

УДК 631.95

В. Г. Петрук, д. т. н., проф.; И. Л. Скоробогач; Р. В. Петрук**ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕСТИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Приведены существующие методы обезвреживания фосфорсодержащих пестицидных препаратов. Усовершенствована методика их термического обеззараживания в присутствии природного газа, что позволяет получать товарный фосфор как вторичный ценный продукт. Исследовано влияние разного рода факторов на ход процесса переработки.

Ключевые слова: пестициды, пестицидные препараты, фосфорсодержащие пестицидные препараты, фосфорорганические соединения, техногенно-экологическая безопасность, термические методы обезвреживания

Актуальность

На территории Украины накоплен значительный объем непригодных к использованию и запрещенных к применению пестицидных препаратов, в связи с чем проблема экологической безопасности приобрела особенную остроту. Среди них есть серо-, хлор-, фосфорсодержащие пестицидные препараты. Проблема их обезвреживания в безопасные для окружающей среды и человека соединения, а, по возможности, и практического использования продуктов их переработки, является крайне актуальной. Технологии обезвреживания серосодержащих и хлорсодержащих более изучены, чем фосфорсодержащих пестицидных препаратов, которых на территории Винницкой области насчитывается несколько десятков тонн. Технологии их переработки являются известными, однако мало используемыми. Поэтому поиск экологически и экономически целесообразных путей их обезвреживания является очень важным.

Цель работы – анализ методов обезвреживания экологически опасных фосфорсодержащих непригодных ядохимикатов и усовершенствование методики их термического обезвреживания природным газом с получением товарного фосфора как вторичного ценного продукта, исследование оптимальных параметров этой переработки.

Следовательно, **актуальность** проблемы обезвреживания фосфорсодержащих пестицидных препаратов является несомненной, поскольку решение этих вопросов существенно повысит уровень экологической безопасности Украины и, в частности, Винниччины.

Проблеме обезвреживания фосфорсодержащих неорганических веществ, в том числе фосфатных минеральных удобрений, посвящается значительное количество работ как отечественных, так и зарубежных исследователей. Однако технологий обезвреживания фосфорорганических соединений разработано недостаточно. Как правило, это высокотемпературные термические методы, не учитывающие экологическую безопасность и образование вторичных продуктов, которые можно использовать на практике. Правда, некоторые зарубежные публикации посвящены решению конкретных локальных вопросов, но не решению проблемы обезвреживания фосфорсодержащих пестицидных препаратов в целом.

Основные задания:

1. Привести перечень фосфорсодержащих пестицидных препаратов (ФПП), наиболее используемых в Украине.
2. Провести анализ наиболее приемлемых методов обезвреживания ФПП.
3. Усовершенствовать методику термического обезвреживания ФПП в присутствии

природным газом, что позволяет получать товарный фосфор как вторичный ценный продукт.

4. Исследовать влияние разного рода факторов на ход процесса обезвреживания и определить оптимальные параметры этой переработки.

Фосфорсодержащие органические соединения (ФОС) сегодня довольно интенсивно производятся и используются в сельском хозяйстве.

К ним относятся: актелик, амидофос, амифос, антио, афос, афуган, базудин, байтекс, волатон, гардона, гидрел, ДДВФ, дифос, дибром, демуфос, дурсбан, екамет, етафос, исдфенфос, карбофос, каунтер, кильваль, китацин, коралл, метафос, метатион, метилацетофос, метилмеркаптофос, некссион, офунак, плондрел, примицид, рицид, сайфос, токутион, трихлорметафос-3, фенкоптон, фозалон, фосфамид, фталофос, хлорофос.

Среди ФПП есть вещества ядовитые (метафос, меркаптофос) и высокотоксичные (фосфамид), применение которых уже полностью запрещено; есть соединения средней токсичности (хлорофос, карбофос), которые применяются довольно широко. Большинство ФОС, даже малотоксичные, характеризуются аккумулярующим эффектом и поэтому могут представлять опасность для здоровья человека [1].

