

УДК 631.95

В. Г. Петрук, д. т. н., проф.; І. Л. Скоробогач; Р. В. Петрук**ТЕРМІЧНЕ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ У ВІДНОВЛЮВАЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

Наведено існуючі методи знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів. Удосконалено методику їх термічного знезараження в присутності природного газу, яка дозволяє отримувати товарний фосфор як вторинний цінний продукт. Досліджено вплив різного роду чинників на перебіг процесу переробки.

Ключові слова: пестициди, пестицидні препарати, фосфоровмісні пестицидні препарати, фосфорорганічні сполуки, техногенно-екологічна безпека, термічні методи знешкодження

Актуальність

На території України накопичено значний об'єм непридатних до використання та заборонених до застосування пестицидних препаратів, у зв'язку з чим проблема екологічної безпеки набула особливої гостроти. Серед них є сірко-, хлор-, фосфоровмісні пестицидні препарати. Проблема їх знешкодження в безпечні для довкілля та людини сполуки, а по можливості, і практичного використання продуктів їх переробки, є надзвичайно актуальною. Технології знешкодження сірковмісних і хлорвмісних більш вивчені, ніж фосфоровмісних пестицидних препаратів, яких на території Вінницької області нараховується декілька десятків тонн. Технології їх переробки відомі, проте мало використовувані. Тому пошук екологічно й економічно доцільних шляхів їх знешкодження є дуже важливим.

Мета роботи – аналіз методів знешкодження екологічно небезпечних фосфоровмісних непридатних отрутохімікатів та удосконалення методики їх термічного знешкодження природним газом з отриманням товарного фосфору як вторинного цінного продукту, дослідження оптимальних параметрів цієї переробки.

Отже, **актуальність** проблеми знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів є безсумнівною, оскільки вирішення цих питань суттєво підвищить рівень екологічної безпеки України і, зокрема, Вінниччини.

Проблемі знешкодження фосфоровмісних неорганічних речовин, у тому числі фосфатних мінеральних добрив, присвячена значна кількість робіт як вітчизняних, так і закордонних дослідників. Однак технологій знешкодження фосфорорганічних сполук розроблено недостатньо. Як правило, це високотемпературні термічні методи, що не враховують екологічну безпеку та утворення вторинних продуктів, які можна використати на практиці. Щоправда, окремі зарубіжні публікації присвячені розв'язанню конкретних локальних питань, але не вирішенню проблеми знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів в цілому.

Основні завдання:

Навести перелік фосфоровмісних пестицидних препаратів (ФПП), що найбільше використовуються в Україні.

Провести аналіз найбільш прийнятних методів знешкодження ФПП.

Удосконалити методику термічного знешкодження ФПП в присутності природного газу, яка дозволяє отримувати товарний фосфор як вторинний цінний продукт.

Дослідити вплив різного роду чинників на перебіг процесу знешкодження та визначити оптимальні параметри цієї переробки.

Фосфоровмісні органічні сполуки (ФОС) сьогодні досить інтенсивно виробляються й

використовуються в сільському господарстві.

До них належать: актелік, амідифос, аміфос, антіо, афос, афуган, базудин, байтекс, волатон, гардона, гідрел, ДДВФ, діфос, дібром, демуфос, дурсбан, екамет, етафос, ісдфенфос, карбофос, каунтер, кильваль, китацин, корал, метафос, метатіон, метилацетофос, метилмеркаптофос, некссион, офунак, плондрел, приміцид, рицид, сайфос, токутіон, трихлорметафос-3, фенкаптон, фозалон, фосфамід, фталофос, хлорофос.

Серед ФПП є речовини отруйні (метафос, меркаптофос) і високотоксичні (фосфамід), застосування яких на даний час повністю заборонено; є сполуки середньої токсичності (хлорофос, карбофос), які застосовуються досить широко. Більшість ФОС, навіть низькотоксичні, характеризуються кумулятивним ефектом, і тому можуть становити небезпеку для здоров'я людини [1].

До переліку найуживаніших ФПП в Україні, у тому числі й у Вінницькій області, можна віднести такі інсектициди та акарициди: аміфос, антіо, базудин, байтекс, гардона, ДДВФ, карбофос, кильваль, метафос, метатіон, метилмеркаптофос, сайфос, трихлорметафос-3, фенкаптон, фозалон, фосфамід, фталофос, хлорофос.

