

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ ПЕСТИЦИДОВ

Т.Н. Волгина, В.Т. Новиков, Д.В. Регужева

*В работе приводится краткий обзор литературных данных о современных методах и технологиях обезвреживания некондиционных пестицидов и подобных токсикантов. Показано, что все более широкое практическое значение отводится методам жидкофазного окисления с использованием экологически безопасных и экономичных окислителей.*

*Ключевые слова: пестициды, сильнодействующие ядовитые вещества, обезвреживание, процессы окисления, окислители.*

Мировое сообщество относит пестициды к группе стойких органических загрязнений, которые даже в малых дозах представляют угрозу для здоровья населения и окружающей среды [1]. Особенно это актуально в случае, когда в разряд некондиционных или запрещенных пестицидов переходят препараты, у которых были выявлены опасные свойства или которые были заменены на более эффективные и безопасные аналоги. Количество таких отходов постоянно растет, вследствие чего происходит их накопление в России на складах и несанкционированных свалках, которые, по сути, являются «экологической миной» замедленного действия.

Серьезность проблемы безопасного обращения с такого рода веществами осознана во всем мире. Международный опыт и взаимодействие в ее решении актуальны для многих областей России, ближнего и дальнего 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. По данным FAO (Food and Agricultural Organization – организация ООН по вопросам продовольствия и сельского хозяйства) в мире накоплено до 500000 тонн непригодных пестицидов. В том числе в Африке – до 25000 тонн, в Польше – до 60000 тонн, в Беларуси – 1500 тонн, в Литве – около 900 тонн, в Латвии – 422 тонны, в Эстонии – 200 тонн, в Украине – от 10000 до 30000 тонн. По России пока собрано более 25000 тонн некондиционных пестицидов, среди них 200 тонн ртутьорганических препаратов (РОП) типа гранозана и меркургексана. В Алтайском крае хранятся некондиционных пестицидов (в тоннах) – 1300, Воронежской области – 824, Крымской – 840, Пермской – 500, Томской – 800, Вологодской – 116, Белгородской – 80. Поэтому в настоящее время все очевиднее становится необходимость разработки экологически безопасных технологий и

оборудования для обезвреживания такого рода СДЯВ (сильнодействующих ядовитых веществ).

В России, как и в других странах для пришедших в негодность товарных форм некондиционных пестицидов реализуются методы: захоронения [2], сжигания [3], плазмохимического разрушения [4], а также, в случае предварительного концентрирования разбавленных растворов СДЯВ, адсорбции, коагуляции и флокуляции, которые не являются универсальными в плане защиты окружающей среды от токсичных отходов.

Захоронение – один из основных и самых недорогих способов избавления от твердых отходов. Однако, метод захоронения – это отложенная проблема по решению проблемы обезвреживания токсичных отходов на Земле, имеющий следующие недостатки: изъятие земельных площадей из оборота; дорогостоящие мероприятия по проведению мониторинга окружающей среды на объектах размещения отходов; протекание химических реакций в массе отходов, которые могут привести к чрезвычайным ситуациям; возможность устойчивого загрязнения почвы в местах захоронения.

Сжигание – наиболее эффективный, а часто и единственно возможный термический метод обезвреживания пестицидов. Снижение образования вредных выбросов при сжигании возможно при инжентировании кислорода с высокой скоростью в первичную камеру и камеру дожига. Путем предварительного термического разложения органической части обезвреживаемых веществ в бескислородной среде (пиролиз) можно повысить эффективность сжигания [5], однако при этом возможно увеличение количества опасных отходов в сжигаемой смеси. В случае термического обезвреживания РОП предварительно проводят их нейтрализацию или восстановление, затем при температуре 700–800 °С пары ртути возгоняют, после чего их охлаждают с целью выделения металлической ртути [6].

