тіураму в кількості 73,4-66,3 мас. %.

З приведеного прикладу видно, що запропонована високотемпературна технологія утилізації непридатних пестицидів у складі шихти зв'язана з утворенням великої кількості кислотних оксидів, інших газоподібних продуктів термічного розкладання органічних речовин, серед яких можуть знаходитися і високотоксичні. Запропонована технологія уловлювання кислих оксидів у скруберах може бути прийнятною лише у випадку низькотемпературного випарювання води й окремого виділення натрієвих солей: хлоридів, сульфатів і фосфатів. У тому випадку, коли гаряча технічна вода розчинів знову подається в робочу зону муфельної печі, перераховані вище солі піддаються повторній термічній дисоціації з утворенням кислих оксидів, що не дозволяє вирішити поставлену задачу.

Запропонована нами технологія сульфідно-лужної обробки непридатних пестицидів не зв'язана з деструкцією діючої речовини

пестицидів і з утворенням кислих оксидів і інших газоподібних продуктів лужного гідролізу. Вона проста в технологічному й апаратурному оформленні і може бути впроваджена на типовому хімічному устаткуванні діючих очисних споруд. З іншого боку, у випадку існуючого дефіциту хімічної сировини на Україні ця технологія дозволяє рекуперувати дорогі хімічні сполуки з метою їхнього ефективного використання в гумо-технічній промисловості.

Таблиця 4.10 – Умови виділення діючої речовини з пестициду “Тіурам”, “Фентіурам”

№ досліду	Температура, °С	Час, хв	Концентрація NaOH, мас. %
1	30	5	2
2	40	10	4
3	50	15	6
4	55	20	8
5	60	25	10
6	65	30	12
7	70	35	14
8	75	40	16
9	80	45	18
10	85	50	20

Таблиця 4.11 – Результати титрування розчинів ксантогената натрію 0,2н. спиртовим розчином йоду і кількість диметилдитіокарбаматів металів (на прикладі Zn-солі)

№ досліду	Кількість прореаг. ТМТД в І р-ні		Об’єм йоду, який пішов на титрування, мл	Кількість ТМТД що розклалися в ІІ р-ні		Загальна кількість прореаг. ТМТД	
	г	%		г	%	г	%
1	0,86	10,0	10,4	0,5	6,3	1,36	17,1
2	1,09	13,7	12,7	0,61	7,6	1,7	21,3
3	3,1	38,7	12,9	0,62	7,8	3,72	46,5
4	5,3	66,2	12,9	0,62	7,8	5,92	74
5	5,16	64,4	20,0	0,96	12,0	6,12	76,4
6	5,47	68,4	15,0	0,72	9,0	6,19	77,4
7	4,59	57,4	26,7	1,28	16,0	5,87	73,4
8	3,9	48,7	37,1	1,78	22,3	5,58	71
9	3,83	47,9	39	1,87	23,4	5,7	71,3
10	3,14	39,3	45	2,16	27	5,3	66,3

Таблиця 4.12 – Результати титрування розчину ТМТД

№ досліду	Кількість утвор. Zn-солі ТМТД в I р-ні	К-сть утвор. Zn-солі ТМТД в II реакторі	Загальна кількість утвор. Zn-солі ТМТД	
	г	г	г	%
1	1,10	0,64	1,74	17,1
2	1,39	0,78	2,17	21,3
3	3,94	0,79	4,73	46,5
4	6,74	0,79	7,53	74
5	6,56	1,22	7,78	76,4
6	6,96	0,92	7,88	77,4
7	5,84	1,63	7,47	73,4
8	4,96	2,27	7,23	71,0
9	4,88	2,38	7,26	71,43
10	4,00	2,75	6,75	66,3

4.9 Спосіб переробки реакційних мас детоксикації люїзиту

Спосіб переробки реакційних мас детоксикації люїзиту, що включає обробку люїзиту гідроксидом натрію *відрізняється* тим, що в отриману реакційну масу послідовно додають розчин сірчаної кислоти, розчин сульфідру натрію і проводять осадження сульфідру миш'яку в інтервалі значень рН 1-4, при температурах 15 – 50 °С і часу перемішування 10 - 60 хв, отриманий осад фільтрують, промивають і сушать.

4.10 Спосіб знищення високотоксичних органічних сполук

Спосіб знищення високотоксичних органічних сполук шляхом піролізу без доступу кисневмісних газів з наступним очищенням отриманого піролізного газу твердим лужним адсорбентом *відрізняється* тим, що процес піролізу проводять в один ступінь у циклічному режимі до заданого значення ступеня розкладання органічної сполуки з використанням регенеративного теплообміну на нерухомій теплоакumuлюючій насадці, а піролізний газ після очищення твердим адсорбентом додатково очищають органічним розчинником і після спалювання виділене тепло повертають у процес піролізу для обігріву нерухомої насадки.

4.11 Спосіб знищення іприту

Спосіб знищення іприту хімічним перетворенням його в нетоксичні продукти *відрізняється* тим, що перетворення здійснюють взаємодією іприту з аміаком при мольному співвідношенні 1 : (4,0 - 6,0) і температурі 400 - 600°С, а сірководень, що утвориться при цьому, і хлористий амоній

поглинають водним розчином аміаку з одержанням нетоксичних продуктів сульфиду амонію і хлористого амонію.

4.12 Спосіб плазмохімічної утилізації фосфорорганічних отруйних речовин і люїзиту

Спосіб плазмохімічної утилізації фосфорорганічних отруйних речовин і люїзиту, що полягає в нагріванні і розкладанні їх у плазмотроні і витримці в реакторі *відрізняється* тим, що одночасно з утилізованим продуктом у камеру змішування плазмотрона подають титан, а процес плазмохімічного розкладання проводять в інертному стосовно титану середовищі (аргон, водяна пара і т.д.) при температурі 500 - 600 °С.

