

Стаття присвячена дослідженню метода ліквідації некондиційних пестицидів за допомогою їх деструкційного озонування. Описано особливості процесу, запропоновано апаратне рішення для забезпечення найбільш ефективного використання озону

Ключові слова: пестициди, озонування, активоване окиснення

Статья посвящена исследованию метода ликвидации некондиционных пестицидов посредством их разрушительного озонирования. Описаны особенности процесса, предложено аппаратное решение для обеспечения наиболее эффективного использования озона

Ключевые слова: пестициды, озонирование, активированное окисление

The article is dedicated to the method of elimination of obsolete pesticides by ozonation. The features of the process are described, the equipment solution to ensure the most efficient use of ozone is proposed

Keywords: pesticides, ozonation, advanced activated oxidation

ЗНЕШКОДЖЕННЯ НЕПРИДАТНИХ ДО ЗАСТОСУВАННЯ ПЕСТИЦИДІВ ШЛЯХОМ ОЗОНУВАННЯ

Д.О. Лазненко

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел.: 050-407-04-73

E-mail: laznenko@nis.sumdu.edu.ua

Я.О. Наземцева

Аспірант*

Контактний тел.: 066-534-20-34

E-mail: yaroslava.nazemtseva@gmail.com

О.Г. Аблєєв

Аспірант*

Контактний тел.: 095-693-31-57

E-mail: alexey.ableyev@gmail.com

Г.М. Винокурова

Студент*

Контактний тел.: 050-009-57-69

E-mail: annvinokurov@yandex.ru

*Кафедра прикладної екології

Сумський державний університет
вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Вступ

Колись пестициди сприймалися як панацея в боротьбі зі шкідниками у сільському господарстві, але тепер визначено, що дані засоби захисту рослин мають нетривалий позитивний ефект: живі організми-шкідники швидко виробляють імунітет, через що хімічна індустрія не втомлюється синтезувати нові, зі ще сильнішими токсикологічними властивостями отрутохімікати. На жаль, це лише спричиняє привнесення все більшої кількості стійких хімічних забруднювачів до об'єктів навколишнього середовища. Нові отрути створюються, а при цьому ще існуючі, але вже непотрібні, чи ті, термін придатності яких минув, переходять до розряду некондиційних. Саме такі пестициди зберігаються на складах у об'ємах, які важко визначити, створюючи актуальну загрозу забруднення довкілля небезпечними екологічними відходами. За даними Продовольчої та сільськогосподарської організації ООН (ФАО), на території нашої держави зараз накопичено 25 тис. тонн непридатних пестицидів [1]. До їх числа входять і «брудна дюжина» хімікатів, заборонених або призначених для обмеженого ви-

користання в країнах, які підписали Стокгольмську конвенцію ООН про стійкі органічні забруднювачі (Україна ратифікувала конвенцію у 2007 році) [2]. Потрапляння пестицидів у довкілля небезпечно через їх високу токсичність для живого, тривалий період розпаду до нешкідливих компонентів, а також біокумуляцію. Світовою спільнотою визнано, що забруднення навколишнього середовища пестицидами, а також їх шкідливий вплив на здоров'я людини, є важливою екологічною проблемою, через це активно розробляються нові та вдосконалюються вже існуючі методи її вирішення. Так, у [3, 4] описано сучасні способи знезараження пестицидів. Одним із можливих і перспективним методів знешкодження некондиційних пестицидів є деструкційне їх окиснення озоном у рідкій фазі.

Виклад основного матеріалу досліджень

Озон – універсальний окисник, процес озонування має високу швидкість реакції, та ефективність деструкції пестицидів, на що вказують результати

дослідів, описаних в [5]. Результати досліджень, приведені в [6] показують, що слід очікувати глибокого розкладання пестицидів, молекули яких містять карбамати, ароматичні ядра, атоми сірки і азоту, що несуть легкодоступні електронні пари.

Прийнято виділяти такі стадії озонування: генерація озону, його взаємодія з розчиненими у воді пестицидами та деструкція залишкового озону.

Найпоширеніший спосіб отримання озону – пропускання електричного розряду через кисень або повітря, при чому використання кисню в якості вихідного газу має значні переваги: значно нижчі енергозатрати, вища продуктивність, відсутність у цільовому продукті оксидів азоту, об'ємна частка яких при використанні повітря може сягнути 10% [7].

Не зважаючи на активне вдосконалення озоногенераторів, висока енергоємність процесу отримання озону та вартість обладнання все ж лишаються чи не найголовнішою перешкодою для активного його використання.

Процес озонування полягає в обробці розчину пестицидів газоповітряною сумішшю. Після контакту з рідиною, газ абсорбується, а частково може виходити разом з відпрацьованою газовою фазою. В розчиненому стані озон окислює присутні в рідині хімічні речовини. Таким чином, кінетика процесу обумовлена фізичною абсорбцією озону та його хімічною взаємодією, при цьому загальна швидкість визначатиметься повільнішою стадією.