К перечню самых употребляемых ФПП в Украине и, в том числе в Винницкой области, можно отнести такие инсектициды и акарициды: амифос, антио, базудин, байтекс, гардона, ДДВФ, карбофос, кильваль, метафос, метатион, метилмеркаптофос, сайфос, трихлорметафос-3, фенкоптон, фозалон, фосфамид, фталофос, хлорофос.

Существуют разные способы обеззараживания и утилизации опасных отходов, которые характеризуются не только рядом недостатков, но и наличием в продуктах переработки отходов, нежелательных для окружающей среды, и техногенных веществ, которые выбрасываются сегодня в биосферу. Поэтому традиционные способы, очевидно, нельзя применять для обеззараживания непригодных пестицидов, в том числе фосфорсодержащих.

Следовательно, в связи с вышеупомянутым, возникла необходимость провести анализ возможных схем обеззараживания и переработки с целью выбора возможного способа, аппаратуры и разработки технологических режимов обезвреживания и переработки фосфорсодержащих пестицидов.

Главным критерием оценки эффективности работы большинства схем обеззараживания и ликвидации пестицидов является содержание токсичных веществ в продуктах, которые поступают после процесса обеззараживания в биосферу. Конечное содержание вредных примесей не должно превышать их предельно допустимых концентраций.

К основным методам обезвреживания фосфорсодержащих препаратов можно отнести термические, биологические (метод компостирования), электрокаталитическую деструкцию, аэрозольный катализ [2] и др.

Суть методов биологического обезвреживания непригодных пестицидов заключается в микробиологическом компостировании или использовании водорослей или высших водных растений. Этот метод предусматривает обезвреживание запрещенных и непригодных химикатов путем их естественного разложения в органо-грунтовых компостах с последующим получением органической массы [3].

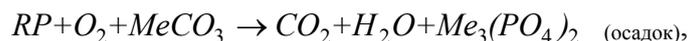
Термический метод обезвреживания является самым перспективным и экономически выгодным. Он традиционный, нашел широкое использование и приемлем по санитарно-гигиеническим требованиям, то есть конечное содержание вредных примесей после термического обезвреживания не превышает их предельно допустимых концентраций [4]. Фосфорсодержащие пестицидные препараты можно обезвредить несколькими из существующих видов термических методов обезвреживания, а именно: обезвреживанием их в камерных печах, оборотных барабанных печах, плазмохимическим методом, термическим разложением в среде стеклообразующей шихты и т. п. [5].

Одним из перспективных способов уничтожения является плазмохимический метод, который имеет много преимуществ перед огневым. Собственно, плазмотермический конвертор – это высокотемпературная теплоизолированная реакционная камера, где

разрушение материалов осуществляется под воздействием плазменных вихрей, которые генерируются с участием дугового разряда [6].

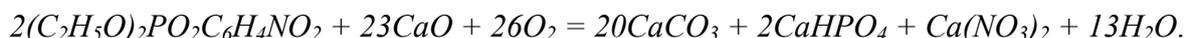
Можно обезвредить фосфорсодержащие пестициды термическим разложением их в среде стеклообразующей шихты такого соединения: пестицида 5–25%, кремния диоксида 40–60%, карбоната или оксида кальция 5–10%, карбоната натрия или гидроксида натрия 15–25% [7].

