

УДК 502.3:632.082

С. П. Прокопчук, к. х. н., доц.;

Р. В. Петрук, студ.

УТИЛІЗАЦІЯ ЗАЛИШКІВ ХЛОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ

Запропоновано нову технологічну схему утилізації старих залишків хлорвмісних пестицидів, яка включає такі стадії: виведення хлору з органічної сполуки, на основі якої виготовлений пестицидний препарат; відділення з допомогою розчинника органічної сполуки від домішок; спалювання органічної сполуки разом з розчинником; пропускання газів, які утворилися в процесі спалювання через систему очистки для уникнення викидів шкідливих речовин в атмосферу. Рекомендується перед початком утилізації з допомогою фізико-хімічних методів аналізу виявити вид органічної сполуки, яка лежить в основі пестицидного препарату і наявність в ній хлору для того, щоб вибрати оптимальну технологічну схему утилізації пестицидів. Передбачається, що дана технологічна схема дасть можливість повністю утилізувати залишки хлорвмісних пестицидів і уникнути викидання в атмосферу шкідливих речовин.

Вступ

Хлорвмісні пестициди є найбільш поширеними і доступними пестицидними препаратами. Вони становлять біля 80 % від загальної кількості випущених промисловістю пестицидних препаратів. Тому утилізація залишків хлорвмісних пестицидів є дуже важливою проблемою, оскільки може дозволити знешкодити більшу кількість залишків старих пестицидів.

Використання великої кількості хлорорганічних сполук, як пестицидних препаратів пояснюється їх низькою ціною, доступністю і активною біологічною дією [1, 2, 3, 4].

Введення хлору в органічну сполуку надає їй біологічну активність, яка проявляється в блокуванні важливих біологічних процесів в мікроорганізмах, рослинах і тваринах, зокрема, процесів фотосинтезу, клітинного ділення, впливають на дихання рослин і тварин і т. д., тому біологічно активні хлорвмісні органічні сполуки використовують для виготовлення пестицидних препаратів, які застосовуються для боротьби з шкідливими або небажаними мікроорганізмами, рослинами, тваринами, комахами. За своїм призначенням пестициди поділяються на інсектициди — засоби боротьби з комахами, акрициди — боротьби з кліщами, гербіциди — з небажаними рослинами, альгіциди — з водоростями, фунгіциди — з грибками, бактерициди — з бактеріями, моллюскоциди — з равликами і слизнями, нематоциди — з нематодами, зооциди — з шкідниками з хребетних.

В промисловості пестицидні препарати використовують у вигляді емульгуючих концентратів, змочуваних порошків, концентратів суспензій, дустів, гранульованих препаратів і розчинів [4].

Емульгуючі препарати — це 20...60 % розчини 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».

Змочувані порошки — порошкоподібні пестицидні препарати (розмір частин < 40 мкм), що не злежуються, які утворюються при розбавленні 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.

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

Гранульовані препарати. Для обробки ґрунту, а інколи і рослин, пестициди інколи використовуються у вигляді гранул діаметром 0,15...3 мм з концентрацією діючої речовини до 20 %. Як носії використовують мінеральні, а в деяких випадках органічні речовини.

Розчинні і стійкі до гідролізу пестициди використовують у вигляді розчинів. Як розчинники використовують воду або органічні речовини (ксилон, уайт-спирит, циклогексанол, ізопропанол і т. д.) В зв'язку з цим пестициди, крім основного препарату, в своєму складі мають значну кіль-

кість домішок і наповнювачів таких, як тальк, карбонат кальцію, каолін поверхневоактивні речовини тощо.

В багатьох країнах, зокрема в Україні, знаходиться велика кількість залишків невикористаних токсичних пестицидів. Під час їх зберігання, особливо на відкритих місцях, вони попадають в підземні і ґрунтові води. Потім залишки пестицидів разом з водою проникають в рослини і тварини, а також з продуктами харчування в організм людини, сприяючи виникненню різноманітних захворювань та отруєнь. Крім того, великий вміст пестицидів в ґрунті або воді може призвести до непридатності використання останніх. Тому утилізація старих запасів пестицидів є особливо актуальною задачею.

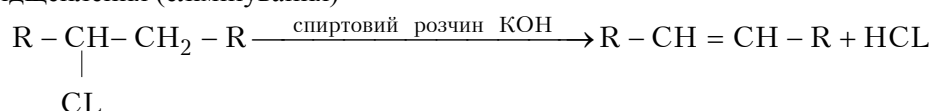
В даний час розроблено різноманітні способи утилізації пестицидів. Більшість із них ґрунтується на прямому спалюванні пестицидних препаратів. Проте всі ці способи не знайшли широкого застосування, оскільки пестицидні препарати містять велику кількість негорючих домішок і повне їх спалювання практично неможливе, в зв'язку з поганим доступом повітря до огранічної біологічно-активної сполуки, яка є основою пестицидного препарату. Крім того при спалюванні хлорвмісних пестицидних препаратів утворюються токсичні сполуки — діоксини, утилізація яких ще важча, ніж самих хлорвмісних пестицидів. В зв'язку з цим розробка нових способів утилізації хлорвмісних пестицидів є актуальним завданням.