4.13 Спосіб розкладання галоїдних чи негалоїдних органічних забруднюючих сполук, що містяться в забрудненому середовищі

Спосіб розкладання галоїдних чи негалоїдних органічних забруднюючих сполук, що містяться в забрудненому середовищі, шляхом додавання карбонату, бікарбонату чи гідроксиду лужного чи лужноземельного металу до забрудненого середовища, причому карбонат, бікарбонат чи гідроокис лужного чи лужноземельного металу додають у виді водного розчину чи у виді суспензії в розчиннику, що має температуру кипіння 200 - 500°С, у формі твердої суспензії чи з наступним нагріванням отриманої при цьому суміші *відрізняється* тим, що а) використовують зазначене забруднене середовище, яке додатково містить сполуки, що є донором водню, і каталітичну форму вуглецю, що утворять вільний радикал іона водню; б) нагрівання забрудненого середовища ведуть при температурі і протягом часу, достатніх для її зневоднювання; в) здійснюють додаткове нагрівання забрудненого середовища при 200 – 400°С протягом часу, достатнього для того, щоб викликати утворення в ній вільного радикала іону водню і провести розкладання галоїдних чи негалоїдних органічних забруднюючих сполук і г) додають до середовища у випадку необхідності кислоту для забезпечення значення рН середовища від 7 до 9.

4.14 Спосіб знешкодження фторхлорвуглеводнів

Спосіб знешкодження промислових відходів, що містять хлор-фторвуглеводні, включає їхню термічну обробку в струмі продуктів згорання органічного палива при надлишку повітря й у присутності гідрату окису кальцію *відрізняється* тим, що термічну обробку проводять при 1400-1500°С при коефіцієнті надлишку повітря стосовно стехіометричного

співвідношення для палива 1,15 - 1,20 протягом 2 год, причому гідрат окису кальцію використовують у вигляді 30 - 35%-ної водної суспензії.

4.15 Спосіб знешкодження отруйних речовин і пристрій для його здійснення

1. Спосіб знешкодження отруйних речовин (ОР) шляхом термічного розкладання в зоні горіння рідкого органічного пального з киснем, введення в потік продуктів згорання і розкладання сполук кальцію в кількості, яка перевищує необхідну кількість для стехіометричного перетворення продуктів згорання, і уловлювання твердих продуктів, що утворилися, відрізняється тим, що, з метою скорочення часу процесу знешкодження і зменшення викидів в атмосферу, температуру в зоні горіння доводять до 2200 - 3200 К, а як сполуки кальцію використовують водний розчин ацетату кальцію.

2. Спосіб по п.1 *відрізняється* тим, що в якості рідкого органічного пального використовують гас у масовому співвідношенні до знешкоджуваних ОР - 4:1, а ОР подають у вигляді розчину в гасі.

3. Пристрій для знешкодження отруйних речовин (ОР), що включає реактор з камерою, на одному торці якої розташоване днище, а на іншому торці виконане вихідне критичне сопло і форсунки для введення пального, кисню, ОР і сполук металу, *відрізняється* тим, що, з метою підвищення ефективності знешкодження, камера розділена на зону термічного розкладання ОР, що примикає до днища, і зону нейтралізації, що примикає до вихідного критичного сопла, при цьому форсунки для введення пального, кисню і ОР розташовані в днищі, а форсунки для введення сполук металу - на межі зазначених зон.

4. Пристрій по п.3 *відрізняється* тим, що форсунки для введення ОР розташовані в центрі днища, форсунки для введення пального – по периферії, а форсунки для введення окиснювача – рівномірно по всій площі днища.

4.16 Спосіб детоксикації хлорарсенвмісних органічних отруйних речовин

1. Спосіб включає обробку хлорарсенвмісних органічних отруйних речовин хімічним реагентом і виділення продуктів реакції *відрізняється* тим, що як хімічний реагент використовують рідкі алканоли в надлишковій стосовно стехіометрії кількості, обробку проводять у присутності аміаку при рН реакційного середовища 7,5 - 8, а продукти реакції виділяють шляхом фільтрації і дистиляції.

2. Спосіб по п. 1 відрізняється тим, що в якості рідких алканолів використовують рідкі алканоли з вуглеводневим радикалом в 3 - 6-кратній надлишковій кількості від стехіометрії.

4.17 Спосіб знешкодження високотоксичних речовин

Спосіб знешкодження високотоксичних речовин їх термічним розкладанням в об'ємі глини відрізняється тим, що, з метою екологічно чистого знешкодження пестицидів перед термічним розкладанням пестицид змішують з лугом і вводять у глину при масовому співвідношенні пестицид : луг : глина - 1 : (0,14 – 2,50) : (1 – 20).

4.18 Знешкодження ґрунту, забрудненого хлорованими токсичними речовинами, шляхом компостування

Спосіб знешкодження ґрунту, що містить забруднюючу його хлоровану циклічну органічну сполуку з групи, що включає хлордан, дильдрин, токсафен, альдрин, ендрин гептахлор, гептахлорепоксид, метоксихлор і альфа-, бета-, гама- і дельта- гексахлорбензоли, причому цей ґрунт містить популяції життєздатних анаеробних і аеробних мікробів, здатних перетворювати зазначені забруднюючі сполуки в нешкідливі речовини та такі, що являються життєздатними як в анаеробних, так і в аеробних умовах, що включає: (а) змішування зазначеного ґрунту з поліпшуючою його речовиною з утворенням твердої компостної суміші, що містить органічні живильні речовини, (б) компостування зазначеного ґрунту при підтримці температури компостної суміші в інтервалі від близько 20°C до близько 65°C і вмісті води в компостній суміші в межах від близько 40% до близько 100% величини водоутримуючої здатності суміші, (с) підтримка в процесі зазначеного компостування величини окислювально-відновлюючого потенціалу компостної суміші нижче негативної величини близько 200 мВ до тих пір, поки не розкладеться значна кількість зазначеної забруднюючої сполуки, (d) наступне насичення компостної суміші киснем для підвищення величини окислювально-відновного потенціалу компостної суміші вище позитивної величини близько 100 мВ і підтримка величини окислювально-відновного потенціалу вище позитивної величини близько 100 мВ доти, поки не розкладеться значна кількість забруднення, і (e) повторення стадій від (b) до (d) доти, поки це необхідно.

