

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО МЕТОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПЕСТИЦИДА ГРАНОЗАН

Т.Н. Волгина, В.Т. Новиков, П.В. Курченко

Исследован метод жидкофазного обезвреживания ртутьорганического пестицида гранозан, под действием электрохимически генерируемого окислителя. Определено, что конечными продуктами деструкции органических фрагментов пестицида первого класса опасности являются малотоксичные соединения. Образующиеся в процессе деструкции ионы ртути восстанавливаются на катоде на 99 %.

ВВЕДЕНИЕ

Мировое сообщество относит пестициды к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ), которые даже в малых дозах представляют угрозу для здоровья населения и окружающей среды. Особенно это актуально в случае, когда в связи с появлением более эффективных и безопасных аналогов, а также в результате изучения отдаленных последствий применения пестицидов происходит их накопление на складах и несанкционированных свалках, которые, по сути, являются «экологической миной» замедленного действия.

Серьезность проблемы безопасного обращения с этими химическими веществами осознана во всем мире. Международный опыт и взаимодействие в ее решении актуальны для многих областей России и ближнего зарубежья, на территории которых хранятся сотни тонн устаревших и запрещенных пестицидов, которые представляют реальную угрозу для окружающей среды, животных, человека и должны быть, как можно быстрее ликвидированы.

Поэтому в настоящее время все очевиднее становится необходимость разработки экологически безопасных технологий и оборудования для обезвреживания и переработки некондиционных пестицидов и подобных токсикантов.

В настоящее время технологии переработки пестицидов базируется на тепловых [1, 2] и химических процессах. Среди химических процессов наиболее интересны разработки окислительных технологий обезвреживания токсичных веществ, проходящих в жидкой фазе при мягких условиях. Традиционно в качестве окислителей используют [3]: кислород воздуха, озон, перманганаты, бихроматы, азотная кислота, оксиды металлов (марганца, свинца, натрия), ацетон в присутствии третбутилата алюминия, активный хлор, пероксидные органические и неорганические соединения, реактив Фентона и многие другие.

Целью данной работы являлось исследование процесса жидкофазного окисления металлоорганического пестицида гранозан, под действием окислительной системы генерируемой *in site* на свинцовых электродах при пропускании постоянного электрического тока через водные растворы серной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования взята товарная форма технического препарата гранозан и ГСО действующего вещества и вспомогательных компонентов.

Окисление проводили на установке, состоящей из источника постоянного тока, бездиафрагменного электролизера со свинцовыми электродами, снабженного рубашкой, и магнитной мешалки.

Математическая обработка экспериментальных данных проводилась с использованием пакета анализа данных (регрессионный анализ) Excel 2003.

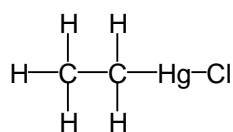
За ходом процесса следили, проводя спектрофотометрические и титриметрические измерения. Содержание ионов ртути в растворе оценивали методом инверсионной вольтамперометрией [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

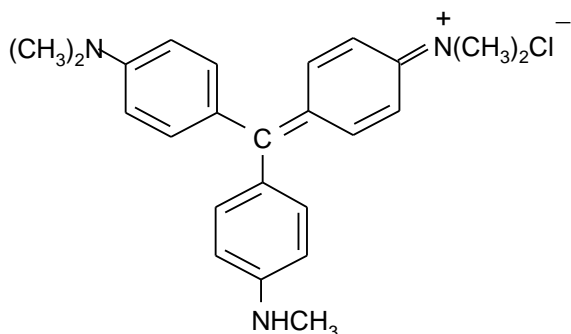
Препарат гранозан, имеющий 1 класс опасности, использовался в сельском хозяйстве для предпосевной обработки семян зерновых культур, а также для борьбы с грибковыми и бактериальными заболеваниями растений. В состав данного пестицида входят: 2 % этилмеркурхлорида, 2 % красителя родамина С и 96 % талька [5].

Среди истинных металлоорганических соединений непереходных металлов, т. е. соединений, содержащих прямую связь такого металла с углеродом, ртутьорганические соединения относятся к числу наиболее прочных.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО МЕТОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПЕСТИЦИДА ГРАНОЗАН



этилмеркурхлорид



родамин С

Ртутьорганические соединения обладают инертностью к кислороду и окислителям, воде и, по крайней мере к слабым кислотам, не реагируют с большинством типов органических кислородных соединений [6].