Аэрозольный катализ – новейшие технологии по обезвреживанию отходов, в том числе пестицидов, основными положениями которых являются: отказ от катализа на носителях; использование каталитически активных частиц в мелкодисперсном состоянии; создание в зоне реакции аэрозоля подвижных частиц; рециркуляция катализатора. Обезвреживание фосфорсодержащих пестицидных препаратов происходит согласно общей схемы уравнения реакции [8]:

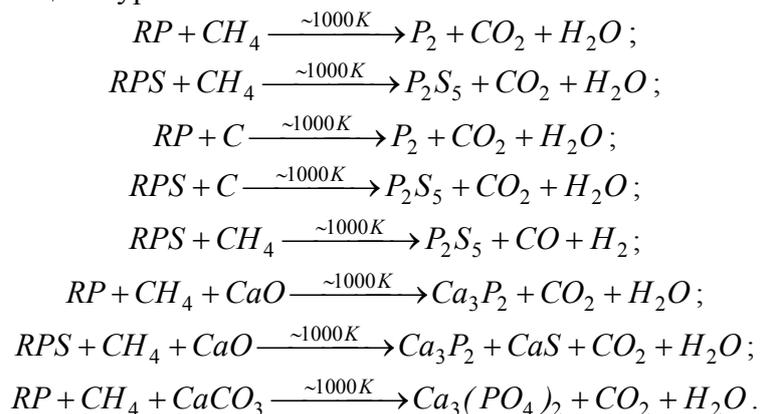


где R – органический фрагмент ФОС.

Электрохимическое окисление пестицидов методом электрокаталитической деструкции реализуется в электролитах на электродах при низких температурах (20...1000°C) и атмосферном давлении. Процесс обезвреживания фосфорсодержащих пестицидных препаратов на примере одного из них путем электрокаталитической деструкции проходит согласно уравнению реакции [2]:



Перспективным является использование термического метода обезвреживания ФПП природным газом. Известно, что такой метод применяется для переработки фосфорных удобрений. Он обеспечивает поддержку довольно высоких температур, которые гарантируют полное разложение и сгорание органических составляющих пестицидных препаратов и полное обеззараживание их неорганических составляющих, регулируемое сожжение и стойкость ядохимикатов. В процессе, вероятно, будет образовываться углекислый газ, вода, сажа, а присутствие природного газа будет способствовать восстановлению молекулярного фосфора. Если в состав ФПП входит сера, то будет наблюдаться образование сульфида фосфора P_2S_5 (P_4S_{10}). Общая схема хода процессов представлена следующими уравнениями:



Если $t > 1550^\circ C$, то возможны процессы:



Если в состав пестицида входит азот, то будут образовываться соединения азота (например, оксиды). Сульфид фосфора и товарный фосфор имеют широкий круг использования:

- в производстве взрывчатых веществ;
- в производстве спичек и зажигающихся смесей;
- как добавки к маслам;

– в пиротехнике.

Фосфор также используют в производстве циферблатов, в медицине (в диагностике), в сельском хозяйстве при производстве удобрений для повышения урожайности растений, в изготовлении полупроводников и т. п.

Следовательно, такая технология позволяет не только обезвредить непригодные фосфорсодержащие ядохимикаты, но и получить вторичные ценные продукты.

Схема лабораторной установки по изучению процессов обезвреживания ФПП природным газом, разработанной с учетом условий проведения исследований, представлена на рис. 1.

Навеска пестицида загружается в керамический челнок – 1, который располагается в центре реактора – 2. Реактор представляет собой кварцевую трубу с рабочей длиной 0,8 м и внутренним диаметром 0,02 м. Нагревание реактора осуществляется в трубчатой электропечи – 3, температура которой измерялась с помощью платино-платинородиевой термопары – 4. Термопара устанавливается в фарфоровом чехле в центре реактора на уровне исследуемой навески. Регуляция температуры в электропечи осуществляется потенциометром – 5.

При подготовке установки к экспериментам и их проведении следует придерживаться следующей последовательности операций. Сначала включается нагревание печи. После достижения заданной температуры в реактор располагается челнок с навеской пестицида. Далее проводится проверка установки на герметичность. Потом для предотвращения образований взрывоопасных смесей система тщательным образом промывается очищенным от кислорода азотом, после чего подается природный газ. Метан пропускается через промывалки – 7, 8 с гидроксидом калия для поглощения кислых газов и концентрированной сульфатной кислотой для поглощения влаги. Далее, в хлоркальциевой трубке – 9, он окончательно сушится и поступает в реакционную зону. Объемная потеря газа регулируется реометром – 6. После завершения опыта электропечь выключается, подача метана прекращается и для быстрого торможения реакции система опять промывается очищенным азотом. Челнок с обезвредившимся пестицидом передвигается в холодную часть реактора и переносится в эксикатор для окончательного охлаждения. Газообразные продукты реакции подаются через систему шариковых поглотителей – 11, перед которыми установлен фильтр из стекловаты – 10.