4.19 Спосіб окисного рідкофазного знешкодження пестицидів фенокисьного ряду

Спосіб окисного рідкофазного знешкодження пестицидів фенокисьного ряду, здійснюваний окисною системою, генеруючою при пропусненні постійного електричного струму через розчин кислоти відрізняється тим, що процес проводять у розчині сірчаної кислоти з концентрацією 40 -96% при температурі від 40°C і до температури кипіння розчину в залежності від концентрації сірчаної кислоти в апараті електродного типу, пестицид при цьому знаходиться в розчині в суспендованій чи емульгуючій формі.

4.20 Спосіб знешкодження хлорвмісних вуглеводнів

Спосіб знешкодження хлорвмісних вуглеводнів чи їхніх сумішей, що включає каталітичне перетворення їх на каталізаторі відрізняється тим, що реакцію розкладання вихідного хлорвміщуючого чи вуглеводню суміші хлорвміщуючих вуглеводнів на вуглець, хлористий водень і водень проводять при температурі 400 – 600⁰C на каталізаторах, що містять метали підгрупи заліза.

4.21 Спосіб обробки органічних відходів, що містять ртуть

Спосіб обробки органічних відходів, що містять ртуть, що, принаймні частково, знаходиться у вигляді сульфідів. На першій стадії ртуть розчиняють у кислому окисному середовищі за допомогою хлору, після чого з розчину виділяють нерозчинні органічні сполуки, що направляють на знищення шляхом спалювання. На другій стадії ртуть зв'язують в аміачний комплекс при регульованому рН, у результаті чого комплексні сполуки ртуті випадають в осад, а мідь, що, можливо, є присутньою у вихідній системі, залишається у вигляді розчинної комплексної сполуки. Осад, що випав, відокремлюють від розчину.

4.22 Спосіб розкладання органічних речовин

Органічні речовини, зокрема ароматичні сполуки чи галогеновані органічні речовини в рідкому чи газоподібному стані, наприклад, у ґрунтових водах, промислових стічних водах і промислових газах, що відходять, розкладають шляхом опромінення УФ-опроміненням. Руйнування органічно зв'язаного галогену, а також розкладання органічних сполук відбувається до оксидів вуглецю. Спосіб придатний також для розкладання послідовних кількостей таких забруднень, як пестициди,

гербициди, хлоровані вуглеводні та ароматичні з'єднання в водяних чи газоподібних потоках.

4.23 Спосіб термічного знешкодження хлорвмісних шкідливих речовин

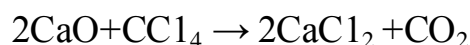
Спосіб відрізняється тим, що шкідливі речовини спалюють у першій стадії при надлишку повітря у газі першої стадії, що відходить, у другій стадії додають щонайменше стільки газу, щоб зв'язати весь кисень, а весь вільний хлор з першої стадії спалювання перетворюють в хлористий водень.

4.24 Спосіб знешкодження вуглеводнів, що містять хлор

Проблема переробки токсичних хлорорганічних сполук останнім часом привертає значну увагу як у зв'язку з необхідністю утилізації отруйних речовин, так і в зв'язку з необхідністю утилізації вуглеводневих відходів, що містять хлор, який утворюється на ряді виробництв.

Відомі з літератури засоби знешкодження хлорорганічних сполук: спалюванням гідрогенолізного зв'язку C1-C різноманітними відновниками з використанням солей паладію, окисна деструкція на високодисперсних оксидах магнію і кальцію, гідрогеноліз у розчинах і газовій фазі з використанням нанесеного на носії паладію або нікелю у якості каталізаторів.

Знешкодження вуглеводнів, що містять хлор, полягає в пропусканні хлорорганічної сполуки над ультрадисперсними оксидами магнію або кальцію при помірних температурах 250-350°C. При цьому можливо протікання реакції типу з об'ємним заміщенням кисню оксиду на атоми хлору з утворенням хлоридів лужноземельних металів.



Ця реакція термодинамічно вигідна, проте для її протікання в достатньо м'яких умовах необхідна активація адсорбованої хлорорганічної сполуки. Для такої активації використовується спеціальний каталізатор оксид заліза, нанесений на поверхню оксиду кальцію або магнію.

Основними недоліками аналізованого засобу знешкодження сполук, що містять хлор, є складність одержання ультрадисперсних оксидів магнію або кальцію, використання значної кількості оксиду магнію або кальцію. На один моль вуглеводню, що містить хлор, (із двома атомами хлору) потрібно один моль оксиду магнію або кальцію.

Для створення каталізаторів дехлорування поліхлорароматичних систем використовувалися нові вуглецеві носії, як-от сибуніт і КВВ (каталітичний волокнистий вуглець), що мають питому поверхню від 150 до 200 м²/г. Каталізатори одержували при обробці носіїв розчинами відповідних солей металів із наступною термообробкою. У якості агента, що відновлює, застосовувався алюмогідрид літію (LiAlH₄).

Знайдено, що в реакціях дехлорування хлорбензолу, тетрабензолу і гексабензолу найбільшу активність мають каталітичні композиції 4% Pd/C, LiAlH₄ і 10% Ni/C, LiAlH₄ (С, сибуніт, КВУ). Дані каталізатори дозволили в м'яких умовах при температурах 22-70°C і часу реакції 1-10 годин одержувати високі ступені перетворення токсикантів (95%) з утворенням бензолу.

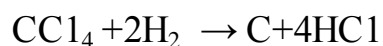
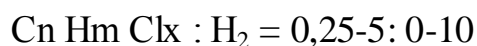
Основними недоліками даного способу знешкодження сполук, що містять хлор, є необхідність використання алюмогідридів літію, достатньо тривале проведення процесу, не 100% перетворення поліхлорароматичних сполук, обмеженість застосування аналізованого способу тільки для поліхлорароматичних сполук.

