

УДК 66.094.3-92

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ

Посвященная А.К., магистрант гр. 2ДМ62, I курс
Научный руководитель: Волгина Т.Н., к.х.н., доцент
Томский политехнический университет
г. Томск

В настоящее время огромное производство и сбыт различных химических соединений приводит к накоплению большого объема бракованных, просроченных или конфискованных партий препаратов на их основе на различных складах и хранилищах. Многие химические средства обладают высокой токсичностью и/или биологической активностью (например, пестициды или фармацевтические препараты) и, соответственно, низкой способностью к биоразложению в природных условиях, поэтому для предотвращения негативного воздействия на окружающую среду такого рода отходов их следует обезвреживать.

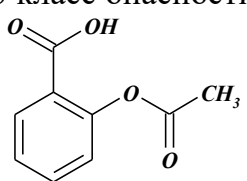
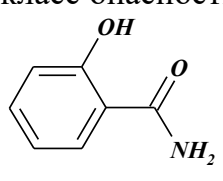
Наиболее популярными способами являются сжигание, плазмохимическое разрушение, окисление [1]. Однако данные методы не лишены недостатков. Использование высоких температур и необходимость очистки образующихся вторичных загрязняющих веществ усложняет и удорожает термические методы детоксикации. Энергоемкость и сложность аппаратного оформления плазмохимических технологий, а также необходимость очистки выбросов, ограничивает область их использования. Главный недостаток жидкофазного окисления – большая вероятность неполного окисления, как самих действующих веществ лекарственных средств, так и их вспомогательных компонентов. В последнее время внимание исследователей приковано к процессам непрямого электроокисления [2], часть которых направлена на защиту окружающей среды [3]. В связи с этим целью данной работы является исследование жидкофазного процесса деструктивного разложения органических веществ различного строения в сернокислой среде электрохимически генерируемыми окислителями.

Окислительную минерализацию исследуемых объектов (таблица 1) до нетоксичных компонентов проводили в бездиафрагменном электролизере (объемом 30 дм³) со свинцовыми электродами (с рабочей площадью 7–10 см²) и магнитной мешалкой в 40 %-ных растворах серной кислоты, при плотности тока до 1 А/см², температуре 20 °С и атмосферном давлении. Эффективность окисления в лабораторных условиях оценивали простыми и доступными физико-химическими методами анализа: проводя спектрофотометрические измерения исследуемых растворов в видимой и ультрафиолетовой области

спектра, определяя суммарное содержание органических веществ на микропроцессорном анализаторе Экотест-120.

Таблица 1 – Объекты исследования

Этилен-1,2-бис(дитиокарбамат)цинк (2 класс опасности)	4,4¹-дихлордифенил-трихлорэтан (2 класс опасности)
2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2 класс опасности)	Гексахлорциклогексан (2 класс опасности)
2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (3 класс опасности)	Фенилмеркур-пирокатехин (1 класс опасности)
Фенол (2 класс опасности)	Этилмеркурхлорид (1 класс опасности)
Родамин С (2 класс опасности)	Фиолетовый К (2 класс опасности)
ОП-10 (R – 8–12, n – 10–12) (3 класс опасности)	Салициловая кислота (3 класс опасности)

Ацетилсалициловая кислота (3 класс опасности) 	Салициламид (3 класс опасности) 
--	--

Проведенные исследования показали, что при исходной концентрации до 1 г/дм³ органические соединения наиболее эффективно окисляются в 40 % серной кислоте (таблица 2).

Таблица 2 – Степень превращения (% мас.) индивидуальных органических соединений и препаратов на их основе с исходной концентрацией 1 г/дм³ по данным ХПК

Препарат / действующее вещество	Время окисления, мин			
	60	120	180	240
Гранозан / этилмеркурхлорид	82	96		
Фализан / фенилмеркур-пирокатехин	60	91	98	
Цинеб / этилен-1,2-бис(дитиокарбамат)цинка	73	86	92	96
2,4-Д / 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота	27	80	97	99
2М-4Х / 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота	12	52	78	97
ДДТ / 4,4 ¹ -дихлордифенил-трихлорэтан	60	89	97	—
ГХЦГ / гексахлорциклогексан	17	38	58	40
Салициловая кислота	85	99	—	—
Фенол	89	99		

Однако следует отметить, что большинство из исследуемых объектов даже при малых концентрациях слаборастворимы в водных средах, что накладывает определенные трудности при разработке способа их обезвреживания, особенно в условиях, когда процессу обезвреживания подвергаются высококонцентрированные растворы [4]. Экспериментальные данные показывают (таблица 3), что неоднородность системы замедляет ход процесса.

Таблица 3 – Химическое потребление кислорода (мг/дм³) производных салициловой кислоты при окислении в 40 % H₂SO₄ при плотности тока 0,67 А/см²

Соединение / концентрация (г/дм ³)	Время окисления, мин				
	0	20	30	40	60
Сульфосалициловая кислота / 3	3500	2600	2000	1400	500
Сульфосалициловая кислота / 1,3	1528	—	224,0	—	< 30
Ацетилсалициловая кислота / 13,1	9000	3200	—	100	< 30
Салициламид / 13,1	16000	5500	—	2000	1000

Поэтому при окислении суспензий определяющим фактором является скорость доставки органических веществ к анодному пространству, где синтезируется окислитель. Перемешивание позволит эффективно проводить процесс не только с суспензией, но и эмульсией, что очень важно учитывать при разработке метода обезвреживания товарных форм некондиционных синтетических препаратов органической природы, которые могут представлять собой смесь. Например, в лекарственных средствах и/или в пестицидах, помимо действующих веществ могут содержаться спирты, красители, поверхностно-активные вещества и др.

Интенсифицировать процесс возможно за счет введения дополнительного количества реакционно способных соединений, например, персульфата аммония. Экспериментальным путем установлено, что в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ максимальный выход окислителей при плотности тока $0,8 \text{ А/см}^2$ наблюдается на 15 минуте электролиза 5 М серной кислоты. Их суммарное количество увеличивается на 15 %. В этих условиях окисление органических соединений, несмотря на гетерогенность системы и в зависимости от строения ускоряется в два и более раза.

Для всех соединений минерализация протекает через образование ряда промежуточных продуктов, которые подвергаются глубокому окислению, с образованием простых малоопасных и/или не опасных органических соединений, диоксида углерода и воды.

Список литературы:

1. Кобзарь И. Г., Козлова В. В. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Ч. 3. Защита литосферы: текст лекций по дисциплине «Процессы и аппараты защиты окружающей среды», — Ульяновск: УлГТУ, 100 с.
2. Carlos A. Martinez-Huitle, Sergio Ferro. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes // Chemical Society Reviews. – 2006. – V. 35. – P. 1324–1340.
3. Brian P. Chaplin. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications // Environmental Science: Processes & Impacts. – 2014. – V. 16. – P. 1182–1203.
4. Волгина Т. Н., Катюхин В. Е. Выбор конструкций реактора обезвреживания некондиционных металлосодержащих пестицидов // Экологические системы и приборы. – 2013. – № 9. – С. 3–7.