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 непридатних пестицидів, у тому числі фосфоровмісних.

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

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

До основних методів знешкодження фосфоровмісних препаратів можна віднести термічні методи, метод біологічного знешкодження (метод компостування), електрокаталітичну деструкцію, аерозольний каталіз [2].

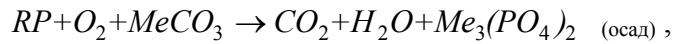
Суть методів біологічного знешкодження непридатних пестицидів полягає в мікробіологічному компостуванні або використанні водоростей чи вищих водяних рослин. Цей метод передбачає знешкодження заборонених і непридатних хімікатів шляхом їх природного розкладу в органо-грунтових компостах з подальшим одержанням органічної маси [3].

Термічний метод знешкодження є найперспективнішим і економічно вигідним, він є традиційним, знайшов широке використання і прийнятний за санітарно-гігієнічними вимогами, тобто кінцевий вміст шкідливих домішок після термічного знешкодження не перевищує їх гранично допустимих концентрацій [4]. Фосфоровмісні пестицидні препарати можна знешкодити кількома з існуючих видів термічних методів знешкодження, а саме: знешкодженням їх в камерних печах, обертових барабанних печах, плазмохімічним методом, термічним розкладанням у середовищі склоутворюючої шихти тощо [5].

Одним з перспективних способів знищення є плазмохімічний метод, що має багато переваг над вогневим. Власне, плазмотермічний конвертор – це високотемпературна теплоізольована реакційна камера, де руйнування матеріалів здійснюється під впливом плазмових вихрів, які генеруються за участю дугового розряду [6].

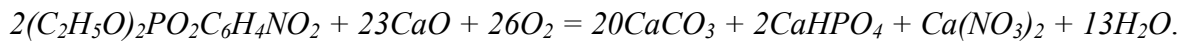
Можна знешкоджувати фосфоровмісні пестициди термічним розкладанням їх у середовищі склоутворюючої шихти такої сполуки: пестициду 5–25%, кремнію оксиду 40–60%, карбонату чи оксиду кальцію 5–10%, карбонату натрію чи гідроксиду натрію 15–25% [7].

Аерозольний каталіз – новітні технології із знешкодження відходів, у тому числі пестицидів, основними положеннями яких є: відмова від каталізу на носіях; використання каталітично активних часток у дрібнодисперсному стані; створення у зоні реакції аерозолу рухливих часток; рециркуляція катализатора. Знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів відбувається згідно загальної схеми рівняння реакції [8]:

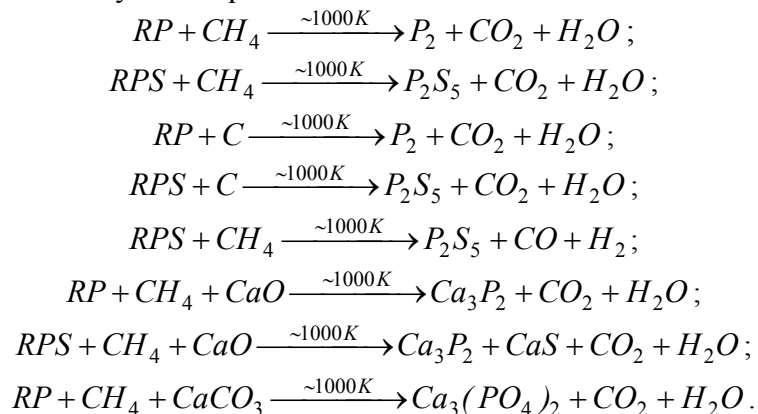


де R – органічний фрагмент ФОС.