Задачею винаходу є створення більш ефективного способу знешкодження вуглеводнів, що містять хлор.

Поставлена задача вирішується в такий спосіб. На відновленому каталізаторі, що містить метали підгрупи заліза, при T=400-600°C проводяться реакції розкладання вуглеводнів, що містять хлор.

Якщо в молекулі вуглеводню (наприклад, CCl₄, CHCl₃) утримання атомів водню недостатньо для зв'язування атомів хлору в хлористий водень, то необхідно вихідний вуглеводень розбавити воднем у співвідношенні

або іншим вуглеводнем, що містить хлор, із надлишком водню, тобто так, щоб загальне відношення атомів водню до атомів хлору було більше 1.



Відмінними ознаками запропонованого способу знешкодження є склад каталізатора і температура реакції, що дозволяють провести принципово нову реакцію розкладання вуглеводнів, які містять хлор, на вуглець, хлористий водень і водень.

За допомогою даного способу можна переробляти не тільки індивідуальні вуглеводні, але і їхні суміші, що особливо важливо при переробці відходів хлорорганічних виробництв.

Сутність винаходу ілюструється таким прикладом.

Швидкість розкладання вуглеводнів, що містять хлор, і стабільність роботи каталізаторів досліджувалися в проточному реакторі з вагами Мак-Бена.

Приклад 1. Каталізатор, що складається з 90% Ni і 10% Al₂O₃, завантажують у проточний реактор із вагами Мак-Бена, нагрівають протягом 20-30 хв. у потоці водню 10 л/год до температури 500°C. Потім зразок охолоджують до температури 400°C і проводять реакцію розкладання хлороформу при цій температурі протягом 2,5 год у середовищі хлороформу зі швидкістю потоку 1,5 л/год, аргону 5 л/год і водню 5 л/год. Подачу суміші CHCl₃-Ar здійснюють за допомогою насичення аргону хлороформом, продуваючи аргон через бюретку з вуглеводнем, що містить хлор.

Таким чином, як впливає з приведеного прикладу, запропонований спосіб дозволяє знешкоджувати хлорвмісні вуглеводні, одержуючи при цьому принаймні два корисних продукти: вуглець із високою питомою поверхнею і HCl. Варто також відзначити, що за допомогою даного способу можна знешкоджувати не тільки індивідуальні вуглеводні, але і їхні суміші.

4.25 Спосіб рідкофазного знешкодження пестицидів феноксильного ряду

Винахід відноситься до охорони навколишнього середовища при його забрудненні некондиційними пестицидами і продуктами часткової деструкції пестицидів. Сутність винаходу: процес електрохімічного синтезу окисної системи проводять у водному розчині сірчаної кислоти з концентрацією 40-96%. Процес знешкодження пестицидів у цьому середовищі складається з синтезу окисної системи при пропусканні постійного електричного струму (із густиною до 1 А/см²) через розчин, суспензію або емульсію пестициду у водному розчині сірчаної кислоти й окислення всіх органічних компонентів. Процес ведуть при температурі не нижче 40°C із метою запобігання накопичення проміжних пероксидних сполук процесу окислення пестицидів і аж до температури кипіння розчину в залежності від концентрації розчину сірчаної кислоти без перевищення атмосферного тиску. Технічний результат: розроблений спосіб окисної деструкції пестицидів феноксильного ряду дозволяє досягти повного окислювання всіх органічних речовин у вигляді сірчаноокислого розчину або суспензії в апараті електродного типу. Обрані технологічні умови дозволяють із достатньою швидкістю проводити процес при атмосферному тиску з використанням енергетичних носіїв низьких параметрів. Запропонований спосіб деструкції й обрані умови будуть універсальними для всіх пестицидів феноксильного ряду, тому що

загальним для цих органічних речовин є їхня спроможність окислятися (табл. 4.13).

Таблиця 4.13 – Умови проведення деструктивного окислення пестицидів і результати аналізу ХПК.

№ п/п	Об'єкт дослідження	Початкова концентрація, М	Температура, °С	Густина струму, А/см ²	Концентрація сірчаної кислоти, % (мас.)	Час електролізу, хв.	ХПК _{нач.} , мг/л	ХПК _{кон.} , мг/л.
1	2М-4ХМ	0,01	50	0,2	50	180	15120	0
2	2М-4Х	0,05	70	1	40	165	12960	0
3	суміш	0,05	60	0,2	40	180	8512	0

Відомий спосіб окисної деструкції пестицидів під впливом кисню повітря при високих температурах, що утворюються при спалюванні палива. При використанні цього способу утворюються великі об'єми газів, що потребують охолодження і доочищення.

Відомий плазменний метод знешкодження токсичних органічних речовин, у тому числі і пестицидів. Високі витрати енергії і складність проблем, пов'язаних із плазмохімічною технологією, визначають обмежене застосування цього способу.

Для глибокого очищення застосовують озонування розчинів пестицидів, іноді поєднане з УФ-опроміненням реакційної маси, але даний спосіб придатний для знешкодження низькоконцентрованих водних розчинів. При цьому утворюються додаткові забруднюючі речовини у вигляді смол і газів.

Відомий спосіб деструкції пестицидів за рахунок окислення в рідкій фазі з використанням у якості окиснювачів хроматів, манганатів, пероксидів і, зокрема, пероксиду водню. Недоліком зазначеного способу є поява додаткових забруднюючих речовин, труднощі в забезпеченні глибокого окислення і запобігання утворенню вибухонебезпечних сумішей при дозуванні і змішуванні висококонцентрованих органічних сполук з окиснювачами.

Найбільш близьким за технічною сутністю є спосіб рідкофазного очищення води від фенолу за рахунок глибокого окислення фенолу до малотоксичних речовин при використанні окисної системи, що виникає при пропусканні постійного електричного струму через розчин Фентона (кислий водний розчин сульфату заліза). Глибина окисної деструкції і швидкість окислення, що залежать від кількості синтезованих окиснювачів, легко регулюються за рахунок керування величиною струму і температурою середовища.

