

**УДК 631.95**

Петрук В.Г., Скоробогач І. Л., Петрук Г.Д. (Україна, Вінниця)

**ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТЕРМІЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ ФОСФОРОВІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ У ВІДНОВЛЮВАЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

**Актуальність проблеми**

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 вкрай актуальною. Технології знешкодження сірковмісних та хлорвмісних більш вивчені, ніж фосфоровмісних пестицидних препаратів, яких на території Вінницької області нараховується декілька десятків тонн. Технології їх переробки є відомими, проте не досить вживаними. Тому пошук екологічно і економічно доцільних шляхів їх знешкодження є дуже важливим. 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, в тому числі фосфатних мінеральних добрив, присвячена значна кількість робіт як вітчизняних, так і закордонних. Однак технологій знешкодження фосфорорганічних сполук розроблено недостатньо. Як правило це високотемпературні термічні методи, які не враховують екологічну безпеку та утворення вторинних продуктів, які можна використати на практиці. Щоправда, окремі зарубіжні публікації присвячені розв'язанню конкретних локальних питань, а не вирішенню проблеми знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів в цілому.

Основною задачею є аналіз методів знешкодження екологічно небезпечних фосфоровмісних непридатних отрутохімікатів та головним чином удосконалення методики їх термічного знешкодження природним газом з отриманням товарного фосфору як вторинного цінного продукту, дослідження оптимальних параметрів цієї переробки.

Фосфоровмісні органічні сполуки (ФОС) сьогодні досить інтенсивно виробляються й використовуються в сільському господарстві. До переліку найуживаніших ФПП в Україні та в тому числі 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. Більшість ФОС, навіть низькотоксичні, характеризуються кумулятивним ефектом і тому можуть становити небезпеку для здоров'я людини [1].

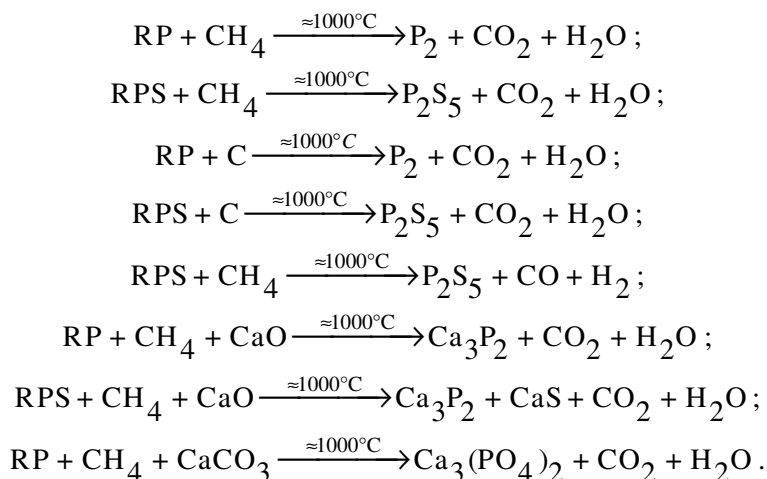
Існують різні способи знезараження та утилізації небезпечних відходів, які характеризуються не тільки низкою надоліків, а й наявністю в продуктах переробки відходів, небажаних для довкілля, і техногенних речовин, які викидаються сьогодні в біосферу. Тому традиційні способи, очевидно, не можна застосовувати для знезараження непридатних пестицидів, в тому числі фосфоровмісних.

Отже, у зв'язку із вищезазначеним, виникла необхідність 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 в продуктах, що поступають 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), електрокаталітична деструкція, аерозольний каталіз [2].

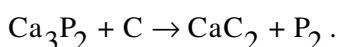
Термічний метод знешкодження є найперспективнішим і економічно вигідним, він є традиційним, знайшов широке використання та є прийнятним за санітарно-гігієнічними вимогами, тобто кінцевий вміст шкідливих домішок після термічного знешкодження не перевищує їх гранично-допустимих концентрацій [4]. Фосфоровмісні пестицидні препарати можна знешкодити декількома з існуючих видів термічних методів знешкодження, а саме: знешкодженням їх в камерних печах,

оберткових барабанних печах, плазмохімічним методом, термічним розкладанням в середовищі скла утворюючої шихти тощо [5].

Перспективним є використання термічного методу знешкодження ФПП у присутності природного газу. 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 і стійкість отрутохімікатів. В 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 сульфїду 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). Сульфїд фосфору і товарний фосфор мають широке коло використання: у виробництві вибухових речовин, сірників та запалювальних сумішей; як добавки до оливо, масел; у піротехніці. Фосфор також використовують у виробництві циферблатів, у медицині (у діагностиці), в 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.

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

Для вивчення впливу температури на процес знешкодження фосфоровмісних ПП природним газом було відібрано температурний інтервал  $800-1100^\circ C$ . В цьому інтервалі відновлення протікає в твердій фазі. Тривалість дослідів становила 60 хв. Експериментальні дослідження проходили при 50% витраті метану і наважці пестициду 1 г. Із отриманих даних видно, що знешкодження ФПП при температурі  $800^\circ C$  перебігає уже з високою швидкістю. З підвищенням температури процес перебігає інтенсивніше і при температурі  $1000^\circ C$  ступінь знешкодження відповідно становить 97,7%. Підвищення температури вище  $1050^\circ C$  не призводить до збільшення ступеня знешкодження у зв'язку з оплавленням і спіканням ФПП. Отже, найвищий ступінь знешкодження ФПП досягається при  $T=1000^\circ C$ .

Одним із основних факторів, 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. Результати дослідів показали, що зі збільшенням тривалості процесу ступінь знешкодження ФПП зростає. Так, при температурі  $950^\circ C$  і тривалості процесу 30, 60, 90 хв. ступінь знешкодження ФПП відповідно становить 95,82%, 97,39%, 97,41%. Отже, немає сенсу проводити знешкодження ФПП в печі довше 60 хв., адже зростання ступеня знешкодження при цьому є невеликим.

При вивченні впливу температури й тривалості процесу на знешкодження ФПП було показано, що ці фактори впливають в 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. Було встановлено, що при зростанні витрати метану до 4 см<sup>3</sup>/хв ступінь знешкодження ФПП збільшується, а при витраті метану 4 см<sup>3</sup>/хв він дорівнює 97,7%, тобто є найбільш ефективним.

Значний вплив на ефективність процесу проявляє 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 з 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 показали, що чим більш подрібненими є компоненти ФПП, тим інтенсивніше проходить процес знешкодження, адже збільшення розміру гранул призводить до зменшення реакційної площі контакту компонентів пестицидних препаратів, а, відповідно, до зниження інтенсивності тепломасообміну, що, в свою чергу, призводить до зниження ступеня знешкодження компонентів ФПП в цілому.

### Висновки

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

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

3. 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 сульфиду фосфору) уповільнюється.

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

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

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

7. 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 у різних галузях: сільськогосподарському виробництві, промисловості, військовій сфері, медицині тощо.

8. Результати проведених досліджень дали змогу рекомендувати розроблену і удосконалену нами методику для знешкодження фосфоровмісних пестицидних препаратів, які накопичились у Вінницькій області, що суттєво знижує 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. – 253с.
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.– №78.
5. Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія /Під ред. Петрука В. Г.– Вінниця: “УНІВЕРСУМ – Вінниця”, 2005. – 261 с.

6. Моссе АЛ., 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, 8-9 окт., 1996. – 164 с.
7. Холодкевич С. В., Юшина ГГ., 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.