Исследования, проведенные на ртутьорганической соли (R₂HgX) – **этилмеркурхлорид** (ЭМХ является действующим веществом пестицида гранозан) показали, что разложение ЭМХ в водных растворах серной кислоты не происходит. Поэтому представляло интерес определить возможность использования для деструкции ЭМХ комплекса окислителей регенерируемых электрохимически (КОРЭ).

Первоначально в ходе опытов, путем измерения э. д. с. цепи по трехэлектродной схеме (в качестве электрода сравнения использовали – хлорсеребряный), были определены потенциалы электродов.

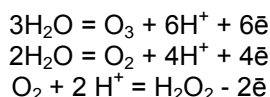
Вычисление потенциала анода и катода проводили по формуле:

$$E_{у.э.} = э.д.с. - E_{х.с.э.},$$

где:

$E_{у.э.}$ – потенциал изучаемого электрода, В;
 э.д.с. – замеренное значение э.д.с. цепи, В;
 $E_{х.с.э.}$ – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода, В.

Экспериментально определили, что в сернокислых растворах при приложенном напряжении (3–3,7 В) потенциал катода равен 0,7–0,75 В, а анода 1 В относительно водородного электрода. При таком распределении потенциалов на свинцом аноде, после формирования диоксидного слоя (PbO), происходит образование следующих окислителей [7]:



При их действии в объеме электролита идет процесс окислительной деструкции ЭМХ, наблюдаемая константа скорости $k^{эмх}_{набл.}$ которого составляет $(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$.

На рисунке 1 представлены изменения оптической плотности раствора дитизоната ЭМХ (полученного при действии дитизона на ЭМХ в среде ацетатного буфера (рН=4,5)) в течение процесса окисления этилмеркурхлорида.

Из представленных данных видно, что через 60 мин после начала процесса содержание ЭМХ значительно уменьшается, а через 120 мин ЭМХ в пробе не обнаруживается.

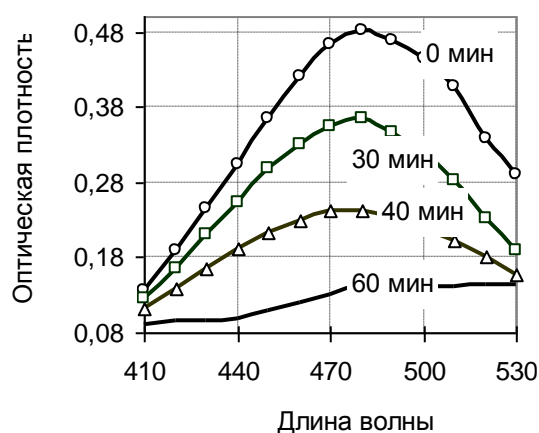
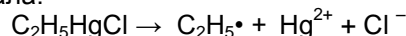


Рисунок 1. Изменение спектра поглощения дитизоната этилмеркурхлорида в процессе окисления ЭМХ

Окислительная деструкция ЭМХ протекает через стадию образования этильного радикала:



Качественный анализ показал, что окисление $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ приводит к образованию таких промежуточных продуктов как этанол, ацетальдегид и уксусная кислота. Данные соединения, в условиях нашего эксперимента, также подвергаются глубокому окислению, но с различной скоростью.

Наблюдаемая константа скорости реакции окисления этилового спирта ($k^{эс}_{набл.}$) составляет $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$, она в три раза превышает константу скорости реакции окисления уксусной кислоты ($k^{ук}_{набл.} = 0,40 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$.

На катоде основным электродным процессом является процесс восстановления ионов металла (Hg^{2+}) из объема электролита, которые образуются при окислении ЭМХ. По истечению 120 мин процесса окисления ЭМХ содержание ртути в растворе снижается более чем на 99 % (рисунок 2).