Особо токсичные и канцерогенные пестициды, на которые установлены жесткие нормы ПДК в воздухе, воде, почве, могут подвергаться обезвреживанию в плазме. При температуре выше 4000 °С за счет энергии электрической дуги в плазматроне молекулы кислорода и пестицидов расщепляются на атомы, радикалы, электроны и положительные ионы. После системы нейтрализации дымовых газов образуются нерастворимые в воде соли различных соединений, которые можно захоронить на полигоне промышленных отходов как вещества IV класса опасности (за исключением тех ядохимикатов, которые содержат тяжелые металлы).

Существующие технологии сжигания и плазмохимического разрушения твердых, жидких и газообразных смесей СДЯВ неизвестного состава также представляют некоторые трудности:

1. Выбор условий для обезвреживания смеси СДЯВ неизвестного состава;

2. Образование большого количества газообразных веществ, которые необходимо подвергать дополнительной очистке и охлаждению;

3. При уничтожении ртутьорганических пестицидов (имеющих 1 класс опасности) возникает проблема улавливания паров ртути в газообразных продуктах;

4. Возможность образования диоксинов.

Одной из наиболее перспективной в научном и практическом плане технологией деструкции токсичных веществ в настоящее время является окисление в жидкой фазе.

Для жидкофазного окисления некондиционных пестицидов используют традиционные методы, где в качестве окислителей выступают кислород воздуха, озон, перманганаты, бихроматы, азотная кислота, оксиды некоторых металлов (марганца, свинца, натрия), ацетон в присутствии трет-бутилата алюминия, активный хлор, пероксидные органические и неорганические соединения, реактив Фентона и многие другие.

Эти методы обычно классифицируют следующим образом: 1) биологическое окисление; 2) окисление активным хлором; 3) окисление озоном; 4) окисление пероксидом водорода; 5) электрохимическое окисление; 6) окисление, активированное различными видами энергии.

Биологический метод используют в основном как универсальный способ очистки загрязненных пестицидами сточных вод (СВ). Он основан на использовании комплекса микроорганизмов в результате жизнедеятельности которых происходит очистка сточ-

ных вод от органических загрязнений. В случае обезвреживания СВ, содержащих металлоорганические пестициды (МОП) одновременно с окислением органической составляющей происходит концентрирование ионов тяжелых металлов в биомассе или их осаждение в виде нерастворимых гидроксидов и сульфидов [7, 8].

Для оптимальной работы микроорганизмов и соответственно для осуществления биологического окисления требуются особые условия: наличие биогенных элементов (N<sub>2</sub>, P, K, Mo); органические примеси должны быть способны к биохимическому окислению; концентрация загрязняющих веществ не более 1000 мг/дм<sup>3</sup>; значение pH от 6,5 до 8,5.

Многие синтетические органические вещества окисляются только определенным штаммом бактерий, начальная фаза роста биомассы может быть длительной по времени. Реакции биологического окисления некоторых веществ проходят с трудом и за длительный срок. Также требуются большие капитальные затраты и строгое соблюдение норм технологического режима работы аэротенка.

Из-за простоты аппаратного оформления процесса и относительной его дешевизны наиболее часто используемыми окислителями является активный хлор и его производные. При действии хлора и его производных основным процессом разрушения молекулы органического вещества является окислительный гидролиз. Для ряда веществ данная реакция протекает легко [9]. Но некоторые органические соединения окисляются активным хлором с небольшой скоростью, что требует введения большого избытка окислителя. Так для глубокого окисления цинксодержащего пестицида цинеб требуется 10–20 кратный избыток окисляющего агента. Исследования, проводимые на феноле показали, что на окисление 1 моля данного соединения до малеиновой кислоты затрачивается 16 эквивалентов активного хлора. Введение повышенных доз окислителя приводит к технологическому усложнению процесса, из-за необходимости очистки (дехлорирования) образующихся стоков. Не исключена при этом и возможность образования токсичных побочных продуктов, в том числе солей тяжелых металлов и диоксинов [10].