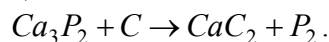
Електрохімічне окислювання пестицидів методом електрокаталітичної деструкції реалізується в електролітах на електродах при низьких температурах (20...100°C) і атмосферному тиску. Процес знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів на прикладі одного з них шляхом електрокаталітичної деструкції проходить згідно рівняння реакції [2]:



Перспективним є використання термічного методу знешкодження ФПП природним газом. Відомо, що такий метод застосовується для переробки фосфорних добрив. Він забезпечує підтримання достатньо високих температур, що гарантують повний розклад і згорання органічних складових пестицидних препаратів та повне знезараження їх неорганічних складових, регульоване запалювання й стійкість отрутохімікатів. У процесі ймовірно буде утворюватись вуглекислий газ, вода, сажа, а присутність природного газу сприятиме відновленню молекулярного фосфору. Якщо до складу ФПП входить сірка, то спостерігатиметься утворення сульфідів фосфору P_2S_5 (P_4S_{10}). Загальна схема перебігу процесів представлена наступними рівняннями:



Якщо $t > 1550^\circ C$, то можливі процеси:



Якщо до пестициду входить Нітроген, то будуть утворюватись сполуки Нітрогену (наприклад, оксиди). Сульфід фосфору і товарний фосфор мають широке коло використання:

- у виробництві вибухових речовин;
- у виробництві сірників та запалювальних сумішей;
- як добавки до олів, масел;
- у піротехніці.

Фосфор також використовують у виробництві циферблатів, у медицині (у діагностиці), у сільському господарстві при виробництві добрив для підвищення врожайності рослин, у виготовленні напівпровідників.

Тобто така технологія дає змогу не лише знешкодити непридатні фосфоровмісні отрутохімікати, але й отримати вторинні цінні продукти.

Схема лабораторної установки з вивчення процесів знешкодження ФПП природним газом, розробленої з врахуванням умов проведення досліджень, представлена на рис. 1.

Наважка пестициду завантажується в керамічний човник – 1, який розташовується в центрі реактора – 2. Реактор являє собою кварцову трубу з робочою довжиною 0,8 м і внутрішнім діаметром 0,02 м. Нагрівання реактора здійснюється в трубчастій електропечі – 3, температура якої вимірювалась за допомогою платино-платинородієвої термопари – 4. Термопара встановлюється у фарфоровому чохлах в центрі реактора на рівні досліджуваної наважки. Регулювання температури в електропечі здійснюється потенціометром – 5.

При підготовці установки до експериментів і їх проведенні слід дотримуватись такої послідовності операцій. Спочатку вмикається нагрівання печі. Після досягнення заданої температури в реактор поміщається човник з наважкою пестициду. Далі проводиться перевірка установки на герметичність. Потім для запобігання утворень вибухонебезпечних сумішей система ретельно промивається очищеним від кисню азотом, після чого подається природний газ. Метан пропускається через промивалки – 7, 8 з калієм гідроксидом для поглинання кислих газів і концентрованою сульфатною кислотою для поглинання вологи. Далі, в хлоркальцієвій трубці – 9, він остаточно осушується й поступає в реакційну зону. Об'ємна витрата газу регулюється реометром – 6. Після закінчення дослідження електропеч вимикається, подача метану припиняється і для швидкого гальмування реакції система знову промивається очищеним азотом. Човник із знешкодженим пестицидом пересувається в холодну частину реактора і переноситься в ексікатор для остаточного охолодження. Газоподібні продукти реакції подаються через систему кулькових поглиначів – 11, перед якими є фільтр зі скловати – 10.