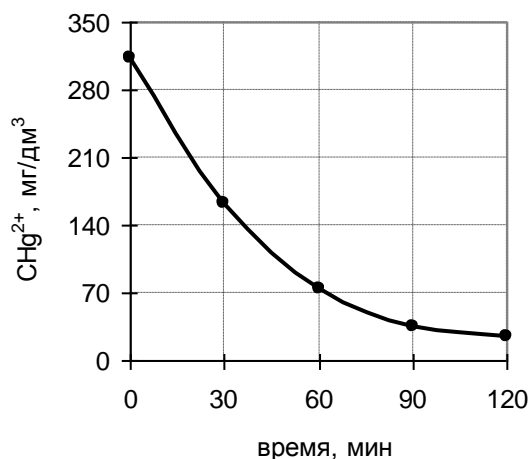


Рисунок 2. Изменение концентрации ионов ртути при окислении ЭМХ: концентрация серной кислоты – 40 %, температура – 50 С°, плотность тока – 0,75 А/см²

Наблюдаемая константа скорости восстановления ионов ртути $K_{набл.}^{Hg}$ составляет $(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \cdot c^{-1}$.

Экспериментальные данные показывают, что $K_{набл.}^{Hg} \approx K_{набл.}^{ЭМХ}$. Это говорит о том, что скорость восстановления ионов ртути напрямую зависит от скорости появления этих ионов в растворе.

Лимитирующей стадией процесса являются реакции превращения промежуточных продуктов окисления ЭМХ до диоксида углерода и воды.

Краситель родамин С (РС) входит в состав ртутьсодержащих пестицидов для предупреждения человека об опасности использования данного препарата не по назначению, поэтому исследование пути его деструкции является вполне закономерным.

Серноокислотные растворы красителя характеризуются чистым, ярким цветом, имеют узкую полосу поглощения с четко выраженным максимумом.

Из рисунка 3 видно, что при реакции окисления РС происходит уменьшение оптической плотности серноокислотного раствора красителя ($\lambda_{max} = 230, 380$ и 510 нм) без появления новых максимумов поглощения в видимой области (визуально наблюдается обесцвечивание раствора), что характеризует протекание процесса деструкции РС с разрушением его хромофорно-ауксохромной структуры.

Наблюдаемые константы скорости стадии окисления красителя ($K_{набл.}^{PC}$) составляет $(3,47 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \cdot c^{-1}$.

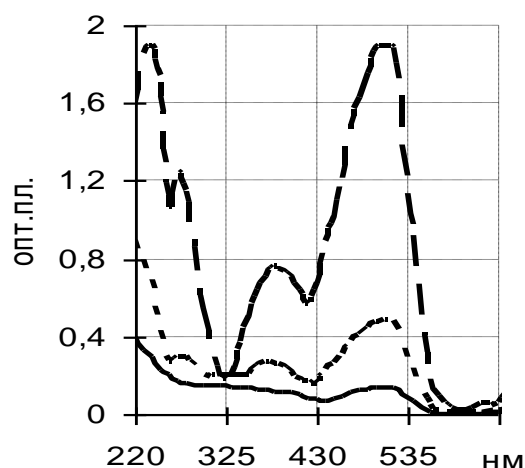


Рисунок 3. Изменение УФ-спектров поглощения РС в процессе его деструкции: - - - 0 мин; --- 60 мин; — 120 мин

Промежуточные органические продукты деструкции красителя РС, выделенные путем перегонки с водяным паром, имеют три полосы поглощения на 210, 270 и 360 нм характерные для ароматических соединений (в частности производных фенола и хинона), что подтверждено также данными ИК-спектроскопии.

Дальнейшее окисление фенол- и хинон-производных протекает с разрывом бензольного кольца и образованием карбоновых кислот, углекислого газа и воды.

Титриметрическим методом определено, что основная часть кислородсодержащих соединений при окислении РС состоит из ряда жирных кислот. Методом ГЖХ была подтверждена деструкция РС до муравьиной и уксусной кислот, наблюдаемые константы скорости их окисления ($K_{набл.}^{KK}$) составляют $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot c^{-1}$ и $(0,40 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \cdot c^{-1}$ соответственно.

Так как $K_{набл.}^{KK}$ на порядок ниже $K_{набл.}^{PC}$, то можно сделать вывод о том, что процесс глубокого окисления красителей лимитируется стадией окисления карбоновых кислот до диоксида углерода и воды.

Очень важным при разработке экологически безопасного способа обезвреживания токсичных веществ (в особенности содержащих тяжелые металлы) является исследование отходов, образующихся при реализации данного способа.

Газообразные отходы процесса обезвреживания гранозана не содержат вторичных загрязняющих веществ. Анализ продуктов реакции, как в случае окисления ЭМХ, так

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО МЕТОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПЕСТИЦИДА ГРАНОЗАН

и в случае окисления красителя, показал отсутствие хлора в газовой фазе.