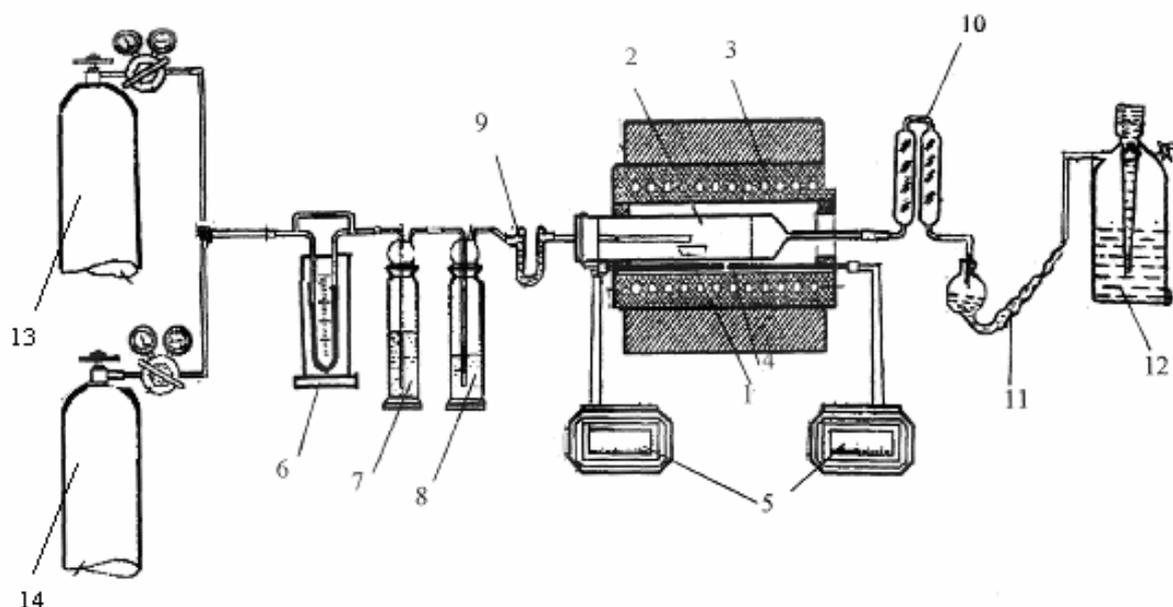


Рис. 1. Экспериментальная установка для обезвреживания фосфорсодержащих пестицидных препаратов природным газом: 1 – челнок; 2 – реактор; 3 – электропечь; 4 – термопара; 5 – потенциометры; 6 – реометр; 7 – промывалка с раствором KOH; 8 – промывалка с раствором H₂SO₄; 9 – хлоркальциевая трубка; 10 – фильтр из стекловаты; 11 – поглотитель шариковый; 12 – газометр; 13 – метан (CH₄); 14 – инертный газ (например, N₂ или Ar).

Влияние факторов на кинетику разложения фосфорсодержащих пестицидных препаратов

Обезвреживание фосфорсодержащих пестицидных препаратов природным газом является гетерогенным процессом. Скорость хода его зависит от многих факторов. Среди них следует отметить температуру, длительность процесса, затрату метана, гранулометрический состав ФПП и др.