Метою даної роботи було розроблення нового способу утилізації хлорвмісних пестицидних препаратів, який дозволив би повністю переробляти їх в нетоксичні сполуки.

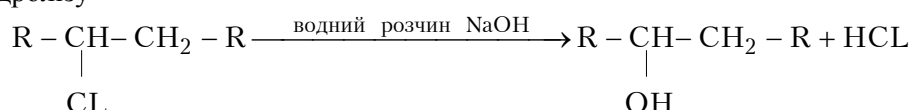
Експериментальна частина і обговорення

Для повної утилізації пестицидного препарату до нетоксичних необхідно відділити негорючі сполуки (наповнювачі) від горючих органічних хлорвмісних сполук і вивести хлор із зони горіння, тим самим уникнути утворенню високотоксичних і важкоутилізованих діоксинів. Відомо, що виведення хлору із органічних сполук можна здійснити двома шляхами: відщепленням галогеноводню (HCl) з допомогою реакції елімінування або заміщенням атомів хлору на гідроксильну групу [5]. Здійснення даних перетворень залежить як від умов реакції, так і від виду органічної речовини. Для аліфатичних і циклічних сполук реакція відщеплення галогеноводню відбувається в спиртовому розчині луґу, а реакція заміщення атомів хлору на гідроксильну групу, реакція гідролізу, відбувається в водному розчині луґу. В якості луґу використовують NaOH або KOH. Температура реакції становить 80...120 °C. Схематично дані реакції можна представити таким чином.

Реакція відщеплення (елімінування)

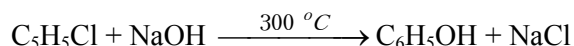


Реакція гідролізу



Для ароматичних сполук, особливо для тих сполук, в яких хлор розміщений в ароматичному кільці, виведення хлору із органічної сполуки можна здійснити лише шляхом сплавлення твердих хлорвмісних ароматичних сполук із твердим луґом при температурі 280...320 °C.

Реакція заміщення хлору на гідроксильну групу:



Виведення хлору із складніших аліфатичних або ароматичних хлорвмісних сполук вимагає жорсткіших умов проведення даних реакцій, більш високої температури і більшого часу реакції. Тому перед утилізацією хлорвмісних пестицидів необхідно здійснити аналіз залишків пестицидних препаратів. Під час аналізу виявити наявність в них хлору і виду органічної речовини, щоб потім вибрати оптимальну схему їх утилізації. Схема проведення аналізу залишків невідомих пестицидних препаратів показана на рис. 1.

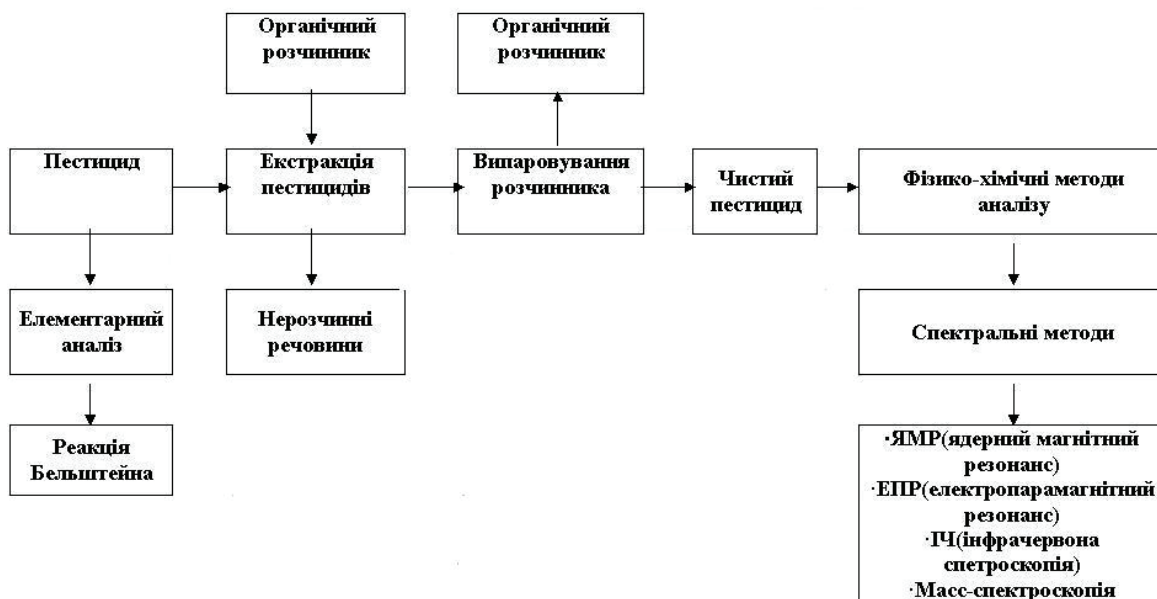


Рис. 1. Аналіз хлорвмісних пестициду

Аналіз пестициду включає в себе елементарний аналіз виявлення хлору (реакція Бельштейна), а також спектральні:

- ядерний магнітний резонанс;
- електропарамагнітний резонанс;
- інфрачервона спектроскопія;
- мас-спектроскопія,

які дозволяють як виявити наявність хлору, так і визначити вид органічної сполуки, з якої одержано пестицид.

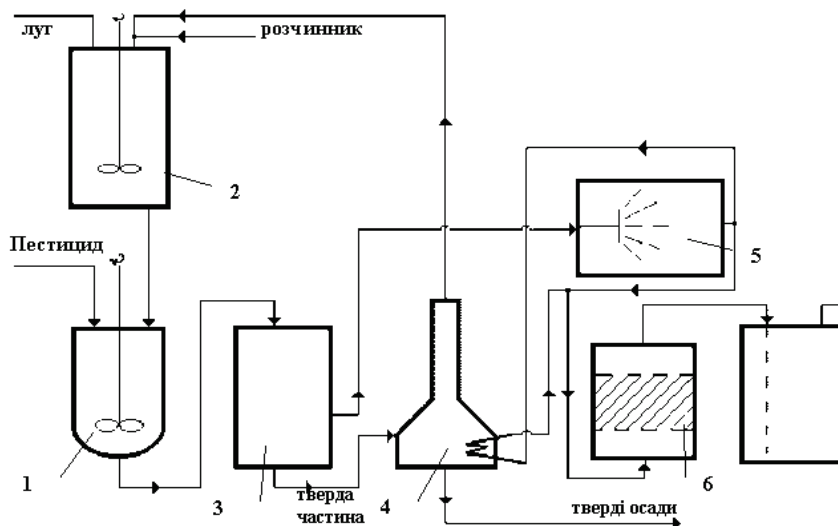


Рис. 2. Технологічна схема утилізації хлорвмісних пестицидів

- 1 — реактор з мішалкою; 2 — змішувач; 3 — відстійник; 4 — випарник;
5 — камера спалювання; 6 — камера з CaCl₂; 7 — барботажний апарат

Пропонуються дві технологічні схеми утилізації хлорвмісних пестицидів.

На рис. 2 представлена технологічна схема утилізації хлорвмісних пестицидів на основі аліфатичних або циклічних органічних сполук. Утилізація хлорвмісних пестицидів здійснюється за такою схемою: пестицид подається в реактор з мішалкою, куди вводиться розчин лугу (NaOH) з органічним розчинником і відбувається реакція гідролізу або елімінування (відщеплення) атомів хлору, а також розчинення пестициду. Потім реакційна суміш подається в відстійник, де проходить відділення твердої нерозчинної частини ПП від розчиненого пестициду, який подається в камеру спалювання. Нерозчинний осад з відстійника подається в випаровувач, де повністю виділяється органічний розчинник. Для того, щоб в атмосферу не викидалися шкідливі речовини, гази після спалювання барботуються через камеру з хлоридом кальцію і барботаажний апарат для поглинання шкідливих газоподібних сполук.

На рис. 3 показана технологічна схема утилізації ароматичних хлорвмісних пестицидів. Пестицид подається в реакційну камеру зі шнеком, куди додатково вводиться твердий луг і пічний газ для нагрівання реакційної суміші до 300 °С. В камері проходить видалення хлору з ароматичної системи пестициду. Далі пестицид направляється в реактор з мішалкою, куди подається органічний розчинник.