Озон – один из наиболее универсальных окислителей. В работе [9] описаны положительные результаты использования озонирования для деструкции таких пестицидов как: цинеб, поликарбацин, манеб, хлорофос, и др. В ряде работ [11] изучена очистка с примене-

нием озона сточных вод производства гексахлорана (степень очистки по ГХЦГ составила 90 %). Промежуточными продуктами озонирования обычно являются низкомолекулярные карбоновые кислоты или альдегидокислоты. Озонирование в жидкой фазе сопровождается большим расходом  $O_3$ , поэтому данный метод является достаточно энергоемким. Например, для разрушения 1 кг фенолов требуется 21 кг  $O_3$  на получение которого затрачивается около 550 кВт·ч электроэнергии. Также при озонировании требуется дополнительная очистка выбросов от тяжелых металлов, образующихся при деструкции металлоорганических молекул пестицидов.

По сравнению с другими реагентами-окислителями пероксид водорода имеет ряд достоинств: в воде распадается до  $H_2O$  и  $O_2$ , возможность обработки растворов в широком диапазоне значений температур и pH, хорошая растворимость в воде, простота аппаратного оформления процессов очистки. Наилучший результат в полном окислении органических веществ получен при одновременном воздействии перекиси водорода и озона [12]. Единственный минус – это необходимость большого расхода окислителей. Этот недостаток устраняется путем применения различных высокоактивных катализаторов, при которых степень окисления при 20 °С и продолжительности обработки один час достигает 90 % [13]. Жидкофазное окисление может быть проведено и при сверхкритических условиях, тогда реакционную смесь пропускают через пероксид водорода и источник кислорода при повышенном давлении и температуре в присутствии гетерогенных катализаторов [14]. Высокая степень разложения СДЯВ достигается в результате использования системы  $H_2O_2/Fe(II)$  (так называемого реагента Фентона). При этом образуется шлам, содержащий в основном  $Fe(III)$ , способный сорбировать органические соединения. Установлено, что окисление реактивом Фентона оптимально протекает при pH=3, а степень окисления органических веществ зависит от соотношения  $H_2O_2$  и  $Fe^{2+}$ . Недостатками пероксида водорода являются его нестабильность (особенно в присутствии солей металлов), особые условия хранения и транспортировки данного реагента, а также невозможность удаления ионов металлов из жидкой фазы при окислении МОР без введения дополнительных химических реагентов.

В числе окислительных способов деструкции органических веществ используются и электрохимические методы. Особенно широко их применение для выделения тяжелых

металлов из жидких отходов, содержащих органические вещества [15]. Подлежащие обработке токсиканты, содержащие металл, восстанавливают на катоде. Проведение электролиза при постоянном токе является более экономичным, чем при переменном [16]. Электролиз ведут при плотности тока до 10 А/см<sup>2</sup>, отношение поверхности анода к поверхности катода равно 1.

При проведении электрохимического процесса деструкции пестицидов существенное значение имеет выбор материала анода. Для разрушения токсичных веществ в качестве анодного материала в электролизерах наиболее часто используют оксидные рутиниево-титановые или коррозионностойкие электроды с гальванически нанесенным слоем платины на титановой или ниобиевой основе [17]. Однако последний является довольно дорогостоящим материалом. Учитывая это для деструкции СДЯВ методом электролиза в качестве материала электрода может быть выбрана углеграфит. Нерастворимый графитовый анод весьма эффективен для удаления тяжелых металлов из сточных вод. Анодом может служить также платина, цинк, алюминий и оксиды других поливалентных металлов. Наиболее широко в электрохимических методах обезвреживания металлоорганических пестицидов применяется электрокоагуляция при использовании железных электродов. Определено, что для цинеба с концентрацией 2,8 мг/дм<sup>3</sup> степень удаления составляет 85 % [9].