Проте вищезгаданий спосіб використовувався для окисної деструкції фенолу, що має значну розчинність у воді. Процес проводився в гомогенному середовищі при низькій концентрації забруднювача – фенолу.

Пестициди фенокисьного ряду мають складнішу будову, ніж фенол, низьку розчинність у воді і є промисловими сумішами, що містять до 95% основної речовини, інші домішки і добавки різноманітного складу.

Задачею запропонованого винаходу є знешкодження некондиційних форм товарних пестицидів фенокисьного ряду за рахунок глибокого окислювання в рідкій фазі. Поставлена задача вирішується тим, що процес електрохімічного синтезу окисної системи проводять у водному розчині сірчаної кислоти з концентрацією від 40 до 96%. Вибір концентрації кислоти зумовлений розчинністю пестицидів і необхідністю забезпечення низького тиску парів розчинника. Пестицид і інші речовини, що окисляються в апараті, можуть знаходитися у вигляді розчину, емульсії або суспензії в сірчаній кислоті.

Інша відмінність складається в тому, що процес ведуть при температурі не нижче 40°C, із метою запобігання накопичення проміжних пероксидних сполук процесу окислювання пестицидів, і аж до температури кипіння розчину в залежності від концентрації розчину сірчаної кислоти без перевищення атмосферного тиску.

Крім того, процес глибокого окислювання пестицидів у сірчано-кислотному розчині за рахунок електрохімічного синтезу окисної системи ведуть у бездіафрагментному електродному апараті. Він має пристрій циркуляційного типу, що дозволяє не тільки прискорити процес, але і працювати із суспензією або емульсією пестициду в сірчано-кислотному середовищі. Бездіафрагментний апарат дозволяє деструктувати окремі фрагменти молекули пестициду як за рахунок їхнього окислювання, так і відновлення і відщеплення на катоді.

Принципова відмінність запропонованого процесу знешкодження пестицидів зарахунок глибокого окислювання в сірчано-кислотному середовищі складається в синтезі окисної системи при пропусканні електричного постійного струму (із густиною до 1 А/см²) при температурі середовища вище 40°C, аж до температури кипіння розчину сірчаної кислоти.

Процес деструктивного окислювання пестицидів проводили на лабораторній установці, основним апаратом котрої є апарат електродного типу. Конструкція даного апарата обрана бездіафрагментною, що дозволило найбільше ефективно використовувати електродний простір.

Для збільшення швидкості окислювання токсичних органічних речовин і запобігання застійних зон у реакторі застосовується інтенсивне перемішування. Процес окислювання ведеться в кінетичній області.

Речовина 2М-4ХМ (4-(2-метил-4-хлорфенокси)масляна кислота) розчиняється у 100 мл сірчаної кислоти з концентрацією 50% і переноситься в апарат. За допомогою термостата встановлюють температуру 50°C в об'ємі реактора і подають напругу на електроди ($s=10 \text{ см}^2$) від регульованого джерела постійного струму. Через задані проміжки часу роблять відбір проб для аналізу.

Аналіз зникнення пестицидів і продуктів їхньої деструкції проводили стандартним методом ХПК (хімічне споживання кисню), що дозволяє визначити загальну кількість органічних речовин, що окисляються у розчині.

Процес окисної деструкції досліджували на товарній формі пестициду 2М-4ХМ (4-(2-метил-4-хлорфенокси) масляна кислота), а також на очищеній речовині 2М-4Х (2-метил-4-хлорфеноксиоцтова кислота) і на суміші пестицидів 2М-4Х і 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиоцтова кислота), попередньо очищених від домішок і наповнювачів (див. табл. 4.13).

Розроблений засіб окисної деструкції пестицидів фенокисьного ряду дозволяє досягти повного окислювання всіх органічних речовин, поміщених в апарат електродного типу, у вигляді сірчаноокислотного розчину або суспензії. Для контролю над процесом окислювання використовувався аналітичний метод визначення ХПК.

Обрані технологічні умови дозволяють із достатньою швидкістю проводити процес при атмосферному тиску з використанням енергетичних носіїв низьких параметрів.

Запропонований спосіб деструкції й обрані умови будуть універсальними для всіх пестицидів фенокисьного ряду, тому що загальним для цих органічних речовин є їхня спроможність окислятися.

Набір операцій для здійснення розробленого процесу знешкодження некондиційних пестицидів можна реалізувати як на мобільній, так і стаціонарній установках [21-24, 50-63].

Контрольні запитання до 4 розділу

1. Дати характеристику способу термохімічного знешкодження високотоксичних речовин та пристрою для його реалізації.
2. Пояснити технологічний процес спалювання токсичних агропромислових відходів.
3. Суть переробки пестицидів на основі використання трихлороцтової кислоти.
4. Пояснити технологічний процес знищення іприту та високотоксичних органічних сполук.
5. Дати характеристику способам знешкодження галоїдних органічних сполук.

6. Пояснити процес знезараження ґрунту, забрудненого хлорованими токсичними речовинами.
7. Пояснити спосіб рідкофазного знешкодження пестицидів фенокисьного ряду.
8. Дати характеристику способу обробки непридатних пестицидів, які містять сполуки ртуті.
9. Проаналізувати технологічні аспекти знешкодження вуглеводнів, які містять хлор.
10. Дати характеристику практичному використанню продуктів переробки непридатних пестицидів.

ГЛОСАРІЙ

АГРОХІМІКАТИ (AGRICULTURAL CHEMICALS) – органічні, мінеральні і бактеріальні добрива, регулятори росту рослин та інші речовини, що застосовуються для підвищення родючості ґрунтів, урожайності сільськогосподарських культур і поліпшення якості рослинницької продукції.

АЕРОЗОЛЬНИЙ КАТАЛІЗ (AEROSOL CATALYSIS) – метод знешкодження пестицидів із використанням каталітично активних часток у дрібнодисперсному стані.

АКАРИЦИДИ (ACARICIDE) – хімічні речовини, призначені для знищення кліщів.