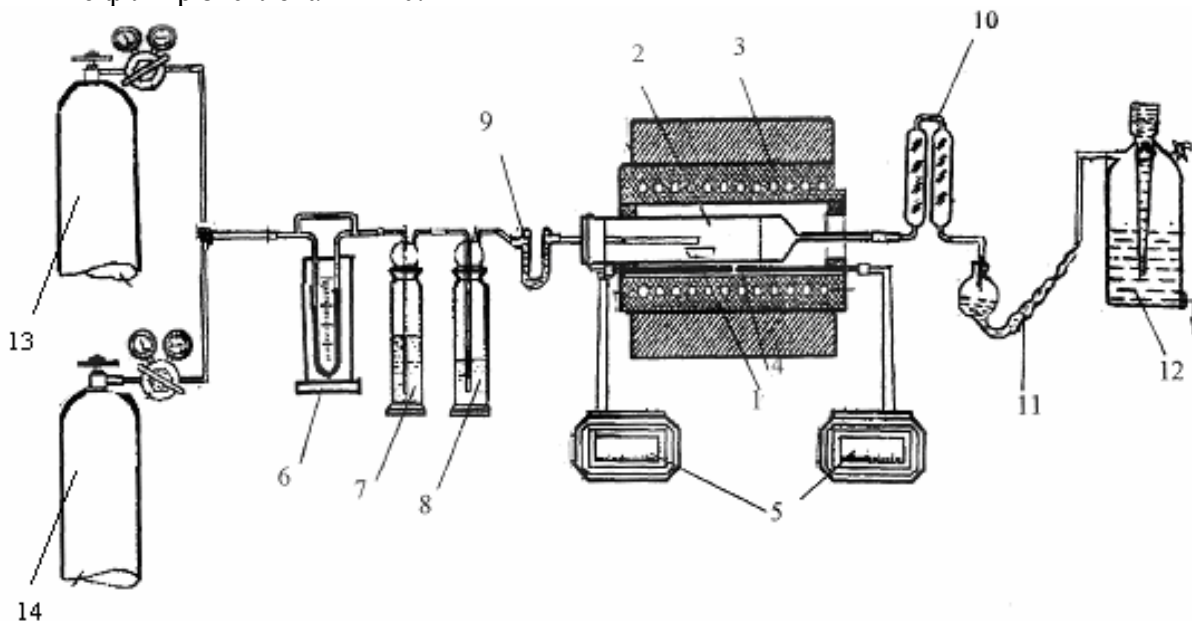


Рис. 1. Експериментальна установка для знешкодження фосфоромісних пестицидних препаратів природним газом: 1 – човник; 2 – реактор; 3 – електропеч; 4 – термопара; 5 – потенціометри; 6 – реометр; 7 – промивалка з розчином KOH; 8 – промивалка з розчином H₂SO₄; 9 – хлоркальцієва трубка; 10 – фільтр із скловати; 11 – поглинач кульковий; 12 – газометр; 13 – метан (CH₄); 14 – інертний газ (наприклад, N₂ чи Ar).

Вплив чинників на кінетику розкладання фосфоромісних пестицидних препаратів

Знешкодження фосфоромісних пестицидних препаратів природним газом є гетерогенним процесом. Швидкість перебігу його залежить від багатьох чинників. Серед них слід зазначити температуру, тривалість процесу, витрату метану, гранулометричний склад ФПП та ін.

Для вивчення впливу температури на процес знешкодження фосфоромісних ПП природним газом було відібрано температурний інтервал 800–1100°C. У цьому інтервалі відновлення протікає у твердій фазі. Тривалість дослідів становила 60 хв. Експериментальні дослідження проходили при 50% витрат метану й наважці пестициду 1 г. Результати

досліджень представлено в таблиці 5.1 та графічно – на рис. 2. Із отриманих даних видно, що знешкодження ФПП при температурі 800°C перебігає уже з високою швидкістю. З підвищенням температури процес перебігає надзвичайно інтенсивно, і при температурі 1000°C ступінь знешкодження відповідно становить 97,7%.

Таблиця 1

Вплив температури на ступінь знешкодження ФПП

Температура, °C		800	850	900	950	1000	1050	1100
ε, %	τ=30 хв	94,12	95,09	95,47	95,82	96,13	94,96 Оплавл	94,10 Оплавл
	τ=60 хв	95,24	96,07	96,80	97,39	97,70	94,96 Оплавл	94,10 Оплавл
	τ=90 хв	95,59	96,60	97,02	97,41	97,75	94,96 Оплавл	94,96 Оплавл

В інтервалі температур 800–850°C приріст ступеня знешкодження становить 0,83%, а в інтервалі температур 950–1000°C приріст складає всього 0,31%. Зменшення приросту ступеня відновлення з підвищенням температури пов'язано, імовірно, з наближенням процесу до рівноважного стану, а настільки незначне збільшення ступеня знешкодження при підвищенні температури на 50°C вказує на дифузійну область протікання процесу знешкодження ФПП природним газом.

Підвищення температури вище 1050°C не призводить до збільшення ступеня знешкодження у зв'язку з оплавленням і спіканням ФПП. Оплавлення ФПП зумовлене не тільки порівняно низькою температурою їх плавлення, а й, очевидно, утворенням евтектичних сумішей. Отже, найвищий ступінь знешкодження ФПП досягається при T=1000°C.