Для изучения влияния температуры на процесс обезвреживания фосфорсодержащих ПП природным газом был отобран температурный интервал 800-1100°C. В этом интервале восстановление протекает в твердой фазе. Продолжительность опытов составила 60 мин. Экспериментальные исследования проходили при 50% расхода метана и навеске пестицида 1 г. Результаты исследований представлены в таблице 1 и графически – на рис. 2. Из полученных данных видно, что обезвреживание ФПП при температуре 800°C протекает уже с высокой скоростью. С повышением температуры процесс осуществляется чрезвычайно интенсивно, и при температуре 1000°C степень обезвреживания соответственно составляет 97,7%.

Таблица 1

Влияние температуры на степень обезвреживания ФПП

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

В интервале температур 800–850°C прирост степени обезвреживания составляет 0,83%, а в интервале температур 950–1000°C прирост – всего 0,31%. Уменьшение прироста степени восстановления с повышением температуры связано, вероятно, с приближением процесса к состоянию равновесия, а настолько незначительное увеличение степени обезвреживания при повышении температуры на 50°C указывает на диффузионную область протекания процесса обезвреживания ФПП природным газом.

Повышение температуры выше 1050°C не приводит к увеличению степени обезвреживания в связи с оплавлением и спеканием ФПП. Оплавление ФПП обусловлено не только сравнительно низкой температурой их плавления, но и, очевидно, образованием эвтектических смесей. Следовательно, наивысшая степень обезвреживания ФПП достигается при T=1000°C.

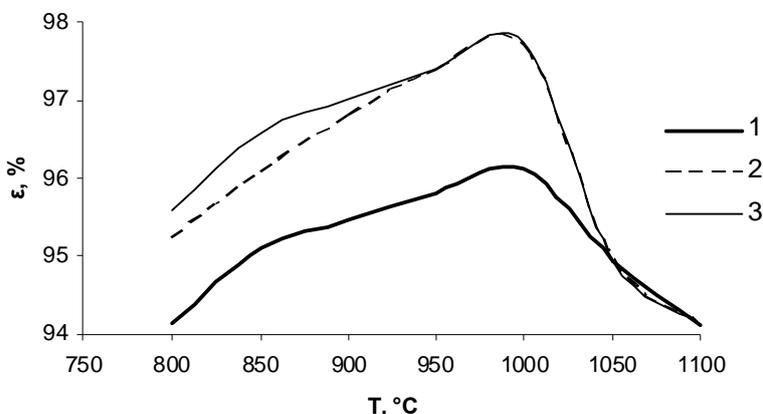


Рис. 2. График зависимости степени обезвреживания ФПП от температуры процесса (1 – τ=30 мин, 2 – τ=60 мин, 3 – τ=90 мин)

Одним из основных факторов, определяющих интенсивность процесса обезвреживания, является его длительность, за которую достигается максимальный выход конечного продукта. С целью изучения влияния длительности процесса на степень обезвреживания ФПП метаном была проведена серия опытов. Изменение скорости обезвреживания ФПП от длительности процесса представлено в таблице 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Влияние длительности процесса на степень обезвреживания ФПП