АЛЬГІЦИДИ (ALGAECIDE) – хімічні речовини, призначені для знешкодження водоростей та іншої водної рослинності.

АНТИСЕПТИКИ (ANTISEPTIC) – хімічні речовини, призначені для захисту неметалевих матеріалів від розкладу мікроорганізмами.

АТРАКТАНТИ (ATTRACTANTS) – хімічні речовини, призначені для приманювання шкідників, гризунів та інших тварин.

БАКТЕРИЦИДИ (BACTERICIDES) – хімічні речовини, призначені для боротьби з бактеріями і бактеріальними хворобами рослин.

БІОЛОГІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ПЕСТИЦИДІВ (BIOLOGICAL TECHNOLOGY OF NEUTRALIZATION OF PESTICIDES) – технології, які базуються на використанні мікроорганізмів та гідробіонтів, до яких відносяться водорості, та вищі водяні рослини.

ВИБІРКОВІСТЬ ПЕСТИЦИДІВ (SELECTIVITY OF PESTICIDES) – властивість пестицидів знищувати один вид організму, не завдаючи шкоди іншим

ГЕКСАХЛОРОЦИКЛОГЕКСАН (ГХЦГ) (HEXACHLOROCYCLOHEXANE) – суміш стереоізомерів середньої токсичності з вираженою шкірно-резорбтивною дією, пестицид, який застосовується у формі аерозолю для боротьби із комахами.

ГЕПТАХЛОР (HEPTACHLOR) – інсектицид контакто-кишкової, газоотруйної і системної дії, який використовувався для боротьби з ґрунтовими комахами.

ГЕРБІЦИДИ (HERBICIDES) – хімічні речовини, призначені для знешкодження бур'янів.

ГРАНУЛЬОВАНІ ПРЕПАРАТИ (GRANULATED PREPARATIONS) – пестициди у вигляді гранул діаметром 0,15 – 3 мм і з концентрацією діючої речовини до 20%.

ДЕСІКАНТИ (DESICCANTS) – хімічні речовини, призначені для підсушування листя.

ДЕТОКСИКАЦІЯ ПЕСТИЦИДІВ (DETOXICATION PESTICIDES) – фізичні, хімічні і біологічні методи нейтралізації пестицидів і зменшення їх негативного впливу.

ДЕФЛОРАНТИ (DEFLORENTS) – хімічні речовини, призначені для видалення надлишків квітів.

ДЕФОЛІАНТИ (DEFOLIANTS) – хімічні речовини, призначені для видалення листя.

ДІОКСИНИ (DIOXINES) – група хлорованих вуглеводнів, є надзвичайно токсичними побічними продуктами, які утворюються при синтезі деяких гербіцидів.

ДУСТИ (DUST) – порошкоподібні суміші пестицидів (0,1 – 20%) з наповнювачами.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ (ELECTROCHEMICAL METHODS OF PESTICIDES DISPOSAL) – методи, які засновані на використанні процесів окиснення пестицидів під дією електричного струму.

ЗНЕШКОДЖЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ (DISPOSAL PESTICIDES) – дії, спрямовані на зменшення негативного впливу пестицидів на довкілля.

ІНСЕКТИЦИД ДДТ (INSECTICIDE DDT) – дихлордифенілтрихлорметилметан – інсектицид, що використовується проти комарів, шкідників бавовника, соєвих бобів, арахісу; заборонений для застосування в багатьох країнах через те, що здатний накопичуватися в організмі тварин і людини.

ІНСЕКТИЦИДИ (INSECTICIDES) – хімічні речовини, призначені для боротьби із комахами.

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ (CATALYTIC OXIDATION OF PESTICIDES) – спосіб знешкодження пестицидів, при якому окиснення відбувається за участю каталізаторів на основі Pt, Cu, Pd при температурі 100-500 °C і тиску до 360 атм.

НЕМАТОЦИДИ (NEMATOCIDES) – хімічні речовини, призначені для боротьби з круглими червами (нематоцидами).

НЕПРИДАТНІ ПЕСТИЦИДИ (UNUSABLE OF PESTICIDES) – пестициди, які втратили свої властивості до використання або є забороненими.

НІТРАФЕН (NITRAFEN) – середньотоксична речовина, використовується як інсектицид і фунгіцид для обприскування садів та виноградників, як гербіцид – для обризування посівів багаторічних трав.

ПЕРСИСТЕНТНІСТЬ ПЕСТИЦИДІВ (PERSISTENCE OF PESTICIDE) – здатність пестицидів зберігатися деякий проміжок часу в навколишньому середовищі, не втрачаючи своєї біологічної активності.

ПЛАЗМОХІМІЧНІ МЕТОДИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ (PLASMA CHEMICAL METHODS OF PESTICIDES DISPOSAL) – методи, які засновані на використанні низькотемпературної плазми як нагрівача

повітря, у середовищі якого можуть здійснюватися реакції окиснення пестицидів.

ПОЛІХЛОРОВАНИ БІФЕНІЛИ (POLYCHLORINATED BIPHENYL) – промислові сполуки, які використовуються як діелектрики у трансформаторах, як компонент мастильних матеріалів та ін., також утворюються при спалюванні відходів пластику, є високотоксичними.

ПОЛІХЛОРПІНЕН (POLYCHLOROPINENE) – хлорорганічний інсектицид контактної-кишкової дії, середньотоксична речовина з вираженою шкіро-резорбтивною токсичністю.

РЕПЕЛЕНТИ (REPELLENTS) – хімічні речовини, призначені для відлякування шкідників, гризунів та інших тварин.

РІДКОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ (LIQUID-PHASE OXIDATION) – спосіб знешкодження пестицидів, який здійснюється системою, яка утворюється при пропусканні постійного струму через розчин кислоти при температурі вище 40°C.

ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ (THERMICAL METHODS OF PESTICIDES DISPOSAL) – методи зменшення негативного впливу пестицидів на довкілля, в основі яких лежить їх температурна обробка.