Наличие в растворе ионов хлора повышает эффективность процесса электролиза, так как происходит электрохимическое образование активных окислителей. При плотности тока, соответствующей максимальному значению, скорость электродных реакций соответствует скорости движения органического загрязнения к поверхности электрода вследствие переноса под действием электрического поля и диффузии. Часть энергии расходуется на реакции разложения воды и образовании на аноде активного хлора и гипохлорита, что приводит к уменьшению выхода по току для реакции деструкции органического загрязнения.

Электрохимические окислительные процессы можно проводить в присутствии пероксида водорода. Определено, что для цинеба с концентрацией 2,8 мг/дм<sup>3</sup> и времени электролиза – 60 мин степень деструкции составляет 95 %. При пропускании тока через железные электроды происходит образование ионов  $Fe^{2+}$ , которые с пероксидом водорода составляют систему Фентона [18].

Электрохимическая деструкция органических соединений может протекать в нейтральной или кислой среде содержащей сульфат ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые при электролизе превращаются в персульфат-ионы, имеющих высокий окислительный потенциал [19]. Возможно сочетание непрямого электрохимического окисления и надкритической жидкостной экстракции для разрушения токсичных отходов. Непрямое электроокисление заключается в том, что вредные вещества приводятся в контакт с водной фазой, где путем анодного окисления непрерывно производится окислитель, который окисляет органические вещества полностью до углекислого газа.

К достоинству электрохимического метода следует отнести отсутствие необходимости применения дорогостоящих химических реагентов, а также возможность целенаправленного выделения отдельных компонентов. Недостатками этого метода являются: разрушение поверхности электродов, большой расход металла электродов, высокая энергоемкость процесса, а также необходимость дополнительной очистки растворов после окисления органических компонентов.

Обезвреживание пестицидов возможно при действии различных видов энергии. В основном в качестве источников энергии в процессах обезвреживания СДЯВ используют *ультрафиолетовое (УФ) и  $\gamma$ -излучение*, а также *электроимпульсный разряд (ЭИР)*.

В ряде работ отмечена перспективность новых фотохимических технологий – *прямой и косвенный фотолит* – для окисления металлоорганических пестицидов и подобных СДЯВ в сточной воде [20]. Однако, скорость фотолит водных растворов многих классов соединений очень мала. Повышает эффективность деструкции присутствие пероксида водорода или иона пероксидисульфата  $(\text{S}_2\text{O}_8)^{2-}$  в качестве дополнительного окислителя. Так для полного окисления динитротолуола при совместном действии УФ облучения и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (в широком диапазоне pH) достаточно 2...10 мин. Также фотолит ускоряется в присутствии ионов таких металлов как: титан, железо, ванадий и медь. Высокая степень окисления органических веществ под действием УФ-облучения наблюдается только при обработке СВ с низким содержанием загрязняющих веществ. К недостаткам метода можно отнести большие эксплуатационные расходы.

Несмотря на то, что растворенные в воде органические вещества разрушаются под действием  $\gamma$ -лучей, радиационный метод по-

ка не нашел широкого применения из-за сложной и дорогостоящей аппаратуры, которая должна иметь высокую степень электро- и радиационной защиты. Наиболее безопасными способами являются аналоги радиационного метода – это электрорадиационное и фоторадиационное окисление [21]. Введение добавок  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водные растворы увеличивают скорость фоторазложения органических веществ, например радиолит фенола в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  ускоряется в 6 раз по сравнению с радиолитом без  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Опубликованные данные по окислению органических веществ радиационными методами относятся к лабораторным моделям с малым объемом реакторов, а описание характеристик промышленных установок западных фирм является коммерческой тайной.

Большой интерес представляет способ разрушения органических токсикантов за счет ЭИР при комплексном воздействии магнитного поля, гидроудара, ультразвуковых возмущений, УФ облучения и высокой температуры [22]. Однако данный метод мало изучен и находится на стадии эксперимента.