Время, мин	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

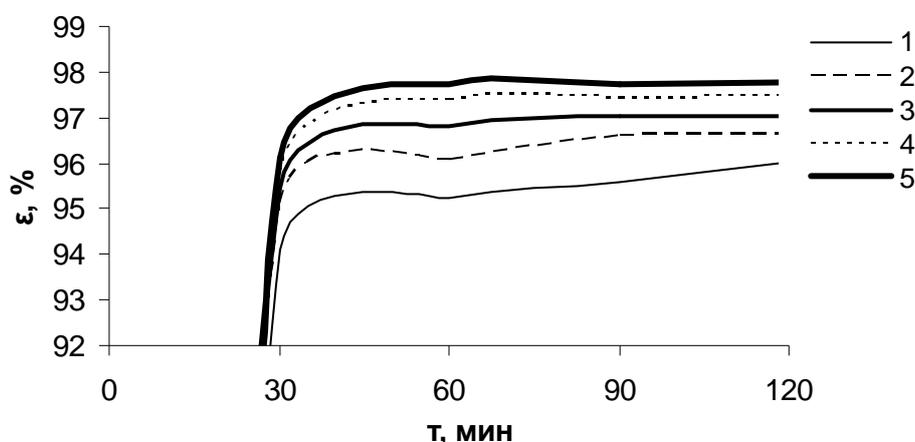


Рис. 3. График зависимости степени обезвреживания ФПП от длительности процесса (1– T=800°C, 2 – T=850°C, 3 – T=900°C, 4 – T=950°C, 5 – T=1000°C)

Результаты опытов, которые приведены на рисунке 5.2, показывают, что с увеличением длительности процесса степень обезвреживания ФПП возрастает. При температуре 950°C и длительности процесса 30, 60, 90 мин. степень обезвреживания ФПП соответственно составляет 95,82%, 97,39%, 97,41%. Если сравнить степень обезвреживания ФПП за 60 и 90 мин., то видно, что она возрастает на совсем незначительную величину 0,02%. Следовательно, нет смысла проводить обезвреживание ФПП в печи дольше 60 мин., ведь возрастание степени обезвреживания при этом является небольшим.

При изучении влияния температуры и длительности процесса на обезвреживание ФПП оказалось, что эти факторы влияют в значительной степени. Влияет на него также и расход метана. Исследования проводились с навеской пестицида 1 г при температуре 950°C и длительности процесса 60 мин. Результаты экспериментальных данных приведены в таблице 3 и графически показаны на рис. 4.

Таблица 3

Зависимость степени восстановления ФПП от расхода метана (T=950°C, τ=60 мин, m=1 г)

Расход метана, см ³ /мин	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

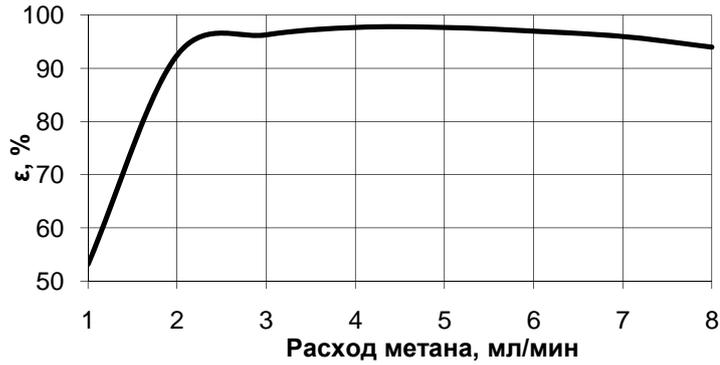


Рис. 4. График зависимости степени обезвреживания ФПП от расхода метана ($T=950^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ мин, $m=1$ г)

Анализируя экспериментальные данные, видим, что при росте затрат метана до $4\text{ см}^3/\text{мин}$ степень обезвреживания ФПП возрастает, а при расходе метана $4\text{ см}^3/\text{мин}$ она равна $97,7\%$, то есть является наиболее эффективной. При увеличении расходов метана степень обезвреживания ФПП некоторое время остается неизменной, а затем постепенно снижается и при его расходе $8\text{ см}^3/\text{мин}$ ϵ составляет 94% .

Значительное влияние на эффективность процесса проявляет также степень измельчения всех компонентов пестицидов. Так, в процессе экспериментальных исследований было выявлено, что при температуре 950°C за 60 мин. степень обезвреживания для фосфорсодержащих пестицидных препаратов со средним размером частиц в $0,25$ мм составляет $97,39\%$, а для ФПП с размером частиц $0,5$ мм – всего лишь $31,84\%$. При температуре 1000°C за 60 мин. степень обезвреживания возрастает на незначительную величину. Результаты исследований по влиянию гранулометрического состава на эффективность процесса обезвреживания ФПП приведены в таблице 4. Зависимость степени обезвреживания ФПП от гранулометрического состава пестицида показана на рис. 5.