ТОКСИЧНІ ВІДХОДИ (TOXIC WASTE) – відходи виробництва, які містять речовини, небезпечні для навколишнього середовища та людини.

ФЕНТИУРАМ (FENTYURAM) – пестицид, який використовується в якості протруювача проти комплексу збудників хвороб та шкідників, що населяють ґрунт, є сполукою середньої токсичності.

ФОСФОРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДИ (ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES) – органічні похідні фосфорних кислот з групи пестицидів; застосовуються для боротьби з шкідниками і хворобами рослин, із засміченими рослинами, як бактерициди і регулювальники зростання рослин.

ФУНГІЦИДИ (FUNGICIDES) – хімічні речовини, призначені для боротьби з хворобами рослин під впливом різних паразитуючих грибів.

ФУРАНИ (FURANS) – гетероциклічні органічні сполуки, є високотоксичними і можуть бути канцерогенними.

ХІМІЧНІ ЗАСОБИ ЗАХИСТУ РОСЛИН, ОТРУТОХІМІКАТИ (PLANTS PROTECTION CHEMICALS) – хімічні сполуки, які використовуються в сільському господарстві для боротьби зі шкідниками (шкідливими або небажаними мікроорганізмами, рослинами і тваринами).

ХЛОРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДИ (ORGANOCHLORINE PESTICIDES) – хлорпохідні багатоядерних вуглеводнів та циклопарафінів, є високотоксичними, нейротропними отрутами, що мають ембріотоксичну дію, вражають кровотворну систему, печінку, нирки, змінюють гормональну систему.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сучасні технології знешкодження та утилізації відходів виробництва/ Глухівський І.В., Шумейко В.М., Овруцький та інші, - К.: ДПІК Мінекобезпеки України, 1998.- 42с.
2. Беньямовский Д.Н. Термические методы обезвреживания твердых бытовых отходов. – М.: Стройиздат, 1979. – 192с.
3. Пальгунов П.П. и др. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990.
4. Термические методы обезвреживания отходов./ Под. ред. К.К. Богушевской. – Л.: Химия, 1969. – 108с.
5. Термические методы обезвреживания отходов./ Под. ред. К.К. Богушевской, Г.П. Беспамятного. – Л.: Химия, 1975. – 176с.
6. Титов А.П. и др. Обезвреживание промышленных отходов/ А.П. Титов, С.Е. Кривега, Г.П. Беспамятнов. – М.: Стройиздат, 1980. – 79 с.
7. Шурыгин А.П., Бернадинер М.Н. Огневое обезвреживание промышленных сточных вод. – К.: Техника, 1976.
8. Спейсер В.А. Огневое обезвреживание промышленных выбросов. – М.: Энергия, 1977.
9. Филипов В.И., Сумароков М.В. Термические способы обработки и уничтожения жидких горючих отходов промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1976.
10. Мельников Н.Н. Химия пестицидов. – М.: Химия, 1968. – 495 с.
11. Мельников Н.Н. и др. Пестициды и окружающая среда. – Л.: Химия, 1977. – 245 с.
12. Панченков Г.М., Лебедев В.Л. Химическая кинетика и катализ. –М., 1985.
13. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. Г.: Химия, 1977.– 182с.
14. Молодовская М. С., Зиновьев П. П. Полихлорированные бифенилы - загрязнение природной среды и возможные пути реабилитации.– Ташкент, СанИГГМИ им. В. А. Бугаева, Ташкент, Узбекистан.
15. Басин А. С. Создание плазменно - огневой технологии и оборудования для уничтожения бытовых, медицинских и других вредных отходов Новосибирск - 90, Институт Теплофизики СО РАН
16. Волгина Т. Н., Ивасенко В. Л., Катюхин В. Е. Окисление пестицидов металлоорганического ряда в среде электрохимически генерируемого окислителя Томск, Томский политехнический университет
17. Зорин А. Д., Каратаев Е. Н., Кутьин А. М. Технология утилизации химического отравляющего вещества люизита и промышленных хлорсодержащих отходов методом аммонолиза.– Нижний Новгород,

- Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.
18. Зорин А. Д., Кутьин А. М., Каратаев Е. Н., Занозина В. Ф. Рациональная технология переработки запрещенных к использованию пестицидов.– Нижний Новгород, научно - исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.
 19. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы.– М.: Наука, 1993.– 266 с.
 20. Стариков К.В. Разработка мобильного комплекса обезвреживания токсичных отходов 1-го и 2-го классов опасности предприятий оборонной промышленности // Тез. докл. Всероссийской научно-технической конф. «Научно-технические проблемы конверсии промышленности Западного Урала», 27 – 30 ноября 1995 г., Ч. 2., Пермь., 1995.– С. 21.
 21. Патент 245941 (ГДР), МКИ F 23 G 7/01.Способ и устройство для плазменного пиролиза вредных и ядовитых веществ.
 22. Патент 298459 (Германия), МКИ F 23 G 7/00.Плазмохимический реактор для уничтожения токсичных отходов.
 23. Патент 4438706 (США), МКИ F 23 G 7/04.Способ и оборудование для разложения отходов с помощью плазменной технологии.
 24. Патент РФ №2083923, 6F23G 7/06. Камера дожигания отходов/ Армышева Г.Т. и др. – 10.07.97.
 25. Довідник по пестицидах/ Під ред. Медведя Л. І., 1977.
 26. Бернадинер М. Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и уничтожение промышленных отходов - М.: Химия, 1990. –304 с.
 27. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. - Л.: Химия, 1981 .-248 с.
 28. Моссе АЛ. , Шкурко Л.С., Горбунов А.В. і ін. Переработка запрещенных до использования ядохимикатов в электродуговом плазменном реакторе //Тезисы докладов 2 НТК "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии", Гродно, 8-9 окт., 1996. -С. 101-102.
 29. Ohashi Norio, Tsuchiya Yoshiteru, Sasano Hideo, Hamado Akira. // Jap. J. Toxical and Environ 25 Health.-1993.-39.-N6.- С. 522-533.
 30. Холодкевич С. В. , Юшина ГГ., Апостолова Е.С. Перспективні методи знешкодження органічних забруднень //Екологічна хімія. -1996-5. -N2.- С. 75-106.
 31. Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В. Очистка природних і стічних вод від пестицидів. -Л. : Хімія, 1989. -184 с.
 32. Sudoh M., Koderu T., Sakai K., Zhang J.Q., Koide K.Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent //J. Chem. Eng. Jap –1986, N6-p. 513-518.