Атом азота в результате деструкции РС восстанавливается до аммиака. В процессе минерализации органических компонентов пестицида гранозан, выделяется значительное количество CO_2 .

В жидких отходах – основным токсичным компонентом является Pb^{2+} в количестве 20 - 40 мг/дм³, образующийся при растворении свинцового катода.

Твердые отходы – это неорганическая составляющая – тальк. Тальк входит в состав большинства пестицидных препаратов и используется в качестве инертного носителя, на поверхности которого адсорбировано действующее вещество.

Проведенные исследования показали, что с поверхности талька в процессе окисления гранозана удаляются алифатические и ароматические составляющие пестицида. Визуально наблюдалось изменение цвета талька от розового до серого.

До и после проведения процесса окислительной деструкции тальк (предварительно выдержанный в концентрированной азотной кислоте) подвергли анализу на содержание металлической ртути и свинца.

Свинец, обнаруженный в твердой фазе (табл. 1), входит в состав солей PbSO_4 и PbCl_2 . Сульфат свинца – продукт взаимодействия Pb^{2+} с сульфат-анионами, которые образуются при электролизе серной кислоты.

Таблица 1

Содержание ионов свинца и ртути на тальке в процессе обезвреживания гранозана

Время процесса, ч	0	1,5	3	6
С (Hg^{2+}), мг/кг	141	22,89	0,564	0,001
С (Pb^{2+}), мг/дм ³	0	1,59	11,79	-

Ионы хлора, содержащиеся в органических фрагментах пестицидов, появляются в окисляемой среде в свободном виде уже после первых десяти минут процесса обезвреживания. Взаимодействуя в сильноокислой среде с Pb^{2+} они образуют нерастворимую белого цвета соль PbCl_2 , количество которой при увеличении времени окисления растет.

Так как эти соли свинца, является трудно растворимым соединением, то они осаждаются и накапливаются на неорганической составляющей пестицида гранозан, а именно на поверхности тальке.

Содержание же ртути на носителе наоборот падает, что свидетельствует об эффективности процесса электрохимического

восстановления ионов ртути на свинцовом катоде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании литературных данных и проведенных исследований процесс деструкции гранозана можно выразить схемой, представленной на рисунке 4.

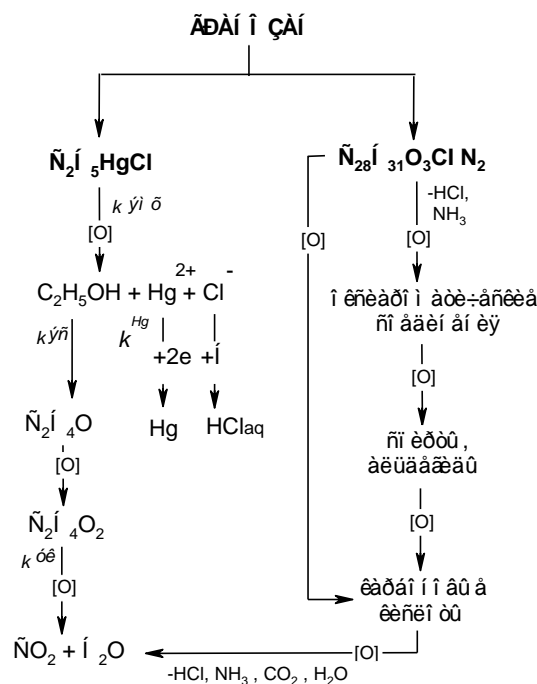


Рисунок 4. Схема окисления гранозана

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайнов И.П., Боровой И.А., Скоробогатов В.М., Гимаев З.А., Сторчак Т.М. // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1999. – № 2. – С.47–55.
2. Халтурин В. Г. , Гайбадуллин Н. Ш., Комарова В. А. // Тезисы докладов. – М.: СИБИКО Инт., 2001. – С. 197–198.
3. Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии водоподготовки. – Киев: Наукова думка, 1979. – 173 с.
4. Волгина Т. Н. , Катюхин В. Е. , Новиков В. Т. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 10. – С. 13–15.
5. Мельников Н.Н. Пестициды. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
6. Томилов А.П., Черных И.Н.. Электрохимия элементоорганических соединений. – М: Наука, 1985. – 255 с.
7. Серышева Г.А. Химия и технология перекиси водорода. – Л.: Химия, 1984. – 200 с.