Таблица 4

Зависимость степени обезвреживания ФПП от их гранулометрического состава ($\tau=60$ мин.)

Размер частиц, мм	1,0 и больше	0,5	0,4	0,3	0,25 и меньше
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

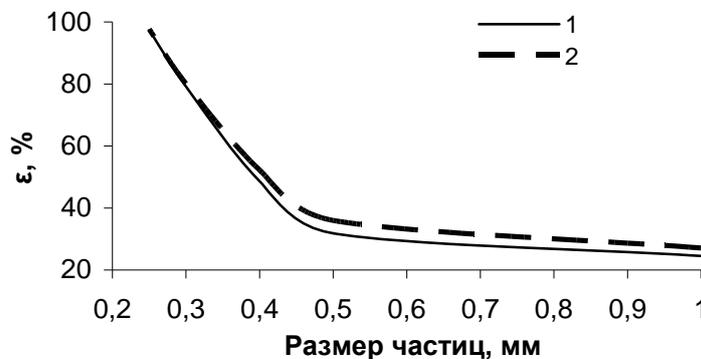


Рис. 5. Графики зависимости степени обезвреживания ФПП от их гранулометрического состава ($T=950^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ мин, $m=1$ г)

Как видно из результатов экспериментальных исследований, увеличение размера гранул приводит к уменьшению реакционной площади контакта компонентов пестицидных препаратов, а, соответственно, и к снижению интенсивности тепломассообмена, что, в свою очередь, приводит к снижению степени обезвреживания компонентов ФПП в целом.

Выводы

1. Рассмотрены основные методы переработки фосфорсодержащих пестицидных препаратов, среди которых термические, биологические методы, аэрозольный катализ, электрокаталитическая деструкция, термическое разложение в среде стеклообразующей шихты. Самый эффективный метод обезвреживания фосфорорганических соединений с точки зрения технико-экономических показателей – это термический метод разложения, в частности, восстановление природным газом.

2. В результате была усовершенствована лабораторная установка для термического разложения фосфорсодержащих пестицидных препаратов в присутствии природного газа (метана).

3. Исследовано влияние температуры, длительности процесса, расхода природного газа и гранулометрического состава фосфорсодержащих пестицидных препаратов на ход процесса их обезвреживания.

4. С повышением температуры степень обезвреживания ФПП возрастает. Наиболее оптимальной температурой процесса является 1000°C. Выходя за эту границу, степень обезвреживания ФПП и выход продуктов восстановления (фосфора или сульфида фосфора) замедляется.

5. За 30 минут проходит обезвреживание более 96% ФПП, а при последующем ведении процесса до 60 минут – не более 97,7%, после дальнейшего увеличения длительности процесс становится экономически невыгодным.

6. Наиболее оптимальный расход метана составляет 4 мл/мин. При этом степень обезвреживания ФПП достигает 97,7 %.

7. Чем более измельчены компоненты ФПП, тем интенсивнее проходит процесс обезвреживания, то есть степень обезвреживания возрастает.

8. Обоснованно, что с использованием термического метода обезвреживания фосфорсодержащих пестицидных препаратов природным газом стало возможным получать ценные вторичные продукты переработки, например, восстанавливать фосфор, который широко используется в разных отраслях: сельскохозяйственном производстве, промышленности, военной сфере, медицине и т. п.

9. Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать разработанную и усовершенствованную нами методику для обезвреживания фосфорсодержащих пестицидных препаратов, накопившихся в Винницкой области, что существенно снижает техногенную и антропогенную нагрузку на окружающую среду и человека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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 Василий Григорьевич – д. т. н., проф., декан факультета экологии и экологической кибернетики.

Скоробогач Ирина Леонидовна – магистрант кафедры экологии и экологической безопасности.

Петрук Роман Васильевич – студент 4 курса группы 1ЕКО-05.

Винницкий национальный технический университет.