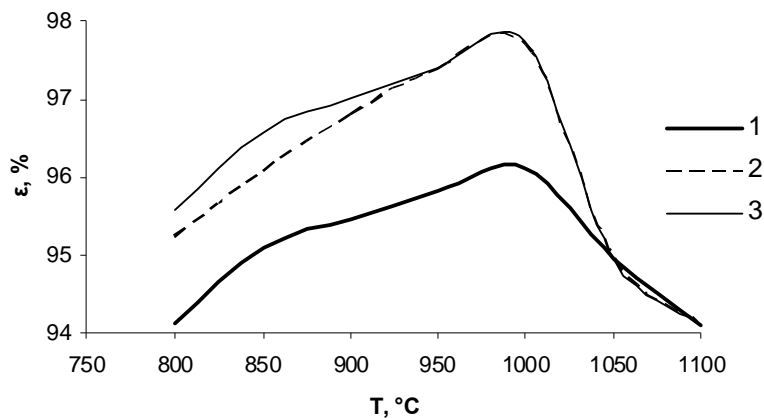


Рис. 2. Графік залежності ступеня знешкодження ФПП від температури процесу (1 – τ=30 хв, 2 – τ=60 хв, 3 – τ=90 хв)

Одним із основних чинників, що визначає інтенсивність процесу знешкодження, є його тривалість, за яку досягається максимальний вихід кінцевого продукту. З метою вивчення впливу тривалості процесу на ступінь знешкодження ФПП метаном було проведено серію дослідів. Зміну швидкості знешкодження ФПП від тривалості процесу представлено в таблиці 2 та на рис. 3.

Таблиця 2

Вплив тривалості процесу на ступінь знешкодження ФПП

Час, хв		15	30	60	90	120
ε, %	T=800°C	46,72	94,12	95,24	95,59	96,03
	T=850°C	53,10	95,09	96,07	96,60	96,63
	T=900°C	55,21	95,47	96,80	97,02	97,05
	T=950°C	56,38	95,82	97,39	97,41	97,45
	T=1000°C	57,08	96,13	97,71	97,75	97,78

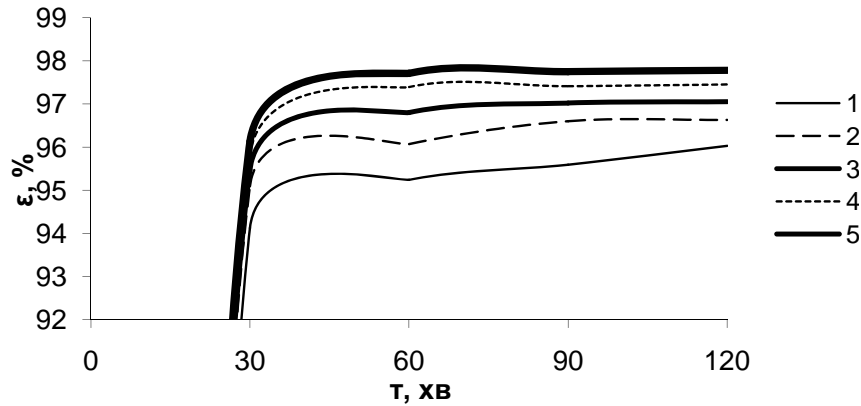


Рис. 3. Графік залежності ступеня знешкодження ФПП від тривалості процесу (1 – T=800°C, 2 – T=850°C, 3 – T=900°C, 4 – T=950°C, 5 – T=1000°C)

Результати дослідів, які приведені на рисунку 5.2, показують, що зі збільшенням тривалості процесу ступінь знешкодження ФПП зростає. Так, при температурі 950°C і тривалості процесу 30, 60, 90 хв. ступінь знешкодження ФПП відповідно становить 95,82%, 97,39%, 97,41%. Якщо порівняти ступінь знешкодження ФПП за 60 і 90 хв., то видно, що він зростає на зовсім незначну величину 0,02%. Отже, немає сенсу проводити знешкодження ФПП в печі довше, ніж 60 хв., адже зростання ступеня знешкодження при цьому є незначним.

При вивченні впливу температури й тривалості процесу на знешкодження ФПП виявилось, що ці фактори впливають у значній мірі. Впливає на нього також і витрата метану. Дослідження проводились з наважкою пестициду 1 г при температурі 950°C і тривалості процесу 60 хв. Результати експериментальних даних наведено в таблиці 3 та графічно показано на рис. 4.