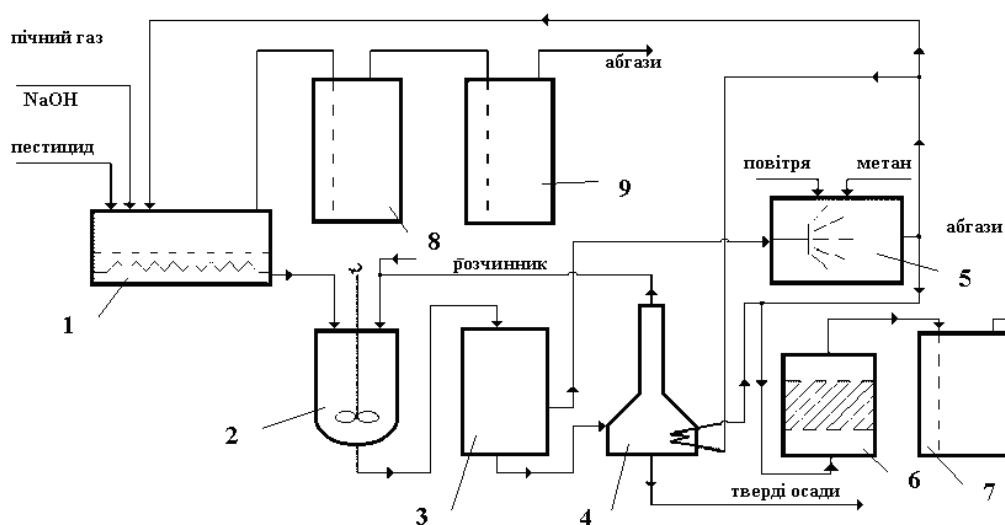


Рис. 3. Технологічна схема утилізації ароматичних хлорвмісних пестицидів

1 — реакційна камера зі шнеком; 2 — реактор з мішалкою; 3 — відстійник; 4 — випарник;

5 — камера спалювання; 6 — камера з CaCl_2 ; 7, 8, 9 — барботаажний апарат

Після розчинення органічної частини ПП він подається на відстійник, де відділяється тверда нерозчинна частина від розчину. Органічний розчинник з розчиненим пестицидом подається в камеру спалювання, а твердий осад направляється в випарник для відокремлення від залишків органічного розчинника. Для уникнення викиду шкідливих газоподібних речовин в атмосферу після спалювання пестициду встановлюється камера з хлоридом кальцію і барботаажний апарат для поглинання шкідливих домішок.

Оскільки при утилізації хлорвмісних пестицидів повністю проходить видалення хлору з органічної сполуки, і при її спалюванні будуть утворюватися високотоксичні речовини діоксини, в обох технологічних схемах введено камеру наповнену адсорбентом, на якому нанесений хлорид кальцію для поглинання діоксинів.

Без стадії виділення хлоридів із пестицидних препаратів в процесі його спалювання буде виділятися велика кількість діоксинів, які камера з хлоридом кальцію не зможе повністю поглинути, що призведе до часткового викиду діоксинів в атмосферу, і тому вимагає частой зміни адсорбента.

Для зменшення капітальних затрат пов'язаних з виготовленням технологічної схеми для утилізації залишків хлорвмісних пестицидів рекомендується використовувати дві технологічні схеми. Для аліфатичних і циклічних хлорвмісних органічних сполук рекомендується використовувати першу технологічну схему (рис. 2). Для ароматичних і сумішей (аліфатичних, циклічних, ароматичних) хлорвмісних сполук рекомендується використовувати другу технологічну схему, яка показана на рис. 3.

Висновки

1. Рекомендується перед початком утилізації залишків старих пестицидів з допомогою фізико-хімічних (спектральних) методів аналізу виявити вид органічної сполуки, яка лежить в основі пестицидного препарату і наявність в ній хлору, для того, щоб вибрати оптимальну схему їх утилізації.

2. Запропоновано нову технологічну схему утилізації старих залишків хлорвмісних пестицидів, яка включає в себе такі стадії:

- а) виведення хлору з органічної сполуки, на основі якої виготовлено пестицидний препарат;
- б) відділення за допомогою розчинника органічної сполуки від домішок (наповнювачів, згущувачів тощо);
- в) спалювання органічної сполуки разом з розчинником;
- г) пропускання газів, які утворилися в процесі спалювання, через систему очистки для уникнення викидів шкідливих речовин в атмосферу;

3. Для уникнення попадання шкідливих речовин в атмосферу (діоксинів, HCl і т. д.) гази після спалювання пропускають через систему очистки, яка складається з камери наповненої хлоридом кальцію і барботажних апаратів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів / Петрук В. Г., Яворська О. Г., Ранський А. П., Петрук Р. В. та ін. // Під ред. д. т. н., проф. Петрука В. Г. — Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2003. — 254 с.
2. Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів / Під ред. Петрука В. Г. — Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2006. — 254 с.
3. Сучасні технології знешкодження та утилізації відходів виробництва / Глухівський І. В. та ін. — К.: ДПМК Мінекобезпеки України, 1998. — 42 с.
4. Мельников Н. Н. Химия пестицидов. — М.: Химия, 1968. — 495 с.
5. Мельников Н. Н. и др. Пестициды и окружающая среда. — Л.: Химия, 1977. — 245 с.
6. Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. Органічна хімія: Підручник для вищих навчальних закладів. — Львів: Центр Європи, 2001. — 864 с.

Прокопчук Сергій Павлович — доцент кафедри хімії та екологічної безпеки, **Петрук Роман Васильович** — студент Інституту електроенергетики, екології та електромеханіки.

Вінницький національний технічний університет