Хімічна складова залежить від природи та концентрації реагентів, тиску, температури, рН середовища [8].

На сьогоднішній день озон широко застосовується головним чином для знешкодження пестицидів та інших шкідливих речовин в стічних водах та при водопідготовці. Процес знезараження висококонцентрованих розчинів пестицидів озonom на даний час не досить досліджений, але висока ефективність озонування вод при незначних концентраціях забруднювачів свідчить про перспективність даного методу, адже хімізм і кінетика взаємодії розчиненого озону з різними органічними сполуками лишаються майже однаковими.

Електронна структура озону біполярна: з одного боку - негативна, з іншого - позитивна. З цієї причини озон може реагувати одночасно як електрофільно так, і нуклеофільно. Звичайно в реакціях прямого окиснення речовин озonom у воді переважає електрофільний механізм.

З метою інтенсифікації кінетики деструкційного окиснення пестицидів, а також зниження рівня енергоспоживання, застосовують комбіновану дію окисників. Такий процес прийнято називати посиленням або активованим окисненням (Advanced Oxidation Process). Можливі наступні комбінації: $O_3 + H_2O_2$; $O_3 + H_2O_2 + УФ$.

Так, перекис водню при додаванні до розчину сам не має прямого впливу, а ефективний за рахунок розкладання під дією озону на гідроксильні радикали –ОН, які мають окислювальний потенціал 2,8 Вольт, що навіть перевищує окислювальний потенціал озону (2,07 Вольт).

Результати досліджень, проведених Семеновим М. А. та Івановим А. С., демонструють зменшення енергоємності активованого окиснення у порівнянні з дією одного лише озону [9].

Розглянемо рівняння хімічних реакцій взаємодії пестицидів (атразину та карбарилу) з озonom у присутності перексиду водню.

Процес окислення пестициду «Атразин» (рис. 1), похідного 1,3,5-триазина, озonom у присутності перексиду водню, описується механізмом електрофільного приєднання озону до кратного зв'язку. Молекула озону атакує триазинове кільце, утворюючи перехідний комплекс озоніду, який при дії перексиду водню і води, та за реакцією Гарієса, піддається гідролізу і цикл руйнується. Замісники першого роду утворюють карбонові кислоти виду R-COOH [10], в даному випадку утворюються етилкарбамінова і ізопропілкарбамінова кислоти. Неокислена частина азоту перейде в аміак і у водному розчині знаходитиметься вигляді катіона амонію разом із хлорид-аніоном. Окислений азот і вуглець перейдуть в газову фазу у вигляді N_2 і CO_2 відповідно.

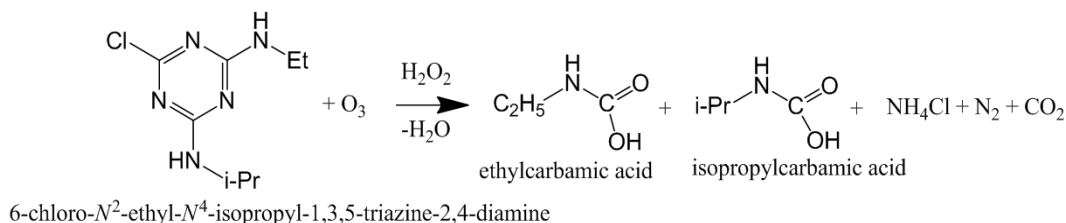


Рис. 1. Окиснення атразину озonom у присутності перексиду водню

Окислення похідних нафталіну відбувається за тим же механізмом (рис. 2): молекули озону будуть атакувати пі-зв'язок у положеннях 1 і 3, розриваючи їх [11]. В результаті буде утворюватися фталева кислота, стійка до дії окислювача, замісник у положенні 1 відщепиться, утворюючи метилкарбамінову кислоту. Вуглецевий ланцюг, відірваний від кільця спочатку окислиться до гліоксалу, який надалі доокислюється до вуглекислоти.

Очікувані продукти напіврозпаду пестицидів із приведених рівняннях хімічних реакцій, не мають таких токсичних властивостей, як вихідні речовини, через що одним із шляхів підвищення ефективності використання озону може стати і його комбінування з біологічними методами очистки. Для цього окиснення треба проводити не до кінцевих продуктів розпаду, а лише до тих, що вже не матимуть токсичної дії на мікроорганізми.

Використання озону для знешкодження пестицидів у порівнянні з озонуванням стічних вод матиме свої особливості: набагато вищі концентрації пестицидів і, як наслідок, такий процес стає на кілька порядків

більш озono-, а отже, й енергоємним. Тому завдання полягає у розробленні технології, що дозволяє максимально ефективно використовувати озон. Для цього дія озону має бути спрямована на найбільш стійкі до розкладу зв'язки речовин, що надають пестициду високої токсичності. Розробка технічних рішень повинна забезпечити ефективну абсорбцію та посилений масообмін озону у розчині.