Таблиця 3

Залежність ступеня відновлення ФПП від витрати метану (T=950°C, τ=60 хв, m=1 г)

Витрата метану, см ³ /хв	1	2	3	4	5	6	7	8
ε, %	53,2	92,5	96,3	97,7	97,7	97,0	96,0	94,0

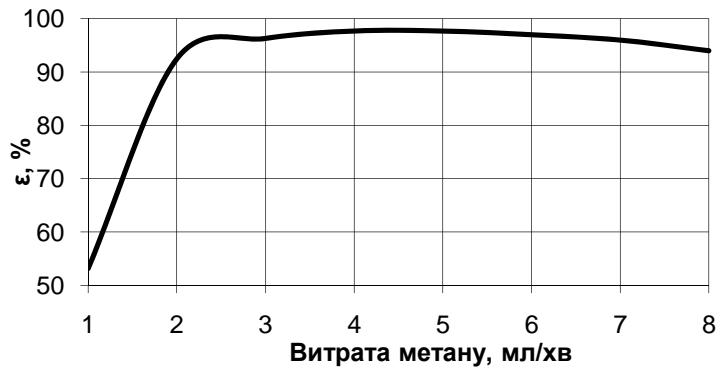


Рис. 4. Графік залежності ступеня знешкодження ФПП від витрати метану ($T=950^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ хв, $m=1$ г)

Аналізуючи експериментальні дані, бачимо, що при зростанні витрати метану до $4\text{ см}^3/\text{хв}$ ступінь знешкодження ФПП збільшується, а при витраті метану $4\text{ см}^3/\text{хв}$ він дорівнює $97,7\%$, тобто є найбільш ефективним. При збільшенні витрат метану ступінь знешкодження ФПП деякий час залишається незмінним, а потім поступово знижується і при його витраті $8\text{ см}^3/\text{хв}$ є становить 94% .

Значний вплив на ефективність процесу виявляє також ступінь розмелювання всіх компонентів пестицидів. Так, у процесі експериментальних досліджень було виявлено, що при температурі 950°C за 60 хв. ступінь знешкодження для фосфоровмісних пестицидних препаратів із середнім розміром частинок в $0,25$ мм становить $97,39\%$, а для ФПП з розміром частинок $0,5$ мм – всього лише $31,84\%$. При температурі 1000°C за 60 хв. ступінь знешкодження зростає на незначну величину. Результати досліджень з впливу гранулометричного складу на ефективність процесу знешкодження ФПП наведено в таблиці 4. Залежність ступеня знешкодження ФПП від гранулометричного складу пестициду показано на рис. 5.

Таблиця 4

Залежність ступеня знешкодження ФПП від їх гранулометричного складу ($\tau=60$ хв.)

Розмір частинок, мм	1,0 і більше	0,5	0,4	0,3	0,25 і менше
ε, % при $T=950^{\circ}\text{C}$	24,51	31,84	48,63	79,20	97,39
ε, % при $T=1000^{\circ}\text{C}$	27,1	36,01	52,30	80,11	97,70

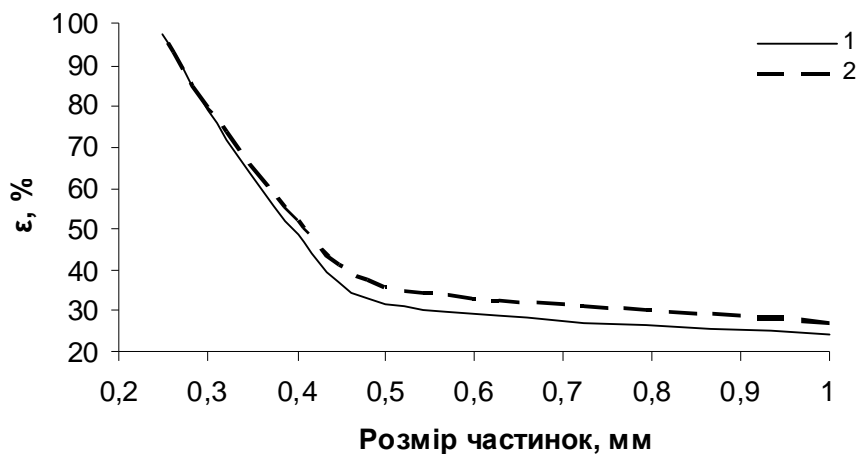


Рис. 5. Графік залежності ступеня знешкодження ФПП від їх гранулометричного складу ($T=950^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ хв, $m=1$ г)

Як видно з результатів експериментальних досліджень, збільшення розміру гранул

призводить до зменшення реакційної площі контакту компонентів пестицидних препаратів, а, відповідно, і до зниження інтенсивності тепломасообміну, що, у свою чергу, призводить до зниження ступеня знешкодження компонентів ФПП у цілому.