Вышеперечисленные деструктивные методы в принципе обеспечивают высокую скорость и полное разрушение вредных компонентов, но связаны с большими капитальными и энергетическими затратами. Они также имеют некоторые трудности в дозировке окислителей, требуют сложного аппаратного оформления, повышенной температуры и давления, переработки и очистки больших объемов образующихся горячих газов и жидких отходов (содержащих в том числе и тяжелые металлы), и могут быть применимы в основном при условии предварительного разбавления концентрированных СДЯВ.

Проведенный анализ литературных данных показал, что наиболее часто используемыми методами обезвреживания пестицидов по-прежнему остаются захоронение и сжигание. Однако одним из перспективных считается направление, в котором обезвреживания пестицидов и подобных СДЯВ (независимо от исходной концентрации опасных компонентов) осуществляется методом непрямого жидкофазного окисления, в котором параллельно протекают несколько процессов: деструкция органических составляющих пестицидов, как в объеме электролита, так и на электродах, а также восстановление ионов металлов (в случае их присутствия в исходной смеси в ионной или связанной форме) на поверхности катода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях
2. Рекомендации по подготовке запрещенных и непригодных к использованию пестицидов к обезвреживанию и захоронению. – Рязань: Министерство сельского хозяйства и продовольствия РФ, 1997. – 120 с.
3. Крайнов И.П., Боровой И.А., Скоробогатов В.М., Гимаев З.А., Сторчак Т.М. // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1999. – № 2. – С. 47–55.
4. Халтурин В. Г. , Гайбадуллин Н. Ш., Комарова В. А. Термическая конверсия ядохимикатов. – М.: СИБИКО Инт., 2001. – С. 197–198.
5. Thorwalt E. // Bild Wiss. – 1997. – №2. – P.28–32.
6. Bosse P., Ghenda J.T.O. // Erzmetall. – 2001. – V. 54. – № 11. – P. 549.
7. Харечко А.Т., Мягких В.И. // Рос. хим. ж. – 1993. – Т.37. – № 3. – С.40–43.
8. Carpi A., Lidberg S.E. // Environ. Sci and Technol. – 1997. – V. 31. – № 7. – P. 2085–2091.
9. Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.
10. Харламова Т.А., Тедорадзе Г.А. // Химическая промышленность. – 1981. – № 2. – С. 21–23.
11. Шарифов Р.Г., Бондарева Н.И. // Труды ВНИИ ВОДГЕО. Бакинский филиал. – 1976. – Вып. 12. – С.27–29.
12. Roche P., Prados M. //Ozone: Sci and Eng. – 1995. – V. 17. – № 6. – P. 657–672.
13. Пылаева Г.А. // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1994. – Вып. 37. – № 7–9. – С. 142–144.
14. Pramanik S., Sur B., Chaudhuri S.K. // Indian J. Eng. and Mater. Sci. – 1995. – № 1. – P. 44–47.
15. Leclerc O. // Rev. gen. elec. – 1992. – № 3. – P.2–6.
16. Харламова Т.А., Тедорадзе Г.А. // Химическая промышленность. – 1981. – № 2. – С. 21–23.
17. Томишко В.М. // Химическая промышленность. –1995. – №7. – С.361–365.
18. Roe Brian A. // J.Environ. Sci. and Health B. – 1997. – V.32. – № 2. – P.261–281.
19. Волгина Т.Н., Новиков В.Т. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. – № 3. – С. 329–331.
20. Faily J. // Eua. Ind. Nuisances. – 1994. – № 176. – P. 58–60.
21. Поляков О.В., Бадалян А.М., Сорокин А.М., Подгорная Е.К. // Письма в ЖТФ. – 1996. – Т. 22. – Вып. 15. – С.20–24.
22. Шведчиков А.П., Понизовский А.З. // Химия высоких энергий. – 1998. – Т. 32. – № 4. – С.297–298.