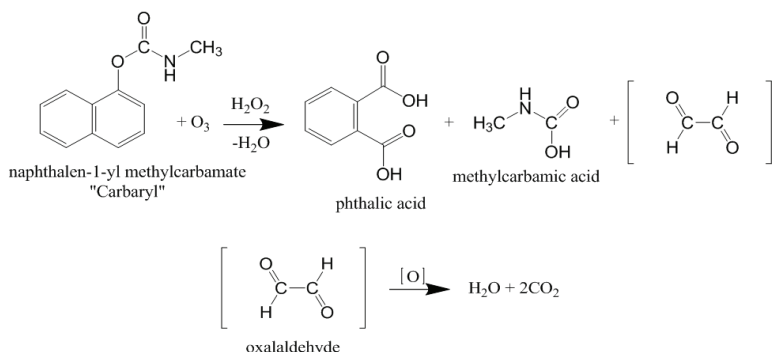


Рис. 2. Окиснення карбарилу озонem у присутності пероксиду водню

З метою найбільш ефективного і повного використання озону постає завдання пошуку апаратних рішень масообмінного обладнання, яке забезпечує інтенсивне оновлення поверхні фаз та перемішування рідкої фази, а також інтенсифікацію підведення озону до межі розділу фаз. Використання роторних масообмінних апаратів, що працюють у плівковому режимі є перспективним для задоволення зазначених вимог.

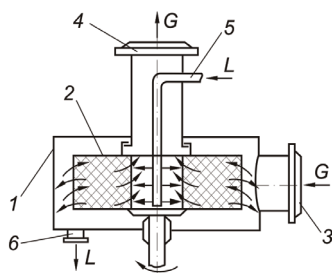


Рис. 3. Роторний масообмінний апарат: 1 – обертовий ротор; 2 – корпус; 3, 4 – патрубок для вводу та виведення газу відповідно; 5, 6 – патрубок для вводу та виведення рідини відповідно

У такий спосіб виконуватимуться наступні задачі масообміну: 1) внутрішні: створення розвиненої поверхні контакту фаз і інтенсивне її оновлення; 2) зовнішня – інтенсифікація підведення озону. Оскільки концентрації пестицидів у вихідному розчині високі, то для виконання цих функцій необхідно створити тонку плівку з розчину, а для того, щоб деструкції підлягав не лише надтонкий верхній шар плівки, треба одночасно створити інтенсивне перемішування рідини.

Висновки

Процес розкладання висококонцентрованих розчинів пестицидів озонem з огляду на нагальність

проблеми забруднення довкілля некондиційними пестицидами і високу ефективність озонування вод при незначних концентраціях забруднювачів представляє значний науковий інтерес та потребує подальших досліджень.

Пропонується проводити процес озонування у роторних масообмінних апаратах, що працюють у плівковому режимі, це забезпечуватиме виконання внутрішніх і зовнішніх задач масообміну, а отже дозволить найбільш ефективно використовувати озон.

Література

1. Офіційний сайт ФАО [Електронний ресурс] – Режим доступу: \ <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/Disposal/>
2. Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі.
3. Петрук В.Г. Сучасні екологічно чисті технології знезараження пестицидів [Текст] / В.Г.Петрук, О.Г.Яворська; ВДТУ. – Вінниця: «УНІВЕРСУМ - Вінниця», 2003. – 254 с.
4. Волгина Т.Н. Современные методы обезвреживания некондиционных пестицидов [Текст] / Волгина Т.Н., Новиков В.Т., Регузова Д.В. // «Ползуновский вестник». – 2010. – № 3 – С.166 - 170.
5. Maryam Alborzfar, Karine Escande, Stephen J. Removal of 3,4-dichlorobut-1-ene using ozone oxidation, Wat. Res. 2000. Vol. 34, No. 11, P. 2963 - 2970.
6. Шевченко М.А. Очистка природных и сточных вод от пестицидов / Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В.; – П.: Химия, 1989. – 184 с.
7. Самойлович В.Г. Аргументы «за» и «против» использования воздуха или кислорода для промышленного производства озона [Текст] / Самойлович В.Г., Абрамович Л.Ю // Материалы Первой Всероссийской конференции «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». – Москва, 2005. – С. 144 - 154.
8. Рогожкин Г.И. Количественная оценка кинетики и эффективности процессов озонирования воды [Текст]: Материалы Первой Всероссийской конференции «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». – Москва, 2005.
9. Семенов М. А. Углублённые Процессы Окисления (АОП). Сравнение различных способов обработки, основанных на процессах объединяющих ОЗОН, Ультрафиолетовое излучение и Перекись водорода [Текст] / Семенов М. А., Иванов А. С. // Сборник докладов межотраслевой конференции «Вода в промышленности-2010» – Москва, 2010 г. – С. 3 - 6.
10. Миронович Л.М., Промоненков В.К 1,2,4-Триазины [Текст] // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Органическая химия. – 1990. – 22. – С. 23.
11. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (Кинетика и механизм) // М., «Наука». – 1974. – С. 191.