Висновки

1. Розглянуто основні методи переробки фосфоровмісних пестицидних препаратів, серед яких термічні, біологічні методи, аерозольний каталіз, електрокаталітична деструкція, термічне розкладання в середовищі склоутворюючої шихти. Найефективніший метод знешкодження фосфорорганічних сполук з погляду техніко-економічних показників – це термічний метод розкладання, зокрема відновлення природним газом.

2. У результаті було вдосконалено лабораторну установку для термічного розкладання фосфоровмісних пестицидних препаратів у присутності природного газу (метану).

3. Досліджено вплив температури, тривалості процесу, витрати природного газу та гранулометричного складу фосфоровмісних пестицидних препаратів на перебіг процесу їх знешкодження.

4. З підвищенням температури ступінь знешкодження ФПП зростає. Найбільш оптимальною температурою процесу є 1000°C. Виходячи за цю межу, ступінь знешкодження ФПП та вихід продуктів відновлення (фосфору чи сульфїду фосфору) уповільнюється.

5. За 30 хвилин проходить знешкодження понад 96% ФПП, а при подальшому веденні процесу до 60 хвилин – не більше 97,7%. Подальше збільшення тривалості процесу є економічно не вигідним.

6. Найбільш оптимальна витрата метану складає 4 мл/хв. При цьому ступінь знешкодження ФПП досягає 97,7 %.

7. Чим більш подрібненими є компоненти ФПП, тим інтенсивніше проходить процес знешкодження, тобто ступінь знешкодження зростає.

8. Обґрунтовано, що з використанням термічного методу знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів природним газом стало можливим отримувати цінні вторинні продукти переробки, наприклад, відновлювати фосфор, який має широке коло використання в різних галузях: сільськогосподарському виробництві, промисловості, військовій сфері, медицині тощо.

9. Результати проведених досліджень дали змогу рекомендувати розроблену і вдосконалену нами методику для знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів, які накопичились у Вінницькій області, що суттєво знизить техногенне і антропогенне навантаження на довкілля і людину.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Довідник по пестицидах/ Під ред. Медведя Л. І., 1977. – 493 с.
2. Петрук В.Г., Яворська О.Г., Васильківський І.В., Ранський А.П., Петрук Г.Д. та інші. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів/Під ред. Петрука В.Г. – Вінниця: “Універсум-Вінниця”, 2003. – 253 с.
3. Санитарные правила по хранению, транспортировке и применению пестицидов в сельском хозяйстве, № 1123-73.
4. 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. – 261 с.
5. Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія /Під ред. Петрука В. Г. – Вінниця: “УНІВЕРСУМ – Вінниця”, 2005. – 261 с.
6. Моссе А.Л., Шкурко Л.С., Горбунов А.В. и др. Переработка запрещенных к использованию ядохимикатов в электродуговом плазменном реакторе // Тезисы докладов 2 НТК "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии", Гродно, 1996. – 164 с.
7. Холодкевич С. В., Юшина Г.Г., Апостолова Е.С. Перспективні методи знешкодження органічних забруднень // Екологічна хімія. – 1996. – 268 с.
8. Гликин Н.А., Кутакова Д.А., Принь Е.М., Фурасов Е.В. Аэрозольный катализ. Возможности, проблемы решения // Химическая промышленность, 1998. – 231 с.

Петрук Василь Григорович – д. т. н., проф., декан факультету екології та екологічної кібернетики.

Скоробогач Ірина Леонідівна – магістрант кафедри екології та екологічної безпеки.

Петрук Роман Васильович – студент 4 курсу групи 1ЕКО-05.

Вінницький національний технічний університет.