33. Пестициды. Химия, технология и применение /Н.Н. Мельников.– Химия, 1987.
34. Сучасні технології знешкодження та утилізації небезпечних відходів виробництва. – К.:Наука, 1988.
35. Справочник по пестицидам: гигиена применения и токсикология /Под ред.А.В.Павлова.– К.: Урожай, 1986.
36. Справочник по пестицидам. /Под ред. Л.И. Медведя.– К.: Урожай, 1987.
37. Конопацкий А.В., Черницкий О.Г., Власенко В.М. Особенности глубокого гетерогенного каталитического окисления хлорпестицидов //Экотехнологии и ресурсосбережения, 1993.–№5.
38. Гликин Н.А. Аэрозольный катализ //Теоретические основы химической технологии, 1996.–№4.
39. Гликин Н.А., Кутакова Д.А., Принь Е.М., Фурасов Е.В. Аэрозольный катализ. Возможности, проблемы решения // Химическая промышленность, 1998.–№3.
40. Dioxin and Furan Inventories (National Regional Emissions of PCDD/PCDF), Prepared by ШEr-Chemicals. Geneva, Switzerland, May 1999.
41. Geizer T., Hagenmaler H., Hartmann K, Romer R., Seifert H. Eirflub des Schwefels auf die Dioxin und Furanbildung bei der Klarshlammverbrennung //VGB Kraftwerkstechn, 1992.– V.72.– №2.
42. Iwasaki Toshihiko, Note Takashi, Matsui Satshi, Yokoyama Takashi, Suguki Yasuo. Influence of calcium compound fed to furnace on emission from fluidized bed incinerator // NKK Techn. Rev., 1998.– №78.
43. Barresi A A Distruzione termica iz catalitica in fase gassosa di composti organici clorurati //Acqua aria, 1991, N 7,– p. 649-662.
44. Симаков И. Л. Семиколонов В. А. Изучение закономерностей реакции жидкофазного гидрохлорирования хлорорганических соединений на катализаторе Pd/C //Кинетика и катализ, 1991, т. 32, N 4.– С. 989-998.
45. Kraus M. Bazant V. Hydrogenolysis of chloro-benzene on palladium. - //Proc. 5 Intern. Congr. on Catalysis//Amsterdam, 1973, V. 2.– p 1073-1081.
46. Likholobov V. A Simagina V. I. et. al. //Proc 4 Europ. East-West Confer, and Exhibition on materials and process. Використання нових вуглецевих матеріалів для створення каталізаторів дехлорування.– St-Peterburg, 1993.– p. 7.
47. Цирлов И.В. Хлорированные диоксины: биологические и медицинские аспекты. Аналитический обзор/ ГПНТБ СО АН СССР, ИКЭМСО АМН СССР. Новосибирск: Изд.-во ГПНТБ СО АН СРСР.- 210 с.
48. Иоффе И.И. и др. Гетерогенный катализ: физико-химические основы. – М., 1985.

49. Шевченко М.А. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.
50. Патент РФ №2005519, 5А62Д 3/00. Способ термохимического уничтожения высокотоксичных веществ и устройство для его осуществления / Папуша А.И. – 15.01.94.
51. Патент РФ №2113874, 6А62Д 3/00. Способ уничтожения высокотоксичных органических соединений/ Гридин И.Д. и др. – 27.06.98.
52. Патент РФ №2081642, 6А62Д 3/00. Способ переработки токсичных промышленных продуктов и устройство для его осуществления/ Жданов В.А. и др. – 20.06.97.
53. Патент України №25367 А, В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти/ Ранський А.П., Сухий М.П., Гайдідей О.В. – Бюл. №6, 1998.
54. Патент України №27700 С2, В09В 3/00, С04В 7/44. Спосіб спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини/ Піша Філіп. – Бюл. №5, 2000.
55. Авт. свид. СССР №1768875 А1, F23G 7/00. Способ уничтожения токсических веществ/ Б.И. Но, Ю.Л. Зотов, А.А. Озеров и Е.В. Шишкин. – Бюлл. №38, 1992.
56. Патент України №20133 А, В09В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовини/ Сухий М.П., Ранський А.П., Овчаров В.І. та ін. – Бюл. №6, 1997.
57. Патент РФ №95119251/25, 6А62Д 3/00. Способ переработки реакционных масс детоксикации люизита/ Петров В.Г., Хан В.П., Трубачев А.В. – 09.11.95.
58. Патент РФ №21695998, 7А62Д 3/00. Способ уничтожения иприта/ Зорин А.Д. и др. – 01.09.97
59. Патент РФ №2169884, 7F23G 7/00. Способ плазмохимической утилизации фосфорорганических ядовитых веществ и люизита/ Халтурин В.Г. и др. – 22.02.2000.
60. Патент US №2090272, 6В08В 3/08. Спосіб розкладання галоїдних чи негалоїдних органічних забруднюючих сполук, що містяться в забрудненому середовищі/ Чарльз Роджерс та ін. – 25.02.91.
61. Патент РФ №2091107, 6А62Д 3/00. Способ уничтожения фторхлоруглеродов/ Пимкин В.Г. и др. – 27.09.97.
62. Авт. свид. СССР №2025145, 5А62Д 3/00. Способ детоксикации хлорарсеносодержащих органических ядовитых веществ/ Белолипецкий В.П. и др. – 13.02.92.
63. Патент US №99110932/13, 7В09С 1/10. Знешкодження ґрунту, забрудненого хлорованими токсичними речовинами, шляхом компостування/ Мосер Гай П. та ін. – 14.05.98.